



Über die
Kontinuumsemission
nanoskopischer Metallstrukturen

Philippe Klemm



Über die Kontinuumsemission nanoskopischer Metallstrukturen



ÜBER DIE KONTINUUMSEMISSION NANOSKOPISCHER
METALLSTRUKTUREN



DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES DER
NATURWISSENSCHAFTEN (DR. RER. NAT.) DER FAKULTÄT PHYSIK

DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

vorgelegt von

Philippe Klemm aus

Stuttgart

im Jahr 2016



Promotionsort: Universität Regensburg, Regensburg
Die Arbeit wurde angeleitet von: John M. Lupton
Die Arbeit wurde zur Prüfung vorgelegt am: 16.6.2016

Philippe Klemm: *Über die Kontinuumsemission nanoskopischer Metallstrukturen*
© Juni 2016
Cover Art von: Jana Hannebauer

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, 2017

Zugl.: Regensburg, Univ., Diss., 2016

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2017

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, 2017

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9521-5

eISBN 978-3-7369-8521-6



ZUSAMMENFASSUNG

Nanoskopische Metallstrukturen emittieren unter gepulster Nahinfrarot-Anregung eine Weißlicht-Kontinuumsemission, die einzelnen, stark lokalisierten Orten erhöhter Feldstärke zugeordnet werden kann. In dieser Arbeit werden nasschemisch hergestellte Silbernanostrukturen genutzt, um den Anregungs- und Emissionsmechanismus der Kontinuumsemission zu untersuchen. Es wird gezeigt, dass in semikontinuierlichen Metallfilmen propagierende Oberflächen-Plasmon-Polaritonen zur Anregung der Kontinuumsemission beitragen. Der Ursprung der Kontinuumsemission wird aufgrund einer charakteristischen Blauverschiebung des Spektrums bei erhöhter Bestrahlungsstärke radiativen Intraband-Übergängen eines heißen Elektronengases zugeordnet.





INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	PHYSIK DER METALLE	7
2.1	Die Sommerfeld-Theorie der Metalle	7
2.2	Bravais-Gitter & reziprokes Gitter	8
2.3	Elektronengas in einem Potential	10
2.3.1	Bloch'sches Theorem	10
2.3.2	Grenzfall freier Elektronen	11
2.3.3	Elektronen in einem Kronig-Penny-Potential	12
2.3.4	Bandstruktur realer Metalle	13
2.4	Streuprozesse	15
2.4.1	Art von Streuprozessen	15
2.4.2	Elektron-Elektron-Streuung	16
2.4.3	Elektron-Phonon-Streuung	17
2.5	Dielektrische Funktion	18
3	OBERFLÄCHEN-PLASMONEN	21
3.1	Lokalisierte Oberflächen-Plasmonen	21
3.1.1	Elektrisches Feld von Oberflächen-Plasmonen	21
3.1.2	Lokale Feldverstärkung	25
3.1.3	Nahfeld-Kopplung von Oberflächen-Plasmonen	25
3.1.4	Fernfeld-Kopplung von Oberflächen-Plasmonen	26
3.2	Propagierende Oberflächen-Plasmon-Polaritonen	27
3.2.1	Eigenschaften propagierender Oberflächen-Plasmon-Polaritonen	27
3.2.2	Optische Anregung von propagierenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen	29
4	ENERGIE- & ZEITBEZIEHUNGEN	33
4.1	Lebenszeit eines Oberflächen-Plasmons	33
4.2	Nichtlineare Optik	35
4.2.1	Nichtlineare Polarisierung	35
4.2.2	Frequenzvervielfachung	35
4.2.3	Zwei-Photonen-Absorption	36
4.3	Interferometrische Autokorrelation	38
4.3.1	Bestimmung der Impulslänge	38
4.3.2	Bestimmung der Dephasierungszeit eines Oberflächen-Plasmons	40
4.3.3	Fouriertransformation der Autokorrelation	41
5	METHODEN	45
5.1	Beobachtung von Kontinuumsemission	45



5.2	Oberflächen-Plasmon-Oszillationen in der Zeitdomäne	47
5.3	Vierpunkt-Widerstandsmessung	49
6	NASSCHEMISCH HERGESTELLTE SILBERSPIEGEL	51
6.1	Herstellung von Silberspiegeln	51
6.2	Silberspiegel als Modellsystem	52
6.3	Photomodifikation der Oberfläche	54
6.4	Kontinuumsemission von Silberspiegeln	55
6.5	Heterogenität der Anregung	57
7	ANREGUNGSMECHANISMEN METALLISCHER NANOSTRUKTUREN	61
7.1	Heterogenität der Anregung in der Zeitdomäne	61
7.2	Ursache der Heterogenität der Anregung	66
7.3	Abhängigkeit von der relativen Laserposition	73
7.4	Abhängigkeit von der Frequenz des anregenden Lasers	75
7.5	Einfluss propagierender Oberflächen-Plasmon-Polaritonen	77
7.6	Heterogenität über größere Frequenzbereiche	87
8	URSPRUNG DER KONTINUUMSEMISSION	91
8.1	Heterogenität der Kontinuumsemission	91
8.2	Heterogenität des nichtlinearen Prozesses	92
8.3	Athermisches Elektronengas	97
8.4	Konsequenzen des Modells	101
8.4.1	Thermischer Exponent und effektive Temperatur	101
8.4.2	Spektrale Form	105
8.5	Einfluss der Interband-Energielücke	106
9	DISKUSSION	109
i	ANHANG	127
A	SIMULATIONEN DER PLASMONTREPPE MIT MEHREREN ANTENNEN	129
B	LINEARE NÄHERUNG EINER EXPONENTIALFUNKTION	131
C	SIMULATIONEN ZUR ELEKTRONISCHEN RAMAN-STREUUNG	133
	LITERATURVERZEICHNIS	137



ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 2.1	Fermi-Dirac-Verteilung	7
Abbildung 2.2	Bravais-Gitter	9
Abbildung 2.3	Erste Brilluoin-Zone.	10
Abbildung 2.4	Kronig-Penney-Potential	12
Abbildung 2.5	Funktion $f(a\alpha)$	13
Abbildung 2.6	Bandstruktur des Kronig-Penney-Potentials	14
Abbildung 2.7	Erste Brillouin-Zone	15
Abbildung 2.8	Ausgewählte Bandstrukturen	16
Abbildung 2.9	Dielektrische Funktion	18
Abbildung 3.1	Metallsphäre im Medium	21
Abbildung 3.2	Metallische Kugel im homogenen Feld	22
Abbildung 3.3	Kopplung von lokalisierten Oberflächen-Plasmonen	26
Abbildung 3.4	Propagierende Oberflächen-Plasmon-Polaritonen	28
Abbildung 3.5	Dispersionsrelation propagierender Oberflächen-Plasmon-Polaritonen	30
Abbildung 4.1	Dämpfungsprozesse	33
Abbildung 4.2	Frequenzverdopplung	36
Abbildung 4.3	Zwei-Photonen-Absorption	37
Abbildung 4.4	Beispiel der interferometrischen Autokorrelation	38
Abbildung 4.5	Beispiel für das Autokorrelationstheorem	43
Abbildung 5.1	Schema des experimentellen Aufbaus	46
Abbildung 5.2	Schema des experimentellen Aufbaus	48
Abbildung 5.3	Vierpunkt-Widerstandsmessung	50
Abbildung 6.1	Nasschemisch hergestellte Silberspiegel	53
Abbildung 6.2	Spektrale Form der Kontinuumsemission	55
Abbildung 6.3	Stokes-Raman-Streuung	57
Abbildung 6.4	Heterogenität der Anregung	58
Abbildung 7.1	Autokorrelation eines einzelnen Emissionszentrums	61
Abbildung 7.2	Autokorrelationsspuren mehrerer Substrate	62
Abbildung 7.3	Autokorrelation als Funktion des Bedeckungsgrades	65
Abbildung 7.4	Rasterkraftmikroskopische Abbildungen von Silberfilmen	68
Abbildung 7.5	Einfluss der Schichtdicke	70
Abbildung 7.6	Abhängigkeit von der Laserposition	72
Abbildung 7.7	Einfluss der Laserposition	73



Abbildung 7.8	Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz	75
Abbildung 7.9	Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz	77
Abbildung 7.10	Schema der Anregung	78
Abbildung 7.11	Simulierte Autokorrelationsspuren	80
Abbildung 7.12	Simulierte Plasmontreppe	82
Abbildung 7.13	Simulierte Plasmontreppe	83
Abbildung 7.14	Simulierte Plasmontreppe	84
Abbildung 7.15	Vergleich Modell und Experiment	86
Abbildung 7.16	Vergleich des Modells mit Messdaten aus der Literatur	88
Abbildung 8.1	Spektrale Form der Kontinuumsemission	91
Abbildung 8.2	Heterogenität des Leistungsexponenten	93
Abbildung 8.3	Leistungsexponent als Funktion der Emissionsenergie	94
Abbildung 8.4	Leistungsexponent unter Dauerstrich-Anregung	96
Abbildung 8.5	Prozesse nach Anregung eines Oberflächen-Plasmons	97
Abbildung 8.6	Erzeugung eines heißen Elektronengases	98
Abbildung 8.7	Effektive Temperatur T_e	102
Abbildung 8.8	Statistische Auswertung des Intraband-Modells	103
Abbildung 8.9	Örtlich integrierter Leistungsexponent	104
Abbildung 8.10	Vergleich mit einem planckschen Strahler	106
Abbildung 8.11	Leistungsexponent einer rauen Goldoberfläche	107
Abbildung A.1	Plasmontreppe mit wenigen beitragenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen	129
Abbildung B.1	Lineare Näherung einer Exponentialfunktion	132
Abbildung C.1	Elektronische Ramanstreuung	133



1

EINLEITUNG

Photolumineszenz beschreibt die Emission von Licht, welche auf die Absorption von Licht in einem Material folgt. Die Photolumineszenz von ausgedehnten Metallen, deren Oberflächeneffekte vernachlässigbar sind, bei Anregung mit Strahlung im sichtbaren bis ultravioletten Bereich ist so schwach, dass im Mittel pro 10^{10} absorbierten Photonen lediglich ein Photon emittiert wird, wie A. Mooradian bereits im Jahr 1968 zeigte [1]. Metalle besitzen wie alle kristallinen oder polykristallinen Festkörper eine Bandstruktur, welche die erlaubten Energiezustände der Elektronen des Festkörpers beschreibt. Die Photolumineszenz von Edelmetallen wird auf radiative Interband-Übergänge eines besetzten Zustandes des sp-Bandes in einen energetisch niedrigeren unbesetzten Zustandes des d-Bandes zurückgeführt [2]. Dieses Verhalten bleibt bei einer Reduktion der Ausdehnung des Edelmetalls lange erhalten, so verlieren etwa Goldnanopartikel erst ab einer Größe von unter 2,2 nm ihre metallische Bandstruktur, was weniger als 1000 Goldatomen entspricht [3, 4]. Diese Ansammlungen von wenigen Atomen eines Edelmetalls werden als sogenannte „Cluster“ bezeichnet und durch diskrete Energiezustände beschrieben [5]. Der molekulare Charakter der Energiezustände eines Edelmetallclusters führt zu Singulett- und Triplettzuständen, deren kurzlebige Fluoreszenz und langlebige Phosphoreszenz beobachtet werden kann [6, 7]. Bei der Untersuchung einzelner Cluster kann eine zeitliche Unstetigkeit der Lumineszenz, das sogenannte „Blinking“, beobachtet werden [8]. Dieses Verhalten ist von der Beobachtung einzelner Moleküle bekannt, und wird auf die Fluoreszenzlöschung aufgrund eines langlebigen Zustandes zurückgeführt [9].

Die Interaktion von Licht mit mesoskopischen Metallstrukturen, deren Ausdehnung oder Rauigkeit sich zwischen jenen von Clustern und ausgedehnten Metallen befindet, wird durch die Wechselwirkung mit den frei beweglichen Elektronen im Leitungsband des Metalls dominiert. Diese können eine Elektronendichteschwingung an einer Grenzfläche ausführen, was erstmals von R. H. Ritchie im Jahr 1957 vorausgesagt wurde [10]. Drei Jahre später zeigten E. A. Stern und R. A. Ferrell, dass diese Elektronendichteschwingungen, welche entlang der Grenzfläche eines Metalls und eines Dielektrikums propagiert, von einer elektromagnetischen Welle im angrenzenden dielektrischen Halbraum begleitet werden [11]. Diese gekoppelten elektromagnetischen Anregungen wurden erstmals von S. L. Cunningham *et al.* im Jahr 1974 als *Oberflächen-Plasmon-Polaritonen* bezeichnet [12]. In rauen oder periodisch strukturierten Metall-



filmen kann die aus den unterschiedlichen Dispersionsrelationen eines Photons und eines Oberflächen-Plasmon-Polaritons resultierende Fehlanpassung des Impulses ausgeglichen werden und die im Allgemeinen nichtradiativen Oberflächen-Plasmon-Polaritonen können radiativ zerfallen [13–15]. Das wissenschaftliche Interesse an der Erzeugung und Manipulation propagierender Oberflächen-Plasmon-Polaritonen basiert in den letzten Jahren auf ihrer Anwendung für neuartige photonische Bauelemente. [16–21].

Nanoskopische Metallstrukturen stellen die untere Grenze der mesoskopischen Skala dar und besitzen eine Ausdehnung oder Rauigkeit zwischen wenigen Nanometern und mehreren Hundert Nanometern. In diesen Strukturen können sich, abhängig von der exakten Form und Größe, unter optischer Anregung mit Licht im sichtbaren Spektralbereich sogenannte *lokalisierte Oberflächen-Plasmonen* ausbilden. Diese bestehen aus nicht propagierenden Elektronendichtewellen, die ebenfalls an das elektromagnetische Feld im angrenzenden Dielektrikum koppeln. Das elektrische Nahfeld eines lokalisierten Oberflächen-Plasmons kann durch mehrere Effekte stark erhöht sein. Die resonante Anregung eines lokalisierten Oberflächen-Plasmons führt zu einer lokalen Feldverstärkung, da das externe Feld mit dem Dipol, der aufgrund einer gleichphasigen Verschiebung der Elektronen entsteht, überlagert wird [22]. Der Blitzableitereffekt erhöht in stark gekrümmten Strukturen die Dichte an Polarisationsladungen, was zu einer weiteren lokalen Feldverstärkung an den Orten höchster Oberflächenkrümmung führt [23–25]. In aneinander angrenzenden und fraktalen Strukturen können sich gekoppelte Oberflächen-Plasmon-Moden ausbilden, die zu einer weiteren Feldverstärkung führen können [22, 26, 27]. Aufgrund der hohen Lokalisierung werden die Orte erhöhter Feldstärke als *hot spots* bezeichnet [28].

Neben der stark erhöhten Photolumineszenz eines rauen Metallfilmes, welche von G. T. Boyd *et al.* zuerst dokumentiert wurde [2], ist die bekannteste Lumineszenzerscheinung auf Basis der Feldverstärkung die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS; engl.: surface enhanced Raman scattering). Sie geht zurück auf M. Fleischmann *et al.*, welche 1974 über unerwartet hohe Raman-Streuung – ein inelastischer Streuprozess, bei dem ein Photon Energie in Form einer Schwingungsmoden eines Kristalls oder Moleküls gewinnt oder verliert – von Pyridin-Molekülen auf einer rauen Silberoberfläche berichteten [29]. Die oberflächenverstärkte Raman-Streuung erlaubt sogar die Untersuchung der Schwingungsmoden einzelner Moleküle, deren Wechselwirkungsquerschnitte zu klein für unverstärkte Ramanspektroskopie sind [30, 31].

Nichtlineare optische Effekte profitieren ebenfalls von den überhöhten lokalen Feldern in nanoskopischen Metallstrukturen [32]. Dies wurde bei der Erzeugung von frequenzverdoppeltem Licht auf einem rauen Goldfilm mit Kurzzeit-Laserimpulsen im Infraroten von



Chen *et al.* ausgenutzt [33]. Sie beobachteten dabei ebenfalls eine breitbandige Hintergrund-Emission auf der *Anti-Stokes-Seite*, das heißt zu kürzeren Wellenlängen [33]. Beversluis *et al.* zeigten, dass dieser Hintergrund ebenfalls von Lumineszenz auf der *Stokes-Seite*, das heißt zu längeren Wellenlängen, begleitet wird [34]. Unabhängig von Chen *et al.* beobachteten Agranat *et al.* zur gleichen Zeit breitbandige Emission von rauen Goldfilmen nach Bestrahlung mit Kurzzeit-Laserimpulsen im Infraroten [35].

Stokes- und Anti-Stokes-Seite der Lumineszenz werden als *Weißlicht-Kontinuumsemission* bezeichnet und finden sich sowohl in rauen Metallfilmen als auch in isolierten metallischen Nanostrukturen [33, 36, 37]. Der Ursprung dieser Kontinuumsemission wird seit ihrer Entdeckung im Jahr 1980 diskutiert [33, 38, 39].

Die Kontinuumsemission auf der Stokes-Seite wurde bislang nicht intensiv untersucht. Beversluis *et al.* führten sie auf radiative Intraband-Übergänge zurück [34]. Der Ursprung der Kontinuumsemission auf der Anti-Stokes-Seite wurde von Agranat *et al.* auf die thermische Emission eines heißen Elektronengases zurückgeführt [35]. In aktueller Literatur wird sie meist radiativen Interband-Übergängen des Metalls nach Zwei-Photonen-Absorption zugeordnet [34, 40, 41]. Diese Erklärung besitzt allerdings zwei bislang ungeklärte Schwachpunkte. Zum einen besitzen Gold und Silberfilme trotz stark unterschiedlicher Interband-Energien eine sehr ähnliche Kontinuumsemission [34, 42]. Zum anderen haben P. Biagioni *et al.* gezeigt, dass für Laserpulsbreiten unterhalb einer Pikosekunde die Intensität der Kontinuumsemission konstant bleibt [43]. Dies würde bedeuten, dass ein intermediärer Zustand mit einer Lebenszeit im Bereich von einer Pikosekunde angeregt wird. In Metallen sind jedoch keine unbesetzten Zustände in dem Energiebereich vorhanden, in welchem dieser intermediäre Zustand liegen müsste.

Um diese Widersprüche aufzulösen, haben vor kurzem Huang *et al.* resonante *elektronische* Raman-Streuung als möglichen Ursprung der Kontinuumsemission diskutiert [39]. Eine eindeutige Zuordnung war jedoch nicht möglich.

Obwohl der Ursprung der Kontinuumsemission ungeklärt ist, ermöglicht sie die Weiterentwicklung von Untersuchungsmethoden. Die Kontinuumsemission von Metallnanopartikeln gilt als eine Alternative für Fluorophore in bildgebenden Verfahren [44–46]. So zeigten H. Wang *et al.*, dass die Kontinuumsemission von Goldnanopartikeln zur *in vivo* Abbildung von Prozessen in Mäuseohren eingesetzt werden kann [44]. Die Notwendigkeit einer Anregung im Nahinfraroten stellt hierbei einen besonderen Vorteil aufgrund der geringen Absorption von Gewebeprobe in diesem Spektralbereich dar. D. Chaudhuri *et al.* zeigten, dass raue Silberfilme eingesetzt werden können um ortsaufgelöste Weißlicht-Transmissionsspektroskopie an biologischen photonischen Kristallen durchzuführen [47]. Das untersuchte Proben-



volumen unterschreitet dabei die Beugungsgrenze, da die Kontinuumsmission innerhalb einzelner „hot spots“ lokalisiert ist [48].

Erste Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Datenspeicherung wurden ebenfalls demonstriert. P. Zijlstra *et al.* zeigten, dass die Kontinuumsmission genutzt werden kann, um optisch beschreibbare und auslesbare Speichermedien zu schaffen [49]. Nach eigener Aussage könnten Objekte mit den Abmessungen einer DVD dabei eine Speichergröße von 7,2 TByte aufweisen.

Der bisher eher unbeachtete Stokes-Teil der Kontinuumsmission gewinnt ebenfalls an Bedeutung. Der Einsatz des infraroten Teils der elektromagnetischen Strahlung eines Synchrotrons in der Anreg-Abtast-Spektroskopie (engl.: Pump-Probe-Spectroscopy) mit Pulslängen unterhalb von Nanosekunden zeigt den Bedarf an neuartigen Quellen für gepulste, breitbandige Infrarotstrahlung [50, 51]. N.J. Borys *et al.* konnten die zeitliche Struktur der Kontinuumsmission nach der Anregung auf weniger als vier Pikosekunden eingrenzen [42], was die Zeitauflösung der Anreg-Abtast-Spektroskopie weiter verbessern könnte. Es wurde zudem gezeigt, dass Metallstrukturen so gefertigt werden können, dass das thermische Spektrum eines heißen Metalles durch die vorhandenen Oberflächen-Plasmon-Resonanzfrequenzen nach Belieben modifiziert werden kann [52]. Diese Technik ist ebenso auf die Kontinuumsmission anwendbar.

In dieser Arbeit wird die Anregung und der Ursprung der Kontinuumsmission in Metallnanostrukturen untersucht. Unterschiedliche Metallnanostrukturen werden in einem *Weitfeld*-Aufbau in der Energie- und der Zeitdomäne untersucht.

AUFBAU DER ARBEIT Die ersten drei Kapitel führen die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit ein. Das Konzept eines freien Elektronengases nach der Drude-Sommerfeld-Theorie ist in Kapitel 2 beschrieben. Die aus einem realen Elektronengas resultierende Bandstruktur wird vorgestellt. Das Kapitel schließt mit den optischen Eigenschaften eines Volumenmetalls.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit den Grundlagen der Plasmonik. Dazu zählt die Beschreibung der elektrischen Felder eines lokalisierten Oberflächen-Plasmons sowie eine qualitative Beschreibung der Feldüberhöhung zwischen angrenzenden lokalisierten Oberflächen-Plasmonen. Propagierende Oberflächen-Plasmon-Polaritonen werden ebenfalls vorgestellt.

Die Beziehungen des Frequenzraumes und der Zeitdomäne werden in Kapitel 4 beschrieben. Die Beschreibung ist auf die für diese Arbeit relevanten Teile beschränkt. Dies ist zum einen die Beziehung der Dephasierungszeit eines Oberflächen-Plasmons und seiner lorentzartigen Resonanz im Frequenzraum. Zum anderen wird die interferometrische Autokorrelation vorgestellt. Diese verknüpft die



Zeitdomäne über das Autokorrelationstheorem mit dem Spektrum im Frequenzraum.

Kapitel 5 beschreibt die verwendeten Methoden im Detail. Die Messaufbauten zur Detektion räumlich aufgelöster Spektren, zur Messung interferometrischer Autokorrelationsspuren und zur Widerstandsmessung nach der Vierpunkt-Methode sind gezeigt.

Die zur Untersuchung der Kontinuumsemission genutzten, naschemisch hergestellten Silberstrukturen werden in Kapitel 6 vorgestellt. Abhängig von der Reaktionsdauer können mit dieser Methode isolierte Inseln mit wenigen Metallnanopartikeln, Perkulationsfilme oder geschlossene Metallfilme erzeugt werden. Alle in dieser Weise hergestellten Proben zeigen Kontinuumsemission. Bereits bekannte Eigenschaften dieser Silberspiegel werden anhand von Vorarbeiten mit einem Fokus auf die Ursache der Kontinuumsemission diskutiert.

In Kapitel 7 wird der Anregungsmechanismus der Kontinuumsemission aufgedeckt. Dazu werden Messungen in der Zeitdomäne vorgestellt. Diese wurden mit der interferometrischen Autokorrelation durchgeführt. Mit Hilfe der in Kapitel 4 vorgestellten Verknüpfung der Zeitdomäne mit dem Frequenzraum wird gezeigt, dass sich die Anregung als Funktion der Oberflächenbeschaffenheit verändert. Insbesondere kann an dünnen Metallfilmen eine Veränderung des anregenden Spektrums beobachtet werden, die als *Plasmontreppe* bezeichnet werden kann. Die Messungen werden mit einem einfachen Modell verknüpft, dessen Vorhersagen durch die Daten erfüllt werden.

Kapitel 8 beleuchtet den Ursprung der Kontinuumsemission. Hier wird eine Fehlinterpretation bisher publizierter Daten erläutert. Mit einer kleinen Variation bisher durchgeführter Messungen entsteht ein neues Bild der Kontinuumsemission. Mit Hilfe der neuen Datenlage wird ein Modell für die Entstehung von Kontinuumsemission eingeführt. Im Anschluss wird die Universalität des Modells an einem weiteren System bestätigt.

Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse der Kapitel 7 und 8 aufgegriffen und diskutiert. Dies betrifft sowohl den Bezug zu aktueller Forschung als auch die Diskussion von alternativen Erklärungen der Ergebnisse aus Kapitel 7. Des Weiteren werden die bisher vorgeschlagenen Mechanismen für die Entstehung der Kontinuumsemission mit den Ergebnissen aus Kapitel 8 verglichen.



PHYSIK DER METALLE

2.1 DIE SOMMERFELD-THEORIE DER METALLE

Die Interaktion von metallischen Nanostrukturen mit elektromagnetischen Wellen hat seit dem Anfang des 21. Jahrhunderts ein erneutes Interesse erfahren [53, 54]. Als photoangeregter Prozess ist die Erzeugung von Kontinuumsemission in metallischen Nanostrukturen eine dieser Interaktionen. Dieses Kapitel gibt eine oberflächliche Einführung in die theoretischen Grundlagen der Physik der Metalle. Eine umfangreiche Beschreibung der umfangreichen Theorie der Festkörper findet sich in [55–57].

Eines der wichtigsten Konzepte der Theorie der Metalle ist das *freie Elektronengas* [55, 56, 58]. Es basiert auf zwei grundlegenden Annahmen:

- Elektronen wechselwirken nicht miteinander.
- Elektronen wechselwirken nicht mit den Atomrümpfen.

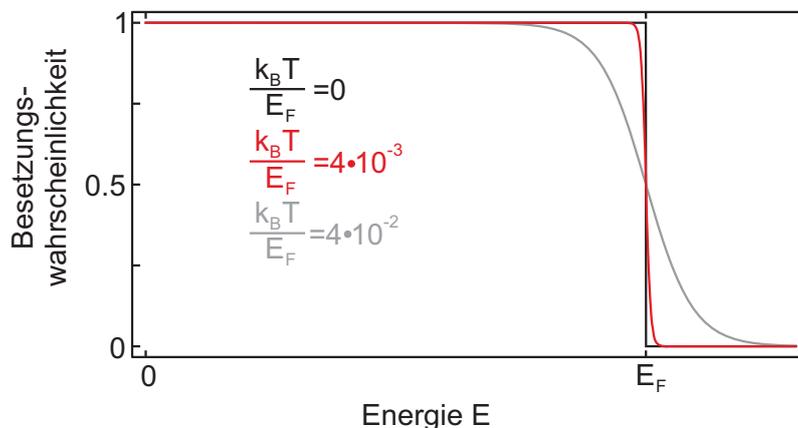


Abbildung 2.1: Fermi-Dirac-Verteilung bei unterschiedlichen Temperaturen. Für eine Fermi-Energie von $E_F = 5,5$ eV (Gold: $E_F = 5,53$ eV, Silber: $E_F = 5,49$ eV) entspricht die schwarze Linie einer Temperatur von $T = 0$ K, die rote Kurve einer Temperatur von $T = 300$ K und die graue Kurve einer Temperatur von $T = 3000$ K.

Diese Annahmen wurden bereits 1900 von Paul Drude getroffen, welcher die Elektronen in einem metallischen Festkörper als ein klassisches Gas nicht wechselwirkender Teilchen beschrieb [55]. Als ein Vierteljahrhundert später das Pauli'sche Ausschlussprinzip aufgestellt wurde, erweiterte Arnold Sommerfeld 1928 die Drude'sche Elektronengasttheorie.



Anstatt der klassischen Beschreibung der Besetzung der Energiezustände der Elektronen durch eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung, verwendete er die *Fermi-Dirac-Verteilung*:

$$F(E) = \left(e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1 \right)^{-1}, \quad (2.1)$$

mit der *Fermi-Energie* E_F und der Boltzmann-Konstanten k_B . Die Fermi-Dirac-Verteilung ist in Abb. 2.1 für mehrere Verhältnisse $k_B T / E_F$ gezeigt.

Trotz der starken Vereinfachungen beschreibt die Sommerfeld-Theorie erfolgreich viele, jedoch nicht alle, Eigenschaften der Metalle. Dazu zählen die elektrische Gleichstrom- und Wechselstromleitfähigkeit¹, sowie den gegenüber dem Drude-Modell verringerten Beitrag der Wärmekapazität des Elektronengases zur Wärmekapazität des Festkörpers [55]. Der Proportionalitätsfaktor des empirischen Wiedemann-Franz-Gesetzes, welches die elektrische Leitfähigkeit und die thermische Leitfähigkeit verknüpft, konnte mit Hilfe der Sommerfeld-Theorie ebenfalls korrekt wiedergegeben werden [55]. Die gemachten Annahmen können nun schrittweise gelockert werden. Zunächst kann die Wechselwirkung von Atomrümpfen mit dem freien Elektronengas betrachtet werden.

2.2 BRAVAIS-GITTER & REZIPROKES GITTER

Um die Auswirkungen der Atomrümpfe auf das freie Elektronengas bestimmen zu können, muss zunächst die Position der Atomrümpfe beschrieben werden. Falls die Anordnung der Atome einer regelmäßigen Periodizität folgt, spricht man von einem *kristallinen Festkörper*. Bei Metallen handelt es sich um (poly-)kristalline Strukturen [55]. Polykristalle setzen sich aus mehreren einkristallinen Bereichen zusammen. Die theoretische Beschreibung findet dennoch üblicherweise auf Basis eines einkristallinen Bereiches statt. In der Folge mitteln sich in realen polykristallinen Strukturen die Richtungsabhängigkeiten der betrachteten Eigenschaften heraus [58].

Die mathematische Beschreibung der Periodizität eines Kristalls findet durch das *Bravais-Gitter* statt. Die Positionen der Atomrümpfe werden in einem Kristall mit einatomiger Basis durch alle Ortsvektoren \mathbf{R} von der Form

$$\mathbf{R} = n_1 \cdot \mathbf{a}_1 + n_2 \cdot \mathbf{a}_2 + n_3 \cdot \mathbf{a}_3 \quad , \quad n_j \in \mathbb{Z} \quad (2.2)$$

gegeben [55]. Die Vektoren \mathbf{a}_j werden als *primitive Gittervektoren* bezeichnet. Ein Bravais-Gitter ist gegenüber Translationen um den Vektor \mathbf{R} für beliebige n_j invariant [58]. Das Bravais-Gitter, welches einen bestimmten Festkörper im Ortsraum beschreibt, wird auch als *direktes Gitter* bezeichnet.

¹ Bei kleinen Frequenzen, deren zugehörige Wellenlänge deutlich größer als die mittlere freie Weglänge eines Elektrons ist.

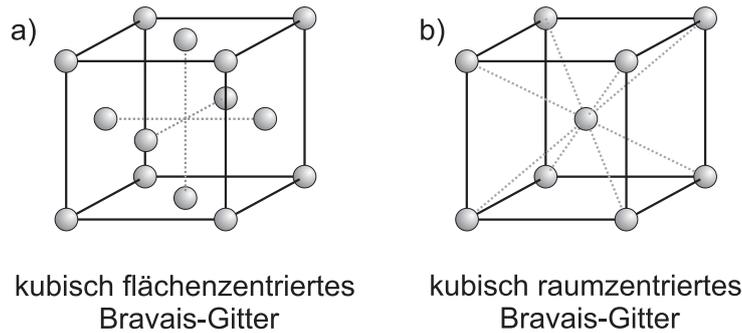


Abbildung 2.2: Beispiel zweier Bravais-Gitter, nach [56]. a) Kubisch flächenzentriertes Bravais-Gitter. b) Kubisch raumzentriertes Bravais-Gitter.

Zwei Drittel aller Edelmetalle, darunter auch Silber und Gold, kristallisieren in einem kubisch flächenzentriertes Bravais-Gitter [55]. Das kubisch flächenzentrierte Bravais-Gitter besitzt Atomrümpfe an allen Ecken eines Würfels sowie im Zentrum jeder Außenfläche dieses Würfels. Das resultierende Bravais-Gitter ist in Abb. 2.2 a) gezeigt.

Neben dem direkten Gitter wird zur Beschreibung eines Kristalls auch das *reziproke Gitter* genutzt. Das reziproke Gitter wird durch den Satz aller Wellenvektoren

$$\mathbf{K} = m_1 \cdot \mathbf{b}_1 + m_2 \cdot \mathbf{b}_2 + m_3 \cdot \mathbf{b}_3 \quad , \quad m_j \in \mathbb{Z} \quad (2.3)$$

gegeben, die ebene Wellen mit der Periodizität des direkten Gitters erzeugen. Für ein gegebenes direktes Gitter mit den Ortsvektoren \mathbf{R} gilt dann [55]:

$$e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = 1 . \quad (2.4)$$

Das reziproke Gitter eines kubisch flächenzentrierten Gitters ist ein kubisch raumzentriertes Gitter. Ein kubisch raumzentriertes Gitter, gezeigt in Abb. 2.2 b), besitzt Gitterpunkte an allen Ecken eines Würfels.

Zur Beschreibung eines Bravais-Gitters kann auch ein Volumen mit der vollen Symmetrie des Bravais-Gitters genutzt werden [55]. Wird dieses Volumen um einen Gitterpunkt so gewählt, dass alle innen liegenden Raumpunkte diesem Gitterpunkt am nächsten sind, spricht man von der Wigner-Seitz-Zelle des zugrunde liegenden Bravais-Gitters. Die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters wird als *erste Brillouin-Zone* bezeichnet. Die Wigner-Seitz-Zelle eines kubisch raumzentrierten Gitters ist in Abb. 2.3 gezeigt. Sie beschreibt ebenfalls die erste Brillouin-Zone eines kubisch flächenzentrierten direkten Gitters.

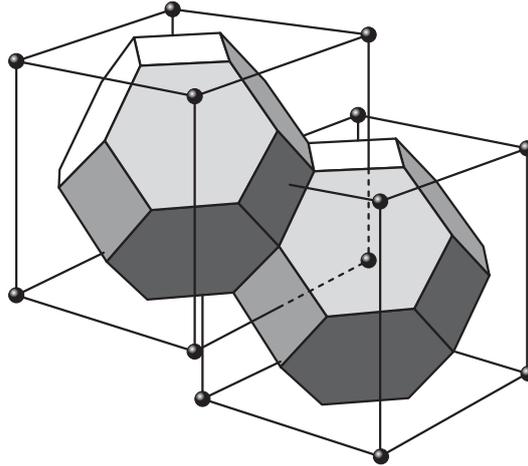


Abbildung 2.3: Erste Brilluoin-Zone eines kubisch flächenzentrierten Gitters nach [56], abgebildet in einem kubisch raumzentrierten Gitter.

2.3 ELEKTRONENGAS IN EINEM POTENTIAL

2.3.1 Bloch'sches Theorem

Generell ist die Berechnung des Verhaltens von Elektronen im Festkörper ein Vielteilchen-Problem [55]. Durch die Annahme nicht wechselwirkender Elektronen kann dies aber auf ein Einteilchen-Problem zurückgeführt werden. Aus dem letzten Kapitel folgt, dass das durch Atomrümpfe eines Kristalls entstehende Potential von der Form $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ sein muss.

Ein solches Einteilchen-Problem kann mit der *Schrödinger-Gleichung* beschrieben werden [55]:

$$H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) \psi = E\psi, \quad (2.5)$$

mit \hbar dem reduzierten Planck'schen Wirkungsquantum und m der Elektronenmasse.

Nicht wechselwirkende Elektronen, die die Schrödingergleichung mit periodischem Potential erfüllen, werden *Bloch-Elektronen* genannt [55]. Die Lösungen dieser Gleichung ergeben sich aus dem *Bloch'schen Satz* [55]:

Satz Man kann die Eigenzustände ψ des Ein-Elektron-Hamiltonoperators $H = -\hbar^2\nabla^2/2m + U(\mathbf{r})$ mit einem Potential $U(\mathbf{r})$, welches die Bedingung $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ für alle Gittervektoren \mathbf{R} eines Bravais-Gitters erfüllt, jeweils schreiben als Produkt aus einer ebenen Welle $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ mit dem Wellenvektor \mathbf{k} und einer Funktion $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, welche die Periodizität des Bravais-Gitters besitzt:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \cdot u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.6)$$



Dabei gilt

$$u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.7)$$

für alle Vektoren \mathbf{R} des Bravais-Gitters.

Eine Folge des Bloch'schen Satzes ist, dass auch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\psi\psi^*$ die Periodizität des Bravais-Gitters besitzt [58]. Das Elektron ist demnach zwar über den ganzen Kristall delokalisiert, ist aber innerhalb jeder Wigner-Seitz-Zelle an den gleichen Punkten lokalisiert. Das Elektron ist *quasigebunden* [58].

Nach diesen allgemeinen Überlegungen ist es instruktiv, die Betrachtung an ausgewählten periodischen Potentialen $U(\mathbf{r})$ fortzusetzen.

2.3.2 Grenzfall freier Elektronen

Bei einem verschwindenden periodischen Potential $U(\mathbf{r}) = 0$ reduziert sich die Schrödinger-Gleichung auf die des freien Elektrons [56]:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\psi_k = E\psi_k \quad (2.8)$$

Für ein in einem würfelförmigen Volumen mit Kantenlänge L eingeschlossenem Elektron ist die Lösung der Schrödinger-Gleichung eine ebene Welle [55]:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = A \cdot e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad , \quad k_{j=x,y,z} \in \left[0, \pm\frac{2\pi}{L}, \pm\frac{4\pi}{L}, \dots\right] \quad (2.9)$$

Mit Glg. 2.9 können die Energie-Eigenwerte der Schrödinger-Gleichung des freien Teilchens (Glg. 2.8) berechnet werden [56]:

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 \quad (2.10)$$

Diese Beziehung wird als *Dispersionsrelation des freien Elektrons* bezeichnet.

Mit der Dispersionsrelation lässt sich der aus Glg. 2.1 bekannten Fermi-Energie E_F ein Wellenvektor \mathbf{k}_F zuweisen:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_F^2 \quad (2.11)$$

Über die Fermi-Energie wird der Grundzustand eines Elektronengases beschrieben. Dazu werden mit der kleinstmöglichen Energie beginnend alle Energie-Niveaus im Impulsraum besetzt, deren zugehöriger Wellenvektor \mathbf{k} kleiner gleich \mathbf{k}_F ist [55]. In einem freien Elektronengas ist die resultierende isoenergetische Oberfläche im Impulsraum eine Kugel [56].

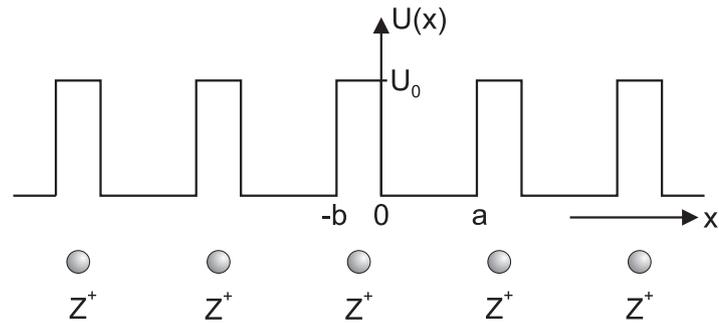


Abbildung 2.4: Abgewandelt aus [58]. Das Kronig-Penney-Potential beschreibt ein periodisches Potential rechteckiger Potentialbarrieren der Höhe U_0 .

2.3.3 Elektronen in einem Kronig-Penney-Potential

Ein einfaches periodisches Potential in einer Dimension ist das Kronig-Penney-Potential [58]. Es besteht aus periodisch angeordneten rechteckigen Potentialbarrieren der Breite b einer Höhe U_0 . Zwischen den Potentialbarrieren befindet sich das Potential $U = 0$. Ein solches Potential ist in Abb. 2.4 gezeigt. Es ist eine abstrakte Darstellung des periodischen Potentials von Atomrümpfen.

Die Schrödinger-Gleichung (Glg. 2.5) lässt sich für die beiden Bereiche mit dem Bloch'schen Satz lösen. Für die periodische Funktion $u(x)$ ergeben sich die allgemeinen Lösungen [58]:

$$\begin{aligned}
 U = 0 &\Rightarrow u_1(x) = A \cdot e^{i(\alpha-k)x} + B \cdot e^{-i(\alpha+k)x}, \\
 &\alpha = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}, \\
 U = U_0 &\Rightarrow u_2(x) = C \cdot e^{i(\beta-k)x} + D \cdot e^{-i(\beta+k)x}, \\
 &\beta = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}.
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

Aus den Stetigkeitsbedingungen der Funktion u und ihrer Ableitung $\frac{du}{dx}$ an den Punkten $x = 0$ und $x = a$ folgt [56, 58].

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sinh(b\beta) \sin(a\alpha) + \cosh(b\beta) \cos(a\alpha) = \cos(k[a+b]), \tag{2.13}$$

mit a dem Abstand zwischen zwei Potentialbarrieren und b der Breite einer Potentialbarriere wie in Abb. 2.4 gezeigt.

Diese Gleichung kann vereinfacht werden, wenn der Grenzfall mit $b \rightarrow 0$ und $U_0 \rightarrow \infty$, aber $b \cdot U_0 \equiv \text{const}$ betrachtet wird. Aus dieser Bedingung kann die dimensionslose Größe P definiert werden [56, 58]:

$$P \equiv \left(\frac{m \cdot a \cdot b \cdot U_0}{\hbar^2} \right). \tag{2.14}$$



Damit vereinfacht sich Glg. 2.13 zu [58]:

$$f(a\alpha) \equiv P \frac{\sin a\alpha}{a\alpha} + \cos(a\alpha) = \cos(ak) . \quad (2.15)$$

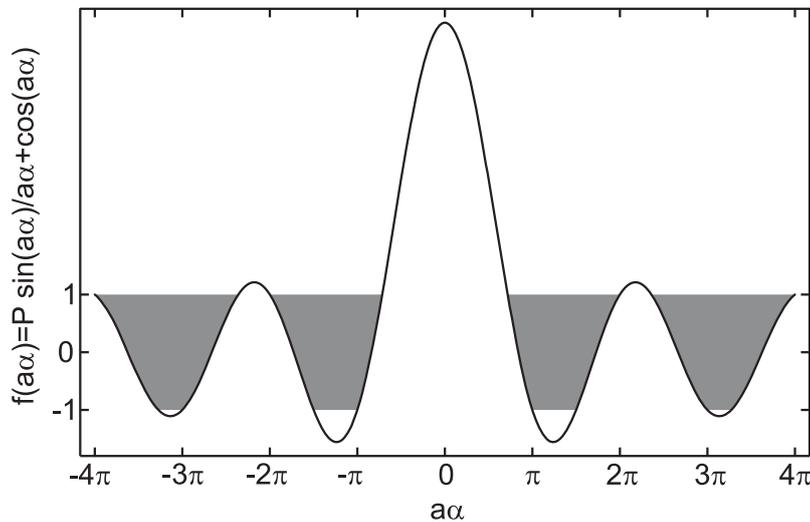


Abbildung 2.5: Darstellung von $f(a\alpha)$ für den Spezialfall $P = \frac{3}{2}\pi$. Für die grau schattierten Bereiche gilt $|f(a\alpha)| \leq 1$. Dort besitzt die Schrödinger-Gleichung Lösungen.

Für alle Werte $a\alpha$, denen ein Wert ak nach Glg. 2.15 zugeordnet werden kann, existieren für die Schrödinger-Gleichung Lösungen [58]. Einem Funktionswert $|f(a\alpha)| > 1$ kann kein Wert $\cos(ak)$ zugeordnet werden. In Abb. 2.5 ist die Funktion $f(a\alpha)$ für $P = \frac{3}{2}\pi$ gezeigt. Die Bereiche, in denen Lösungen der Schrödinger-Gleichung existieren, sind grau schattiert.

Den Werten von ak zu denen eine Lösung der Schrödinger-Gleichung existiert, kann über $a\alpha$ und Glg. 2.12 eine Energie E zugewiesen werden. Die Dispersionsrelation ist aufgrund der Bereiche $a\alpha$, in denen keine Lösung der Schrödinger-Gleichung existiert, allerdings nicht stetig, sondern weist diskrete *Energiebänder* auf. Die Dispersionsrelation eines Elektronengases in einem Kronig-Penney-Potential mit $P = \frac{3}{2}\pi$ ist in Abb. 2.6 als schwarze Linie dargestellt. Zum Vergleich ist auch die Dispersionsrelation eines freien Elektronengases als rote Linie gezeigt. Die Ursache für das Auftreten dieser Energiebänder ist die Periodizitätsforderung der Funktion $u_k(r)$ [58].

2.3.4 Bandstruktur realer Metalle

Die Berechnung der Bänder realer Metalle gestaltet sich ungleich komplizierter. Dies liegt an der Notwendigkeit dreidimensionaler periodischer Potentiale, deren Periodizität eine Richtungsabhängigkeit aufweist. Des Weiteren muss die elektronische Struktur des unter-

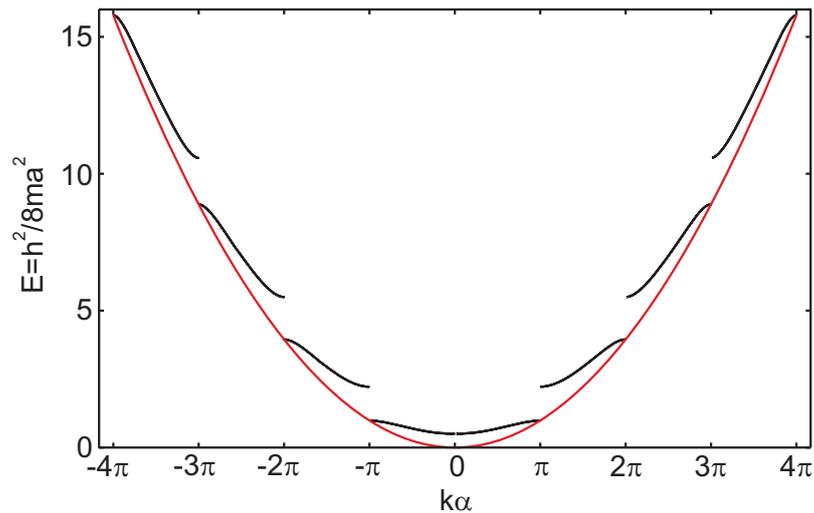


Abbildung 2.6: Bandstruktur des Kronig-Penney-Potentials. Als schwarze Linie ist die Energie E eines Elektrons in einem Kronig-Penney-Potential für den Spezialfall $P = \frac{3}{2}\pi$ als Funktion der Wellenzahl k dargestellt. Als rote Linie ist die Dispersionsrelation eines freien Elektrons gezeigt.

suchten Kristalls mit in die Berechnung einbezogen werden. Das Potential der Atomrümpfe kann nicht mehr mit einem kastenförmigen Potential genähert werden, sondern wird durch komplexere Potentialverläufe beschrieben [55–58]. Hier soll daher nur die Darstellung komplexer Bandverläufe erläutert und die Bandstrukturen in dieser Arbeit relevanter Festkörper gezeigt werden.

Die Bandstruktur dreidimensionaler Festkörper wird in einem reduzierten Zonenschema gezeigt [55]. Dabei wird jedem Gittervektor k' außerhalb der ersten Brillouin-Zone ein Gittervektor k innerhalb der ersten Brillouin-Zone zugewiesen, unter Berücksichtigung von [56]:

$$k' = k + G, \quad (2.16)$$

mit G einem geeigneten reziproken Gittervektor. Durch diese Zuweisung kann man die Darstellung der Bandstruktur auf die erste Brillouin-Zone beschränken.

Die Richtungsabhängigkeit der Periodizität kann ebenfalls abstrahiert werden. Dabei wird die Bandstruktur für ausgewählte Punkte der ersten Brillouin-Zone gezeigt [55]. Ein Beispiel für eine Wahl von Punkten der ersten Brillouin-Zone eines kubisch flächenzentrierten Gitters ist in Abb. 2.7 dargestellt. Die Energien der Bänder werden in der Form

$$E_{k-G} = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 \quad (2.17)$$

als Funktion des Wellenvektors k aufgetragen.

In Abb. 2.8 a) und b) sind die Bandstrukturen von Silber und Gold bis zum ersten teilgefüllten Band gezeigt [59]. Für beide Metalle sind

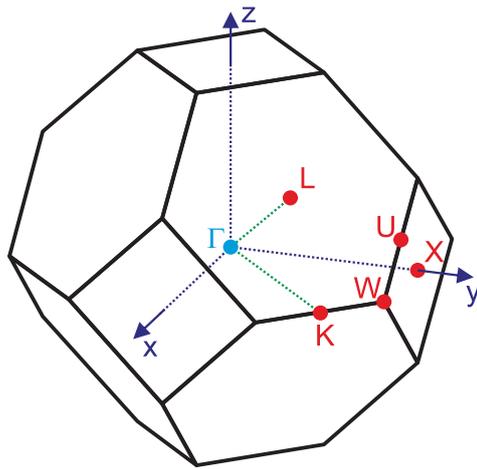


Abbildung 2.7: Erste Brillouin-Zone eines kubisch flächenzentrierten Bravais-Gitters, nach [56]. Wichtige reziproke Gitterpunkte sind in rot eingezeichnet. In hellblau ist der reziproke Gitterursprung gezeigt.

die Schnittpunkte des sechsten Bandes mit der Fermi-Energie in der Nähe der X-, L- und (K,U)-Punkte zu sehen. Das Auftreten eines Energiebandes, dessen Zustände nicht vollständig besetzt sind, ordnet Silber und Gold der Materialklasse der Metalle zu [55].

Die Bandstrukturen von Silber und Gold unterscheiden sich unter anderem in der Energiedifferenz zwischen dem fünften und dem sechsten Energieband. In Silber befindet sich die minimale Energiedifferenz in der Nähe des X-Punktes und beträgt 4 eV [59]. In Gold beträgt die minimale Energiedifferenz 2,4 eV [59]. Diese Energiedifferenzen sind als grüne Pfeile in Abb. 2.8 a) und b) eingezeichnet. Anstatt einer Numerierung werden die Bänder auch nach den zugrundeliegenden Orbitalen benannt. Die Bänder eins bis fünf können daher auch als *d-Bänder* bezeichnet werden. Das sechste Band wird als *sp-Band* bezeichnet.

2.4 STREUPROZESSE

2.4.1 Art von Streuprozessen

Die bisherige Diskussion beschreibt das statische Verhalten eines Elektronengases. Neben dem Einfluss externer elektromagnetischer Wellen, welche in Kapitel 2.5 besprochen werden, können Streuprozesse das Elektronengas verändern. Diese können in drei Kategorien erfasst werden [57]:

- **Elektron-Elektron-Streuung:** Nun wird auch die Annahme nicht wechselwirkender Elektronen aus Kap. 2.1 fallen gelassen. Elastische Streuprozesse zwischen Elektronen können stattfinden.

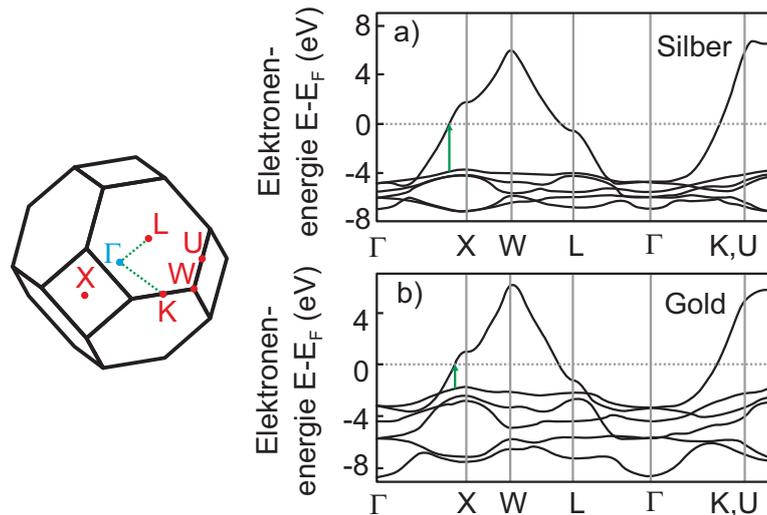


Abbildung 2.8: Ausgewählte Bandstrukturen aus [59]. Die erste Brillouin-Zone ist links im Bild eingezeichnet. a) Bandstruktur von Silber. Der energetisch niedrigste Interband-Übergang ist als grüner Pfeil gezeigt. b) Bandstruktur von Gold. Der energetisch niedrigste Interband-Übergang ist als grüner Pfeil gezeigt.

- **Elektron-Phonon-Streuung:** Das statische periodische Potential des Bravais-Gitters wird um zeitabhängige Gitterschwingungen – sogenannte Phononen – erweitert. Elektronen können inelastische Streuprozesse unter Erzeugung oder Vernichtung von Gitterschwingungen durchführen.
- **Streuung an Kristalldefekten:** Reale Kristalle können kein perfekt periodisches Potential aufweisen. Elektronen können durch Gitterverzerrungen oder Fremdatome elastisch gestreut werden.

Diese Störprozesse können durch eine mittlere Stoßzeit τ der Elektronen beschrieben werden. Dies bezeichnet man als *Relaxationszeitnäherung*. Die ersten beiden Prozesse sollen hier kurz erläutert werden. Eine ausführlichere Beschreibung findet sich in [55–57].

2.4.2 Elektron-Elektron-Streuung

Der Streuprozess zweier Elektronen wird durch zwei Ein-Teilchen-Anfangszustände $E_1(\mathbf{k}_1), E_2(\mathbf{k}_2)$ und zwei Ein-Teilchen-Endzustände $E_3(\mathbf{k}_3), E_4(\mathbf{k}_4)$ beschrieben. Da Energieerhaltung und Impulserhaltung weiterhin gelten, können folgende Beziehungen aufgestellt werden [57]:

$$\begin{aligned} E_1(\mathbf{k}_1) + E_2(\mathbf{k}_2) &= E_3(\mathbf{k}_3) + E_4(\mathbf{k}_4) , \\ \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 &= \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 . \end{aligned} \quad (2.18)$$



Die Endzustände dürfen keine besetzten Zustände sein. Wird das Elektronengas durch eine Fermi-Dirac-Verteilung beschrieben, sind näherungsweise nur oberhalb einer Energie $E_F - k_B T < E_{i=3,4}$ unbesetzte Zustände vorhanden. Es gilt daher [57]:

$$E_1(\mathbf{k}_1) + E_2(\mathbf{k}_2) = E_3(\mathbf{k}_3) + E_4(\mathbf{k}_4) \geq 2 \cdot (E_F - k_B T). \quad (2.19)$$

Die Anfangszustände müssen besetzt sein, daher gilt in gleichem Maße [57]:

$$2 \cdot (E_F + k_B T) \geq E_1(\mathbf{k}_1) + E_2(\mathbf{k}_2) = E_3(\mathbf{k}_3) + E_4(\mathbf{k}_4). \quad (2.20)$$

Elektron-Elektron-Streuung kann also nur innerhalb eines schmalen Bereiches $\pm k_B T$ um die Fermi-Energie E_F stattfinden. Im Allgemeinen wird angenommen, dass die Elektron-Elektron-Streuung klein gegenüber anderen Streuprozessen ist [57]. Diese Annahme ist allerdings nur berechtigt, solange das Elektronengas durch eine Fermi-Dirac-Verteilung beschrieben wird.

2.4.3 Elektron-Phonon-Streuung

Die Gitterschwingungen eines Kristalls können als quantenmechanische Quasiteilchen beschrieben werden. Diese *Phononen* besitzen einen Kristallimpuls $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{q}$ und eine Energie $E = \hbar \omega$, mit einem Wellenvektor \mathbf{q} und einer Kreisfrequenz ω [55, 57]. Die durch die Phononen induzierte Störung der Periodizität des Gitterpotentials kann zu inelastischen Streuprozessen der Elektronen führen [55, 56]. Dies wird als Elektron-Phonon-Streuung bezeichnet.

Da es sich bei den Phononen um einen quantenmechanischen Oszillator handelt, sind nur diskrete Energiewerte erlaubt [57]:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad , \quad n \in \mathbb{N}. \quad (2.21)$$

Für $\hbar \omega \gg k_B T$ steht nicht genügend thermische Energie bereit, um ein Phonon der Energie $E = \hbar \omega$ zu erzeugen. Die Besetzung der Energie-Niveaus ist daher temperaturabhängig und wird durch die *Bose-Einstein-Statistik* beschrieben [57].

$$f_{\text{B-E}} = \left(e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1\right)^{-1}. \quad (2.22)$$

Für den inelastischen Streuprozess eines Elektrons der Energie $E(\mathbf{k})$ in den Zustand $E(\mathbf{k}')$ gilt aufgrund der Energieerhaltung [57]:

$$E(\mathbf{k}') - E(\mathbf{k}) = \pm \hbar \omega(\mathbf{q}). \quad (2.23)$$

Wird bei einem Streuprozess ein Phonon der Energie $E = \hbar \omega(\mathbf{q})$ vernichtet, verringert sich die Temperatur T des Gitters. Wird ein Phonon erzeugt, erhöht sich die Temperatur des Gitters. Im thermischen Gleichgewicht finden viele Streuprozesse simultan statt, so dass sich die Erzeugung und die Vernichtung von Phononen im Gleichgewicht befindet und keine Temperaturänderung auftritt.



2.5 DIELEKTRISCHE FUNKTION

Die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ beschreibt die Antwort eines Volumenmetalles auf ein externes elektrisches Feld. Im letzten Kapitel wurde gezeigt, dass im thermischen Gleichgewicht die Elektron-Elektron-Streuung klein ist. Die Berechnung der dielektrischen Funktion des freien Elektronengases kann daher als Ein-Teilchen-Problem eines einzelnen, nicht wechselwirkenden Elektrons betrachtet werden.

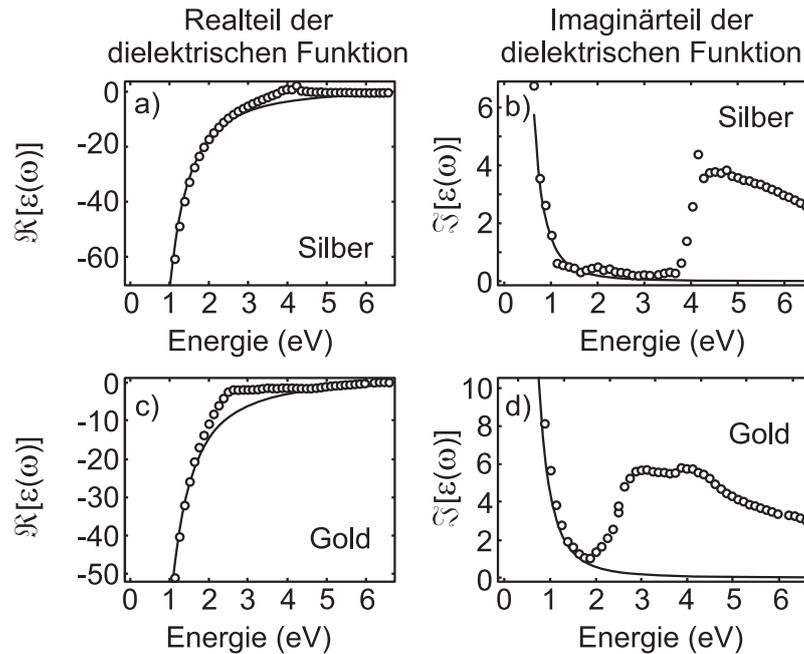


Abbildung 2.9: Real- und Imaginärteil der dielektrische Funktion. Als Kreise sind die aus [60] abgeleiteten Werte der dielektrischen Funktion gezeigt. Als schwarze Linie ist die angepasste dielektrische Funktion des freien Elektronengases zu sehen. a) $\Re[\epsilon(\omega)]$ von Silber. b) $\Im[\epsilon(\omega)]$ von Silber. Angepasste Parameter sind $\omega_p = 8,6 \text{ eV}/\hbar$ und $\tau = 30 \text{ fs}$. c) $\Re[\epsilon(\omega)]$ von Gold. d) $\Im[\epsilon(\omega)]$ von Gold. Angepasste Parameter sind $\omega_p = 7,9 \text{ eV}/\hbar$ und $\tau = 9 \text{ fs}$.

Die Bewegung eines Elektrons unter Einfluss eines elektrischen Feldes $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 e^{-i\omega t}$ wird durch folgende Gleichung beschrieben [61]:

$$m\ddot{\mathbf{r}} + m\gamma\dot{\mathbf{r}} + e\mathcal{E}(t) = 0, \quad (2.24)$$

mit der Dämpfung $\gamma = \frac{1}{\tau}$, berechnet aus dem Kehrwert der Streuzeit τ aus der Relaxationszeitnäherung, und e der Elementarladung. Die Bewegung des Elektrons folgt dem äußeren elektrischen Feld $\mathcal{E}(t)$ und oszilliert um seine Gleichgewichtsposition [61]:

$$\mathbf{r}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathcal{E}(t). \quad (2.25)$$



Aufgrund der Auslenkung des Elektrons entsteht ein zeitabhängiger Dipol $\mathbf{p}(t) = e\mathbf{r}$. Da alle Elektronen gleichphasig oszillieren, ist die Polarisation $\mathbf{P} = n e \mathbf{r}$ die Summe aller Dipole. Aus der Beziehung $\epsilon(\omega) = 1 + \mathbf{P}/(\epsilon_0 \mathcal{E})$ mit ϵ_0 der relativen Permittivität des Vakuums folgt [61]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right), \quad (2.26)$$

mit $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}}$ der *Plasmafrequenz* des freien Elektronengases. Die dielektrische Funktion kann in ihren Real- und Imaginärteil aufgeteilt werden [61]:

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) &= \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega), \\ \epsilon_1(\omega) &= 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \\ \epsilon_2(\omega) &= \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Mit der dielektrischen Funktion des freien Elektronengases lassen sich die optischen Eigenschaften von Metallen bereits gut beschreiben. Dabei kann die dielektrische Funktion in drei Bereiche von Interesse unterteilt werden [56, 57]:

- ϵ reell und $\epsilon > 0$. Dies tritt für Frequenzen $\omega \gg \omega_p$ ein. In diesem Bereich wird das Metall transparent für elektromagnetische Wellen, welche sich mit der Geschwindigkeit $c' = \frac{c}{\sqrt{\epsilon}}$ ausbreiten. Man spricht davon, dass in diesem Bereich Metalle ihren „metallischen“ Charakter verlieren.
- ϵ reell und $\epsilon < 0$. In einem Frequenzbereich $1 \ll \omega\tau \ll \omega_p\tau$ ist die dielektrische Funktion durch einen negativen Realteil dominiert. In diesem Bereich werden elektromagnetische Wellen absorbiert.
- ϵ ist komplex. Die dielektrische Funktion nimmt für Frequenzen $\omega\tau \ll 1$ einen komplexwertigen Charakter an. In diesem Bereich werden elektromagnetische Wellen mit einem Reflexionsvermögen $R \simeq 1 - 2(\epsilon(\omega))^{-1}$ reflektiert [57]. Das elektrische Feld fällt auf $1/e$ innerhalb einer charakteristischen Länge ab [61]:

$$\delta = \frac{c}{\omega\kappa}, \quad (2.28)$$

mit κ dem Absorptionskoeffizienten.

Dies entspricht der Reflektion im sichtbaren bis infraroten Spektralbereich von Metallen, der Absorption beim Übergang zu Photonen



im ultravioletten Bereich und schließlich der Transmission im hochenergetischen Bereich.

Die experimentell bestimmten dielektrischen Funktionen von Gold und Silber können mit der dielektrischen Funktion des freien Elektronengases verglichen werden. Die experimentellen Daten von Johnson und Christy [60] sind als schwarze Punkte in Abb. 2.9 a) und b) für Silber sowie c) und d) für Gold gezeigt. Die dielektrische Funktion des freien Elektronengases wurde an die Datenpunkte angenähert und ist als schwarze Linie gezeigt. Die angepassten Parameter sind $\omega_p = 8,6 \text{ eV}/\hbar$ und $\tau = 30 \text{ fs}$ für Silber und $\omega_p = 7,9 \text{ eV}/\hbar$ und $\tau = 9 \text{ fs}$ für Gold. Sowohl Realteil als auch Imaginärteil der dielektrischen Funktion zeigen Abweichungen von der vorhergesagten Kurve. Die Abweichung im Realteil stammt aus einem konstanten Versatz $\epsilon(\infty)$, der durch eine Polarisation \mathbf{P} aufgrund der geladenen Atomrümpfe erzeugt wird [61]. Die Abweichung im Imaginärteil wird durch die in Kap. 2.3.4 vorgestellte Bandstruktur der Metalle verursacht. Der Anstieg des Imaginärteils zu höheren Energien korreliert mit dem Minimum der Interband-Übergänge. Die daraus zusätzlich entstehende Absorptionskomponente verursacht die Einfärbung des „schimmernden“ Metalls.

OBERFLÄCHEN-PLASMONEN

3.1 LOKALISIERTE OBERFLÄCHEN-PLASMONEN

3.1.1 Elektrisches Feld von Oberflächen-Plasmonen

Plasmonen sind Quasiteilchen, welche eine kollektive Oszillation des Elektronengases beschreiben [62]. Volumenplasmonen sind longitudinale Wellen. [62] Die Elektronen des freien Elektronengases sind nicht an die positiven Ionenrümpfe gebunden, daher bilden sich keine rückstellenden Scherkräfte aus. Da es keine transversalen Volumenplasmonen gibt, können sie nicht von dem elektrischen Feld einer Lichtwelle angeregt werden [57, 61].

Beim Übergang von Volumenmetallen zu nanoskaligen Strukturen können sich aufgrund der im Verhältnis zum Volumen großen Oberflächen rückstellende Kräfte ausbilden. Die Oszillationen des Elektronengases in einem Nanopartikel werden *lokalisierte Oberflächen-Plasmonen* genannt [61]. Lokalisierte Oberflächenplasmonen werden bereits seit Jahrhunderten (unwissentlich) genutzt, um leuchtende Farben in Kirchenfenstern und anderen Glaswaren zu erzeugen. Neben diesem makroskopischen Merkmal besitzen lokalisierte Oberflächen-Plasmonen auf mesoskopischen Längen eine außergewöhnliche Eigenschaft: Das Feld einer elektromagnetischen Welle kann mit Hilfe von Oberflächen-Plasmonen auf Längenskalen fokussiert werden, die kleiner als das Auflösungslimit der Welle sind. Diese Eigenschaft kommt in einer Reihe von Anwendungen zum Einsatz [63].

Die Beschreibung eines Oberflächen-Plasmons findet zunächst im elektrostatischen Fall statt, da ein Nanopartikel einen Durchmesser $d \ll \lambda$ für sichtbare und infrarote Wellenlängen besitzt und das Feld innerhalb des Nanopartikels daher als konstant angenommen werden kann [61]. Die einfachste Geometrie ist in Abb. 3.1 abgebildet. Es handelt sich um ein sphärisch geformtes Metallpartikel mit dem Radius a und einer isotropen, komplexwertigen dielektrischen Funktion

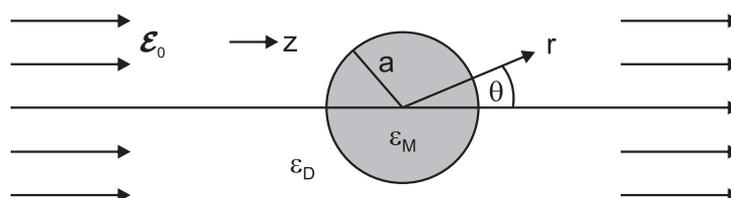


Abbildung 3.1: Schema einer metallischen Sphäre in einem dielektrischen Medium, nach [64]. Ein isotropes elektrisches Feld \mathcal{E} ist eingezeichnet.

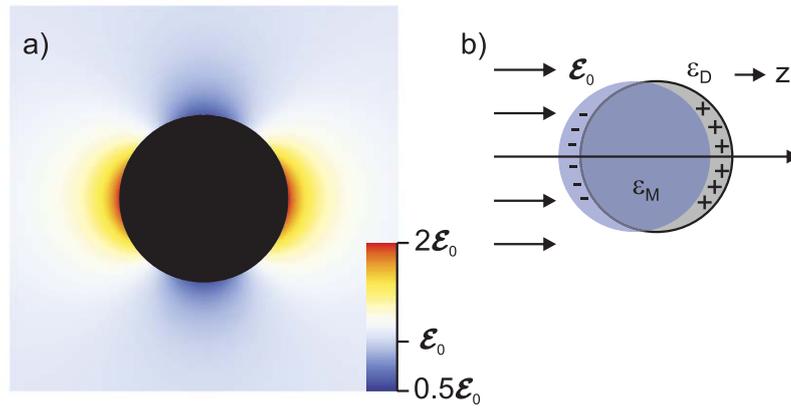


Abbildung 3.2: Metallische Kugel im homogenen elektrischen Feld. a) Äußeres elektrisches Nahfeld einer metallischen Kugel im homogenen elektrischen Feld. b) Schematische Darstellung der Orientierung des externen Feldes und der Auslenkung des Elektronengases.

$\epsilon_M(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. In der elektrostatischen Betrachtung reduziert sich $\epsilon(\omega)$ zu einer komplexwertigen Konstanten ϵ_M . Das umgebende Material ist ein unendlich ausgedehntes Dielektrium mit der isotropen, realen und positiven relativen Permittivität ϵ_D . Ein externes, homogenes elektrostatisches Feld soll ohne Beschränkung der Allgemeinheit in z -Richtung zeigen:

$$\mathcal{E}_z = \mathcal{E}_0 e_z, \quad (3.1)$$

mit \mathcal{E}_0 der Feldstärke und θ dem Polarwinkel in Kugelkoordinaten, wie in Abb. 3.1 eingezeichnet. Das zugehörige externe Potential ist

$$\Psi_z = -\mathcal{E}_0 z = -\mathcal{E}_0 r \cos(\theta). \quad (3.2)$$

Aus der Laplace-Gleichung $\Delta\Psi = 0$ mit $\mathcal{E} = -\nabla\Psi$ folgt für das elektrostatische Potential Ψ innerhalb der Metallkugel ($0 \leq r \leq a$) [61, 63–65]:

$$\Psi_{\text{innen}} = -\frac{3\epsilon_D}{\epsilon_M + 2\epsilon_D} \mathcal{E}_0 r \cos \theta, \quad (3.3)$$

mit dem Abschirmungsfaktor $\frac{3\epsilon_D}{\epsilon_M + 2\epsilon_D}$. Im dielektrischen Medium mit ($r > a$) gilt

$$\Psi_{\text{außen}} = -\mathcal{E}_0 r \cos \theta + \frac{\epsilon_M - \epsilon_D}{\epsilon_M + 2\epsilon_D} \mathcal{E}_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2}, \quad (3.4)$$

mit ϵ_0 der relativen Permittivität des Vakuums.

Der erste Term rechter Hand in Glg. 3.4 entspricht dem externen Potential Ψ_z . Der zweite Term beschreibt ein im Kugelsprung induziertes Dipolmoment \mathbf{p} , so dass gilt:

$$\Psi_{\text{außen}} = -\mathcal{E}_0 r \cos \theta + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\epsilon_M\epsilon_D r^3}. \quad (3.5)$$



Das Dipolmoment ist hier definiert als [61]

$$\mathbf{p} = \alpha \epsilon_0 \epsilon_D \mathcal{E}_z, \quad (3.6)$$

mit der *Polarisierbarkeit* α :

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon_M - \epsilon_D}{\epsilon_M + 2\epsilon_D}. \quad (3.7)$$

Die Konstante ϵ_M wird durch die dielektrische Funktion $\epsilon_M(\omega)$ ersetzt, ohne das dynamische Problem zu betrachten. Die daraus folgende frequenzabhängige Polarisierbarkeit $\alpha(\omega)$ besitzt ein Maximum bei der *Resonanzfrequenz* $\nu_R = 2\pi\omega_R$. Die Resonanzfrequenz kann durch die Fröhlich-Bedingung¹ bestimmt werden, bei der $\epsilon_M(\omega) - 2\epsilon_D$ minimal wird [61]:

$$\Re[\epsilon_M(\omega)] = -2\epsilon_D. \quad (3.8)$$

Das äußere und innere Potential ($\Psi_{\text{außen}}, \Psi_{\text{innen}}$) ist maximal, wenn die Fröhlich-Bedingung erfüllt wird. Dies gilt ebenfalls für die elektrischen Felder $\mathcal{E} = -\nabla\Psi$ innerhalb der Kugel ($0 \leq r \leq a$) [61]:

$$\mathcal{E}_{\text{innen}} = \frac{3\epsilon_D}{\epsilon_M + 2\epsilon_D} \mathcal{E}_z \quad (3.9)$$

und außerhalb der Kugel ($r > a$):

$$\mathcal{E}_{\text{außen}} = \mathcal{E}_z + \frac{3\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}(\omega) - \mathbf{p}(\omega)}{4\pi\epsilon_0\epsilon_D} \frac{1}{r^3}, \quad (3.10)$$

mit $\mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|}$ dem Einheitsvektor in Richtung \mathbf{r} . Das äußere elektrische Feld aus Glg. 3.10 ist in Abb. 3.2 a) in einer Falschfarbendarstellung gezeigt. Der freie Parameter der Rechnung ist die dielektrische Funktion von Silber $\epsilon_M(3,5 \text{ eV}/\hbar) = -2,004 + i0,2838$. Dies entspricht der Fröhlich-Bedingung für Silber in Vakuum.

Die Lösung des elektrostatischen Problems kann in einer elektrodynamischen Betrachtung verwendet werden. Das anregende statische Feld wird um eine zeitabhängige Komponente erweitert: $\mathcal{E}_z(t) = \mathcal{E}_z e^{-i\omega t}$. Der Dipol im äußeren Feld oszilliert aufgrund der Zeitabhängigkeit des treibenden Feldes. Das elektrische Feld $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E} e^{-i\omega t}$ und das magnetische Feld $\mathbf{H}(t) = \mathbf{H} e^{-i\omega t}$ eines oszillierenden Dipols können geschrieben werden als [64]

$$\mathbf{H} = \frac{ck^2}{4\pi} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \frac{e^{ikr}}{r} \left(1 - \frac{1}{ikr}\right), \quad (3.11)$$

$$\mathcal{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_D} \left[k^2 (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n} \frac{e^{ikr}}{r} + [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}] \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) e^{ikr} \right], \quad (3.12)$$

mit dem Wellenvektor $k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_D}$. Es können zwei Fälle unterschieden werden:

¹ Benannt nach Herbert Fröhlich [66].



- $kr \ll 1$: Im Nahbereich, das den unmittelbaren Bereich um das Nanopartikel beschreibt, entspricht das elektrische Feld dem Ergebnis aus der elektrostatischen Betrachtung:

$$\mathcal{E}_{\text{außen}} = \mathcal{E}_z + \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}(\omega)) - \mathbf{p}(\omega)}{4\pi\epsilon_0\epsilon_D} \frac{1}{r^3}. \quad (3.13)$$

Die magnetische Feldstärke im Nahbereich ist

$$\mathbf{H} = \frac{i\omega}{4\pi} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \frac{1}{r^2}. \quad (3.14)$$

Für statische Felder $\omega = 0$ verschwindet die magnetische Feldstärke. Die magnetische Feldstärke \mathbf{H} ist um einen Faktor $c\epsilon_0kr$ gegenüber dem elektrischen Feld verringert [61].

- $kr \gg 1$: Im Fernfeld, in dem sich eine Welle unabhängig vom Nanopartikel ausbreitet, werden die Felder durch Kugelwellen beschrieben [61]:

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \frac{ck^2}{4\pi} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \frac{e^{ikr}}{r}, \\ \mathcal{E} &= \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0\epsilon_D}} \mathbf{H} \times \mathbf{n}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Reale Nanopartikel treten auch in nicht sphärischer Form auf [67–70]. Ein Ellipsoid ist eine einfache, nicht punktsymmetrische Form. Anstatt durch einen einzelnen Parameter a für die ideale Kugel wird ein Ellipsoid durch die Längen der Halbachsen $a_{i=1,2,3}$ charakterisiert. Die Forderungen für die relative Permittivität des Dielektrikums und die dielektrische Funktion des Metalls werden aufrechterhalten.

Dies führt zu drei Polarisierbarkeiten in Richtung der Halbachsen [61]:

$$\alpha_{i=1,2,3} = 4\pi a_1 a_2 a_3 \frac{\epsilon_M(\omega) - \epsilon_D}{3\epsilon_D + 3L_i(\epsilon_M(\omega) - \epsilon_D)}, \quad (3.16)$$

mit einem geometrischen Faktor:

$$L_i = \frac{a_1 a_2 a_3}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(a_i^2 + q) \sqrt{(q + a_1^2)(q + a_2^2)(q + a_3^2)}}. \quad (3.17)$$

Jede der drei Polarisierbarkeiten besitzt eine Resonanzfrequenz. Die Bedingung $\Re[\epsilon_M(\omega)] = \epsilon_D(1 - 1/L_i)$ für ein Maximum der Polarisierbarkeit α_i zeigt, dass die Resonanzfrequenz eine Funktion des geometrischen Parameters L_i ist. Für längliche Silbernanopartikel sind auch Resonanzfrequenzen im Nahinfrarotbereich möglich [70, 71]. Wird das elektrische Feld so orientiert, dass es Komponenten parallel zu mehreren Halbachsen besitzt, können mehrere Resonanzfrequenzen ω_i gleichzeitig angeregt werden.



3.1.2 Lokale Feldverstärkung

Eine weitere mesoskopische Eigenschaft ist die *lokale Feldverstärkung*. Sie ist die Grundlage für oberflächenverstärkte Ramanstreuung und führt zu einer Intensitätsverstärkung von bis zu 14 Größenordnungen [30, 72]. Die Ramanspektroskopie von einzelnen Molekülen ist nur auf Substraten möglich, in denen Oberflächen-Plasmonen angeregt werden können [30, 73, 74]. Die Fluoreszenz von Molekülen und Polymeren in der Nähe von metallischen Nanostrukturen kann aufgrund des verstärkten Feldes ebenfalls erhöht werden [71, 75–77]. Nichtlineare Prozesse (z. B. Frequenzverdopplung, siehe Kap. 4.2.2), deren Anregungsintensitätsabhängigkeit superlinear ist, erfahren eine potentiell noch höhere Verstärkung [61, 78].

Die lokale Feldverstärkung besitzt drei Beiträge:

- **Plasmonresonanz:** Das durch ein externes Feld in einem Nanopartikel induzierte Dipolmoment p erzeugt im Nahfeld ein verstärktes elektrisches Feld. Die Verstärkung ist am höchsten, wenn die Frequenz des externen Feldes gleich der Resonanzfrequenz ist. Die Feldverstärkung an der Oberfläche eines sphärischen Nanopartikels des Radius R beträgt näherungsweise $\frac{\mathcal{E}_{\text{lokal}}}{\mathcal{E}_0} \approx \frac{3\alpha(\omega)}{R^3}$ [79].
- **Blitzableiter-Effekt:** Eine Feldverstärkung entsteht durch die Konzentration von Feldlinien in einem kleinen Bereich. Dieser Effekt tritt in Bereichen großer Oberflächenkrümmung auf [25, 77, 80–82]. Die optische Nahfeld-Mikroskopie nutzt metallene Rasterkraftmikroskopie-Spitzen aus, um diesen Effekt zu erzeugen [83]. Die Feldverstärkung aufgrund des Blitzableiter-Effekts ist ein nicht resonanter Effekt [81].
- **Kopplung zwischen Nanopartikeln:** Neben den Feldverstärkungs-Effekten eines einzelnen Oberflächen-Plasmons kann Kopplung zwischen Nanopartikeln auftreten. Den größten Beitrag zur lokalen Feldverstärkung liefert die Nahfeld-Kopplung zwischen Nanopartikeln [54, 61]. Fernfeld-Kopplung zwischen Nanopartikeln kann in komplexeren Strukturen auftreten und beeinflusst Stärke und Orientierung des lokalen Feldes.

Der Beitrag gekoppelter Oberflächen-Plasmon-Moden soll im Folgenden eingehender diskutiert werden.

3.1.3 Nahfeld-Kopplung von Oberflächen-Plasmonen

Die einfachste Form gekoppelter Nanopartikel ist ein Dimer: Zwei Nanopartikel im Abstand m . Ist der Abstand m kleiner als die Wellenlänge der anregenden Lichtwelle, können die Nanopartikel nicht als

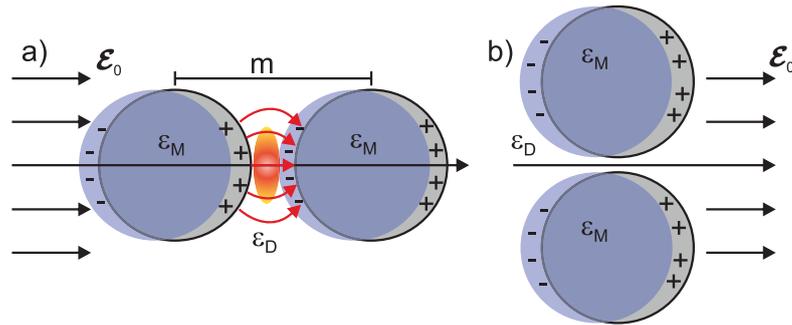


Abbildung 3.3: Longitudinale a) und transversale b) Oberflächen-Plasmon-Mode eines Nanopartikel-Dimers, abgewandelt aus [54]. Longitudinale Moden weisen einen Bereich stark überhöhter Feldstärke auf.

einzelne elektrodynamische Probleme betrachtet werden [84]. Die gekoppelten Oberflächen-Plasmon-Moden werden in longitudinale und transversale Schwingungen eingeteilt [85, 86]. Eine longitudinale Mode ist eine Schwingung parallel zur Achse des Dimers und ist in Abb. 3.3 a) gezeigt. Die über den Grenzflächenbereich gemittelte Ladung an den inneren Grenzflächen ist reduziert, was zu einer Reduktion der Rückstellkräfte führt. Die Resonanzfrequenz einer longitudinalen Schwingung ist gegenüber der Schwingung einer einzelnen Kugel reduziert.

Die positiven und negativen Ladungen im Grenzflächenbereich führen zu einer Region, deren Feldstärke um mehrere Größenordnungen überhöht ist [54]. Diese werden im Englischen als „hot spots“ bezeichnet. Bei der oberflächenverstärkten Ramanstreuung wird davon ausgegangen, dass sich die beobachtete Struktur innerhalb eines solchen Bereiches befindet [61].

Eine transversale Oberflächen-Plasmon-Mode ist in Abb. 3.3 b) dargestellt. Die über die geladenen Grenzflächen *beider Nanopartikel* gemittelte Ladung ist höher als in einem einzelnen Nanopartikel. Die daraus folgenden, stärkeren Rückstellkräfte erhöhen die Resonanzfrequenz der transversalen Oberflächen-Plasmon-Mode. In dieser Konfiguration bilden sich keine Bereiche stark überhöhter Feldstärke aus. [87]. Die Resonanzfrequenzen streben in beiden Geometrien gegen die Resonanzfrequenz eines einzelnen Nanopartikels für $m \rightarrow \infty$ [84].

3.1.4 Fernfeld-Kopplung von Oberflächen-Plasmonen

Das Fernfeld eines einzelnen Nanopartikels fällt mit $\frac{1}{r}$ ab, mit r dem Abstand vom Zentrum der angeregten Dipolschwingung. Die Fernfeld-Kopplung eines Dimers ist vernachlässigbar, wenn der Nanopartikelabstand in der Größenordnung der Wellenlänge der anregenden



Welle liegt [84]. Diese Betrachtung ist nicht mehr zulässig, wenn anstatt eines Dimers eine Vielzahl an Nanopartikeln betrachtet wird.

Das Fernfeld einer Verteilung von Nanopartikeln in unterschiedlichen Abständen r_i zu einem Beobachtungspunkt ist nicht vernachlässigbar [88]. Ein Nanopartikel am Beobachtungspunkt interagiert mit dem durch das Fernfeld anderer Nanopartikel erzeugte *lokale Feld*, man spricht von *Dipol-Dipol-Kopplung* [48]. Das lokale Feld kann aufgrund attraktiver oder repulsiver Wechselwirkung zwischen dem Fernfeld mehrerer Nanopartikel erhöht oder abgeschwächt sein [88]. Das lokale Feld beeinflusst die Stärke des Dipolmoments eines Oberflächen-Plasmons.

Nicht nur die lokale Feldstärke wird von einer Verteilung an Nanopartikeln modifiziert, sondern auch die Orientierung des lokalen Feldes. Das Dipolmoment eines Oberflächen-Plasmons richtet sich nach der lokalen Feldrichtung aus, was zu einer Drehung des Dipolmoments gegenüber der externen Feldrichtung führen kann [88].

3.2 PROPAGIERENDE OBERFLÄCHEN-PLASMON-POLARITONEN

3.2.1 *Eigenschaften propagierender Oberflächen-Plasmon-Polaritonen*

Oberflächen-Plasmon-Polaritonen beschreiben ein Quasiteilchen, das sich entlang einer Grenzfläche eines Metalls und eines Dielektrikums bewegt. Die kollektive Oszillation der Elektronen an der Oberfläche des Metalls ist an die elektromagnetische Welle im Dielektrikum gekoppelt [16, 61]. Oberflächen-Plasmon-Polaritonen sind nicht durch die begrenzte Ausdehnung eines Nanopartikels eingeschränkt und erreichen Propagationslängen in der Größenordnung mehrerer hundert Mikrometer [16]. Sie werden daher auch als *propagierende Oberflächen-Plasmon-Polaritonen* bezeichnet. Elektromagnetische Strahlung kann mit Hilfe von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen auf Volumina begrenzt werden, die kleiner als das Beugungslimit sind [16, 17, 61]. Photonische Bauelemente auf Basis von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen sind kleiner als ihre Vorbilder auf Basis von elektromagnetischen Wellen in Dielektrika [17, 18]. Die räumliche Eingrenzung der elektromagnetischen Energie führt wie bei den lokalisierten Oberflächen-Plasmonen zu erhöhten Feldstärken [16, 61]. Stehende Oberflächen-Plasmon-Polaritonen können sich in Dimeren aus länglichen Metallpartikeln ausbilden [89]. Lumineszenz von Metall-Isolator-Metall-Strukturen wurde auf den radiativen Zerfall von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen zurückgeführt und weist Ähnlichkeit mit der Kontinuumsemission rauher Metallfilme auf [90].

An der Grenzfläche eines Metalls mit der dielektrischen Funktion $\epsilon_M(\omega)$ und einem Dielektrikum mit der relativen Permittivität ϵ_D kann für beide Halbräume die Wellengleichung gelöst werden [61]:

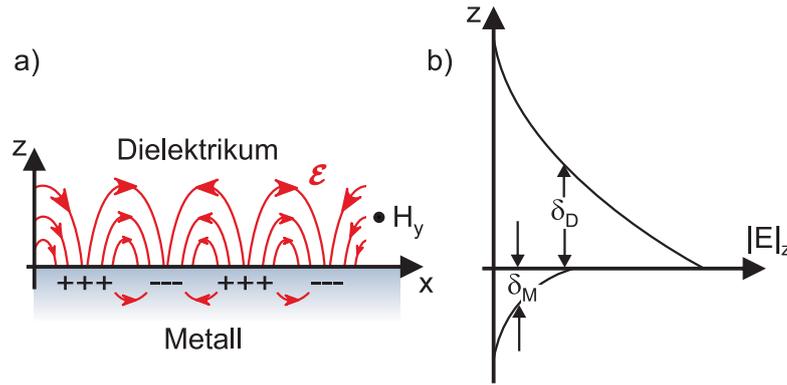


Abbildung 3.4: Schema eines propagierenden Oberflächen-Plasmon-Polaritons, nach [16]. a) Ein Oberflächen-Plasmon-Polariton ist die gekoppelte Schwingung des Elektronengases an einer Metalloberfläche mit einer Lichtwelle in einem angrenzenden Dielektrikum. b) Die elektrischen Felder orthogonal zur Grenzfläche sind evaneszent. Der exponentielle Verlauf kann durch die Eindringtiefen δ_d und δ_m beschrieben werden.

$$\nabla^2 \mathcal{E} - \frac{\epsilon_r}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathcal{E} = 0. \quad (3.18)$$

Aus den Maxwell-Gleichungen folgt unter den gegebenen Randbedingungen, dass nur transversal magnetische (TM) Moden existieren [61]. TM-Moden besitzen nur nicht verschwindende \mathcal{E}_x -, \mathcal{E}_z - und H_y -Komponenten. In der Elektrodynamik werden TM-Moden aufgrund der Feldkomponenten parallel zur Einfallsebene auch *p-polarisierte Moden* genannt. Eine solche Mode ist schematisch in Abb. 3.4 a) gezeigt. Die Dispersionsrelation p-polarisierter Oberflächen-Plasmon-Polaritonen ist [61]

$$k_x = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_D \epsilon_M(\omega)}{\epsilon_D + \epsilon_M(\omega)}}, \quad (3.19)$$

mit k_x dem Wellenvektor in Richtung der Propagation und $k_0 = \frac{\omega}{c}$ dem Wellenvektor von Licht in Vakuum.

Die elektrische Flussdichte $D_z = \epsilon_i \mathcal{E}_z$ ist stetig an der Grenzfläche. Die elektrische Feldkomponente \mathcal{E}_z hingegen ändert an der Grenzfläche ihr Vorzeichen [61, 91]. Da gilt $\epsilon_i \mathcal{E}_z = D_z$ muss ϵ_i ebenfalls das Vorzeichen an der Grenzfläche wechseln. Die relative Permittivität ϵ_D des Dielektrikums ist real und positiv; die dielektrische Funktion des Metalls $\epsilon_M(\omega)$ muss daher negativ und real sein. Gold und Silber erfüllen diese Bedingung im sichtbaren bis nahinfraroten Spektralbereich. Die dielektrische Funktion von Metallen ist in diesem Bereich zwar komplexwertig, aber von dem negativen Realteil der dielektrischen Funktion dominiert, wie in Kap. 2.5 gezeigt wurde.



Aus Glg. 3.19 folgt für ein komplexwertiges $\epsilon_M(\omega)$ auch ein komplexwertiger Wellenvektor $k_x = k'_x + ik''_x$. Das elektrische Feld fällt daher in Propagationsrichtung exponentiell ab:

$$\mathcal{E}_x = \mathcal{E}_0 e^{ik'_x x} e^{-k''_x x}. \quad (3.20)$$

Der Imaginärteil des Wellenvektors beschreibt die Dämpfung des Oberflächen-Plasmon-Polaritons aufgrund ohmscher Verluste und der Anregung von Interband-Übergängen [61]. Die Intensität $I \propto \mathcal{E}^2$ des Oberflächen-Plasmon-Polaritons ist nach der *Propagationslänge* L auf $\frac{1}{e}$ abgefallen [91, 92]:

$$L = \frac{1}{2k''_x} = \frac{\omega}{c} \frac{(\epsilon'_M(\omega))^2}{2\pi (\epsilon''_M(\omega))} \left(\frac{\epsilon'_M(\omega)\epsilon_D}{\epsilon'_M(\omega) + \epsilon_D} \right)^{3/2}, \quad (3.21)$$

mit $\epsilon_M(\omega) = \epsilon'_M(\omega) + i\epsilon''_M(\omega)$.

Bei einer Kreisfrequenz von $\omega = (1,55 \text{ eV}/\hbar)$, was einer typischen Kreisfrequenz des anregenden Lichtes bei der Untersuchung von Kontinuumsemission entspricht, ist die dielektrische Funktion von Silber $\epsilon((1,55 \text{ eV}/\hbar)) \approx (-32,8 + 0,45i)$ [60]. Die Propagationslänge eines p-polarisierten Oberflächen-Plasmon-Polaritons an einer Silber-Vakuum Grenzfläche ist $L \approx 319 \mu\text{m}$. Die Gruppengeschwindigkeit eines Oberflächen-Plasmon-Polaritons bei $\omega = \frac{1,55 \text{ eV}}{\hbar}$ beträgt $c' = 0,95c$, mit einer Gruppengeschwindigkeitsdispersion unter $0,5 \frac{\text{fs}^2}{\mu\text{m}}$ [93, 94].

In einem Medium ist der Betrag des Wellenvektors einer Lichtwelle gegeben durch $\sqrt{\epsilon_i \cdot k_0^2}$ [91]. Aus Glg. 3.19 folgt allerdings, dass die Wellenvektorkomponente in Propagationsrichtung immer größer als k_0 ist. Diese Bedingungen lassen sich nur für imaginäre Wellenvektorkomponenten k_z orthogonal zur Grenzfläche erfüllen. Die elektrische Feldstärke fällt in beiden Halbräumen exponentiell ab, man spricht von einer *evaneszenten* Welle. Die Eindringtiefen sind gegeben durch [91]:

$$\delta_D = \frac{c}{\omega} \left| \frac{\epsilon'_M(\omega) + \epsilon_D}{\epsilon_D^2} \right|^{\frac{1}{2}} \quad (3.22)$$

im dielektrischen Medium und

$$\delta_M = \frac{c}{\omega} \left| \frac{\epsilon'_M(\omega) + \epsilon_D}{(\epsilon'_M(\omega))^2} \right|^{\frac{1}{2}} \quad (3.23)$$

im Metall. Das evaneszente Verhalten des Feldes in z-Richtung ist in Abb. 3.4 b) gezeigt.

3.2.2 Optische Anregung von propagierenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen

Die Anregung eines Oberflächen-Plasmon-Polaritons durch eine elektromagnetische Welle ist in einer Umgebung mit unendlich ausge-

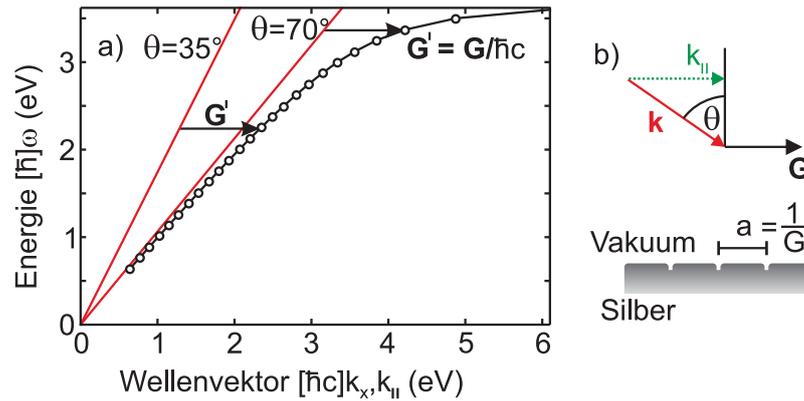


Abbildung 3.5: Schema der Anregung propagierender Oberflächen-Plasmon-Polaritonen, abgewandelt aus [95]. a) Die Dispersionsrelation propagierender Oberflächen-Plasmon-Polaritonen ist in Form schwarzer, verbundener Punkte eingezeichnet. Die Daten für die dielektrische Funktion von Silber stammen aus [60]. Die Wellenvektorkomponente parallel zur Oberfläche einer einfallenden elektromagnetischen Welle ist für die Einfallswinkel $\theta = 35^\circ$ und $\theta = 70^\circ$ als rote Linie eingezeichnet. Wird ein zusätzlicher Wellenvektor G bereitgestellt, können Oberflächen-Plasmon-Polaritonen der Energie $\hbar\omega(\theta, G)$ angeregt werden. b) Schematische Darstellung des Wellenvektors eines einfallenden Lichtstrahls sowie eines zusätzlichen Wellenvektors G parallel zu $k_{||}$. Der zusätzliche Wellenvektor G kann durch ein Gitter mit der Gitterkonstante $a = 1/G$ bereitgestellt werden.

dehnten Halbräumen und perfekt glatter Grenzfläche *nicht* möglich. Um ein Oberflächen-Plasmon-Polariton optisch anzuregen, muss eine elektromagnetische Welle eine p-polarisierte Komponente besitzen. Des Weiteren müssen die Kreisfrequenzen ω_0 des Lichts und ω_{OPP} des Oberflächen-Plasmon-Polaritons sowie die Wellenvektorkomponenten parallel zur Grenzfläche $k_{||} = k_0 \sin \theta$ und k_x übereinstimmen [96]. In Abb. 3.5 a) ist die Dispersionsrelation eines Oberflächen-Plasmon-Polaritons an einer Silber-Vakuu-Grenzfläche durch schwarze, verbundene Punkte gezeigt. Die Wellenvektorkomponente parallel zur Grenzfläche eines unter dem Winkel θ einfallenden Lichtstrahls ist als rote Linie für $\theta = 35^\circ$ und $\theta = 70^\circ$ eingezeichnet. In dieser Abbildung ist grafisch dargestellt, was aus Glg. 3.19 und der dielektrischen Funktion realer Metalle direkt folgt: Der Propagationswellenvektor ist größer als die Wellenvektorkomponente $k_{||}$. Ein zusätzlicher Wellenvektor G ist für die optische Anregung eines Oberflächen-Plasmon-Polaritons notwendig.

Um diesen Wellenvektor bereitzustellen, werden drei Techniken in verschiedener Form eingesetzt [16]:

- **Prismen-Methode** [61, 97, 98]: Diese Technik nutzt ein Material hoher relativer Permittivität ϵ_D , um eine elektromagnetische Welle auf eine Metalloberfläche zu fokussieren. Die Metalloberfläche besitzt eine Grenzfläche mit einem Dielektrikum



mit niedriger relativer Permittivität $\epsilon'_D \ll \epsilon_D$. Die Dispersionsrelation eines Lichtstrahls in einem Medium ist $k_{0,\text{Medium}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_D} > k_0$. In dieser Geometrie kann die Lichtwelle im Prisma einen Wellenvektor $k_{||,\text{Medium}}$ haben, der einem Wellenvektor eines Oberflächen-Plasmon-Polaritons an der Grenzfläche des Metalls mit dem ϵ'_D -Dielektrikum entspricht. Somit können sowohl die Kreisfrequenzen als auch die Wellenvektorkomponenten zur Übereinstimmung gebracht werden und ein Oberflächen-Plasmon-Polariton kann angeregt werden.

- **Gitter-Methode:** Mit Hilfe von Erhebungen oder Vertiefungen wird ein periodisches Gitter auf einen Metallfilm aufgebracht. An diesem Gitter kann eine eingestrahlte Welle gebeugt werden. Die Wellenvektorkomponente parallel zur Grenzfläche kann um ein Vielfaches des reziproken Gitterabstandes verändert werden. Dies ist in Abb. 3.5 b) schematisch angedeutet. Bei einem eindimensionalen Gitterabstand $a = \frac{2\pi}{G}$ kann ein Oberflächen-Plasmon-Polariton erzeugt werden, wenn gilt [61]:

$$k_x = k_0 \sin \theta + n \cdot G \quad , \quad n \in \mathbb{Z} \quad , \quad (3.24)$$

mit θ dem Einfallswinkel und k_0 dem Wellenvektor der elektromagnetischen Welle.

Raue Oberflächen können als Superposition mehrerer Gitter beschrieben werden, die eine Bandbreite Δk an Gittervektoren bereitstellen [15, 61]. Für raue Oberflächen gilt [61]:

$$k_x = k_0 \sin \theta + n \cdot \Delta k \quad , \quad n \in \mathbb{Z} \quad . \quad (3.25)$$

Bei ausreichender Rauigkeit wird Δk beliebig groß, und Oberflächen-Plasmon-Polaritonen können unabhängig vom Einfallswinkel θ angeregt werden.

- **Punktdefekt-Methode:** Statt einer periodischen Struktur kann auch ein einzelner Punktdefekt auf die Grenzfläche aufgebracht werden. Die Fouriertransformation eines Punktdefektes mit der Ausdehnung $a \ll \lambda = 2\pi \frac{1}{k_0}$ besitzt Komponenten k_x , die dem Wellenvektor eines Oberflächen-Plasmon-Polaritons entsprechen [99]. Vereinzelt Veränderungen der Struktur der Grenzfläche sind zur optischen Anregung eines Oberflächen-Plasmon-Polaritons ausreichend [92, 93, 99].



ENERGIE- & ZEITBEZIEHUNGEN

4.1 LEBENSZEIT EINES OBERFLÄCHEN-PLASMONS

Unter monochromatischer Anregung wird, wie in Kap. 3.1 gezeigt, das elektrische Feld lokalisierter Oberflächen-Plasmonen durch einen harmonisch oszillierenden Dipol beschrieben. Bei gepulster (nicht-monochromatischer) Anregung muss die Beschreibung um dynamische Dämpfungseffekte erweitert werden. Die Dämpfungsbeiträge lassen sich entweder radiativen oder nichtradiativen Prozessen zuordnen.

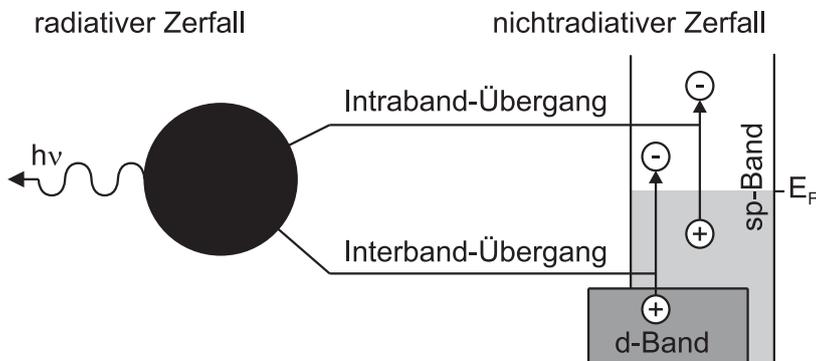


Abbildung 4.1: Schematische Abbildung der Dämpfungsprozesse eines Oberflächen-Plasmons, nach [61]. Radiative Dämpfung findet unter Ausendung eines Photons statt und ist links im Bild eingezeichnet. Nichtradiative Dämpfungsprozesse werden semiklassisch durch Interband- und Intraband-Übergänge beschrieben.

Einzelne Quanten eines Oberflächen-Plasmons mit der Energie $\hbar\omega$ erfahren einen Dämpfungsprozess. Die Dephasierung der kohärenten Oszillation eines Oberflächen-Plasmons wird durch einen exponentiellen Zerfall mit der *Dephasierungszeit* T_2 beschrieben [61]. Die wichtigsten Dämpfungsprozesse sind in Abb. 4.1 gezeigt. Bei der radiativen Dämpfung wird ein Photon unter Vernichtung eines Oberflächen-Plasmon-Quants ausgesendet [100]. Die nichtradiativen Prozesse können semiklassisch als Interband-Übergänge von Elektronen des d-Bandes in die unbesetzten Bereiche des sp-Bandes und Intraband-Übergänge innerhalb des sp-Bandes verstanden werden [101, 102]. Die quantenmechanische Beschreibung findet durch die *Landau-Dämpfung* statt [63, 103]. Einzelne Oberflächen-Plasmon-Quanten wechselwirken dabei mit Ein-Elektronen-Zuständen des Elektronen-



gases [63]. Dies entspricht Intra- und Interband-Übergängen, berücksichtigt jedoch die Größe des Nanopartikels [63].

RESONANZBREITE Einer gedämpften harmonischen Schwingung mit der Eigenkreisfrequenz ω_0 und Dephasierungszeit¹ T_2 kann durch eine Fourier-Transformation eine Lorentzkurve im Frequenzraum zugeordnet werden:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(t) &= \mathcal{E}_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \exp \left[-i \sqrt{\omega_0^2 - (1/T_2)^2} t \right] \\ \Rightarrow \mathcal{E}'(\omega) = \mathcal{F}[\mathcal{E}(t)] &= \frac{\mathcal{E}_0}{2\pi} \frac{1/T_2}{(\omega - \omega_0)^2 + (1/T_2)^2}. \end{aligned} \quad (4.1)$$

Die *Resonanzbreite* Γ bezeichnet die Halbwertsbreite $\Delta\omega$ der Kurve in Einheiten der Energie. Diese ist mit der Dephasierungszeit auf folgende Weise verknüpft [61]:

$$\hbar\Delta\omega = \Gamma = \frac{2\hbar}{T_2}. \quad (4.2)$$

Bei der Messung von Extinktionsspektren einzelner Nanopartikel kann diese Beziehung angewandt werden, um die Dephasierungszeit T_2 zu bestimmen. Die Dephasierungszeiten sind von Form und Größe der Nanopartikel abhängig und schwanken zwischen 1 fs und 20 fs für Partikel zwischen 150 nm und 20 nm [70, 102].

Mit steigendem Volumen eines Nanopartikels nimmt das Dipolmoment p eines Oberflächen-Plasmons (siehe Glg. 3.6) zu, was zu einer Verstärkung des radiativen Zerfalles des lokalisierten Oberflächen-Plasmons führt [63, 105]. Daher wird für Partikelgrößen $d > 100$ nm die radiative Dämpfung dominant [4, 102]. Der nichtradiative Zerfall nimmt für Partikel mit einem Durchmesser $d < 10$ nm stark zu [4, 106, 107]. Für längliche Nanopartikel, deren Resonanzfrequenz im Vergleich mit sphärischen Partikeln zu kleineren Werten verschoben ist, kann die nichtradiative Dämpfung jedoch mit steigender Partikelgröße sinken, da für Interband-Übergänge zu wenig Energie zur Verfügung steht [102]. Bei der Messung eines Ensembles von Partikeln ungleicher Form oder Größe ist die Linienbreite inhomogen verbreitert [108]. Dies gilt ebenfalls für die Beobachtung von Nanopartikeln, die mehrere nicht trennbare Resonanzen bei den Kreisfrequenzen ω_i aufweisen. Die Messung der Resonanzbreite Γ liefert daher nur eine untere Grenze für die Dephasierungszeit T_2 .

¹ In der Literatur zur Dephasierung von Plasmonen, die in dieser Arbeit zitiert werden, wird die beobachtete Dephasierungszeit mit T_2 gekennzeichnet. Dies geht auf E.J. Heilweil und R.M. Hochstrasser zurück [104]. Die sogenannte *reine Dephasierungszeit* T_2^* ist in diesen Publikationen durch Streuprozesse bestimmt, bei denen der Wellenvektor eines Oberflächen-Plasmons verändert wird, aber die Energie erhalten bleibt [104]. Dies steht im Gegensatz zur Nomenklatur bei Magnetresonanzexperimenten, bei der T_2^* die beobachtete Dephasierungszeit beschreibt.



Die direkte Messung der Dephasierungszeit T_2 eines Ensembles an Metallnanopartikeln ist mit der *interferometrischen Autokorrelation* möglich [109–111]. Die konventionelle Nutzung dieser Technik basiert auf Frequenzverdopplung oder Frequenzverdreifung in Metallnanopartikeln oder Metalloberflächen und wird in Kap. 4.3 besprochen.

4.2 NICHTLINEARE OPTIK

4.2.1 Nichtlineare Polarisation

Um die interferometrische Autokorrelation zu diskutieren, gibt dieses Kapitel eine sehr kurze Einführung in das an optischen Effekten reichhaltige Gebiet der nichtlinearen Optik. In der nichtlinearen Optik wird die Polarisation in einer Potenzreihe entwickelt [112]:

$$\tilde{\mathbf{P}}(t) = \epsilon_0 \left[\chi^{(1)} \tilde{\mathcal{E}}(t) + \chi^{(2)} \tilde{\mathcal{E}}^2(t) + \chi^{(3)} \tilde{\mathcal{E}}^3(t) + \chi^{(4)} \tilde{\mathcal{E}}^4(t) + \dots \right], \quad (4.3)$$

mit $\chi^{(1)} = (\epsilon_r - 1)$ der linearen dielektrischen Suszeptibilität. Ein nichtlinearer Prozess n -ten Grades wird durch ein von Null verschiedenes n -tes Tensorelement $\chi^{(n)}$ – eine nichtlineare dielektrische Suszeptibilität n -ter Ordnung – beschrieben. [112].

Für die im Folgenden diskutierten Prozesse wird die Wellengleichung (Glg. 3.18) erweitert [112]:

$$\nabla^2 \tilde{\mathcal{E}} - \frac{\epsilon_r}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{\mathcal{E}}}{\partial t^2} = \frac{1}{c^2 \epsilon_0} \frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{P}}^{\text{NL}}}{\partial t^2}, \quad (4.4)$$

mit $\tilde{\mathbf{P}}^{\text{NL}}$ den Termen höherer Ordnung der Polarisation $\tilde{\mathbf{P}}$. Mit der nichtlinearen Polarisation $\tilde{\mathbf{P}}^{\text{NL}}$ und der daraus resultierenden inhomogenen Wellengleichung kann die Frequenzvervielfachung diskutiert werden.

4.2.2 Frequenzvervielfachung

Das einfachste Beispiel der Frequenzvervielfachung ist die Frequenzverdopplung von monochromatischem Licht. Dabei wird ein monochromatischer Laserstrahl auf einen Kristall mit einer nicht verschwindenden dielektrischen Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ gerichtet. Bei der Frequenzverdopplung entsteht Licht mit der doppelten Kreisfrequenz des ursprünglichen Lasers [112]. Der Prozess der Frequenzverdopplung ist in Abb. 4.2 schematisch dargestellt.

Das anregende elektrische Feld an einem beliebigen Ort des nichtlinearen Mediums kann in folgender Weise dargestellt werden [112]:

$$\tilde{\mathcal{E}}(t) = \mathcal{E}_0 e^{-i\omega t} + \mathcal{E}_0^* e^{i\omega t}. \quad (4.5)$$

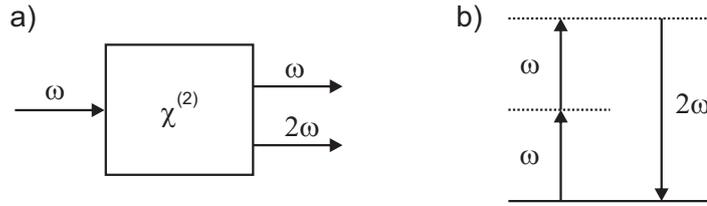


Abbildung 4.2: Schema der Frequenzverdopplung, nach [112]. a) Schematische Darstellung der Frequenzverdopplung in einem nichtlinearen Kristall. b) Schematisches Energiediagramm der Frequenzverdopplung.

Für ein Material, in dem nur $\chi^{(n=1,2)}$ nicht verschwindend sind, ist die nichtlineare Polarisation gegeben durch [112]:

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{P}}^{NL} &= \tilde{\mathbf{P}}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{\mathbf{E}}^2(t) \\ &= 2\epsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}_0 \mathbf{E}_0^* + \epsilon_0 \chi^{(2)} \left(\mathbf{E}_0^2 e^{-i2\omega t} + (\mathbf{E}_0^*)^2 e^{i2\omega t} \right).\end{aligned}\quad (4.6)$$

Der erste Term rechter Hand verschwindet nach einer partiellen Ableitung nach der Zeit. Der zweite Term rechter Hand ist proportional zum inhomogenen Teil der Wellengleichung. Die spezielle Lösung der inhomogenen Wellengleichung ist durch ein elektrisches Feld mit der doppelten Kreisfrequenz des anregenden Feldes gegeben, welches mit dem Quadrat der Amplitude des eingehenden Feldes skaliert:

$$\tilde{\mathbf{E}}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \left(\mathbf{E}_0^2 e^{-i2\omega t} + (\mathbf{E}_0^*)^2 e^{i2\omega t} \right).\quad (4.7)$$

Daraus folgt für die Intensität des frequenzverdoppelten Lichtes:

$$I^{(2)} = I_{\text{Aus}} \propto I_{\text{Ein}}^2.\quad (4.8)$$

Für eine Frequenzvervielfachung n -ter Ordnung lässt sich eine analoge Betrachtung machen. Bei einer Frequenzverdreifachung mit einem nichtlinearen Medium mit nicht verschwindendem $\chi^{(i=1,3)}$ folgt für die nichtlineare Polarisation:

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{P}}^{(3)} &= 3\epsilon_0 \chi^{(3)} \left(\mathbf{E}_0^2 \mathbf{E}_0^* e^{-i\omega t} + \mathbf{E}_0 (\mathbf{E}_0^*)^2 e^{i\omega t} \right) + \\ &\quad \epsilon_0 \chi^{(3)} \left(\mathbf{E}_0^3 e^{-i3\omega t} + (\mathbf{E}_0^*)^3 e^{i3\omega t} \right).\end{aligned}\quad (4.9)$$

Daraus folgt für die Intensität des frequenzverdreifachten Lichtes mit $\omega' = 3\omega$:

$$I^{(3)} = I_{\text{Aus}} \propto I_{\text{Ein}}^3.\quad (4.10)$$

4.2.3 Zwei-Photonen-Absorption

Ein Modell für die Entstehung von Kontinuumsemission in Metallspiegeln sind radiative Interband-Übergänge, die durch *Zwei-Photonen-Absorption* angeregt wurden. Die Zwei-Photonen-Absorption ist



Abbildung 4.3: Schema der Zwei-Photonen-Absorption, abgewandelt aus [112]. Ein System wird vom Grundzustand in einen energetisch höheren Zustand über einen kurzlebigen, „virtuellen“ Zustand angeregt, indem gleichzeitig zwei Photonen absorbiert werden.

ebenfalls ein nichtlinearer Prozess und kann zur Messung einer interferometrischen Autokorrelationsspur eingesetzt werden [113, 114]. Sie beschreibt die Erzeugung einer elektronischen Anregung der Energie $\hbar\omega$ bei der zwei Photonen gleichzeitig absorbiert werden. Bei der Zwei-Photonen-Absorption ist die Energie der eingestrahlten Photonen geringer als der niedrigste Energieeigenzustand. In einer einfachen Beschreibung wird meist davon ausgegangen, dass ein Photon das betrachtete System in einen kurzlebigen, „virtuellen“ Zustand bringt [115]. Die Absorption eines zweiten, ausreichend energiereichen Photons kann das System in einen realen Zustand bringen, wie in in Abb. 4.3 schematisch angedeutet [115].

Die Wahrscheinlichkeit pro Zeitintervall vom Grundzustand in den angeregten Zustand überzugehen ist [112]:

$$R_{ag}^{(2)} = \left| \sum_i \frac{\mu_{ai}\mu_{ig}\mathcal{E}^2}{\hbar^2(\omega_{ig} - \omega)} \right|^2 2\pi\rho_f(\omega_{ag} = 2\omega), \quad (4.11)$$

mit μ_{ai} dem Übergangsdipolmoment zwischen dem angeregten und dem intermediären Zustand, μ_{ig} dem Übergangsdipolmoment zwischen dem intermediären und dem Grundzustand, $\omega_{ig} = \omega_i - \omega_g$ und $\omega_{a,i,g}$ den Kreisfrequenzen der entsprechenden Eigenzustände. Die Funktion $\rho_f(\omega)$ beschreibt die Dichte der im System vorhandenen, realen Endzustände.

Die Darstellung der Übergangsrate $R_{ag}^{(2)}$ über die Superposition aller intermediären, virtuellen Zustände lässt sich vereinfachen, indem ein Zwei-Photonen-Querschnitt $\sigma^{(2)}$ eingeführt wird [112]:

$$R_{ag}^{(2)} = \frac{\sigma^{(2)}(\omega) \cdot I_{\text{Ein}}^2}{\hbar\omega}, \quad (4.12)$$

mit I_{Ein} der eingestrahlten Intensität. Somit gilt für die Intensität I_{Aus} des emittierten Lichtes, welches aufgrund des radiativen Zerfalles des angeregten Zustandes entsteht:

$$I_{\text{Aus}} \propto I_{\text{Ein}}^2. \quad (4.13)$$

4.3 INTERFEROMETRISCHE AUTOKORRELATION

4.3.1 Bestimmung der Impulslänge

Die interferometrische Autokorrelation wird üblicherweise zur Bestimmung der Impulslänge eines Lasers eingesetzt. Die Detektion der Dephasierungszeit eines Oberflächen-Plasmons ist eine Erweiterung dieser Technik und wird im nächsten Kapitel besprochen.

Jede Detektionseinheit besitzt eine elektronisch bedingte Antwortzeit im Pikosekundenbereich [116]. Ultrakurze Laserpulse haben jedoch Impulsbreiten im Bereich von hundert Femtosekunden. Ein Ereignis im Femtosekundenbereich kann nicht mit einem konventionellen, vergleichsweise langsamen Detektor gemessen werden [116–118]. Autokorrelationsmessungen können diese Beschränkung umgehen.

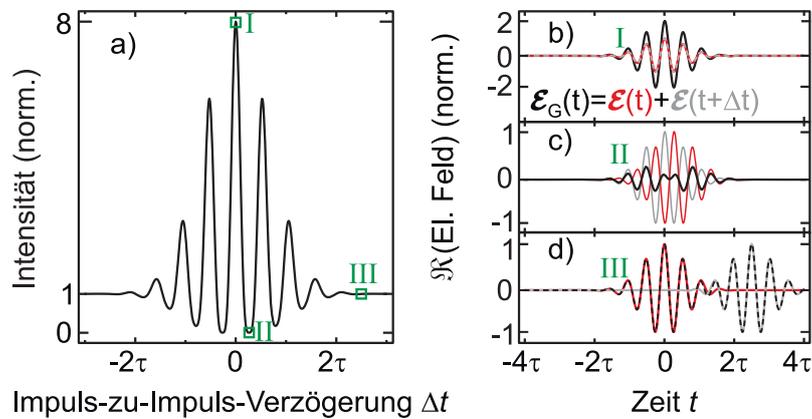


Abbildung 4.4: Beispiel der interferometrischen Autokorrelation. a) Autokorrelationsspur eines frequenzverdoppelnden Prozesses. Gezeigt ist die mittlere Intensität der resultierenden, frequenzverdoppelten Strahlung als Funktion der Verzögerung Δt der zugrunde liegenden elektrischen Felder. Diese besitzen ein gaußförmiges Zeitprofil. b)–d) Das gesamte elektrische Feld als schwarze Linie. Die Felder der Laserimpulse im Abstand Δt als rote und graue Linie. Von oben nach unten: $\Delta t = 0$, $\Delta t = \pi/\omega$, $\Delta t = 2,5 \cdot \tau$.

Bei der interferometrischen Autokorrelation werden zwei identische Abbilder $\tilde{\mathcal{E}}_1(t)$ und $\tilde{\mathcal{E}}_2(t)$ eines Laserpulses im zeitlichen Abstand Δt erzeugt, so dass gilt $\tilde{\mathcal{E}}_2(t) = \tilde{\mathcal{E}}_1(t + \Delta t)$. Zur Vereinfachung der Schreibweise sei $\tilde{\mathcal{E}}_1(t) = \tilde{\mathcal{E}}(t)$. Bei der Bestimmung der Impulslänge werden beide Laserpulse kollinear auf einen frequenzverdoppelnden, nichtlinearen Kristall fokussiert. Das anregende elektrische Feld ist durch die Summe der elektrischen Felder gegeben.

Das elektrische Feld des frequenzverdoppelten Lichtes ist gegeben durch [118]:

$$\tilde{\mathcal{E}}_{2\omega}(t, \Delta t) = \left(\tilde{\mathcal{E}}(t) + \tilde{\mathcal{E}}(t + \Delta t) \right)^2. \quad (4.14)$$



Die mittlere Intensität des frequenzverdoppelten Lichtes beträgt [118]:

$$I_M(\Delta t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \left(\tilde{\mathcal{E}}(t) + \tilde{\mathcal{E}}(t + \Delta t) \right)^2 \right|^2 dt . \quad (4.15)$$

Der zu messende Laserimpuls sei eine ebene Welle mit einem gaußförmigen zeitlichen Verlauf:

$$\mathcal{E}_{\text{Laser}}(t) = \mathcal{E}_0 e^{i\omega t} e^{-\left(\frac{t}{2\tau_G}\right)^2} . \quad (4.16)$$

Die Impulslänge ist durch die Halbwertsbreite des gaußförmigen zeitlichen Verlaufs gegeben [119]:

$$\tau_{\text{Puls}} = 2\sqrt{2 \ln 2} \tau_G . \quad (4.17)$$

In Abb. 4.4 a) ist $I_M(\Delta t)$ für einen Laserimpuls nach Glg. 4.16 gezeigt. Aus der der Halbwertsbreite τ_E der Einhüllenden von $I_M(\Delta t)$ kann auf die Pulsdauer des zugrunde liegenden Pulses τ_{Puls} geschlossen werden. Je nach zeitlicher Impulsform und genutztem nichtlinearem Prozess ergibt sich ein Dekonvolutionsfaktor. Für einen gaußförmigen Impuls bei Nutzung von Frequenzverdopplung gilt $\tau_E = \sqrt{2} \tau_{\text{Puls}}$ [118].

In Abb. 4.4 b)–d) ist als schwarze Linie das resultierende elektrische Feld für drei verschiedene Werte von Δt gezeigt. Die beitragenden Felder $\tilde{\mathcal{E}}_1(t)$ und $\tilde{\mathcal{E}}_2(t)$ sind als rote und graue Linien dargestellt. In Abb. 4.4 b) für $\Delta t = 0$ interferieren die Felder $\tilde{\mathcal{E}}_1(t)$ und $\tilde{\mathcal{E}}_2(t)$ komplett konstruktiv und formen somit das Maximum von $I_M(\Delta t)$. In Abb. 4.4 c) für $\Delta t = \frac{\pi}{\omega}$ interferieren $\tilde{\mathcal{E}}_1(t)$ und $\tilde{\mathcal{E}}_2(t)$ destruktiv, was zu einem Minimum in $I_M(\Delta t)$ führt. Bei einem Wert von $\Delta t = 2,5 \cdot \tau$ geht der zeitliche Überlapp zwischen $\tilde{\mathcal{E}}_1(t)$ und $\tilde{\mathcal{E}}_2(t)$ in einen zu vernachlässigenden Bereich über und lediglich kleine Teile der elektrischen Felder interferieren, wie in Abb. 4.4 d) dargestellt.

Die obige Betrachtung der interferometrischen Autokorrelation lässt sich auch auf unbestimmte Prozesse erweitern, deren Emissionsintensität eine nichtlineare Abhängigkeit von der Anregungsintensität der Form $I_{\text{Anregung}} \propto I_{\text{Emission}}^n$ aufweisen. Die mittlere Intensität des aus einem solchen Prozess stammenden Lichts kann geschrieben werden als:

$$I_M(\Delta t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \left(\tilde{\mathcal{E}}(t) + \tilde{\mathcal{E}}(t + \Delta t) \right)^n \right|^2 dt . \quad (4.18)$$

Der Exponent n lässt sich über die Betrachtung des Verhältnisses von Peak zu Basislinie bestimmen. Die maximale Intensität ist gegeben durch:

$$I_M(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \left(2\tilde{\mathcal{E}}(t) \right)^n \right|^2 dt = 2^{2n} \cdot I_0^n . \quad (4.19)$$



Die Intensität der Basislinie lässt sich schreiben als:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \left(\tilde{\mathcal{E}}(t) + \tilde{\mathcal{E}}(t + \Delta t) \right)^n \right|^2 dt = 2 \cdot I_0^n. \quad (4.20)$$

Das Verhältnis zwischen Peak und Basislinie ist

$$\frac{\text{Peak}}{\text{Basislinie}} = 2^{2n-1}. \quad (4.21)$$

Bei Frequenzverdopplung ergibt sich mit $n = 2$ ein 8 : 1 Verhältnis zwischen Peak und Basislinie (siehe Abb. 4.4 a)).

4.3.2 Bestimmung der Dephasierungszeit eines Oberflächen-Plasmons

Die Dephasierungszeit eines Oberflächen-Plasmons befindet sich üblicherweise auf der Femtosekundenskala [70, 109–111]. Die Beschränkungen für die Messung von Impulslängen, die im vorigen Kapitel vorgestellt wurde, verhindern daher ebenfalls eine direkte Messung der Dephasierungszeit mit einem „langsamen“ Detektor.

Die interferometrische Autokorrelation kann neben der Bestimmung der Dauer eines Laserimpulses ebenso zur Bestimmung der Dephasierungszeit eines Oberflächen-Plasmons eingesetzt werden [109, 110, 120, 121]. Regt ein eingestrahelter Laserimpuls ein Oberflächen-Plasmon an, entsteht ein stark überhöhtes lokales elektrisches Feld $\mathcal{E}_{\text{lokal}}$. Dieses lokale elektrische Feld kann zur Erzeugung von Licht aus nichtlinearen Prozessen führen, welches wiederum zur Messung einer Autokorrelationsspur eingesetzt werden kann [120]. Diese ist breiter als eine Autokorrelationsspur, welche durch das elektrische Feld des Lasers erzeugt wird.

Die Autokorrelationsspur des lokalen elektrischen Feldes kann analog zu Glg. 4.18 gemessen werden:

$$I_M(\Delta t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \left(\tilde{\mathcal{E}}_{\text{lokal}}(t) + \tilde{\mathcal{E}}_{\text{lokal}}(t + \Delta t) \right)^n \right|^2 dt. \quad (4.22)$$

Die Dephasierungszeit T_2 eines Oberflächen-Plasmons kann nun aus der resultierenden Autokorrelationsfunktion bestimmt werden, wenn der Exponent n und die Autokorrelationsspur des anregenden Laserpulses bekannt sind [110]. Zunächst wird die Autokorrelationsspur des lokalen elektrischen Feldes simuliert. Danach wird das simulierte elektrische Feld des Lasers um einen asymmetrischen Teil erweitert, der einem Oberflächen-Plasmon mit der Dephasierungszeit T_2 entspricht. Das simulierte Feld wird an die Messdaten angepasst und somit die Dephasierungszeit T_2 bestimmt.



4.3.3 Fouriertransformation der Autokorrelation

Analog zu Kap. 4.1, in dem der Resonanzbreite Γ über die Fouriertransformation eine Dephasierungszeit T_2 zugewiesen wurde, kann einer Autokorrelationsspur aus der Zeitdomäne ein Energiespektrum zugewiesen werden. Dazu betrachte man zunächst den einfachen Fall $n = 1$ und die Detektion eines Laserpulses. Dann wird Glg. 4.18 zu:

$$\begin{aligned}
 I_M(\Delta t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \tilde{\mathcal{E}}(t) + \tilde{\mathcal{E}}(t + \Delta t) \right|^2 dt \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathcal{E}(t)|^2 dt \\
 &\quad + \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathcal{E}(t + \Delta t)|^2 dt \\
 &\quad + 2\Re \left[\int_{-\infty}^{+\infty} (\mathcal{E}(t)\mathcal{E}^*(t + \Delta t)) dt \right].
 \end{aligned} \tag{4.23}$$

Der dritte Term wird als *Kohärenzfunktion zweiter Ordnung* des Lichts bezeichnet [118]:

$$\Gamma^{(2)}(\Delta t) = \Re \left[\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}(t)\mathcal{E}^*(t + \Delta t) dt \right]. \tag{4.24}$$

Die Fouriertransformation der Autokorrelation des Feldes $\Gamma^{(2)}(\Delta t)$ entspricht dem Pulsspektrum. Dies folgt aus dem *Wiener-Chintschin-Theorem*² [122, 123], auch als Autokorrelationstheorem bekannt [118]:

$$|\tilde{\mathcal{E}}(\omega)|^2 = \mathcal{F} \left\{ \Re \left[\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}(t)\mathcal{E}^*(t + \Delta t) dt \right] \right\}. \tag{4.25}$$

Die interferometrische Autokorrelation aus Glg. 4.18 eines nichtlinearen Prozesses n -ter Ordnung kann in einzelne Komponenten zer-

² Nach Alexander Jakowlewitsch Chintschin (andere Schreibweise: Aleksandr Jakowlewitsch Khintchine) und Norbert Wiener. Im Englischen bekannt als *Wiener-Khinchin theorem*.



legt werden. Für einen nichtlinearen Prozess zweiter Ordnung ergeben sich vier Terme [118]:

$$\begin{aligned}
 I_M(\Delta t) &= \int_{-\infty}^{\infty} |(\tilde{\mathcal{E}}(t) + \tilde{\mathcal{E}}(t + \Delta t))^2|^2 dt \\
 &= C_1 \int_{-\infty}^{\infty} (I(t)^2 + I(t + \Delta t)^2) dt \\
 &\quad + C_2 \int_{-\infty}^{\infty} (I(t) + I(t + \Delta t)) \Re[\mathcal{E}(t)\mathcal{E}^*(t + \Delta t)] dt \quad (4.26) \\
 &\quad + C_3 \int_{-\infty}^{\infty} \Re[\mathcal{E}(t)^2\mathcal{E}^*(t + \Delta t)^2] dt \\
 &\quad + C_4 \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t + \Delta t) dt,
 \end{aligned}$$

mit C_i konstanten Vorfaktoren.

Von besonderem Interesse ist der zweite Term, der als *modifizierte Autokorrelation des Feldes* bezeichnet werden kann. Er tritt bei einem unbestimmten Prozess mit dem Exponenten n in folgender Form auf:

$$I_{\text{mod}}(\Delta t) = C \int_{-\infty}^{\infty} (I(t) + I(t + \Delta t))^{n-1} \Re[\mathcal{E}(t)\mathcal{E}^*(t + \Delta t)] dt. \quad (4.27)$$

Das aus der Fouriertransformation entstehende Fourierspektrum enthält $n + 1$ dominante Beiträge, mit $n \in \mathbb{N}$. Diese finden sich bei den Frequenzen $(n - 1)\omega_0$. Die modifizierte Autokorrelation des Feldes erzeugt den dominanten Beitrag bei ω_0 und ist eng mit dem ursprünglichen Pulsspektrum verbunden.

In Abb. 4.5 a) ist das Spektrum einer ebenen Welle mit gaußförmigem zeitlichen Verlauf $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \cdot e^{i2\pi\nu t} e^{-\left(\frac{t}{2\tau_G}\right)^2}$ mit der Zentralfrequenz $\nu = (c/830 \text{ nm})$ und einer Impulsbreite $\tau_{\text{Puls}} = 80 \text{ fs}$ als schwarze Linie gezeigt, wobei gilt $\tau_{\text{Puls}} = 2 \cdot \sqrt{2 \ln 2} \tau_G$. Als grüne, unterbrochene Linie ist die Fouriertransformation der Feldautokorrelation gezeigt. Sie reproduziert das Pulsspektrum und stimmt damit mit der Aussage des Autokorrelationstheorems überein.

Die auf diesem Feld basierende Autokorrelation $I_M(\Delta t)$ kann simuliert werden. Für einen nichtlinearen Prozess zweiter Ordnung ist der dominante Beitrag bei der Grundfrequenz des Fourierspektrums als rote Linie gezeigt. Sie ist gegenüber dem Pulsspektrum verbreitert, bleibt jedoch eng mit diesem verbunden. Für einen nichtlinearen Prozess dritter Ordnung wird der dominante Beitrag bei der Grundfrequenz (graue unterbrochene Linie) abermals verbreitert, kann jedoch weiterhin als Indikator für das zugrundeliegende Pulsspektrum gelten.

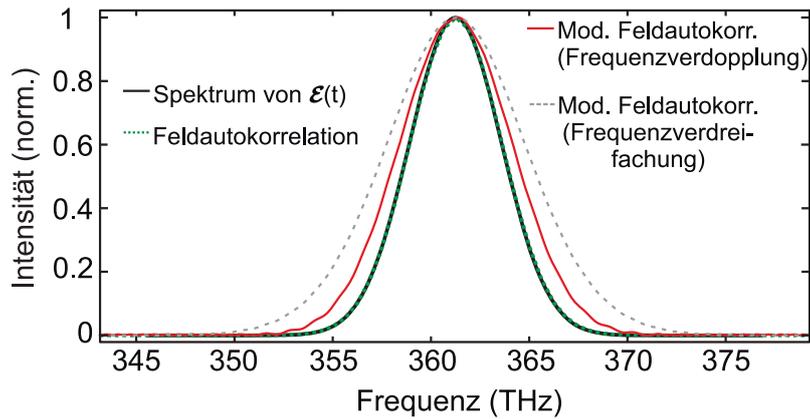


Abbildung 4.5: Beispiel für das Autokorrelationstheorem. Als schwarze Linie ist ein simuliertes Pulsspektrum eines 80 fs langen Laserpulses gezeigt. Als grüne, unterbrochene Linie ist die zugehörige Fouriertransformation der Feldautokorrelation gezeigt. Dem Autokorrelationstheorem entsprechend reproduziert sie das Pulsspektrum. Als rote (graue unterbrochene) Linie ist die Fouriertransformation einer simulierten Autokorrelationsspur eines nichtlinearen Prozesses zweiter (dritter) Ordnung gezeigt.

Das Autokorrelationstheorem gilt auch für die Autokorrelationsspuren, die aufgrund der Anregung eines Oberflächen-Plasmens modifiziert wurden. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die resultierende Autokorrelationsfunktion proportional zum lokalen Feld $\tilde{\mathcal{E}}_{\text{lokal}}(t)$ ist. Der dominante Beitrag bei der Grundfrequenz beschreibt das Spektrum des lokalen Feldes, das für die Anregung des Oberflächen-Plasmens verantwortlich ist.



METHODEN

5.1 BEOBACHTUNG VON KONTINUUMSEMISSION

Der Beginn jeder Untersuchung einer Leuchterscheinung ist die Detektion der zugrunde liegenden elektromagnetischen Welle. Die breitbandige Kontinuumsmission kann zur Untersuchung in ihre spektralen Bestandteile zerlegt werden. Es wurde gezeigt, dass die Kontinuumsmission ihren Ursprung an Orten stark erhöhter Feldstärke hat, welche durch lokalisierte Oberflächen-Plasmonen erzeugt werden (siehe Kap. 3.1) [42]. Die Orte erhöhter Feldstärke, in denen Kontinuumsmission entsteht, werden im folgenden *Emissionszentren* genannt. Jedes Emissionszentrum kann ein eigenes lokales elektrisches Feld und eine eigene Dephasierungszeit T_2 besitzen. Eine Ensemblemessung würde Korrelationen dieser Größen mit dem Spektrum verschleiern; eine exakte Untersuchung des Spektrums ist nur mit einer orts aufgelösten Detektion möglich.

Der in dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau ist in Abb. 5.1 gezeigt. Zu untersuchende Metallnanostrukturen befinden sich auf $\sim 100 \mu\text{m}$ dicken Glassubstraten. Ein Glassubstrat wird auf einem Kaltfinger der Vakuumkammer eines Kryostaten (Modell: Janis ST500) aufgebracht. Alle in den folgenden Kapiteln gezeigten Messungen sind bei Raumtemperatur und einem Druck von 10^{-6} mbar durchgeführt worden.

Die z-Achse eines kartesischen Koordinatensystems liege in Richtung der Probennormalen. Die Vakuumkammer ist auf einem beweglichen, elektrisch getriebenen x-y-Verschiebetisch befestigt. Die Wiederholgenauigkeit bei mehrfachem Ansteuern eines beliebigen Punktes beträgt ± 100 nm.

Von der Probe emittierte Photonen werden mit Hilfe eines 40-fach vergrößernden Objektivs (Modell: Olympus LUCPLFLN) aufgefangen, welches ein parallel laufendes Strahlenbündel erzeugt. Dieses Strahlenbündel kann durch einen optischen Filter geleitet werden, der in der Detektion unerwünschte spektrale Anteile unterdrückt.

Das eingefangene Licht kann zum einen spektral integriert auf einen aktiven Pixelsensor (CMOS-Sensor, englisch für „Complementary Metal-Oxide-Semiconductor-Sensor“; Modell: Hamamatsu C11440) fokussiert werden. Experimentell zeichnet sich ein aktiver Pixelsensor durch eine hohe Auslesegeschwindigkeit aus. Die räumliche Position der Emissionszentren wird in dieser Geometrie bestimmt.

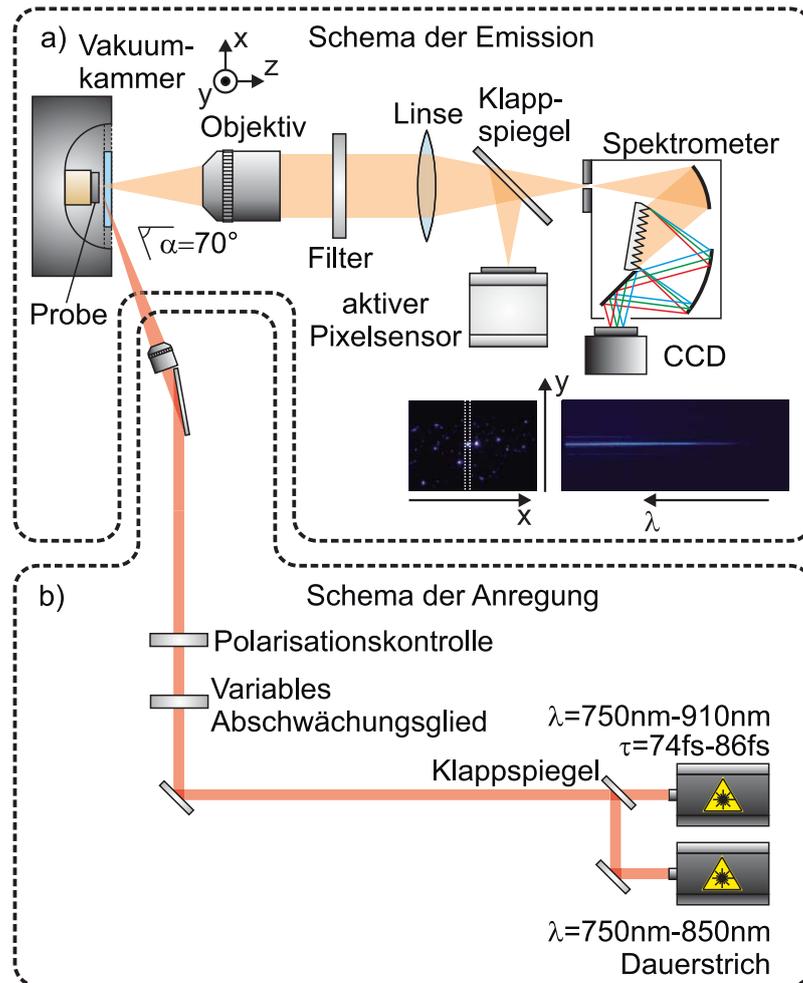


Abbildung 5.1: Schema des experimentellen Aufbaus. a) Ein nanostrukturierter Metallfilm befindet sich in einer Vakuumkammer. Vom Metallfilm ausgesendete Photonen werden mit einem 40-fach vergrößernden Mikroskopobjektiv aufgefangen. Unerwünschte spektrale Anteile können mit einem Filter unterdrückt werden. Der Parallelstrahl kann entweder für die Erzeugung von Bildern auf einen aktiven Pixelsensor fokussiert werden oder für die Erzeugung von Spektren auf den Eingangsspalt eines Gitterspektrometers mit angeschlossenem CCD-Sensor fokussiert werden. Unten rechts sind Beispiele für ein SCMOS-Bild (links) und ein zugehöriges Spektrum (rechts) in einer Falschfarbenabbildung gezeigt. b) Die optische Anregung findet unter einem Winkel von 70° mit p-polarisiertem, auf die Probe fokussiertem Licht statt. Dieses stammt entweder von einem Femtosekunden-Oszillator oder einem Dauerstrich-Laser.

Zum anderen kann das eingefangene Licht auf den Eingangsspalt eines Spektrometers (Modell: Princeton Instruments Acton SP2300) zur spektralen Analyse fokussiert werden. Die Mittelachse des Spaltes liegt hierbei ohne Beschränkung der Allgemeinheit parallel zur y-Achse. Innerhalb des Spektrometers wird das Licht mit Hilfe ei-



nes Gitters mit 150 Zeilen/mm spektral getrennt und auf einen CCD-Sensor (engl.: charge-coupled device; dt.: Ladungsgekoppeltes Bauteil; Modell: Princeton Instruments Pixis3400) refokussiert. Die x-Achse des aufgenommenen Bildes wird zur Wellenlängenachse der aufgenommenen Photonen, die y-Achse reproduziert die y-Achse der Probe. Dies ist auch mit Hilfe von Messdaten schematisch in Abb. 5.1 a) gezeigt.

Zwei Lichtquellen stehen zur Anregung bereit. Hierbei handelt es sich einerseits um einen Nahinfrarot-Laser (Modell: Spectra Physics Mai-Tai), welcher mit einer Repetitionsrate von 80 MHz einen je nach Zentralwellenlänge zwischen 74 fs und 86 fs langen Laserimpuls¹ aussendet. Die Zentralwellenlänge ist variabel im Bereich von 710 nm bis 950 nm einstellbar. In allen Messungen ohne Angabe der Anregungsquelle wurde dieser Laser benutzt.

Die zweite Lichtquelle besteht ebenfalls aus einem Nahinfrarot-Laser (Modell: Spectra Physics Tsunami). Ein Argon-Ionen-Laser (Modell: Spectra Physics 2045E) steht als Pumpquelle zur Verfügung. Die interne Dispersionskompensation des Nahinfrarot-Oszillators ist so verstimmt, dass Dauerstrich-Emission erzeugt wird.

Der Strahlengang für beide Anregungsquellen ist in Abb. 5.1 b) skizziert. Die Strahlen werden zunächst durch ein variables, optisch neutrales Dämpfungsglied geführt. Der Femtosekunden-Oszillator kann so einen Leistungsbereich zwischen 1 W und 100 μ W bereitstellen, das Lasersystem im Dauerstrichbetrieb einen Leistungsbereich zwischen 100 mW und 10 μ W. Darauf folgend wird der Strahl auf ein Linsensystem gelenkt, welches den Strahl unter einem Winkel von 70° zur Probennormalen auf die Probe fokussiert. Beide Lasersysteme sind bezüglich der Einfallsebene linear p-polarisiert. Ein einfallender Lichtstrahl in dieser Geometrie ist linear p-polarisiert, wenn die elektrischen Feldkomponenten parallel zur Einfallsebene liegen.

5.2 OBERFLÄCHEN-PLASMON-OSZILLATIONEN IN DER ZEITDOMÄNE

Der im vorangegangenen Kapitel beschriebene Aufbau kann modifiziert werden, um die Messung interferometrischer Autokorrelations Spuren zu ermöglichen. Dies verlagert die Untersuchung der Kontinuumsemission aus der Energiedomäne in die Zeitdomäne.

Um die Autokorrelationsfunktion eines einzelnen Emissionszentrums zu messen, wird zunächst die Emissionsintensität mit Hilfe eines aktiven Pixelsensors (engl.: CMOS-Sensor) detektiert. Wie in Kap. 5.1 vorgestellt wird dazu die Kontinuumsemission mit einem 40-fach vergrößernden Mikroskopobjektiv gesammelt und optisch gefiltert auf den aktiven Pixelsensor refokussiert, um ein Weitfeldabbild

¹ Dieser Wert wurde mit Hilfe eines kommerziellen Autokorrelators im Strahlengang zwischen dem Laser und dem Fokussierlinsensystem gemessen.

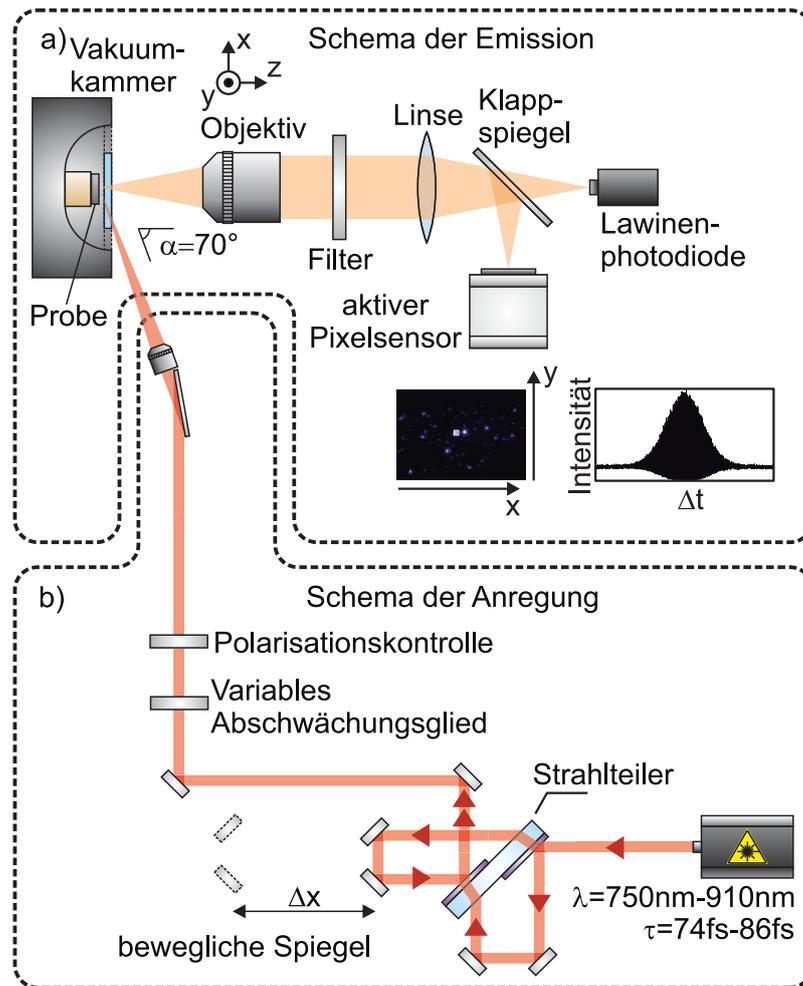


Abbildung 5.2: Schema des experimentellen Aufbaus für Messungen in der Zeitdomäne. a) Ein nanostrukturierter Metallfilm befindet sich in einer Vakuumkammer. Vom Metallfilm ausgesendete Photonen werden mit einem 40-fach vergrößernden Mikroskopobjektiv aufgefangen. Un erwünschte spektrale Anteile können mit einem Filter unterdrückt werden. Der Parallelstrahl kann entweder für die Erzeugung von Bildern auf einen aktiven Pixelsensor oder für die Erzeugung von Autokorrelationspuren auf eine Lawinenphotodiode fokussiert werden. Unten rechts sind Beispiele für ein SCMOS-Bild in einer Falschfarbenabbildung (links) und die Autokorrelationsspur des weiß umrandeten Emissionszentrums (rechts) gezeigt. b) Die optische Anregung findet unter einem Winkel von 70° mit p-polarisiertem, auf die Probe fokussiertem Licht statt. Von einem Femtosekunden-Oszillator ausgesandte Laserimpulse werden in einem Michelson-Interferometer aufgespalten und mit einer relativen Impuls-zu-Impuls-Verzögerung Δt versehen.

zu erhalten. Dies ist in Abb. 5.2 a) zu sehen. Alternativ kann die Emission auf eine Lawinenphotodiode (Modell: PerkinElmer SPCM-AQR-13) fokussiert werden, um Autokorrelationspuren zu messen. Aufgrund der geringen aktiven Fläche der Lawinenphotodiode kann



nur die Kontinuumsmission eines einzelnen Emissionszentrums detektiert werden.

In Abb. 5.2 b) ist der Anregungsstrahlengang gezeigt. Der in Kap. 5.1 beschriebene Femtosekunden-Oszillator steht als Anregungsquelle zur Verfügung. Er sendet mit einer Repetitionsrate von 80 MHz einen je nach Zentralwellenlänge zwischen 74 fs und 84 fs langen Laserimpuls aus. Die Zentralwellenlänge ist variabel im Bereich von 710 nm bis 950 nm einstellbar.

Der anregende Laserimpuls wird in einem Michelson-Interferometer in zwei äquivalente Impulse mit zeitlichem Abstand Δt aufgeteilt, die kollinear zusammen geführt werden. Dies wird mit Hilfe zweier beweglicher Retroreflektoren (Modell: Edmund Optics NT46-181) realisiert, deren Translation Δx proportional zu Δt ist. Um den Einfluss der Gruppengeschwindigkeitsdispersion gering zu halten, wurde eine Geometrie gewählt, bei der jeder der beiden Laserimpulse lediglich einmal den Glasträger des Strahlteilers (Modell: Femtolasers FO002) durchquert. Alle anderen strahlführenden Spiegel sind Siliziumoxid-beschichtete Silberspiegel (Modell: Thorlabs PF05-03-P01). Nach der Aufspaltung werden beide Laserimpulse in einem Winkel von 70° zur Probenormalen auf die Probenoberfläche fokussiert.

Die Detektion der Fluoreszenz eines Materials (Zum Beispiel dem π -konjugierten Polymer MEH-PPV, Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]) mit starker Zwei-Photonen-Absorption dient als Referenzmessung der Autokorrelationsspur am Probenort. Die Dauer eines Zwei-Photonen-Absorptionsprozesses ist in der Größenordnung einer Femtosekunde und damit deutlich geringer als die Impulsbreite des anregenden Lasers [115]. Die gemessene Autokorrelationsspur gibt daher im Rahmen der Messgenauigkeit die Autokorrelationsspur des Laserimpulses wieder.

5.3 VIERPUNKT-WIDERSTANDSMESSUNG

Leitende Filme lassen sich über ihren Widerstand charakterisieren. Bei der Messung von Objekten mit geringem Widerstand muss der Widerstand der Zuleitungen berücksichtigt werden, wie bereits Lord Kelvin im Jahr 1860 bemerkte [124]. Der Widerstands-Beitrag der Zuleitungen ist in der Vierleiter-Messmethode zu vernachlässigen [124].

Dabei wird ein Strom I über zwei äußere Leitungen auf ein zu untersuchendes Objekt aufgeprägt. Über zwei innere Zuleitungen, die zwischen den äußeren Zuleitungen mit der Probe kontaktiert sind, wird die Spannung gemessen. Da die inneren Zuleitungen keinen Strom tragen, ist die gemessene Spannung durch die Potentialdifferenz des untersuchten Probenstücks gegeben.

Eine Weiterentwicklung dieser Technik ist die Vierpunktmethode. Dabei bestehen die Zuleitungen aus Metallspitzen, die äquidistant

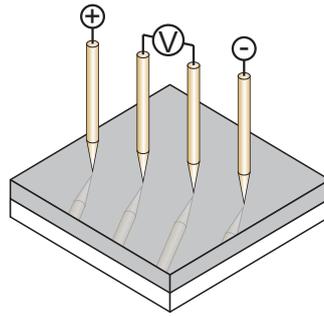


Abbildung 5.3: Schema der Vierpunkt-Widerstandsmessung. Vier goldbeschichtete Kontaktspitzen werden im Abstand s zueinander auf einen Metallfilm mit der Kantenlänge a gepresst. Über die beiden äußeren Kontaktspitzen wird ein Strom aufgeprägt. Über die beiden inneren Kontaktspitzen wird stromlos eine Potentialdifferenz gemessen.

auf das Probenstück aufgepresst werden [125]. Die Vierpunktmethode ist in Abb. 5.3 schematisch dargestellt.

Mit dieser Technik lässt sich ebenfalls der spezifische Flächenwiderstand ρ_{\square} einer dünnen Metallschicht messen [126]. Für einen unendlich ausgedehnten dünnen Film lässt sich die Potentialdifferenz zwischen den inneren Kontaktspitzen schreiben als [126]:

$$U = \frac{I}{\pi} \ln 2 \cdot \rho_{\square} , \quad (5.1)$$

mit U der Spannung und I dem aufgeprägten elektrischen Strom. Der spezifische Flächenwiderstand ergibt sich zu [126]

$$\rho_{\square} = \frac{U}{I} \frac{\pi}{\ln 2} \approx R \cdot 4,5324 . \quad (5.2)$$

Für einen nicht unendlich ausgedehnten Film muss diese Gleichung korrigiert werden:

$$\rho_{\square} = \frac{U}{I} \cdot C . \quad (5.3)$$

Vierpunkt-Messungen wurden in dieser Arbeit mit goldbeschichteten Kontaktspitzen in einem Abstand von $s = 4 \text{ mm}$ durchgeführt. Die untersuchten Metallfilme waren von quadratischer Form mit einer Kantenlänge von $a = 18 \text{ mm}$. Die korrigierte Proportionalitätskonstante aufgrund der endlichen Ausdehnung ist in dieser Konfiguration $C \approx 3,3$ [126].

Aus dem spezifischen Widerstand des Volumenmaterials ρ lässt sich daraus die Dicke d des Films bestimmen:

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\square}} . \quad (5.4)$$

NASSCHEMISCH HERGESTELLTE SILBERSPIEGEL

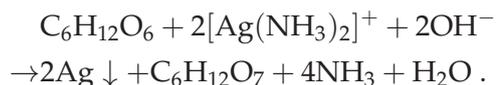
6.1 HERSTELLUNG VON SILBERSPIEGELN

Kontinuumsemission kann auf einer Vielzahl von metallischen Strukturen beobachtet werden. Diese reichen von künstlichen Antennenstrukturen über Metallpartikel in Lösung bis zu rauen, aber geschlossenen Metallfilmen [33, 34, 37–44].

In dieser Arbeit werden nasschemisch hergestellte Silberspiegel genutzt. Das Verfahren zur Herstellung von Silberspiegeln ist bereits im Jahre 1835 von Justus Liebig dokumentiert worden, wurde aber nach der darauf basierenden Nachweisreaktion für Aldehyde von Bernhard Tollens benannt [127–130]. Ein Jahrhundert später zeigten F. Nie und T. M. Cotton, dass die Ramanstreuung von 4 – 4'-Bipyridin (chemische Summenformel: $C_{10}H_8N_2$) auf diesen nach der *Tollensprobe* gewachsenen Spiegel gegenüber einem metallfreien Substratträger erhöht ist [131]. Diese Verstärkung der Ramanstreuung erfolgt aufgrund der lokalen Erhöhung des elektrischen Feldes aufgrund eines lokalisierten Oberflächen-Plasmons¹.

Dabei haben Simulationen gezeigt, dass zufällige Prozesse Antennenstrukturen bilden können, deren Feldverstärkung unter optischer Anregung deutlich höher ist als in einfachen, kontrolliert hergestellten Strukturen, wie z. B. Schmetterlingsantennen (engl.: bowtie-antennas) [27]. Neben diesen zufällig optimierten Geometrien entsteht eine große Menge Antennen unterschiedlicher Form. Eigenschaften einer Antenne, wie z. B. Frequenzabhängigkeit der Verstärkung, können die Kontinuumsemission modifizieren. Korrelationen zwischen der Kontinuumsemission einzelner Emissionszentren in einem nasschemisch hergestellten Silberfilm sind also nicht auf Eigenschaften der Antenne zurückzuführen.

Die Tollensprobe ist eine nasschemische Reduktions-Oxidations-Reaktion. Dabei wird zunächst der Silberdiamin(I)-Komplex $[Ag(NH_3)_2]^+$ in ammoniakalischer Lösung hergestellt. Wird ein Aldehyd hinzugegeben, welches auch in der Form eines reduzierenden Zuckers wie Glucose vorliegen kann, fällt reines Silber aus:



Das ausgefällte, reine Silber haftet sich an Nukleationskeimen auf einem geeigneten Trägersubstrat wie z. B. Glas an. Dort werden stetig

¹ Eine ausführliche Beschreibung oberflächenverstärkter Ramanstreuung findet sich in [87].



wachsende Nanostrukturen ausgebildet. Bei der Verwendung von reduzierendem Zucker bilden sich durch ein chemisches Gleichgewicht dauerhaft neue Aldehydgruppen aus, bis alle Reaktionsprodukte abgereagert sind und sich ein mehrere hunderte Nanometer dicker Silberfilm gebildet hat. Bis die Reaktion vollständig abgeschlossen ist, können mehrere Minuten vergehen. Durch das vorzeitige Entfernen des Trägersubstrates können Proben mit unterschiedlicher Bedeckung zur Untersuchung hergestellt werden. Diese reichen von isolierten Nanopartikeln kurz nach dem Start der Nukleation bis zu geschlossenen Metallfilmen.

6.2 SILBERSPIEGEL ALS MODELLSYSTEM

Wie im vorigen Kapitel beschrieben, ist die Reaktionsdauer ein Freiheitsgrad bei der Untersuchung von Lumineszenzerscheinungen auf nasschemisch hergestellten Silberspiegeln. In Abb. 6.1 ist eine Abbildung aus [42] modifiziert wiedergegeben. In der linken Spalte ist zunächst die Veränderung der optischen Eigenschaften im sichtbaren Spektralbereich mit Hilfe von Photos dokumentiert. Der abgebildete Bildausschnitt von mehreren Quadratmillimetern zeigt bei geringer Reaktionsdauer (45 s) einen fast transparenten Film mit leicht bräunlicher Verfärbung. Mit steigender Reaktionsdauer (135 s) und somit einer größeren Menge abgeschiedenen Silbers ist eine starke bräunliche Verfärbung zu erkennen. Zu hohen Reaktionsdauern (270 s) lässt sich ein immer stärker reflektierendes Verhalten beobachten.

Mit einem Rasterelektronenmikroskop lässt sich die Oberflächenstruktur – wie in der mittleren Spalte gezeigt – sichtbar machen. Die Korrelation mit dem Verhalten im sichtbaren Spektralbereich ist deutlich zu erkennen. Der Bildausschnitt mit einer Kantenlänge von ca. 200 nm zeigt, dass bei niedrigen Reaktionsdauern lediglich vereinzelte, wenige Nanometer große Nanopartikel auf der Oberfläche abgeschieden sind. Wird die Reaktionsdauer erhöht, bilden sich wachsende Inseln von Nanopartikeln, deren erhöhter Extinktionsquerschnitt die Ursache der bräunlichen Verfärbung ist. Bei weiterem Wachstum der Silberinseln bilden sich Verbindungen zwischen den Silberinseln und die Perkolationsschwelle wird überschritten. Wie im letzten Bild der Spalte zu erkennen ist, entsteht bei langen Reaktionsdauern ein geschlossener Silberfilm. Dieser ist jedoch nicht glatt, sondern weist eine Rauigkeit von mehreren zehn Nanometern auf und bleibt nanostrukturiert.

Unter Photoanregung mit einem nahinfraroten Femtosekunden-Laserimpuls kann mit einem geeigneten Detektionsaufbau (siehe Kap. 5.1) die Kontinuumsemission spektral integriert und örtlich aufgelöst gemessen werden. Die resultierenden Falschfarben-Bilder sind in der rechten Spalte von Abb. 6.1 gezeigt. Die Silberspiegel wurden bei einer Laserzentralwellenlänge von $\lambda = 910$ nm angeregt, abweichend

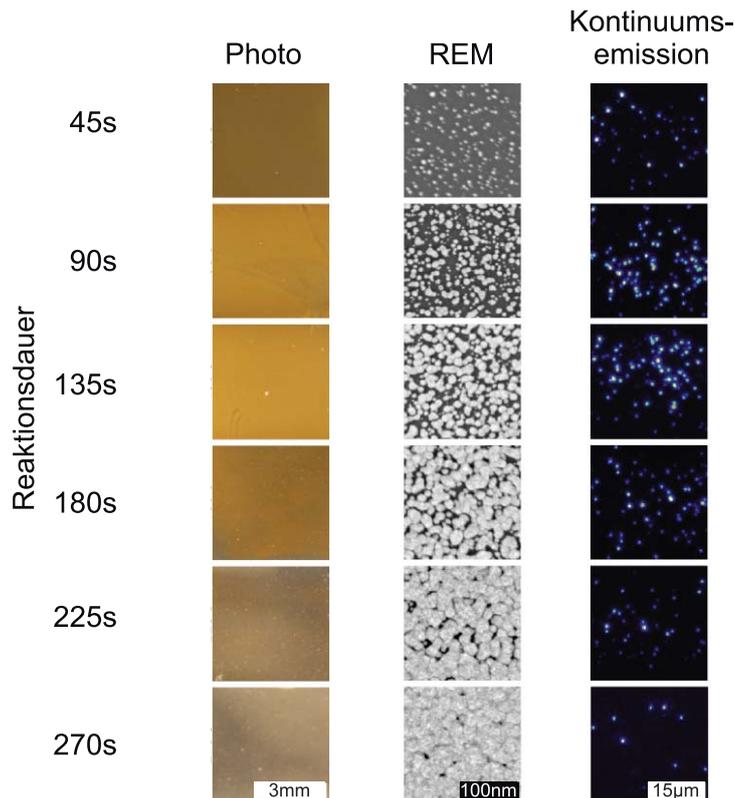


Abbildung 6.1: Originalgrafik von N. J. Borys, modifiziert aus [42]. Nasschemisch hergestellte Silberspiegel als Funktion der Reaktionsdauer. Bei kurzer Reaktionsdauer (45 s) bilden sich isolierte Silbernanopartikel. Dies führt zu einer leichten bräunlichen Verfärbung bei makroskopischer Betrachtung, wie das zugehörige Photo (linke Spalte) zeigt. In einer Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme (REM, mittlere Spalte) sind die isolierten Silbernanopartikel leicht zu erkennen. Unter Anregung mit Femtosekunden-Laserimpulsen im nahinfraroten Spektralbereich zeigen sich vereinzelte, beugungsbegrenzte Emissionszentren (Falschfarbenbild, rechte Spalte). Bei steigender Reaktionsdauer vergrößern sich die Silbernanopartikel zunächst zu Silberinseln bis zur Überschreitung der Perkolationsschwelle, bei der Verbindungen zwischen den Silberinseln entstehen. Dies geht einher mit einer steigenden Verfärbung, die der gestiegenen Absorption geschuldet ist. Ebenfalls kann eine Zunahme der Dichte an Emissionszentren beobachtet werden. Für sehr lange Reaktionszeiten (> 230 s) bildet sich ein geschlossener Silberfilm mit rauer Oberfläche. Dies führt zu dem zunehmend reflektierenden Verhalten, wie in der linken Spalte zu sehen. Gleichzeitig nimmt die Dichte an Emissionszentren ab.

von dem in Kap. 5.1 vorgestellten Messaufbau betrug die Impulslänge $\tau = 140$ fs. Für kurze Impulsdauern ist lediglich eine höhere Dichte an Emissionszentren zu beobachten. Diese folgt aus der höheren Bandbreite des anregenden Lasers, der mehr Plasmonresonanzen gleichzeitig anregt. Bei allen untersuchten Oberflächenbedeckungen kann Kontinuumsmission von mehreren diskreten Emissions-



zentren beobachtet werden. Die beobachtete Ausdehnung der Emissionszentren ist beugungsbegrenzt. Borys *et al.* weisen darauf hin, dass die Dichte an Emissionszentren mit der Dichte an Lücken zwischen den Silberinseln zu korrelieren scheint [42]. Da die Falschfarben-Bilder einen Bildausschnitt von mehreren hundert Quadratmikrometern zeigen, ist die Dichte an Emissionszentren bedeutend kleiner als die Dichte an Lücken zwischen Silberinseln.

6.3 PHOTOMODIFIKATION DER OBERFLÄCHE

Wird eine Teilfläche eines nasschemisch hergestellten Silberfilmes zum ersten mal mit Femtosekunden-Nahinfrarot-Laserimpulsen beleuchtet, entstehen innerhalb weniger Sekunden die beobachteten Emissionszentren [38, 42]. Dieser Prozess ist individuell für jedes Emissionszentrum. Er kann instantan oder verzögert nach dem Beginn der Bestrahlung starten. Einmal entstandene Emissionszentren können innerhalb der ersten Sekunden rapide an Intensität gewinnen, Intensität verlieren oder sogar erlöschen. Dieser Vorgang wird als *Photomodifikation* bezeichnet. Nach der anfänglichen Photomodifikation bleiben die Emissionszentren über Stunden stabil.

Die Entstehung von lumineszierenden Emissionszentren nach Bestrahlung mit ultravioletten oder blauem Licht ist von Silberoxidfilmen bekannt [8, 132, 133]. Dieser Prozess findet ebenfalls in Silberoxidfilmen statt, die mit infraroten Femtosekundenimpulsen bestrahlt wurden [134]. Als mögliche Ursache wurde die photokatalytische Reduktion von Silberoxidfilmen zu lumineszenten Silberclustern – aus wenigen Atomen bestehenden Nanopartikel – diskutiert [8]. Die Oberfläche eines nasschemisch hergestellten Silberfilms bildet eine selbst-passivierende Silberoxidschicht aus, welche durch die Bestrahlung mit infraroten Femtosekundenimpulsen Silbercluster ausbilden könnte [8]. Ein weiterer Erklärungsansatz beschreibt eine Veränderung der Morphologie der Oberfläche durch die Diffusion von Silberclustern und Bildung immer größerer Silbercluster [132].

Veränderungen der Morphologie größerer Partikel unter Laserbestrahlung können ebenfalls beobachtet werden [38, 101, 135]. Zurückgeführt wird sie auf eine lokale Erhitzung des Nanopartikels mit anschließender Formveränderung, eine *Oberflächenschmelzung*. Bei ausreichend niedriger Laserintensität findet die Oberflächenschmelzung nur in Nanopartikeln statt, die bei der Anregungswellenlänge eine Oberflächen-Plasmon-Resonanz ausbilden [101]. Jao *et al.* haben gezeigt, dass Morphologieänderungen zur Erhöhung der Intensität der Kontinuumsemission von Silbernanopartikeln führen [38]. Beide Effekte werden in der Plasmon-vermittelten Synthese zur Erzeugung von metallischen Nanostrukturen ausgenutzt [67].

Die Photomodifikation der Oberfläche findet höchstwahrscheinlich auf der ganzen beleuchteten Teilfläche des Substrats statt. Es ist nicht

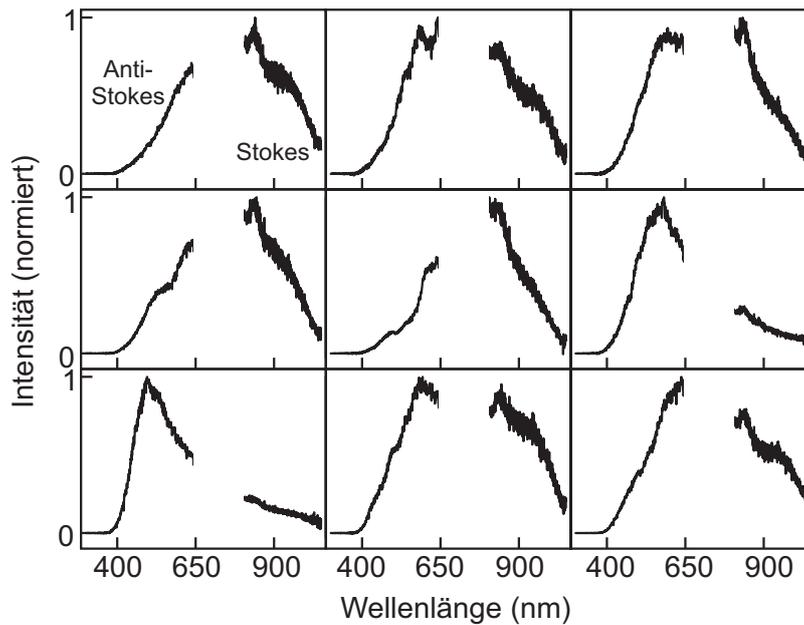


Abbildung 6.2: Spektrale Form der Kontinuumsemission. Neun unterschiedliche, repräsentative Spektren eines stark bedeckten Silberfilms [330 s Reaktionszeit]. Die Anti-Stokes- und Stokes-Bereiche eines Emissionszentrums wurden getrennt detektiert und in der Auswertung zusammengefügt. Die spektralen Anteile zwischen 645 nm und 805 nm wurden mit Filtern unterdrückt, um Streulicht des anregenden Lasers zu blockieren.

auszuschließen, dass sich durch diesen Prozess Antennenstrukturen bilden, die nicht zur Kontinuumsemission führen. Die optische Detektion findet jedoch mit Hilfe der Emissionszentren statt. Es werden daher gerade die Photomodifikationen bevorzugt beobachtet, die zu Kontinuumsemission führen.

6.4 KONTINUUMSEMISSION VON SILBERSPIEGELN

Die Kontinuumsemission wurde bislang hauptsächlich auf der *Anti-Stokes-Seite* – dem Teil der Kontinuumsemission, der zu höheren Energien relativ zur Anregungsenergie liegt – der Emission betrachtet [42, 48, 74, 136]. Repräsentative Spektren von neun Emissionszentren auf einem geschlossenen Silberspiegel (Reaktionsdauer: 330 s) sind in Abb. 6.2 abgebildet. Stokes- und Anti-Stokes-Seite der Emission wurden aufgrund technischer Beschränkungen getrennt gemessen und anschließend zu einem Spektrum zusammengefügt. Die optische Anregung fand bei einer Zentralwellenlänge von 750 nm und einer Impulsbreite von 78 fs mit einer Bestrahlungsstärke von 440 W/cm^{-2} statt. Die Emission innerhalb des Wellenlängenbereichs zwischen 645 nm und 805 nm wurde mit Hilfe von Kantenfiltern unterdrückt, um elastisch gestreute Laserstrahlung zu blockieren.



Allen Emissionszentren ist gemein, dass die Kontinuumsemission keine messbare Intensität unterhalb von 400 nm aufweist. Im Allgemeinen gilt jedoch, dass jedes Emissionszentrum ein individuelles Anti-Stokes-Spektrum besitzt [42]. Ein Großteil der Spektren weist dabei einen kontinuierlichen Abfall der Emissionsintensität von 645 nm zu 400 nm auf, welcher eine schwache Substruktur besitzt. Diese Substruktur ist individuell für jedes Emissionszentrum. Einige Spektren zeigen einen ausgeprägten, breiten Peak der die Emission auf der Anti-Stokes-Seite dominiert. Eine Erklärung für sowohl die schwache Substruktur als auch die ausgeprägten Peaks auf der Anti-Stokes-Seite wird durch die Messungen von Borys *et al.* impliziert. Sie zeigten, dass die Kontinuumsemission ein oberflächenverstärkter Prozess ist [42]. Dies bedeutet, dass in den zufälligen Antennenstrukturen eines Silberspiegels lokalisierte Oberflächen-Plasmonen angeregt werden, deren Nahfeld zur Entstehung der Kontinuumsemission beiträgt. Die genaue Form der Resonanz einer solchen Antenne führt jedoch zu einer frequenzabhängigen Verstärkung der Emission, wie bereits in Nanostäbchen aus Gold gezeigt wurde [34, 40]. Die beobachtete Substruktur der Emission in Silberspiegeln kann daher den individuellen, teilweise komplexen Oberflächen-Plasmonresonanzen der zufälligen Antennenstrukturen zugeordnet werden.

Auf der Stokes-Seite fällt die Emissionsintensität mit steigender Wellenlänge ab. An der Grenze des Messbereichs des Aufbaus bei 1050 nm ist die Emission jedoch noch nicht auf null abgefallen. Die Emission auf der Stokes-Seite weist ebenfalls eine schwache Substruktur auf, welche durch einen unterschiedlich stark ausgeprägten Peak zwischen ~ 820 nm und ~ 860 nm dominiert wird. Dieser Peak, der ungefähr -180 meV von der Zentralfrequenz des Lasers entfernt ist, wird im nachfolgenden Absatz eingehender diskutiert und im Gegensatz zur restlichen Substruktur auf der Stokes-Seite nicht den bereits erwähnten Oberflächen-Plasmonresonanzen der Antennenstrukturen zugeordnet. Es konnte kein systematischer Unterschied zwischen den Spektren der Kontinuumsemission als Funktion der Reaktionsdauer gefunden werden.

In Abb. 6.3 ist die Emission auf der Stokes-Seite eines weiteren Emissionszentrums als Funktion der Anregungswellenlänge gezeigt. Um Lumineszenzerscheinungen hervorzuheben, die einen konstanten energetischen Abstand zur Emissionswellenlänge besitzen, ist die Emission über die Raman-Verschiebung dargestellt. Das gezeigte Spektrum weist Peaks bei ~ 1350 cm^{-1} und ~ 1580 cm^{-1} unabhängig von der Anregungswellenlänge auf. Peaks bei diesen Positionen können der Anregung von Schwingungsmoden von sp^2 -hybridisierten, aromatischen, sechszähligen Ringen zugeordnet werden [137]. Eine mögliche Quelle dieser organischen Verunreinigung ist z. B. der aromatische Ring Benzol, der bei der Präparation unabhängiger Experimente in unmittelbarer Umgebung verwendet wurde. Die genaue

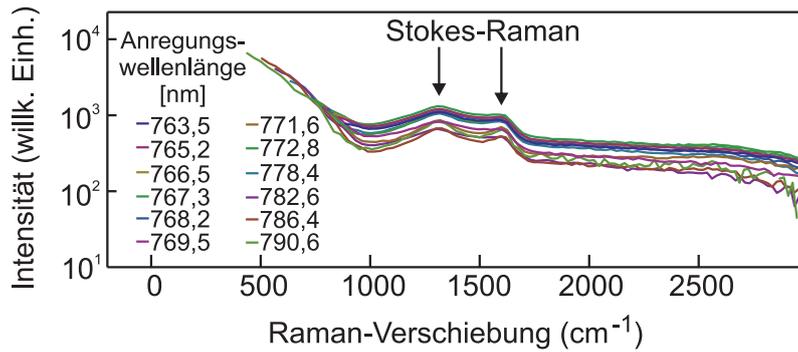


Abbildung 6.3: Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Anregungswellenlänge, dargestellt über die Raman-Verschiebung. Elastisch gestreutes Laserlicht wurde mit einem in jeder Messung identischen Kantenfilter blockiert; die Spektren können daher nicht über den gleichen Bereich an Raman-Verschiebungen gezeigt werden. Zwischen 1050 cm^{-1} und 1750 cm^{-1} sind von der Anregungswellenlänge unabhängige Peaks zu beobachten. Diese werden daher der Stokes-Raman-Streuung zugeordnet.

Position der Peaks ist z. B. abhängig von den Winkeln und der Länge der Bindungen innerhalb des aromatischen Ringes, kann aber auf einen Bereich zwischen 1100 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} eingegrenzt werden [137]. Dies entspricht einem relativen Energiebereich von 136 meV bis 211 meV ; der in den Spektren aus Abb. 6.4 auftretende Peak bei -180 meV wird daher Stokes-Raman-Streuung an unbestimmten, aromatischen Ringen zugeordnet.

6.5 HETEROGENITÄT DER ANREGUNG

Eine notwendige Voraussetzung für eine allgemein gültige Erklärung für die Entstehung von Kontinuumsemission sind vergleichbare Eigenschaften aller Emissionszentren. Neben der Heterogenität der Spektren ist lediglich eine weitere Ausnahme in der Literatur zu finden: Isolierte Nanopartikel und geschlossene Filme weisen unterschiedliche Abhängigkeiten der Emissionsintensität von der Anregungswellenlänge auf [48].

Bei der Photolumineszenzanregungsspektroskopie wird die Emissionsintensität einer Leuchterscheinung als Funktion der Zentralenergie $E = h\nu$ des anregenden Laserimpulses gemessen. Üblicherweise werden Leuchterscheinungen nur von einem begrenzten Teil des eingestrahlten Energiespektrums angeregt. Wenn die resultierenden Daten durch eine oder mehrere Peakfunktionen angenähert werden können, kann die Anregung durch die Halbwertsbreiten der Peakfunktionen beschrieben werden. Diese werden meist als *Resonanzbreiten* Γ bezeichnet. Wendet man diese Technik auf isolierte Nanopartikel an, können Resonanzbreiten Γ in der Größenordnung von 100 meV

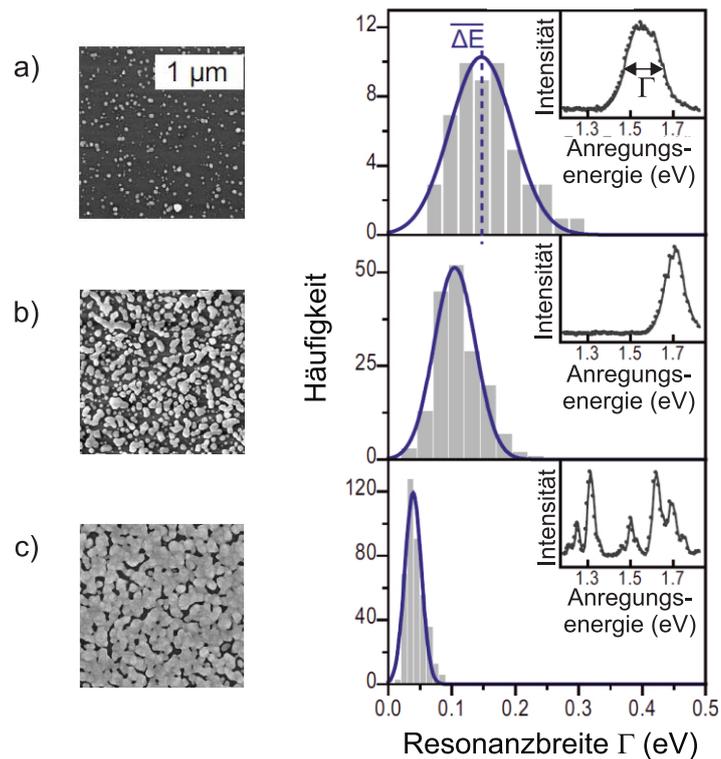


Abbildung 6.4: Originalgrafik von N. J. Borys, modifiziert aus [48]. Demonstration der Heterogenität der Anregung als Funktion der Oberflächenbeschaffenheit. Links sind Rasterelektronenmikroskop-Abbildungen der Substrate gezeigt. Diese reichen von isolierten Nanopartikeln über verbundene Silberinseln zu einem semikontinuierlichen Film. Rechts im Bild sind die zugehörigen Histogramme der Resonanzbreiten gezeigt. Ein Nebenbild zeigt repräsentative Photolumineszenzanregungsspektren.

gemessen werden [70]. Isolierte Nanopartikel, die mit der Tollensprobe hergestellt wurden, besitzen ebenfalls Resonanzbreiten in der Höhe von 100 meV [48]. Dies ist in Abb. 6.4 a) gezeigt, eine von [48] übernommene Abbildung. Linker Hand ist eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Oberfläche gezeigt. Rechter Hand ist die Verteilung von gemessenen Resonanzbreiten Γ gezeigt. Das Nebenbild zeigt ein repräsentatives Photolumineszenzanregungsspektrum.

Bei semikontinuierlichen Silberspiegeln reduziert sich die mittlere Resonanzbreite Γ auf eine Größenordnung von 10 meV. Dieses Verhalten ist in Abb. 6.4 c) gezeigt. Die Verteilung an gemessenen Resonanzbreiten Γ ist zu niedrigeren Werten verschoben, wie rechts im Bild gezeigt. Das Nebenbild zeigt ein repräsentatives Photolumineszenzanregungsspektrum, welches viele schmale Resonanzbreiten Γ aufweist. Diese Vielzahl von Resonanzen innerhalb eines beugungsbegrenzten Bereiches konnte durch supraauflösende Messtechniken einem einzelnen Emissionszentrum zugeordnet werden [48].



Dieses Verhalten könnte mehrere Ursachen haben, zum Beispiel folgende:

- Da die Resonanzbreite Γ invers proportional zur Dephasierungszeit T_2 der Oberflächen-Plasmon-Oszillation ist, folgern N.J. Borys *et al.*, dass langlebige Oberflächen-Plasmon-Oszillationen vorhanden sein müssen [48]. Da dieses Verhalten nur in semikontinuierlichen und kontinuierlichen Filmen auftritt, ordnen die Autoren dieses Verhalten hybridartigen Oberflächen-Plasmonschwingungen zu, die sowohl aus lokalisierten Oberflächen-Plasmonen als auch delokalisierten Oberflächen-Plasmonen bestehen [48]. Diese hybridartigen Oberflächen-Plasmonmoden sind über mehrere, dipolartige Antennenstrukturen delokalisiert und können langlebige Oberflächen-Plasmonmoden ausbilden, deren radiativer Zerfall unterdrückt ist [138–140]. Lokalisierte Oberflächen-Plasmonen können außerdem propagierende Oberflächen-Plasmon-Polaritonen erzeugen, deren Dephasierungszeit mehrere 100 fs betragen kann [60, 141].
- Langlebige Oberflächen-Plasmonen könnten ebenfalls auf eine starke Reduktion der nichtradiativen Dämpfungsmechanismen hinweisen [102]. Entfällt oder sinkt die Dämpfung durch Intraband- und Interband-Anregungen der Elektronen, verändert sich auch die Besetzungsdichte der Bänder in der Metallstruktur. Dies kann wiederum einen Einfluss auf radiative Interband-Übergänge und Intraband-Übergänge haben.
- Die Detektion der Resonanzbreite über die Kontinuumsemission ist indirekt. Wird eine emittierende Spezies durch das lokale Feld eines Oberflächen-Plasmons getrieben, müssten die Resonanzbreiten als gekoppeltes System betrachtet werden. Die Veränderung der Resonanzbreiten könnte daher auch ein Zeichen für eine Veränderung der emittierenden Spezies sein.

Aus diesen Gründen ist eine weiterführende Untersuchung des Anregungsmechanismus der Kontinuumsemission unabdingbar.



ANREGUNGSMECHANISMEN METALLISCHER NANOSTRUKTUREN

7.1 UNTERSUCHUNG DER HETEROGENITÄT DER ANREGUNG IN DER ZEITDOMÄNE

Die Anregung der Kontinuumsemission kann in der Energiedomäne durch die Resonanzbreite Γ – ein Maß für die Breite der Banden des Anregungsspektrums – charakterisiert werden. Mit steigender Oberflächenbedeckung eines semikontinuierlichen Silberfilms nimmt diese ab [48]. Die Kenntnis über die Ursache dieses Effektes lässt Rückschlüsse auf den Ursprung der Kontinuumsemission zu. Die in Kapitel 4.3 vorgestellte interferometrische Autokorrelation bietet einen Einblick in die Zeitdomäne und damit einen bisher nicht untersuchten Teilaspekt der Anregung der Kontinuumsemission.

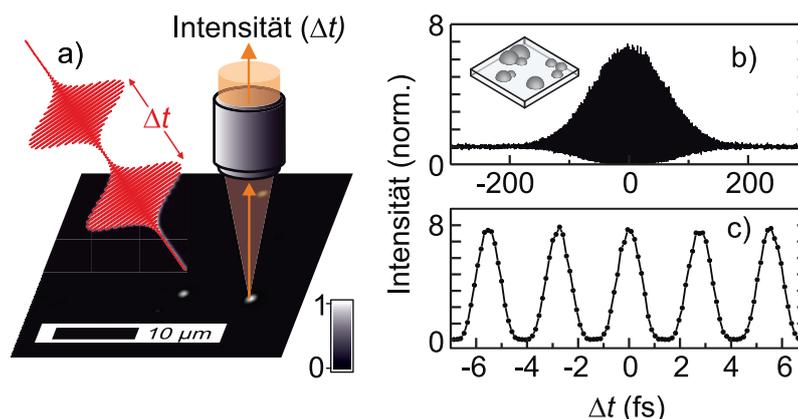


Abbildung 7.1: Autokorrelation eines einzelnen Emissionszentrums, abgewandelt aus [94]. a) Schematische Darstellung der Messung einer Autokorrelationsspur eines einzelnen Emissionszentrums. b) Autokorrelationsspur eines Emissionszentrums auf einem Silberfilm mit isolierten Nanopartikeln, angeregt bei einer Wellenlänge von 830 nm mit 86 fs langen Impulsen. Der Silberfilm ist schematisch als Nebenbild dargestellt. c) Vergrößerung von b). Die einzelnen Oszillationen der Intensität als Funktion der Verzögerung Δt sind klar zu erkennen.

Das Prinzip der Messung einer interferometrischen Autokorrelationsspur ist in Abb. 7.1 a) schematisch dargestellt. Zwei Laserimpulse treffen im zeitlichen Abstand Δt auf die untersuchte Metallnanostruktur. Die über die Anti-Stokes-Seite spektral integrierte Kontinuumsemission eines Emissionszentrums wird als Funktion der Impuls-zu-Impuls-Verzögerung Δt detektiert. In Abb. 7.1 b) ist eine repräsentative Autokorrelationsspur eines Silberfilms mit isolierten Nanopar-



tikeln und kleinen Metallinseln zu sehen. Dieses Substrat wurde in einer 30 s Reaktion hergestellt. Das Nebenbild zeigt einen solchen Silberfilm schematisch und wird im Folgenden als Indikator für Messungen an isolierten Nanopartikeln genutzt. In Abb. 7.1 c) ist eine Vergrößerung um $\Delta t = 0$ von Abb. 7.1 b) gezeigt. Die einzelnen Intensitätsoszillationen mit einer Oszillationsperiode von 2,77 fs sind klar zu erkennen und können der anregenden Laserwellenlänge von $\lambda = 830$ nm zugeordnet werden. Dies zeigt, dass Oszillationen bei der anregenden Laserfrequenz keine Unterabtastung erfahren und die aus diesen Daten abgeleitete modifizierte Autokorrelation des Feldes aus Glg. 4.27 korrekt reproduziert wird.

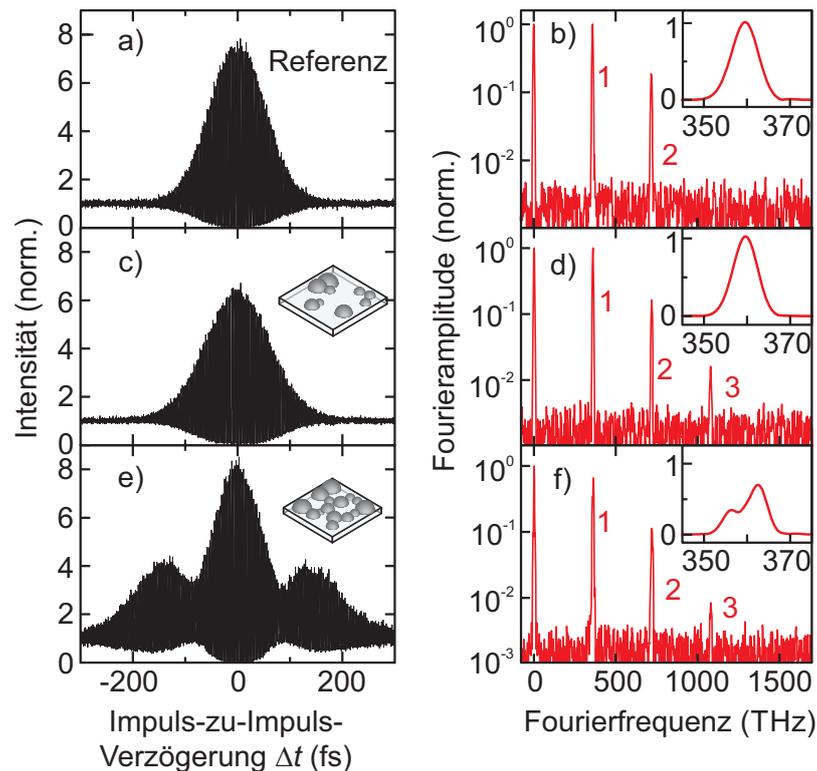


Abbildung 7.2: Autokorrelationsspuren mehrerer Substrate, angeregt bei einer Wellenlänge von 830 nm mit 86 fs langen Impulsen, abgewandelt aus [94]. Autokorrelationsspuren [a),c),e)] und zugehöriges Fourierpektrum [b),d),f)] von drei unterschiedlichen Proben: Ein Material mit Zwei-Photonen-Absorption [a), b)], ein Silberfilm mit isolierten Nanopartikeln [c), d), 30 s Reaktionszeit] und ein Silberfilm oberhalb der Perkolationsgrenze [e), f), 270 s Reaktionszeit]. Die Nebenbilder zeigen eine Vergrößerung des Bereiches um die Fundamentale des Fourierpektrums.

In Abb. 7.2 sind die Autokorrelationsspuren (a,c,e) und die zugehörige Fouriertransformation (b,d,f) von drei verschiedenen Proben dargestellt. Zunächst ist in Abb. 7.2 a) die Autokorrelation einer Referenzprobe abgebildet. Die detektierte Emission der Referenzprobe stammt aus einem Zwei-Photonen-Absorptions-Prozess (siehe



Kap. 4.2.3 und Kap. 5), somit gilt $n = 2$ für den Exponenten aus Glg. 4.18. Das daraus folgende, erwartete Verhältnis des Peaks zur Basislinie von acht zu eins wird erreicht. In guter Näherung entspricht diese Autokorrelation der Autokorrelation des Laserimpulses.

Die zugehörige Fouriertransformation der Autokorrelation, welche als Fourierspektrum bezeichnet werden kann, ist in Abb. 7.2 b) dargestellt. Wie für einen Prozess mit dem Exponenten $n = 2$ zu erwarten, sind dominante Beiträge bis zur zweiten Harmonischen der anregenden Laserfrequenz enthalten. Das Nebenbild in Abb. 7.2 b) zeigt eine Vergrößerung des dominanten Beitrages bei der anregenden Laserfrequenz. Dieser Beitrag entspricht dem modifizierten Spektrum des anregenden Laserimpulses (siehe Kap. 4.3.3).

In Abb. 7.2 c) ist die Autokorrelationsspur eines Silberfilms mit isolierten Silbernanopartikeln aus einer 30 s Reaktion gezeigt. Diese Filme werden im Folgenden als *schwach bedeckte* Silberfilme bezeichnet. Das Peak-zu-Basislinien-Verhältnis liegt bei sechs zu eins, was nach Glg. 4.21 einem Exponenten $n \approx 1,79$ entspricht. Ein Exponent $n \notin \mathbb{N}$ kann keinem einzelnen, nichtlinearen Prozess zugeordnet werden und wird im Folgenden als empirischer Faktor betrachtet. Der Exponent variiert für einzelne Emissionszentren zwischen $n = 1,5$ und $n = 2,3$. Die Halbwertsbreite der Einhüllenden ist gegenüber der Referenzmessung verbreitert. In Abb. 7.2 d) ist das zugehörige Fourierspektrum gezeigt. Dominante Beiträge treten bis zur dritten Harmonischen auf. Das Nebenbild zeigt eine Vergrößerung des dominanten Beitrages bei der ersten Harmonischen. Dieser entspricht, wie in Kap. 4.3.3 beschrieben, dem modifizierten Spektrum des lokalen Feldes, welches die Kontinuumsemission erzeugt. Das modifizierte Spektrum des lokalen Feldes zeigt keine Abweichung gegenüber dem modifizierten Spektrum des anregenden Lasers, gezeigt im Nebenbild von Abb. 7.2 b).

Silberfilme oberhalb der Perkulationsgrenze, hergestellt in einer 270 s langen Reaktion, zeigen ein anderes Verhalten. In Abb. 7.2 e) ist die Autokorrelationsspur eines ausgewählten Emissionszentrums gezeigt. Das gezeigte Verhalten ist repräsentativ für ungefähr die Hälfte aller beobachteten Emissionszentren. Die Autokorrelationsspuren der anderen Hälfte ähnelt denen der schwach bedeckten Silberfilme. Im Gegensatz zu den Autokorrelationsspuren von schwach bedeckten Silberfilmen weist die gezeigte Autokorrelationsspur Oszillationen bei Verzögerungen $|\Delta t| > 200$ fs auf. Ebenso sind Knoten bei $|\Delta t| \approx 80$ fs zu beobachten. In diesem Emissionszentrum erreicht das Peak zu Basislinien Verhältnis acht zu eins, was einem Exponenten $n = 2$ entspricht (siehe Glg. 4.21). Die berechneten Exponenten n variieren zwischen den Emissionszentren eines Silberfilmes mit einer Reaktionszeit von 270 s zwischen $n = 1,6$ und $n = 2,6$. Das Fourierspektrum ist in Abb. 7.2 f) gezeigt. Es weist ebenfalls dominante Beiträge bis zur dritten Harmonischen auf. Die Vergrößerung im Nebenbild



offenbart, dass der dominante Beitrag bei der anregenden Laserfrequenz zwei Maxima aufweist. Das modifizierte Spektrum des lokalen elektrischen Feldes dieses Emissionszentrums zeigt damit einen deutlichen Unterschied zum modifizierten Spektrum des anregenden Lasers, welches im Nebenbild von Abb. 7.2 b) zu sehen ist.

Die Heterogenität der Anregung von Silberfilmen, welche aus isolierten Nanopartikeln und kleinen Metallinseln bestehen, und jenen Silberfilmen, die aus einem geschlossenen Film bestehen, zeigt sich daher sowohl in der Energiedomäne als auch in der Zeitdomäne. Die Autokorrelationsspuren der schwach bedeckten Silberfilme weisen nur eine leichte Verbreiterung der Halbwertsbreite gegenüber der Referenzmessung auf. Des Weiteren entspricht das modifizierte Spektrum des anregenden lokalen Feldes dem modifizierten Spektrum des anregenden Laserimpulses. Geschlossene Silberfilme unterscheiden sich auf zwei Arten von diesem Verhalten. Zum einen weicht das Spektrum des anregenden lokalen Feldes für jedes Emissionszentrum vom Spektrum des anregenden Lasers ab. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt in jenen Emissionszentren, deren Autokorrelationsspuren einen oder mehrere Knoten ausbilden. Die Verzögerungen Δt , bei denen sich die Knoten ausbilden, sind scheinbar zufällig für jedes individuelle Emissionszentrum. Zum anderen sind Oszillationen bei der Laserfrequenz bei hohen Verzögerungen Δt vorhanden, was weder in der Referenzprobe noch in schwach bedeckten Silberfilmen beobachtet werden kann.

Um die Änderung der Anregung in der Zeitdomäne zu erfassen, wird im Allgemeinen die Dephasierungszeit T_2 betrachtet [102, 109, 111]. Diese ist in den vorgestellten Messungen jedoch nicht bestimmbar, da der Dekonvolutionsfaktor (vorgestellt in Kap. 4.3) bei einem empirischen Exponenten n nicht sicher bestimmt werden kann. Des Weiteren ist durch das Auftreten von Knoten in der Autokorrelationsspur kein Vergleich mit der Referenzmessung möglich.

Um dennoch eine Metrik für die Größenordnung der Dephasierungszeit T_2 zu erhalten, wird die Standardabweichung 2σ der Autokorrelation um $\Delta t = 0$ eingeführt. Die Berechnung der Standardabweichung 2σ ist schematisch in Abb. 7.3 a) gezeigt. Zunächst wird auf die Autokorrelationsspur ein Tiefpass-Fourierfilter angewandt. Die resultierende Kurve entspricht dem gleitenden Mittelwert der Intensität, welcher als grüne Kurve im rechten Bild dargestellt ist. Dieser wird um die Einzelimpuls-Intensität am Rande der Messgrenze, welche bei der interferometrischen Autokorrelation immer vorhanden ist, reduziert. Innerhalb der Standardabweichung 2σ liegt 95,4% der Intensität der reduzierten Kurve, und gibt damit ein Maß der Breite der Autokorrelationsspur.

In Abb. 7.3 b) ist die Standardabweichung 2σ mehrerer Emissionszentren als Funktion der Reaktionszeit aufgetragen. Die Reaktionszeit ist ein Maß für die Oberflächenbedeckung, wie in Kap. 6.2 gezeigt. In

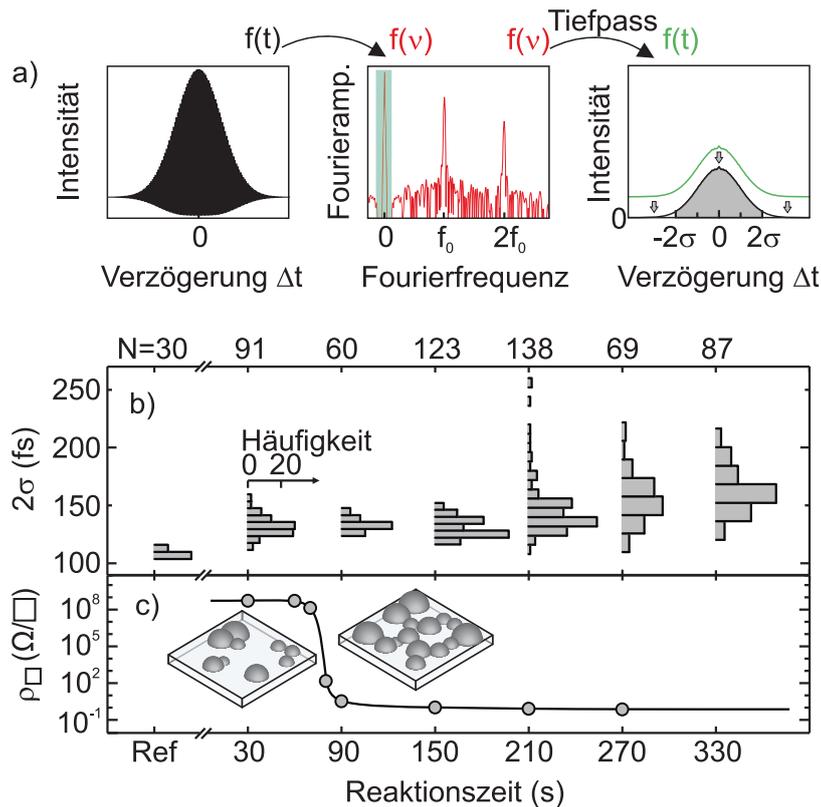


Abbildung 7.3: Breite der Autokorrelationsspur als Funktion des Bedeckungsgrades, abgewandelt aus [94]. a) Schematische Darstellung der Auswertung der Breite einer Autokorrelationsspur. Die Autokorrelationsspur wird Fourier-transformiert. Der dominante Beitrag um $\nu = 0$ wird rücktransformiert. Die resultierende Kurve entspricht dem gleitenden Mittelwert und wird um die konstante Intensität am Rande der Messgrenze, welche in einer interferometrischen Autokorrelation immer vorhanden ist, reduziert. Die Standardabweichung 2σ wird als Maß der Breite der Autokorrelationsspur verwendet. b) Histogramm der Standardabweichung 2σ von N verschiedenen Emissionszentren als Funktion der Reaktionszeit und der Standardabweichung 2σ der Referenzmessungen des Laserimpulses. Die Standardabweichung 2σ weist eine große Streuung an Werten für Reaktionszeiten ≥ 210 s auf. c) Der spezifische Flächenwiderstand ρ_{\square} als Funktion der Reaktionszeit, gemessen über eine Vierpunkt-Widerstandstechnik. Jeder Datenpunkt wurde an einem einzelnen Substrat gemessen. Das Überschreiten der Perkolationschwelle bei ~ 75 s Reaktionszeit ist als schneller Abfall des spezifischen Flächenwiderstands zu erkennen.

Silberfilmen mit einer Reaktionszeit von bis zu 150 s übersteigt die Standardabweichung 2σ den Referenzwert im Mittel um 20 fs. Eine solche Verbreiterung kann auf das Vorhandensein einer kohärenten Oszillation hinweisen, welche von einem eingehenden Laserimpuls angeregt wurde. Eine solche Oszillation sind lokalisierte Oberflächenplasmonen, deren Dephasierungszeit T_2 in Nanopartikeln zwischen 5 fs und 20 fs liegt [102]. Die beobachtete Verbreiterung der Standard-



abweichung 2σ gegenüber der Referenzmessung kann auf angeregte Oberflächen-Plasmonen zurückgeführt werden.

In Silberfilmen mit Reaktionszeiten bis 210 s ist eine breite Streuung der Standardabweichung bis zu Werten von $2\sigma = 260\text{fs}$ zu beobachten. Diese Filme werden im Folgenden als *stark bedeckte* Silberfilme bezeichnet. Die hohen Standardabweichung 2σ weisen auf langlebige, kohärente Oszillationen hin. Es sind allerdings keine Nanostrukturen bekannt, die lokalisierte Oberflächen-Plasmonen mit einer solch hohen Dephasierungszeit erlauben.

Um diese drastische Änderung des Verhaltens mit dem Bedeckungsgrad zu korrelieren, wurde der spezifische Flächenwiderstand ρ_{\square} als Funktion der Reaktionszeit untersucht. Dies ist in Abb. 7.3 c) dargestellt. Bei geringer Reaktionsdauer dominiert ein isolierendes Verhalten, bis in einem Bereich von $\sim 75\text{s}$ die Perkolationsschwelle erreicht ist. Hier bilden sich stromleitende Verbindungen zwischen den Silberinseln aus und ein metallisch leitendes Verhalten kann beobachtet werden. Die Beschaffenheit der Oberfläche ist in beiden Bereichen schematisch dargestellt. Der spezifische Flächenwiderstand sinkt oberhalb der Perkolationsschwelle dauerhaft ab, wie von einem Metallfilm mit wachsender Querschnittsfläche zu erwarten. Die Perkolationsschwelle ist gegenüber den optischen Messungen von Borys *et al.* zu kürzeren Reaktionszeiten verschoben [42]. Alle gezeigten Silberfilme wurden in schneller Folge hergestellt und direkt im Anschluss vermessen¹.

Aus der Messung des spezifischen Flächenwiderstands folgt, dass das veränderte Verhalten stark bedeckter Silberfilme nicht mit dem Erreichen der Perkolationsschwelle eintritt. Erst wenn ein geschlossener Film mit einer gewissen Filmdicke entsteht, tragen ungewöhnlich langlebige, kohärente Oszillationen zur Entstehung der Kontinuumsmission bei.

7.2 URSACHE DER HETEROGENITÄT DER ANREGUNG

Die Entstehung von Kontinuumsmission erfordert das Vorhandensein eines „hot spots“, eines Ortes überhöhter Feldstärke welcher aufgrund eines Oberflächen-Plasmons entsteht [42]. Die zeitliche Entwicklung dieses lokalen Feldes ist gegenüber der zeitlichen Entwicklung des elektrischen Feldes des anregenden Lasers verändert, wie die Autokorrelationsspuren schwach und stark bedeckter Silberfilme gezeigt haben.

In Kap. 6.5 wurden drei mögliche Ursachen für die Heterogenität der Anregung zwischen schwach und stark bedeckten Silberfilmen genannt. Eine Veränderung der emittierenden Spezies (a), ein starker Anstieg der Dephasierungszeit T_2 des Oberflächen-Plasmons (b) sowie von zum einen der Ausbildung von hybrid-artigen Oberflächen-

¹ Die Messwerte sind in Tab. 1 in Kap. 7.2 dokumentiert.



Plasmonmoden, die über mehrere, dipolartige Antennenstrukturen delokalisiert sind, oder zum anderen der Ausbildung von propagierenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen (c).

Eine Veränderung einer emittierenden Spezies (a) sollte keinen Einfluss auf die zeitliche Entwicklung des lokalen Feldes haben, welche auf der zeitlichen Entwicklung des zugrundeliegenden Oberflächen-Plasmons basiert. Die interferometrische Autokorrelation ist empfindlich gegenüber kohärenten Oszillationen; langlebige, inkohärente Zustände können nicht zu den beobachteten Oszillationen bei hohen Verzögerungen Δt führen. Diese Erklärung wird als Ursache für die von Borys *et al.* beobachtete Verschmälerung der Resonanzbreiten bei steigender Reaktionszeit daher ausgeschlossen.

Eine Erhöhung der Dephasierungszeit T_2 eines Oberflächen-Plasmons (b) verursacht eine Verbreiterung der zugehörigen Autokorrelationsspur und stimmt damit zunächst mit den Beobachtungen in der Zeitdomäne überein. Die Dephasierungszeit T_2 eines lokalisierten Oberflächen-Plasmon erreicht jedoch nur wenige zehn Femtosekunden und liegt damit weit unter der beobachteten Verbreiterung der Autokorrelationsspuren [63, 102].

Reaktionszeit [s]	spez. Flächenwiderstand [Ω/\square]	Berechnete Dicke [nm]
30	$5,7 \cdot 10^8$	–
60	$5,7 \cdot 10^8$	–
70	$1,5 \cdot 10^8$	–
80	136,3	0,1
90	2,9	5,5
150	0,9	17,5
210	0,7	22,6
270	0,6	25,3

Tabelle 1: Ergebnisse des Vierpunkt-Messverfahrens in Tabellenform. Für kurze Reaktionszeit bilden sich isolierte, nicht leitende Nanopartikel. Wird die Perkolationsschwelle zwischen 60 s und 90 s überschritten, bildet sich ein leitender Film. Bei weiterer Erhöhung der Reaktionsdauer vergrößert sich die Filmdicke und reduziert den Flächenwiderstand kontinuierlich.

Damit bleiben von den vorgeschlagenen Erklärungen die Ausbildung von hybridartigen Oberflächen-Plasmon-Moden oder die Anregung von propagierenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen (c). Eine Unterscheidung zwischen diesen Modellen ist über eine Betrachtung der Oberflächenbeschaffenheit der Silberfilme möglich. Hybridartige Plasmon-Moden können auch in Metallfilmen nahe der Perkolationsschwelle auftreten [28, 138, 142], wohingegen Oberflächen-Plasmon-



Polaritonen an der Vakuum-Metall-Grenzfläche erst bei einem höheren Bedeckungsgrad der Metallfilme angeregt werden können [143].

Der Bedeckungsgrad der Silberfilme kann zum einen auf indirekte Weise, z. B. über den spezifischen Flächenwiderstand ρ_{\square} , zum anderen auf direkte Weise, z. B. über Rasterkraftabbildungen, untersucht werden. Wie in Abb. 7.3 c) gezeigt, wird die Perkolationschwelle bei einer Reaktionszeit von ~ 75 s überschritten; höhere Reaktionszeiten führen zu immer stärker bedeckten Silberfilmen. Der spezifische Flächenwiderstand ρ_{\square} ermöglicht zudem die Berechnung einer Filmdicke [126]. Diese Umrechnung ist streng genommen nur für glatte Filme korrekt, daher kann die berechnete Schichtdicke d (Tab. 1) im Falle der Silberfilme nur ein Richtwert für die Dicke des Filmes sein. Dies ist besonders deutlich für den Silberfilm mit einer berechneten Dicke von 0,1 nm, der sich – wie z. B. an einem ähnlichen Film in Abb. 7.4 a) gezeigt – aus mehreren, miteinander leitend verbundenen Metallinseln mit Höhen von mehreren Nanometern zusammensetzt. Aus der Untersuchung des spezifischen Flächenwiderstands ρ_{\square} folgt, dass das veränderte Verhalten in der Zeitdomäne nicht bei der Perkolationschwelle auftritt, sondern erst ab dem Erreichen einer mittleren Filmdicke von $d = \sim 20$ nm.

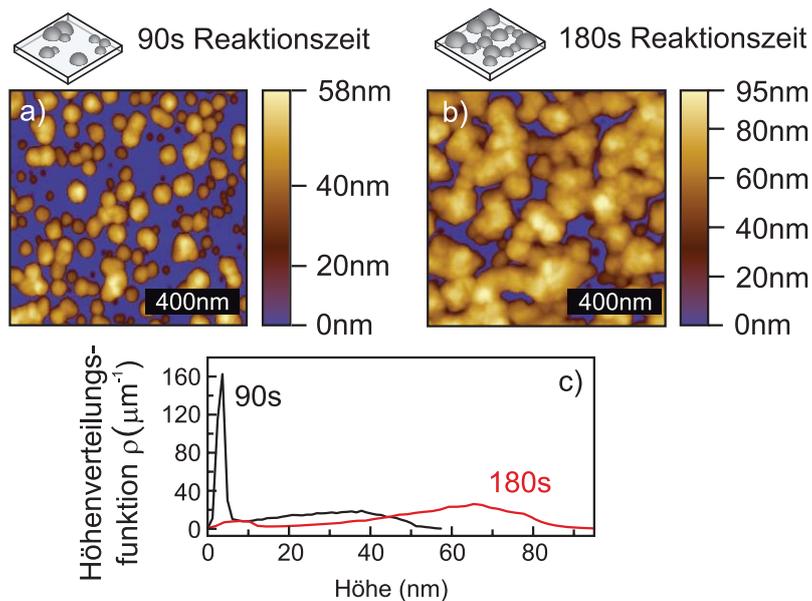


Abbildung 7.4: Rasterkraftabbildungen von Silberfilmen. a) Rasterkraftabbild eines Silberfilmes kurz vor Erreichen der Perkolationschwelle (90 s Reaktionszeit). b) Rasterkraftabbild eines Silberfilmes oberhalb der Perkolationschwelle (180 s Reaktionszeit). c) Normalisierte Höhenverteilungsfunktionen $\rho(h)$ als schwarze Linie für den Silberfilm aus a) und als rote Linie für den Silberfilm aus b), mit h der Höhe. Die Wahrscheinlichkeit auf einem rauen Film einen Wert der Höhe zwischen h und $h + dh$ zu finden ist $\rho(h)dh$ [144].



Unabhängig von diesem Ergebnis wurden zwei weitere Silberfilme – hergestellt zu einem anderen Zeitpunkt – mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (engl.: atomic force microscopy, AFM) untersucht. In Abb. 7.4 a) ist ein $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ Rasterkraftabbild eines Silberfilmes mit 90 s Reaktionszeit gezeigt, der kurz vor dem Überschreiten der Perkolationsschwelle steht. Das blau eingefärbte Glassubstrat ist mit mehreren nanoskopischen Silberpartikeln bedeckt, die teilweise bereits leitende Netzwerke mit einer Ausdehnung von $\sim 400\ \text{nm}$ bilden. Das Rasterkraftabbild eines Silberfilmes oberhalb der Perkolationsschwelle mit einer Reaktionsdauer von 180 s ist in Abb. 7.4 b) gezeigt. Das blau eingefärbte Glassubstrat wird fast vollständig von der rauen Silberstruktur bedeckt. In Abb. 7.4 c) ist die Höhenverteilungsfunktion $\rho(h)$ beider Rasterkraftabbilder gezeigt. Aus ihr lässt sich die Wahrscheinlichkeit berechnen, auf einem Punkt einer rauen Oberfläche einen Wert der Höhe zwischen h und $h + dh$ zu beobachten. Die Höhenverteilungsfunktion ist durch folgende Normierung bestimmt [144]:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(h) dh = 1. \quad (7.1)$$

Die Höhenverteilungsfunktion des schwach bedeckten Silberfilms, als schwarze Linie in Abb. 7.4 c) gezeigt, weist zwei Peaks auf. Der dominante Peak um $h = 5\ \text{nm}$ kann dem Glassubstrat zugewiesen werden, welches nach $\int_0^{10\ \text{nm}} \rho(h) dh \approx 0,44$ ungefähr die Hälfte der Oberfläche ausmacht. Der zweite Peak, der ein Maximum bei $\sim 35\ \text{nm}$ besitzt, beschreibt die beobachteten Höhen der Silberpartikel auf der Oberfläche. Daraus folgt, dass die mittlere Partikelhöhe bereits deutlich höher als die aus dem spezifischen Flächenwiderstand berechnete Dicke eines äquivalenten Silberfilmes ist.

Die Höhenverteilungsfunktion $\rho(h)$ eines Silberfilms oberhalb der Perkulationsgrenze, als rote Linie gezeigt, weist ebenfalls zwei Peaks auf. Wie bei einem schwach bedeckten Silberfilm kann der Peak bei niedrigen Höhen dem Glassubstrat zugeordnet werden. Der zweite Peak mit einem Maximum bei $\sim 65\ \text{nm}$ zeigt, dass die Höhe der Silberstrukturen gegenüber dem schwach bedeckten Silberfilm um fast das doppelte angewachsen ist. Der hier gezeigte Silberfilm ist bereits zu über 90% von Silberstrukturen bedeckt, die mindestens eine Dicke von $\delta_M \approx 21,8\ \text{nm}$ – der Eindringtiefe des elektrischen Feldes eines Oberflächen-Plasmon-Polaritons in die Silberschicht (siehe Kap. 3.2) bei einer Kreisfrequenz von $\omega = 2\pi \cdot c/830\ \text{nm}$ – aufweisen.

Anhand von Rasterkraftmikroskop-Abbildungen einer Oberfläche, die einen Teil des uniformen Substrates abbilden, lässt sich auch der Füllanteil (engl.: fill fraction) bestimmen. Dieser gibt den mit Metall gefüllten Volumenanteil der Oberfläche wieder und wurde unter anderem von Z. Shi *et al.* zur Charakterisierung von rauen Metallfilmen eingesetzt, die auf die Existenz von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen untersucht wurden [143]. Zur Bestimmung des Füllanteils lässt sich



die Höhenverteilungsfunktion einsetzen, da das mit Silber gefüllte Volumen gegeben ist durch:

$$V_{\text{Partikel}} = \int_0^{h'} h \cdot A_0 \cdot \rho(h) dh, \quad (7.2)$$

mit h' der maximalen, auftretenden Höhe und A_0 der Grundfläche. Das Gesamtvolumen ist gegeben durch:

$$V_{\text{Gesamt}} = h' \cdot A_0. \quad (7.3)$$

Der Füllanteil f entspricht dem Quotienten der beiden Volumina und berechnet sich für den niedrig bedeckten Silberfilm (Abb. 7.4 a), Reaktionszeit 90 s) zu $f \approx 0,34$. Dies entspricht nach Z. Shi *et al.* einem Bereich, in dem keine Oberflächen-Plasmon-Polaritonen an der Vakuum-Metall-Grenzfläche angeregt werden können [143]. Der Füllanteil des stark bedeckten Silberfilms (Abb. 7.4 b), Reaktionszeit 180 s) ist $f \approx 0,56$ und erreicht damit fast den Füllanteil von $f > 0,6$, der benötigt wird um Oberflächen-Plasmon-Polaritonen an der Vakuum-Metall-Grenzfläche anzuregen [143].

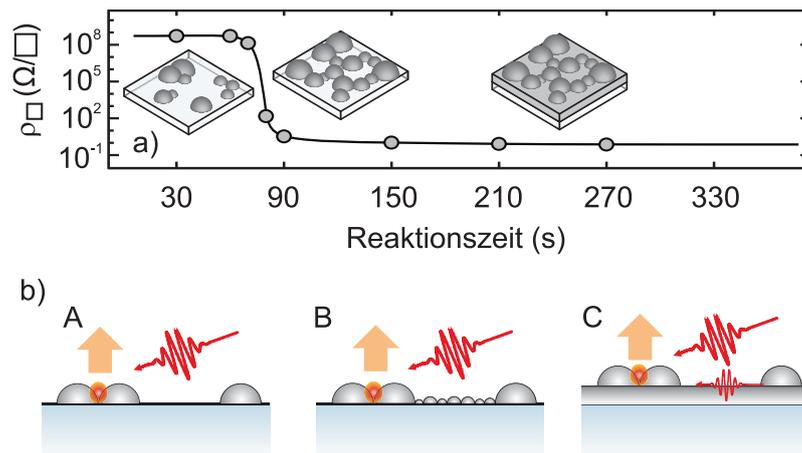


Abbildung 7.5: Einfluss der Schichtdicke auf die Anregung, abgewandelt aus [94]. a) Der spezifische Flächenwiderstand ρ_{\square} als Funktion der Reaktionszeit. Die Messwerte sind in Tab. 1 dokumentiert. c) Schema der Anregung. (A) In schwach bedeckten Silberfilmen werden Metallnanopartikel und Metallinseln direkt angeregt. (B) Oberhalb der Perkolationschwelle sind die Metallinseln durch ein Netzwerk an Metallpartikeln verbunden. Oberflächen-Plasmon-Polaritonen können nicht ausgebildet werden. Die Metallnanopartikel und Metallinseln werden direkt angeregt. (C) Ab einem kritischen Füllanteil f können Oberflächen-Plasmon-Polaritonen angeregt werden. Diese tragen zum lokalen elektrischen Feld am Ort eines Emissionszentrums bei.

EINFLUSS DER SCHICHTDICKE Der spezifische Widerstand ist in Abb. 7.5 a) ein weiteres Mal gezeigt. Der Bedeckungsgrad der



zugrundeliegenden Silberfilme lässt sich grob in drei, schematisch angedeutete Kategorien unterteilen. Für Silberfilme mit einer Reaktionszeit kleiner ~ 75 s entstehen nicht leitende Silberfilme. Silberfilme mit einer Reaktionszeit zwischen ~ 75 s und ~ 180 s entstehen leitende Silberfilme aus aneinander angrenzenden Metallinseln. Oberhalb einer Reaktionszeit von ~ 180 s entstehen raue, dicke Silberfilme.

In Abb. 7.5 b) ist das Auftreten von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen schematisch dargestellt. Lokalisierte Oberflächen-Plasmonen können in schwach bedeckten Silberfilmen (A) nur direkt angeregt werden. Bei Überschreiten der Perkulationsgrenze (B) sind die Metallnanopartikel verbunden, aber es können keine Oberflächen-Plasmon-Polaritonen an der Vakuum-Metall-Grenzfläche angeregt werden. In stark bedeckten Silberfilmen mit einer Reaktionszeit größer ~ 180 s (C) können Oberflächen-Plasmon-Polaritonen angeregt werden. Das elektrische Feld dieser propagierenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen kann zum lokalen elektrischen Feld am Ort eines Emissionszentrums beitragen.

Um diese Interpretation zu bestätigen, kann das in Abb. 7.6 skizzierte Experiment durchgeführt werden. In diesem wird die Position der beleuchteten Fläche relativ zum beobachteten Emissionszentrum verändert, entweder in Richtung des einfallenden Strahles (A) oder entgegen der Richtung des einfallenden Strahles (B). Abhängig von der Position der beleuchteten Fläche relativ zum beobachteten Emissionszentrum wird dabei eine unterschiedliche Autokorrelationsspur erwartet.

Dies liegt an dem Einfallswinkel von 70° in dem der Laserimpuls auf die Oberfläche des Silberfilms trifft (siehe Kap. 5.2). Der Silberfilm wird daher nicht auf der gesamten Fläche zur gleichen Zeit beleuchtet, sondern der Laserspot wird über den Silberfilm „abgerollt“.

Ist die beleuchtete Fläche in Richtung des einfallenden Strahles (A) verschoben, befindet sich – bei einer statistischen Verteilung – die Majorität aller beleuchteten Punktdefekte in Richtung des einfallenden Strahles relativ zum Emissionszentrum. In Abb. 7.6 (A) ist ein solcher Punktdefekt schematisch als schwarzer Punkt eingezeichnet. Ein Oberflächen-Plasmon-Polariton muss von diesem Punktdefekt in Propagationsrichtung des Lasers propagieren, um am beobachteten Emissionszentrum einzutreffen. Dadurch ist die effektive Verzögerung bei der Ankunft am beobachteten Emissionszentrum zwischen dem Laserimpuls und dem Oberflächen-Plasmon-Polariton klein. Die zeitliche Entwicklung der Summe der beiden elektrischen Felder weicht daher nicht stark von der zeitlichen Entwicklung des Laserimpulses ab und es sind keine Oszillationen in der Autokorrelationsspur bei hohen Impuls-zu-Impuls-Verzögerungen Δt zu erwarten.

Ist das beobachtete Emissionszentrum auf der der Laserquelle zugewandten Seite eines dezentrierten Laserimpulses (B), befindet sich

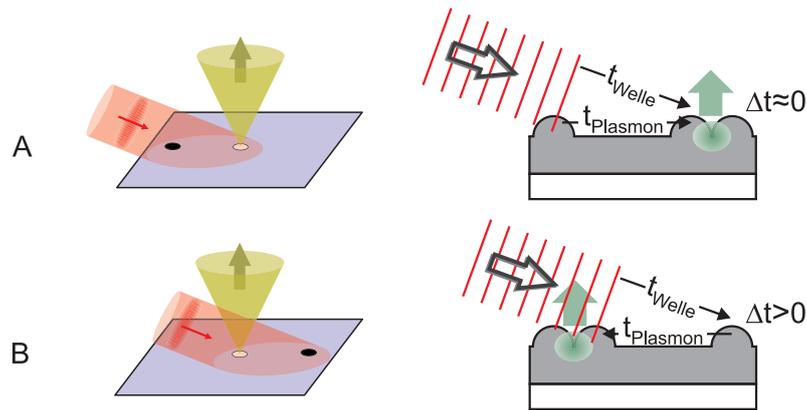


Abbildung 7.6: Schema zur Erklärung der Abhängigkeit von der Laserposition. (A) Links: Schematische Darstellung der Verschiebung der Laserposition gegenüber dem beobachteten Emissionszentrum. Als schwarzer Punkt ist ein Punktdefekt eingezeichnet, an dem ein Oberflächen-Plasmon-Polariton angeregt werden kann. Rechts: Eine ebene Welle trifft auf einen rauhen Silberfilm. Die ebene Welle trifft zuerst auf den Punktdefekt und erzeugt ein Oberflächen-Plasmon-Polariton. Die ebene Welle und das Oberflächen-Plasmon-Polariton propagieren zum Emissionszentrum mit annähernd gleicher Geschwindigkeit. Die Differenz der Ankunftszeiten der ebenen Welle und des Oberflächen-Plasmon-Polariton ist $\Delta t = t_{\text{Welle}} - t_{\text{Plasmon}} \approx 0$. (B) Links: Schematische Darstellung der Verschiebung der Laserposition gegenüber dem beobachteten Emissionszentrum. Als schwarzer Punkt ist ein Punktdefekt eingezeichnet. Rechts: Eine ebene Welle trifft auf einen kontinuierlichen, rauhen Silberfilm. Die ebene Welle trifft zuerst auf das beobachtete Emissionszentrum. Die ebene Welle trifft nach einer Zeit t_{Welle} auf den Punktdefekt und erzeugt ein Oberflächen-Plasmon-Polariton. Das Oberflächen-Plasmon-Polariton propagiert zum Emissionszentrum. Die Differenz der Ankunftszeiten der ebenen Welle und des Oberflächen-Plasmon-Polariton ist $\Delta t' = t_{\text{Welle}} + t_{\text{Plasmon}} > 0$.

die Majorität aller Punktdefekte entgegen der Richtung des einfallenden Laserstrahles. Ein Oberflächen-Plasmon-Polariton, welches von einem solchen Punktdefekt in Richtung des Emissionszentrums ausgesandt wurde, propagiert nun entgegen der Propagationsrichtung des Lasers. Die Verzögerung zwischen der Ankunft des Laserimpulses und der Ankunft des Oberflächen-Plasmon-Polaritons ist in diesem Fall hoch, wie in Abb. 7.6 (B) rechts skizziert ist. Auch lange nachdem das elektrische Feld des Laserimpulses bereits abgeklungen ist kann daher ein elektrisches Feld vorhanden sein. Dies führt zu Oszillationen in der Autokorrelationsspur bei sehr hohen Impuls- zu-Impuls-Verzögerungen Δt .

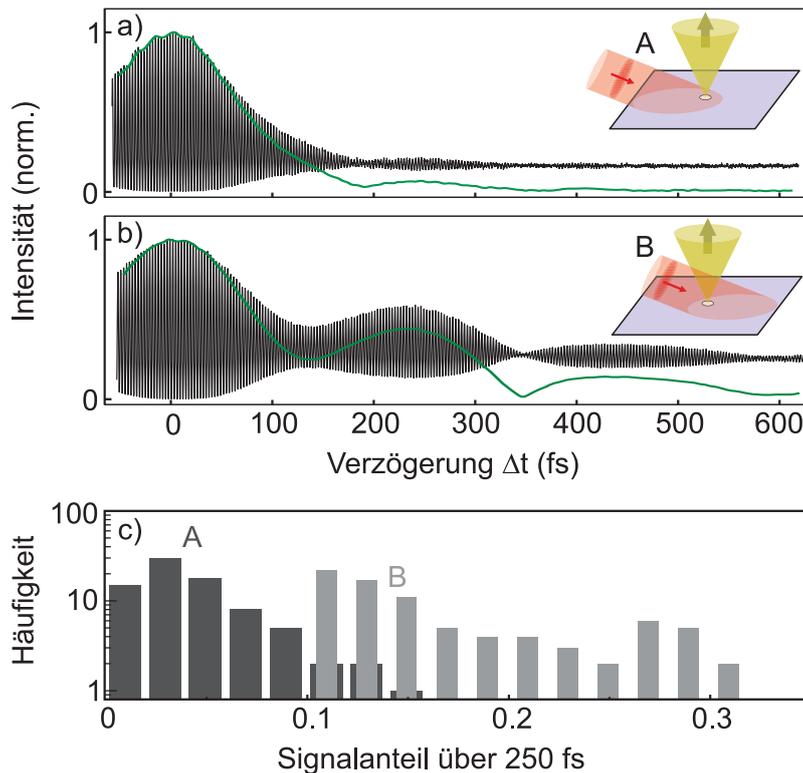


Abbildung 7.7: Einfluss der Position des Lasers relativ zum Emissionszentrum, abgewandelt aus [94]. a) Autokorrelationsspur (schwarze Linie) eines Emissionszentrums am Rande der beleuchteten Fläche eines Lasers. Die Verschiebung ist als Nebenbild schematisch dargestellt. Es sind keine Oszillationen bei hohen Verzögerungen Δt zu beobachten. Ein auf die Autokorrelationsspur angewandter Bandpass-Fourierfilter, der auf den dominanten Beitrag bei der anregenden Laserfrequenz zentriert ist, ergibt die grüne Linie. Dieses *Fourier-gefilterte* Signal fällt zu hohen Verzögerungen Δt zu Null ab. b) Autokorrelationsspur (schwarze Linie) desselben Emissionszentrums am entgegengesetzten Rand der beleuchteten Fläche eines Lasers. Die Verschiebung ist als Nebenbild schematisch dargestellt. Oszillationen können bis zur Messgrenze bei $\Delta t = 620$ fs beobachtet werden. Das nicht verschwindende Signal, das als grüne Linie eingezeichnet ist, folgt aus einem auf die Autokorrelationsspur angewendeten Bandpass-Fourierfilter, der auf den dominanten Beitrag bei der anregenden Laserfrequenz zentriert ist. c) Histogramm des Signalanteils bei $\Delta t > 250$ fs der Fourier-gefilterten Signale für 81 verschiedene Emissionszentren, die jeweils sowohl in der Konfiguration (A) als auch in der Konfiguration (B) gemessen wurden. Die Verteilung dieses Signalanteils, welcher ein Maß für die relative Stärke der Oszillationen bei hohen Verzögerungen Δt ist, ist in Konfiguration (B) im Vergleich zu Konfiguration (A) zu höheren Werten verschoben.

7.3 ABHÄNGIGKEIT VON DER RELATIVEN LASERPOSITION

Eine Abhängigkeit der Autokorrelationsspuren von der relativen Laserposition wird nach in Kap. 7.2 diskutierten Gesichtspunkten nur



in stark bedeckten Silberfilmen erwartet. Übereinstimmend konnte in schwach bedeckten Silberfilmen keine Abhängigkeit der Autokorrelationsspuren von der relativen Position des anregenden Lasers zum beobachteten Emissionszentrum festgestellt werden.

Im Gegensatz dazu zeigen stark bedeckte Silberfilme eine deutliche Abhängigkeit von der relativen Position der beleuchteten Fläche zum Emissionszentrum. Die Verschiebung der beleuchteten Fläche findet parallel zur Einfallsebene und der Probenebene statt. Für ein einzelnes Emissionszentrum sind die Autokorrelationsspuren in Abb. 7.7 a) und b) für eine Verschiebung der beleuchteten Fläche in Richtung des einfallenden Strahles (A) und entgegen der Richtung des einfallenden Strahles (B) gezeigt. Beide Konfigurationen sind schematisch in den entsprechenden Nebenbildern gezeigt. Für die Verschiebung der beleuchteten Fläche in Richtung des anregenden Laserstrahles (A) zeigt die Autokorrelationsspur keine klar aufzulösenden Oszillationen für Verzögerungen $t > 450$ fs. Bei einer Verschiebung der beleuchteten Fläche entgegen der Richtung des einfallenden Strahles (B) weist die Autokorrelationsspur Oszillationen bei Verzögerungen $\Delta t > 600$ fs auf.

Auf die Autokorrelationsspuren kann ein Bandpass-Fourierfilter angewandt werden, der bei dem dominanten Beitrag bei der anregenden Laserfrequenz zentriert ist. Das resultierende Signal wird im Folgenden als *Fourier-gefiltertes* Signal bezeichnet, und beschreibt die Stärke der Oszillation bei der Frequenz des anregenden Lasers als Funktion der Impuls-zu-Impuls-Verzögerung Δt .

Der Anteil des Fourier-gefilterten Signals bei Verzögerungen $\Delta t > 250$ fs gegenüber dem gesamten Fourier-gefilterten Signal bei Verzögerungen $\Delta t > 0$ kann berechnet werden. Vereinfacht entspricht dies der Stärke der Oszillationen bei der Frequenz des anregenden Lasers bei Verzögerungen $\Delta t > 250$ fs. Der Grenzwert $\Delta t > 250$ fs ist arbiträr gewählt. In Abb. 7.7 b) ist der Signalanteil für 81 einzelne Emissionszentren gezeigt, die jeweils in Konfiguration (A) und (B) gemessen wurden. Während in Konfiguration (A) lediglich Signalanteile zwischen 0 und 0,15 gemessen wurden, zeigen die gleichen Emissionszentren in Konfiguration (B) Signalanteile zwischen 0,1 und 0,31.

Diese in Relation erhöhte Stärke der Oszillationen bei hohen Verzögerungen Δt bei einer Verschiebung der beleuchteten Fläche entgegen der Richtung des einfallenden Lasers (B) stimmt mit der Annahme überein, dass propagierende Oberflächen-Plasmon-Polaritonen in stark bedeckten Silberfilmen zum lokalen elektrischen Feld, welches die Kontinuumsemission anregt, beitragen. Die beobachtete Heterogenität der Anregung zwischen schwach und stark bedeckten Filmen in der Zeitdomäne kann daher auf die Entstehung von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen, welche nur in stark bedeckten Silberfilmen möglich ist, zurückgeführt werden.



7.4 ABHÄNGIGKEIT VON DER FREQUENZ DES ANREGENDEN LASERS

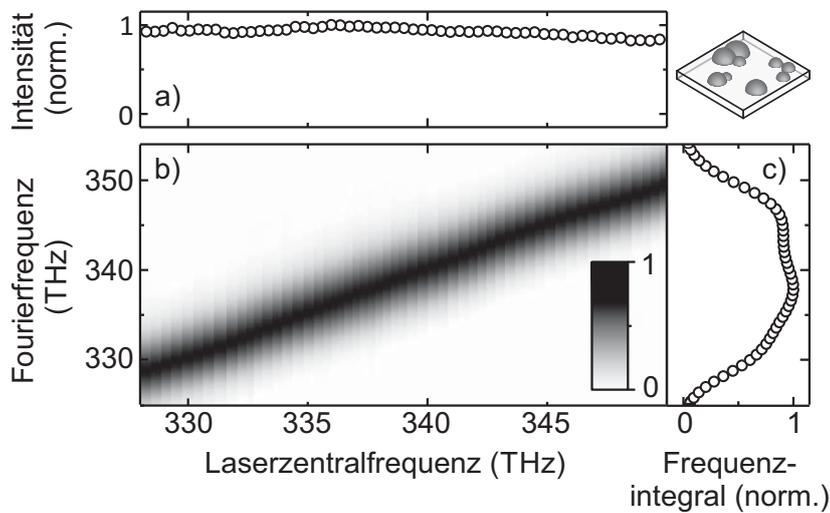


Abbildung 7.8: Abhängigkeit der Emissionsintensität sowie der Fourierfrequenz eines einzelnen Emissionszentrums von der Anregungsfrequenz auf einem schwach bedeckten Silberfilm, abgewandelt aus [94]. a) Photolumineszenzanregungsspektroskopie eines schwach bedeckten Silberfilms. Innerhalb des gezeigten Frequenzbereichs ist nur eine schwache Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz zu beobachten. b) Dichteplot des Fourierspektrums. Gezeigt ist der Bereich um die anregende Laserfrequenz. Die Zentralfrequenz des modifizierten Spektrums des lokalen Feldes steigt stetig mit der Anregungsfrequenz an und reproduziert das modifizierte Spektrum des elektrischen Feldes des Lasers. c) Frequenzintegral des Fourierspektrums. Eine Frequenzintegral-Komponente ist durch das Integral einer normierten Fourierfrequenz über alle Anregungsfrequenzen gegeben. Das Frequenzintegral zeigt eine schwache Substruktur und fällt zu großen und kleinen Frequenzen aufgrund von Beschränkungen der Messung stark ab.

Zu klären bleibt, ob die Heterogenität zwischen schwach und stark bedeckten Silberfilmen in der Energiedomäne ebenfalls auf die Entstehung von propagierenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen zurückgeführt werden kann. Borys *et al.* untersuchten die Emissionsintensität von Silberfilmen als Funktion der Zentralfrequenz des anregenden Lasers [48]. Die Autokorrelationsspuren von Silberfilmen lassen sich ebenfalls als Funktion der Zentralfrequenz des anregenden Lasers untersuchen, und somit Messungen in der Zeitdomäne mit Messungen in der Energiedomäne verknüpfen.

In Abb. 7.8 a) ist zunächst die Emissionsintensität eines einzelnen Emissionszentrums als Funktion der Zentralfrequenz des anregenden Lasers – das Photolumineszenzanregungsspektrum – auf einem schwach bedeckten Silberfilm gezeigt. Innerhalb des dargestell-



ten Frequenzbereichs bleibt die Intensität näherungsweise konstant, in Übereinstimmung mit [48].

Um die Messungen in der Zeitdomäne übersichtlich darzustellen, wird statt den Autokorrelationsspuren der *normierte* dominante Beitrag bei der anregenden Laserzentalfrequenz der zugehörigen Fouriertransformation dargestellt. Dieser entspricht dem modifizierten lokalen Feld, welches die Kontinuumsemission anregt, und wird im Folgenden durch *Fourierspektrum* abgekürzt. Das Fourierspektrum des Emissionszentrums aus 7.8 a) ist in Abb. 7.8 b) gezeigt. Es reproduziert bei allen Frequenzen das modifizierte Spektrum des anregenden Lasers.

In Abb. 7.8 c) ist das *Frequenzintegral* gezeigt. Dabei wird eine der in Abb. 7.8 b) gezeigten, normierten Fourierfrequenzen über alle gezeigten Laserfrequenzen integriert.

Das normierte Frequenzintegral sollte einen konstanten Wert bei eins aufweisen. Die stärkste Abweichung tritt an den Rändern auf und stammt aus der Beschränkung der Messung auf einen Bereich von Laserfrequenzen. Aus diesem Grund „fehlen“ bei der Integration in den Randbereichen Fourierfrequenzkomponenten, was zu einer Reduktion des beobachteten Frequenzintegrals führt. Des Weiteren zeigt sich eine schwache Substruktur zwischen $\nu \approx 335$ THz und $\nu \approx 347$ THz. Diese kann auf einen variierenden Abstand zwischen den Datenpunkten auf der Laserfrequenzachse zurückgeführt werden, welche aufgrund des internen Steuerungsmechanismus des Lasers entsteht.

Die Emissionsintensität eines Emissionszentrums auf einem stark bedeckten Substrat weist eine starke Abhängigkeit von der anregenden Laserzentalfrequenz auf, wie in Abb. 7.9 a) gezeigt. Diese Modulation der Emissionsintensität ist in Übereinstimmung mit [48].

Das Fourierspektrum ist in Abb. 7.9 b) als Dichteplot dargestellt. Für einzelne Anregungsfrequenzen, z. B. $\nu = 338$ THz, weist das Fourierspektrum starke Ähnlichkeit mit dem modifizierten Spektrum des anregenden Lasers auf. Die Halbwertsbreite des Fourierspektrums ist jedoch kleiner als die des modifizierten Spektrums des anregenden Lasers. Bei den meisten Anregungsfrequenzen weist das Fourierspektrum zwei Maxima auf und entspricht bei diesen Frequenzen nicht dem modifizierten Spektrum des anregenden Lasers. Bei bestimmten Anregungsfrequenzen, z. B. $\nu = 343$ THz, entspricht die entsprechende Fourierfrequenz sogar einem lokalen Minimum. Durch das Zusammenspiel der Fourierspektren entsteht eine für individuelle Emissionszentren charakteristische *Treppenstruktur*.

Das Frequenzintegral stark bedeckter Substrate weist eine deutliche Substruktur auf, wie in Abb. 7.9 c) gezeigt ist. Auch hier nimmt die Einhüllende zu den Randbereichen durch den diskutierten, endlichen gezeigten Bereich der Laserfrequenz ab. Im Mittelbereich, der auf schwach bedeckten Substraten nur wenig struktu-

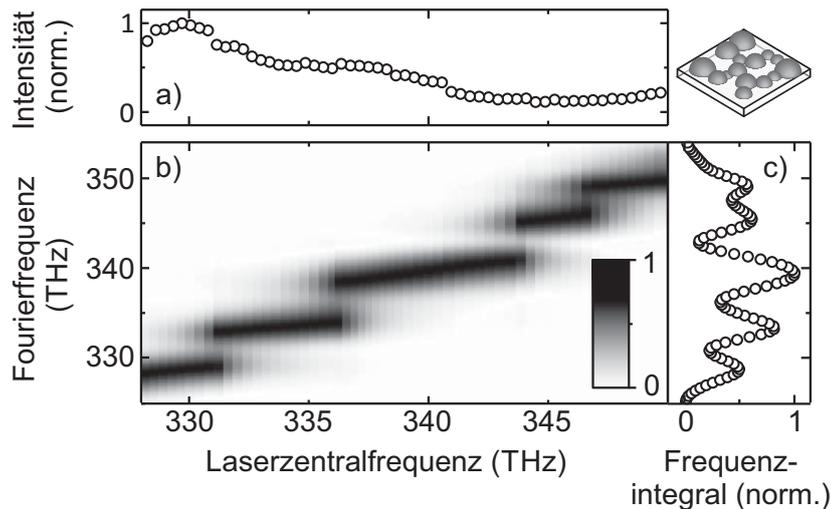


Abbildung 7.9: Abhängigkeit der Emissionsintensität sowie der Fourierfrequenz eines einzelnen Emissionszentrums von der Anregungsfrequenz auf einem stark bedeckten Silberfilm, abgewandelt aus [94]. a) Photolumineszenzanregungsspektroskopie eines stark bedeckten Silberfilms. Innerhalb des gezeigten Frequenzbereichs ist eine starke Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz zu beobachten. b) Dichteplot des Fourierfrequenzspektrums. Der Dichteplot des Fourierfrequenzspektrums ist bei bestimmten Fourierfrequenzen unterbrochen; der Eindruck einer treppenartigen Struktur entsteht. Es ist kein stetiger Anstieg des Fourierfrequenzspektrums mit der Laserfrequenz zu beobachten. c) Frequenzintegral des Fourierfrequenzspektrums. Das Frequenzintegral ist stark moduliert.

riert war, sinkt das Frequenzintegral bei einzelnen Frequenzen, z. B. $\nu_{\text{Fourier}} = 343 \text{ THz}$, auf einen Minimalwert. Diese Frequenzen sind unabhängig von der Anregungsfrequenz in den modifizierten Spektren der lokalen elektrischen Felder *unterdrückt*. Das Frequenzintegral zeigt daher, dass nur wenige, enge Frequenzbänder zur elektrischen Feldstärke am Ort eines Emissionszentrums eines stark bedeckten Substrates beitragen.

7.5 EINFLUSS PROPAGIERENDER OBERFLÄCHEN-PLASMON-POLARITONEN AUF DAS FOURIERSPEKTRUM

Um die im vorangegangenen Kapitel diskutierte Abhängigkeit der Emissionsintensität und des Fourierfrequenzspektrums von der Frequenz des anregenden Lasers zu beschreiben, wird ein einfaches Modell für die Form des elektrischen Feldes am Ort des beobachteten Emissionszentrums eingeführt. In kontinuierlichen Silberfilmen, deren Dicke die Entstehung von propagierenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen erlaubt, werden von Punktdefekten auf der Oberfläche radiale Oberflächen-Plasmon-Polaritonen ausgesandt [99, 145]. Die elektrischen Felder des anregenden Laserimpulses sowie der ausgesendeten Ober-

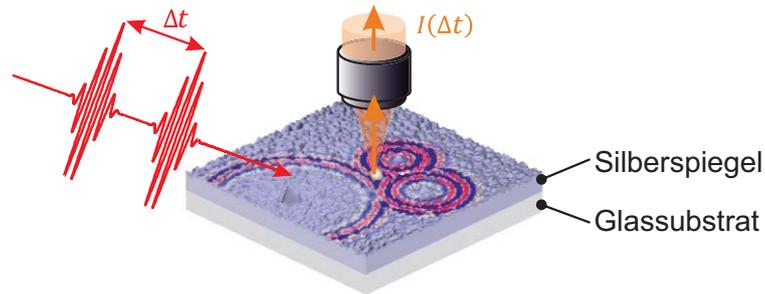


Abbildung 7.10: Schema der Anregung in stark bedeckten Silberspiegeln, abgewandelt aus [94]. An Punktdefekten auf der Oberfläche können propagierende Oberflächen-Plasmon-Polaritonen erzeugt werden. Diese breiten sich radial aus und können mit dem Laserimpuls und anderen Oberflächen-Plasmon-Polaritonen am Ort des beobachteten Emissionszentrums interferieren .

flächen-Plasmon-Polaritonen können am Ort des beobachteten Emissionszentrums miteinander interferieren. Ein solches System ist in Abb. 7.10 schematisch dargestellt.

Die zeitliche Entwicklung der elektrischen Felder der an den Punktdefekten – im Folgenden als *Antennen* bezeichnet – erzeugten und sich radial ausbreitenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen kann in guter Näherung als identisch mit dem elektrischen Feld des anregenden Laserimpulses betrachtet werden, da die Oberflächen-Plasmon-Polaritonen eine Bewegungsgeschwindigkeit von 95% der Lichtgeschwindigkeit in Vakuum und eine Gruppengeschwindigkeitsdispersion von unter $0,5 \text{ fs}^2/\mu\text{m}$ aufweisen (siehe Kap. 3). Das lokale elektrische Feld kann daher als Summe von N elektrischen Feldkomponenten geschrieben werden:

$$\mathcal{E}(t) = \sum_{j=0}^N A_j \cdot e^{i\phi_j} \cdot \mathcal{E}_{\text{Laser}}(t - t_j), \quad (7.4)$$

wobei der Term $j = 0$ das elektrische Feld des anregenden Laserimpulses und die Terme $j = 1, \dots, N$ die elektrischen Felder der propagierenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen beschreiben. Jedes Teilelement der Summe besitzt eine Phasenverschiebung ϕ_j , eine Amplitude A_j und eine Zeitverzögerung t_j . Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann der anregende Laserimpuls durch ein Summenelement ohne Phasenverschiebung und Zeitverzögerung, sowie $A_j = 1$ beschrieben werden. Eine Phasenverschiebung ϕ kann in realen System insbesondere dann auftreten, wenn ein Oberflächen-Plasmon nicht resonant angeregt wird [110]. Im Folgenden wird das elektrische Feld des Laserimpulses durch das Summenelement $j = 0$ beschrieben. Um die Auswirkungen propagierender Plasmonen auf das Fourierspektrum



in einfacher Form zu illustrieren, wird zunächst nur die einfache Summe

$$\mathcal{E}(t) = \sum_{j=0}^1 A_j \cdot e^{i\phi_j} \cdot \mathcal{E}_{\text{Laser}}(t - t_j) \quad (7.5)$$

aus dem elektrischen Feld des Lasers und dem elektrischen Feld eines Oberflächen-Plasmon-Polaritons betrachtet. Die Phasenverschiebung des Oberflächen-Plasmon-Polaritons wird auf $\phi_1 = 0$ und die Amplitude auf $A_1 = 0,5 \cdot A_0$ festgesetzt. Das elektrische Feld des Lasers sei durch eine ebene Welle mit gaußförmigem zeitlichem Verlauf gegeben (Glg. 4.16), mit einer Zentralfrequenz $\nu_{\text{Laser}} = 361.2 \text{ THz}$ und einer Pulsbreite $\tau = 80 \text{ fs}$.

Die erwartete Autokorrelationsspur berechnet sich aus Glg. 4.18 mit dem modifizierten elektrischen Feld $\mathcal{E}(t)$ aus Glg. 7.5. Für Exponenten $n > 1$ bleibt das qualitative Verhalten der Autokorrelation sowie des Fourierspektrums erhalten. Der Exponent wird auf $n = 2$ gesetzt. Abhängig von der Verzögerung t_1 des Oberflächen-Plasmon-Polaritons interferieren bestimmte Frequenzkomponenten der elektrischen Felder des Laserimpulses und des Oberflächen-Plasmon-Polaritons konstruktiv oder destruktiv. Die elektrischen Feldkomponenten bei der Zentralfrequenz des Lasers interferieren konstruktiv für Zeitverzögerungen $t_1 = m \cdot \frac{1}{\nu_{\text{Laser}}}$ und destruktiv für Zeitverzögerungen $t_1 = (m + \frac{1}{2}) \cdot \frac{1}{\nu_{\text{Laser}}}$ mit $m \in \{0, \mathbb{N}\}$.

In Abb. 7.11 a) ist die Autokorrelationsspur des elektrischen Feldes des Lasers gezeigt, mit $A_{1, \dots, N} = 0$. Dies entspricht der Autokorrelationsspur bei Bestimmung der Impulslänge über Frequenzverdopplung, und kann als Referenzrechnung behandelt werden. Die in Kap. 7.1 eingeführte Standardabweichung beträgt $2\sigma = 89,0 \text{ fs}$. Das Fourierspektrum ist in Abb. 7.11 b) gezeigt. Das Fourierspektrum entspricht dem modifizierten Spektrum des Laserimpulses und ist maximal bei $\nu = 361.2 \text{ THz} = \nu_{\text{Laser}}$.

In Abb. 7.11 c) ist die Autokorrelationsspur des elektrischen Feldes aus Glg. 7.5 für $t_1 = 40 \cdot \frac{1}{\nu_{\text{Laser}}}$ (konstruktive Interferenz bei $\nu = \nu_{\text{Laser}}$) gezeigt. Die Autokorrelationsspur ist gegenüber der Referenz verbreitert. Die Standardabweichung ist $2\sigma = 140.4 \text{ fs}$. Die Standardabweichung ist damit um fast 60% gegenüber der Referenz erhöht.

Das elektrische Feld des anregenden Lasers ist nicht monochromatisch. Bei den Frequenzkomponenten $\nu^{(d)} = (m + \frac{1}{2}) \cdot \frac{1}{t_1}$ mit $m \in \{0, \mathbb{N}\}$ sind die elektrischen Felder des Lasers und des Oberflächen-Plasmon-Polaritons um π phasenverschoben und interferieren destruktiv. Die beiden der Zentralfrequenz des Lasers

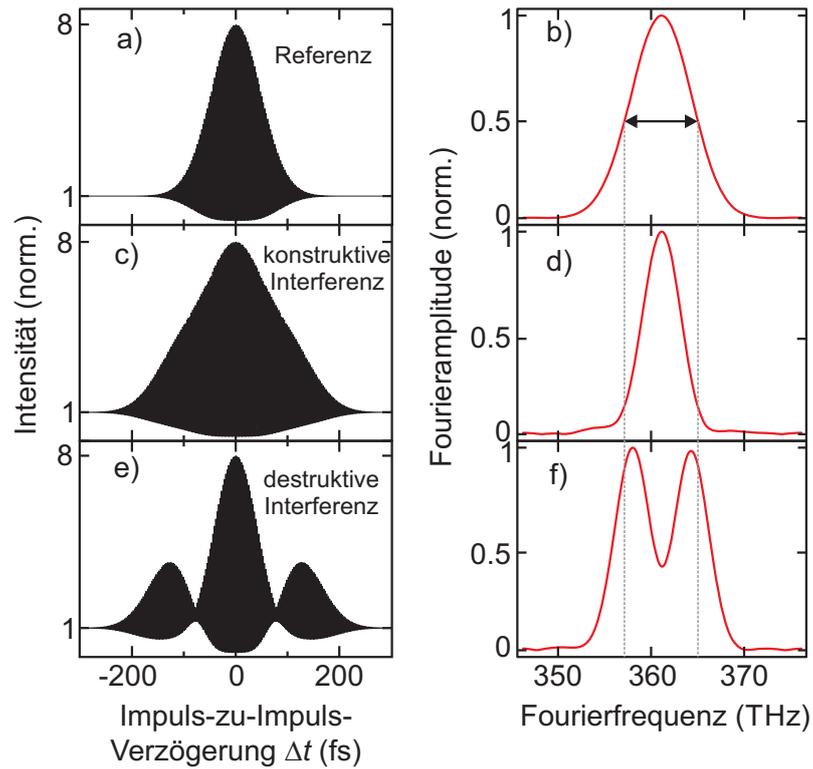


Abbildung 7.11: Simulation der Autokorrelationsexperimente. a) Simulation der Autokorrelation mit einem unmodifizierten Feld ($A_{j=1,\dots,N} = 0$). b) Zugehöriges Fourierpektrum. c) Simulation der Autokorrelation, mit dem bei der Zentralfrequenz konstruktiv interferierenden elektrischen Feld eines Oberflächen-Plasmon-Polariton im zeitlichen Abstand $t_1 = 40 \cdot 1/\nu_{\text{Laser}}$. Die resultierende Autokorrelationsspur ist stark gegenüber der unmodifizierten Autokorrelation verbreitert. d) Zugehöriges Fourierpektrum. Aufgrund destruktiv interferierender Frequenzkomponenten ist das Fourierpektrum verschmälert. e) Simulation der Autokorrelation, mit dem bei der Zentralfrequenz destruktiv interferierenden elektrischen Feld eines Oberflächen-Plasmon-Polariton im zeitlichen Abstand $t_1 = 40,5 \cdot 1/\nu_{\text{Laser}}$. Die Autokorrelationsspur bildet Knoten aus, besitzt aber weiterhin Oszillationen bei hohen Impuls-zu-Impuls-Verzögerungen Δt . f) Zugehöriges Fourierpektrum. Das Fourierpektrum besitzt ein lokales Minimum bei der Laserzentralfrequenz. Das Fourierpektrum ist verbreitert.

$\nu_{\text{Laser}} = 361,2 \text{ THz}$ nächsten, destruktiv interferierenden Frequenzen mit $t_1 = 40 \cdot 1/\nu_{\text{Laser}}$ sind:

$$\nu^{(d)} = \left(40 \pm \frac{1}{2}\right) \frac{1}{t_1} = (1 \pm 0,0125) \nu_{\text{Laser}} ,$$

$$\nu_1^{(d)} = 356,7 \text{ THz} ,$$

$$\nu_2^{(d)} = 365,7 \text{ THz} .$$



Das elektrische Feld ist bei diesen Frequenzen unterdrückt, was zu einer Verschmälerung des in Abb. 7.11 d) gezeigten Fourierspektrums gegenüber der Referenz führt.

Für $t_1 = 40,5 \cdot \frac{1}{\nu_{\text{laser}}}$ interferiert die elektrische Feldkomponente bei der Laserzentalfrequenz destruktiv. Die berechnete Autokorrelationsspur ist in Abb. 7.11 e) gezeigt und weist zwei Knoten auf. Ein Knoten zeichnet sich dadurch aus, dass die Intensität des gesamten, anregenden Feldes $I(\Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} |\mathcal{E}(t) + \mathcal{E}(t + \Delta t)|^2 dt$ nur noch unwesentlich von der Impuls-zu-Impuls-Verzögerung Δt abhängt. Die Ursache dafür liegt bereits in der Form des elektrischen Feldes $\mathcal{E}(t)$.

Destruktive Interferenz zwischen den elektrischen Feldern des Oberflächen-Plasmon-Polaritons und des Laserimpulses findet nur in den Zeitbereichen statt, in denen die beiden Felder überlappen. Da die Feldkomponenten des Laserimpulses und des Oberflächen-Plasmons zeitlich getrennt sind, ist der Bereich hohen Überlapps begrenzt. In diesem Bereich wird das elektrische Feld minimal, während in den Bereichen schwachen Überlapps die elektrischen Felder des Laserimpulses und des Oberflächen-Plasmons reproduziert werden. Das gesamte elektrische Feld besitzt daher einen Knoten. Wird nun ein Autokorrelationsexperiment durchgeführt, können bei einer bestimmten Impuls-zu-Impuls-Verzögerung Δt Bereiche hoher Feldstärke des gesamten Feldes $\mathcal{E}(t)$ mit Bereichen niedriger Feldstärke des verzögerten, gesamten Feldes $\mathcal{E}(t + \Delta t)$ überlagern. Eine kleine Variation der Impuls-zu-Impuls-Verzögerung Δt führt daher zu keiner starken Veränderung der Intensität des anregenden Feldes $I(\Delta t)$ oder der beobachteten Intensität $I_M(\Delta t)$. Die Standardabweichung ist $2\sigma = 178.9\text{fs}$ und ist somit im Vergleich zur Referenz verdoppelt.

Wie in Abb. 7.11 f) zu sehen ist, ist die elektrische Feldkomponente bei der zentralen Laserfrequenz im Fourierspektrum unterdrückt, da gilt $\nu_{\text{laser}} \in \nu^{(d)}$. Die Frequenzkomponenten $\nu^{(k)} = m \cdot \frac{1}{t_1}$ mit $m \in \{0, \mathbb{N}\}$ sind verstärkt.

Ein Modell auf Basis der Interferenz des eingestrahnten Laserimpulses mit einem einzelnen propagierenden Oberflächen-Plasmon-Polariton, repräsentiert durch ein zeitlich verzögertes Abbild des elektrischen Feldes des anregenden Lasers, ist qualitativ übereinstimmend mit den Beobachtungen an kontinuierlichen Silberfilmen aus Abb. 7.2 e)-f).

Die große Streuung der Standardabweichung 2σ in Abb. 7.3 folgt ebenfalls aus diesem Modell. Für sehr kleine Zeitverzögerungen t_1 treten Standardabweichungen 2σ in der Höhe der Referenz auf. Ist die Verzögerung t_1 deutlich größer als die Breite des Impulses τ , überlappen die elektrischen Felder nicht mehr. In diesem Fall können jedoch einem Autokorrelationsexperiment Oszillationen bei hohen Impuls-zu-Impuls-Verzögerungen Δt beobachtet werden, bei denen das elektrische Feld des Oberflächen-Plasmon-Polaritons, welches von einem ersten Laserimpuls erzeugt wurde, mit dem elektrischen Feld



des zweiten Laserimpulses überlagert. Dies führt zu den beobachteten, hohen Standardabweichungen 2σ .

EINFLUSS DER LASERZENTRALFREQENZ Die auf stark bedeckten Silberfilmen bei konstanter Zentralfrequenz des anregenden Lasers gemachten Beobachtungen aus Kap. 7.1 und Kap. 7.3 stimmen mit dem vorgestellten Modell überein. Die Autokorrelationsspuren können nun als Funktion der Zentralfrequenz des anregenden Lasers bei konstanter Verzögerung t_1 simuliert werden.

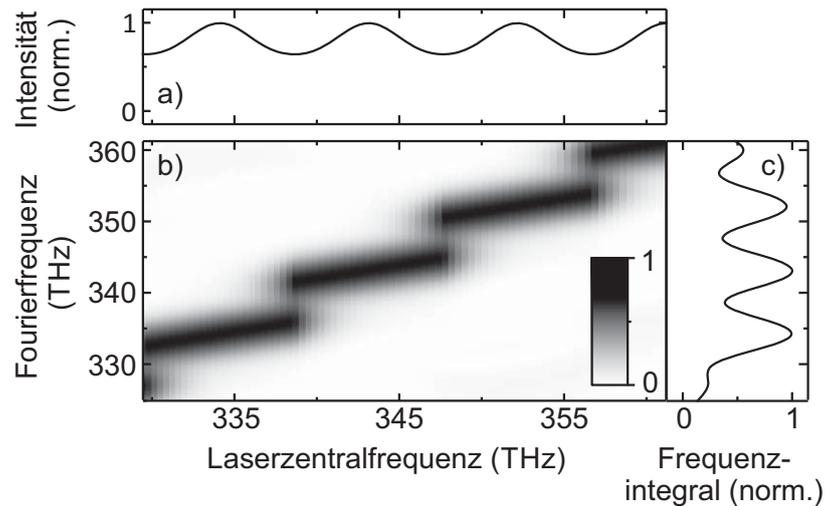


Abbildung 7.12: Simulation der Frequenzabhängigkeit der Emissionsintensität und des Fourierspektrums. Das elektrische Feld hat die Form aus Glg. 7.5, mit $t_1 = 110,47$ fs, $A_1 = 0,5 \cdot A_0$ und $\phi_1 = 0$. a) Simuliertes Photolumineszenzanregungsspektrum, moduliert mit der Periodizität $\Delta\nu = 1/t_1$. b) Dichteplot des Fourierspektrums. Die periodische Treppenstruktur wird von Frequenzen erzeugt, die destruktiv interferieren. An diesen Frequenzen ist das lokale Feld unabhängig von der Laserfrequenz minimal. c) Frequenzintegral. Die destruktiv interferierenden Frequenzkomponenten treten als Minima im Frequenzintegral auf.

Für $t_1 = 40 \cdot \frac{1}{\nu_{\text{Laser}}} = 110,47$ fs ist in Abb. 7.12 a) die berechnete Emissionsintensität als Funktion der Zentralfrequenz des anregenden Lasers gezeigt. Das Photolumineszenz-Anregungs-Spektrum ist mit einer Periode $\Delta\nu = 1/t_1$ moduliert. Ein Minimum der Emissionsintensität entsteht, wenn das elektrische Feld bei der Zentralfrequenz des Lasers destruktiv interferiert.

In Abb. 7.12 b) ist das Fourierspektrum als Funktion der Zentralfrequenz des Lasers ν_{Laser} dargestellt. Mit einer Periodizität von $\Delta\nu = 1/t_1$ sind einzelne Fourierfrequenzen unabhängig von der anregenden Laserfrequenz stark unterdrückt. Die Treppenstruktur in einem Dichteplot des Fourierspektrums entsteht, da für ein gegebenes beobachtetes Emissionszentrum die Verzögerungen $t_{j=1..n}$ festgelegt sind. Daher sind ebenfalls alle konstruktiv und destruktiv interferie-



renden Frequenzen festgelegt. Bei der Variation der Zentralfrequenz des Lasers ν_{Laser} wird daher zwischen konstruktiver und destruktiver Interferenz der elektrischen Feldkomponente bei der Zentralfrequenz variiert.

Die unterdrückten Fourierfrequenzen treten ebenfalls im Frequenzintegral auf, wie in Abb. 7.12 c) gezeigt. Um vergleichbar mit den gemessenen Ergebnissen aus Kap. 7.1 zu bleiben, wurden in den Berechnungen sowohl die nicht äquidistanten Abstände der Datenpunkte auf der Laserfrequenzachse als auch die Begrenzungen des Experiments berücksichtigt, welche zum charakteristischen Abfall des Frequenzintegrals an den Randbereichen führt. Das Frequenzintegral ist ebenfalls mit der Periodizität $1/t_1$ moduliert. Minima entstehen bei Frequenzen, bei denen die elektrischen Felder des Lasers und des Oberflächen-Plasmon-Polaritons destruktiv interferieren.

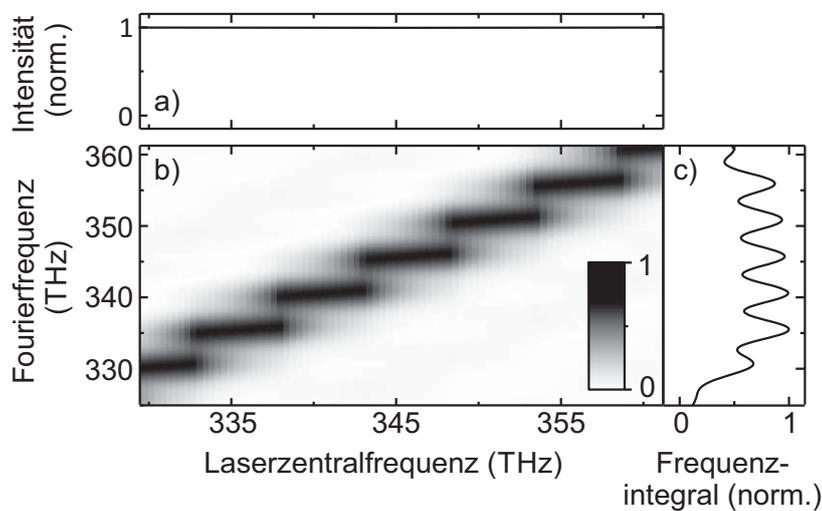


Abbildung 7.13: Simulation der Frequenzabhängigkeit der Emissionsintensität und des Fourierpektrums. Das elektrische Feld hat die Form aus Glg. 7.5, mit $t_1 = 193,8$ fs, $A_1 = 0,5 * A_0$ und $\phi_1 = 0$. a) Simuliertes Photolumineszenzanregungsspektrum, moduliert mit der Periodizität $\Delta\nu = 1/t_1$. Die Modulationstiefe ist kleiner als 1%. b) Dichteplot des Fourierpektrums. c) Zugehöriges Frequenzintegral. Die Modulation des Frequenzintegrals mit der Periodizität $1/t_1$ ist klar zu erkennen.

Das Verhalten für lange Zeitverzögerungen t_1 ist exemplarisch in Abb. 7.13 a)–c) für eine Zeitverzögerung $t_1 = 70 \cdot \frac{1}{\nu_{\text{Laser}}} = 193,8$ fs gezeigt. Die simulierte Emissionsintensität, abgebildet in Abb. 7.13 a), besitzt eine schwache Modulation von weniger als einem Prozent mit einer Periodizität $1/t_1$. Für Zeitverzögerungen $t_1 \gg \tau_{\text{Laser}}$ ist die Emissionsintensität als Funktion der Anregungsfrequenz nahezu konstant, da nur noch Bereiche mit geringer Feldstärke der elektrischen Felder des Lasers und des Oberflächen-Plasmon-Polaritons überlagern. Diese Bereiche liefern nur einen kleinen Beitrag zur beobachteten Emissionsintensität.



Der Dichteplot der Fourierspektren ist in Abb. 7.13 b) gezeigt und zeichnet sich durch die bekannte, charakteristische Treppenstruktur mit einer Periodizität $1/t_1$ aus. Das Frequenzintegral weist eine deutliche Modulation auf, wie in Abb. 7.13 c) zu sehen.

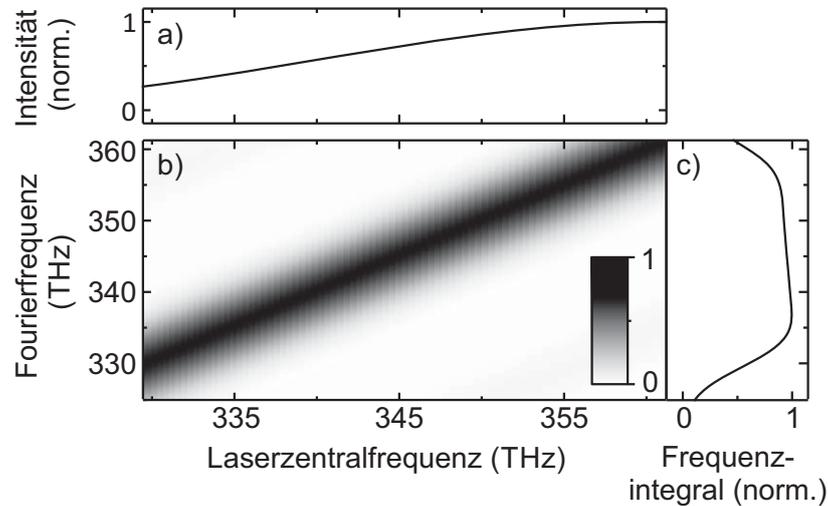


Abbildung 7.14: Simulation der Frequenzabhängigkeit der Emissionsintensität und des Fourierspektrums. Das elektrische Feld hat die Form aus Glg. 7.5, mit $t_1 = 8,3$ fs, $A_1 = 0,5 * A_0$ und $\phi_1 = 0$. a) Simuliertes Photolumineszenzanregungsspektrum, moduliert mit der Periodizität $\Delta\nu = 1/t_1$. Aufgrund der hohen Periodizität kann keine volle Periode in diesem Frequenzbereich abgebildet werden. Der Abfall zu kleinen Frequenzen ist ein Zeichen für die hohe Modulationstiefe. b) Dichteplot des Fourierspektrums. Aufgrund der hohen Periodizität ist die Modulation des modifizierten Spektrums gegenüber der Breite des modifizierten Spektrums als flach anzunehmen. Da die Fourierspektren auf die lokalen Maxima normiert sind, verschwindet die Treppenstruktur. c) Frequenzintegral. Abgesehen von den diskutierten Randeffekten und dem nicht äquidistanten Abstand der Datenpunkte auf der Laserfrequenzachse ist das Frequenzintegral konstant. Da das Frequenzintegral aus den lokal normierten Fourierspektren stammt, führt die hohe Periodizität hier ebenfalls zu einer verschwindenden Modulation (vgl. Bildunterschrift 7.14 b)).

Das Verhalten für kurze Zeitverzögerungen t_1 ist exemplarisch in Abb. 7.14 a)–c) für eine Zeitverzögerung $t_1 = 3 \cdot \frac{1}{\nu_{\text{Laser}}} = 8,3$ fs gezeigt. Die simulierte Emissionsintensität ist in Abb. 7.14 a) gezeigt. Im abgebildeten Frequenzbereich kann keine volle Periode abgebildet werden, dennoch ist ein starker Abfall der Emissionsintensität zu niedrigen Anregungsfrequenzen zu beobachten. Dies weist auf die hohe Modulationstiefe, ein Grad für die Stärke der Modulation, des Photolumineszenzanregungsspektrums hin.

Der Dichteplot der Fourierspektren ist in Abb. 7.14 b) dargestellt. Aufgrund der hohen Periodizität ist die Modulation des modifizierten Spektrums gegenüber der Breite des modifizierten Spektrums als



flach anzunehmen; alle Fourierfrequenzen eines Fourierspektrums werden gleichmäßig reduziert. Da das Fourierspektrum normiert dargestellt wird, ist keine Modulation als Funktion der Zentralfrequenz des Lasers zu erkennen.

Da es sich beim Frequenzintegral um die integrierten, *normierten* Fourierfrequenzen handelt, ist in dieser Darstellung ebenfalls keine Modulation zu erkennen, wie in Abb. 7.14 c) gezeigt. Das Frequenzintegral ist abgesehen von Randeffekten und den nicht äquidistanten Abständen auf der Laserfrequenzachse konstant.

Zusammenfassend gilt, dass kurze Zeitverzögerungen $t_1 \ll \tau_{\text{Laser}}$ das Photolumineszenzanregungsspektrum beeinflussen; lange Verzögerungen $t_1 \gg \tau_{\text{Laser}}$ definieren die Form des Frequenzintegrals. Dies folgt aus der Abhängigkeit der Modulationstiefe: Sie ist eine Funktion der Amplitude A_1 , der Zeitverzögerung t_1 , der Phasenverschiebung ϕ_1 und der Pulslänge des Lasers τ_{Laser} . Die Emissionsintensität ist sensitiv auf elektrische Felder, die kleine Zeitverzögerungen t_1 besitzen. Wird der Überlapp des elektrischen Feldes des Lasers und des elektrischen Feldes des Oberflächen-Plasmons verringert, sinkt der Einfluss auf die Emissionsintensität $I \propto |(\mathcal{E}(t))^n|^2$ aufgrund des Exponenten n rapide. Das Frequenzintegral folgt direkt aus den elektrischen Feldern und ist daher weniger empfindlich gegenüber Veränderungen des elektrischen Feldes.

VERGLEICH MIT MESSUNGEN Die von der Laserzentalfrequenz abhängigen Berechnungen zeigen, dass die Erweiterung des elektrischen Feldes um eine weitere Komponente mit einer intermediären Zeitverzögerung $t_1 \approx \tau_{\text{Laser}}$ in erster Näherung die Messergebnisse für stark bedeckte Silberfilme reproduziert. Ein rauer Film besitzt viele Antennen, an denen Oberflächen-Plasmonen-Polaritonen erzeugt werden können. Diese können durch eine Mehrzahl beitragender elektrischer Felder $E_{j=1,\dots,N}$ modelliert werden.

Die Abhängigkeit der Emissionsintensität eines realen Systems von der Anregungsfrequenz kann mit Oberflächen-Plasmon-Polaritonen modelliert werden, die kurze und intermediäre Verzögerungen t_j besitzen. Das Frequenzintegral eines realen System kann mit Oberflächen-Plasmon-Polaritonen modelliert werden, die lange und intermediäre Verzögerungen t_j besitzen.

Um die in Abb. 7.9 a)–c) gezeigten Messdaten innerhalb des vorgestellten Modells zu beschreiben, kann eine Anzahl $N - 1$ zusätzlicher elektrischer Feldkomponenten iterativ eingeführt und angepasst werden. Bereits für vier zusätzliche elektrische Feldkomponenten² lässt sich eine Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation er-

² In Anhang A finden sich Simulationen mit ein bis zwei zusätzlichen elektrischen Feldkomponenten.

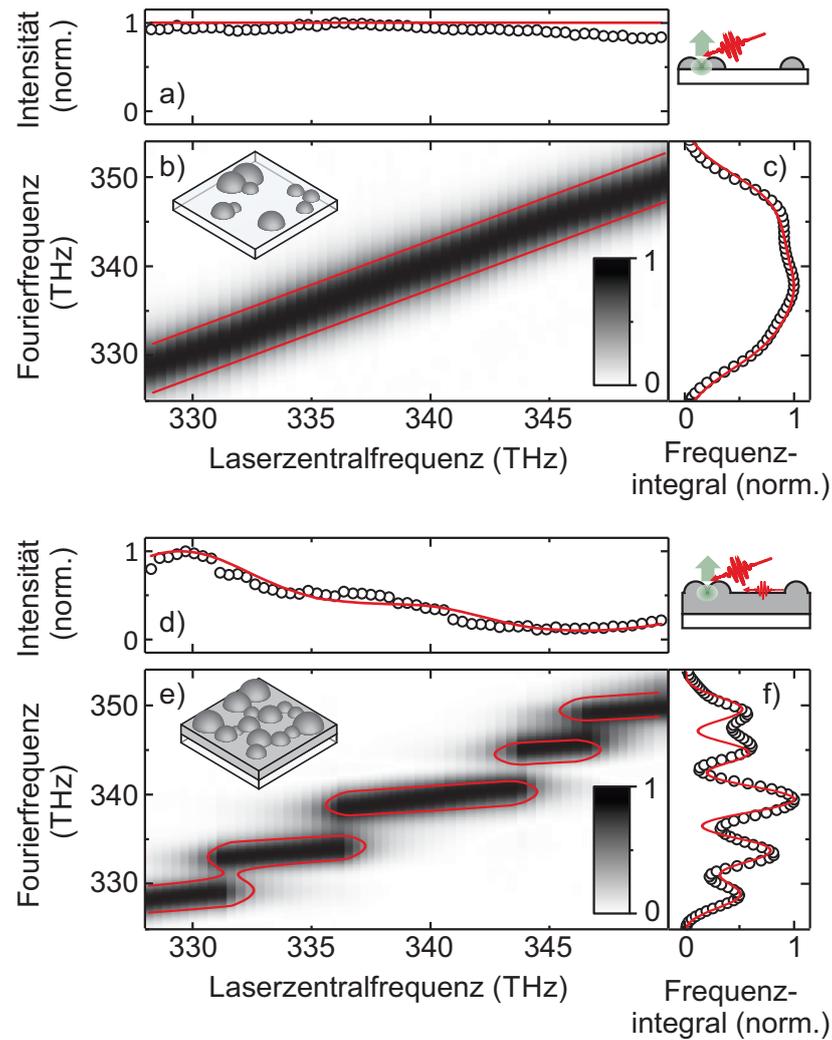


Abbildung 7.15: Vergleich der experimentellen Daten und des simulierten Modells, abgewandelt aus [94]. Die simulierten Daten sind als rote Linien eingezeichnet. Im Falle der Dichteplots zeigen die roten Linien einen Wert von 0,6 der simulierten Daten. a) Emissionsintensität als Funktion der anregenden Laserfrequenz eines schwach bedeckten Silberfilmes. b) Zugehöriger Dichteplot des Fourierspektrums. c) Zugehöriges Frequenzintegral. Die simulierten Daten, die keine zusätzlichen Feldkomponenten beinhalten, reproduzieren die Messdaten. d) Emissionsintensität als Funktion der anregenden Laserfrequenz eines stark bedeckten Silberfilmes. e) Zugehöriger Dichteplot des Fourierspektrums. f) Zugehöriges Frequenzintegral. Die simulierten Daten, die vier zusätzliche Feldkomponenten beinhalten, reproduzieren die Messdaten.

reichen. Zwei Feldkomponenten bilden die Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Anregungsfrequenz nach:

$$\begin{aligned} (A_1/\phi_1/t_1) &= (0,3/1,48 \text{ rad}/15 \text{ fs}) , \\ (A_2/\phi_2/t_2) &= (0,15/1,8 \text{ rad}/40 \text{ fs}) . \end{aligned}$$



Drei Feldkomponenten bestimmen die Form des Frequenzintegrals:

$$(A_2/\phi_2/t_2) = (0,15/1,8 \text{ rad}/40 \text{ fs}) ,$$

$$(A_3/\phi_3/t_3) = (0,3/2,28 \text{ rad}/90 \text{ fs}) ,$$

$$(A_4/\phi_4/t_4) = (0,6/0,2 \text{ rad}/180 \text{ fs}) .$$

In Abb. 7.15 sind die aus diesen vier zusätzlichen Feldkomponenten resultierenden Simulationsergebnisse als rote Linien mit den Messergebnissen aus Kap. 7.1 überlagert. In den Dichteplots, Abb. 7.15 b) und Abb. 7.15 e), zeigt die rote Linie den Verlauf der simulierten Isolinie bei einer Intensität von 0,6. Abweichungen lassen sich mit einer steigenden Anzahl von Feldkomponenten N mit sinkender Amplitude A_N korrigieren. Die dominierenden Feldkomponenten sind jedoch mit den vorgestellten fünf Komponenten $j = 0, \dots, 4$ bekannt.

Die Feldkomponenten $j = 1, \dots, 4$ stehen für vier dominant zum lokalen elektrischen Feld beitragende Oberflächen-Plasmon-Polaritonen, die auf der Oberfläche des Silberfilms erzeugt werden. Die Oberflächen-Plasmon-Polaritonen entstehen an Antennen auf der Oberfläche, deren Position unbekannt ist. Da ebenfalls die Größe der Antenne, und somit der Streuquerschnitt, sowie die Form der Antenne, und somit die Form der Resonanz eines in der Antenne entstehenden Oberflächen-Plasmons, unbekannt ist, erlauben die Anpassungsparametern keine Rückschlüsse auf die geometrische Anordnung der Antennen.

Den Antennen kann jedoch eine *effektive* Distanz vom beobachteten Emissionszentrum zugewiesen werden. Diese Distanz folgt aus der zeitlichen Verzögerung zwischen den am Emissionszentrum eintreffenden elektrischen Feldern des Laserimpulses und des Oberflächen-Plasmon-Polariton und ist lediglich eine Obergrenze für die Distanz der Antenne zum Emissionszentrum. Die höchste angepasste Verzögerung t_j ist mit $t_4 = 180 \text{ fs}$ gegeben, was einer effektiven Distanz von $d = (0,95 \cdot c) \cdot t_4 = 51,3 \mu\text{m}$ entspricht. Unter der Annahme, dass der anregende Laserimpuls und das angeregte Oberflächen-Plasmon-Polariton dieselbe Distanz zurücklegen, befindet sich die Separation der Antenne vom beobachteten Emissionszentrum in der Größenordnung von $25 \mu\text{m}$.

7.6 HETEROGENITÄT DER ANREGUNG ÜBER GRÖßERE FREQUENZBEREICHE

Das einfache Modell propagierender Oberflächen-Plasmon-Polaritonen, die auf einem ausreichend dicken Silberfilm an Punktdefekten angeregt werden und ihre Energie an Emissionszentren abgeben können, erklärt damit sowohl in der Energie- als auch in der Zeitdomäne alle vorgestellten Messergebnisse dieses Kapitels. Um zu zeigen, dass das Modell propagierender Oberflächen-Plasmon-Polaritonen auch die von N.J.Borys *et al.* vorgestellten Daten erklären kann, wurde

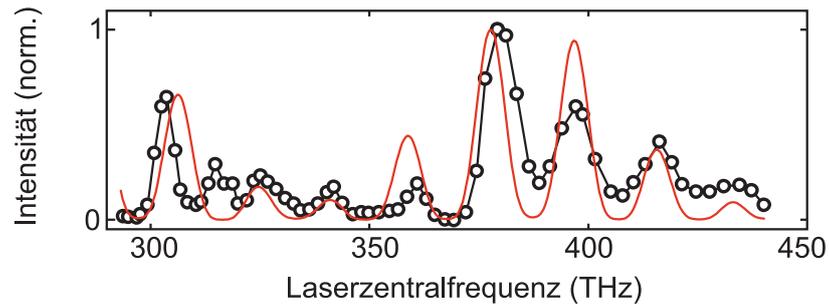


Abbildung 7.16: Vergleich des Modells propagierender Oberflächen-Plasmon-Polaritonen mit Messdaten aus der Literatur, abgewandelt aus [94]. Die aus [48] entnommene Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Laserzentralfrequenz eines Emissionszentrums auf einem stark bedeckten Silberfilm ist durch schwarze, offene Kreise dargestellt. Eine Simulation der Emissionsintensität auf Basis des Modells propagierender Oberflächen-Plasmon-Polaritonen ist als rote Linie dargestellt. Mit zwei dominant beitragenden Antennen, die durch die Parameter $(A_1/\phi_1/t_1) = (1/5 \text{ rad}/55 \text{ fs})$ und $(A_2/\phi_2/t_2) = (0,6/5,4 \text{ rad}/10 \text{ fs})$ gegeben sind, lässt sich bereits eine gute Übereinstimmung zwischen Messdaten und Simulation erreichen.

die Abhängigkeit der Emissionsintensität eines Emissionszentrums auf einem stark bedeckten Silberfilm von der anregenden Laserwellenlänge aus [48] mit einer aus dem Modell stammenden Simulation verglichen. Dabei wurde die Laserimpulsbreite in Übereinstimmung mit den experimentellen Bedingungen in [48] auf 140 fs gesetzt. Eine Simulation mit zwei dominant beitragenden Antennen ist als rote Linie in Abb. 7.16 zusammen mit den Messdaten (schwarze, offene Kreise) von N. J. Borys *et al.* dargestellt [48]. Sowohl die Periodizität als auch die Amplitude der einzelnen Peaks wird bis auf wenige Abweichungen bei z. Bsp. $\sim 305 \text{ THz}$ und $\sim 390 \text{ THz}$ durch die Simulation wiedergegeben. Mit Hilfe der Einführung weiterer Antennen, sowie der Berücksichtigung der Resonanzbreite Γ des Emissionszentrums und der Antennen, welche über den gezeigten Bereich zu einer deutlichen Modulation der Emissionsintensität von Emissionszentren auf schwach bedeckten Silberfilmen führt (siehe Kap. 6.5), könnte das Ergebnis der Simulation weiter an die Messdaten angepasst werden. Obwohl die Resonanzbreiten Γ_j vernachlässigt wurden, zeigt die gute Übereinstimmung zwischen der Simulation und den Messdaten, dass das Modell der Anregung propagierender Oberflächen-Plasmon-Polaritonen in der Lage ist, die von N. J. Borys *et al.* beobachtete Heterogenität der Anregung beim Wechsel zwischen schwach und stark bedeckten Silberfilmen zu erklären.

Obwohl die Kontinuumsemission von einzelnen Emissionszentren ausgeht, deren Position von N. J. Borys *et al.* auf wenige Nanometer eingegrenzt wurden [48], scheint die Anregung der Kontinuumsemission in Silberfilmen immer delokalisiert zu sein. So werden in *schwach*



bedeckten Silberfilmen unter optischer Anregung lokalisierte Oberflächen-Plasmonen in einzelnen Metallinseln angeregt. Die dadurch entstehenden Dipole können über Entfernungen von mehreren hundert Nanometern miteinander koppeln und das lokale, elektrische Feld an der Position einzelner Metallinseln verstärken [48, 88]. Da es sich bei der Kontinuumsemission um einen oberflächenverstärkten Effekt handelt, ist anzunehmen, dass die Erzeugung von Kontinuumsemission gerade in diesen Metallinseln statt findet [42]. In stark bedeckten Silberfilmen hingegen werden neben lokalisierten Oberflächen-Plasmonen ebenso propagierende Oberflächen-Plasmon-Polaritonen angeregt, die einen Teil der absorbierten Energie über Strecken von bis zu mehreren zehn Mikrometern zu einzelnen nanoskopischen Strukturen transportieren können. Das lokale, elektrische Feld kann auf diese Weise erhöht oder erniedrigt werden, was zu einer Modulation der Intensität der Kontinuumsemission führt.

Daraus folgt auch, dass die Heterogenität der Anregung zwischen schwach und stark bedeckten Silberfilmen kein Hinweis auf eine Veränderung des Emissionsmechanismus der Kontinuumsemission ist. Der Emissionsmechanismus wird daher im Folgenden als unabhängig vom Bedeckungsgrad des Silberfilmes angenommen.



URSPRUNG DER KONTINUUMSEMISSION

8.1 HETEROGENITÄT DER KONTINUUMSEMISSION

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass die Heterogenität der Anregung auf die Interferenz von propagierenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen und dem anregenden Laserimpuls und nicht auf eine Änderung des Emissionsmechanismus zurückzuführen ist. Die Heterogenität der Spektren zwischen einzelnen Emissionszentren ist die einzige weitere bekannte Variation der Kontinuumsmission, welche im Folgenden zur Übersicht ein weiteres Mal gezeigt ist.

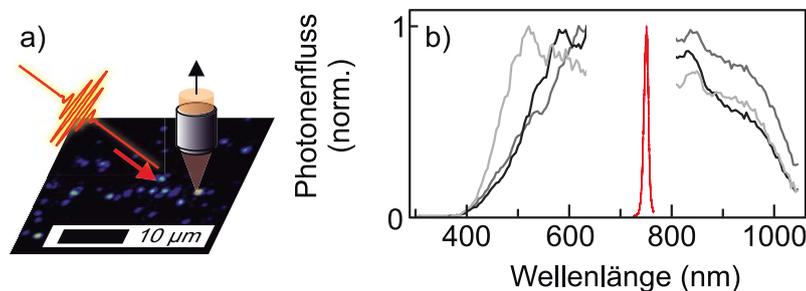


Abbildung 8.1: Spektrale Form der Kontinuumsmission, in Teilen aus [146]. a) Vereinfachtes Schema der Detektion. Ein Ultrakurzzeit-Infrarot-Laserimpuls regt die Kontinuumsmission in einem Silberfilm an. Diskrete, beugungsbegrenzte Emissionszentren können aufgelöst werden. Die Emission eines einzelnen Emissionszentrums kann detektiert und spektral aufgelöst werden. b) Drei unterschiedliche, repräsentative Spektren eines stark bedeckten Silberfilms, siehe Kap. 6.4, Abb. 6.2. Als rote Linie ist das Spektrum des anregenden Lasers bei $\lambda = 750$ nm schematisch eingezeichnet.

In Abb. 8.1 a) ist ein vereinfachtes Schema der Detektion dargestellt. Die Kontinuumsmission eines einzelnen Emissionszentrums wird detektiert und spektral aufgelöst. In Abb. 8.1 b) sind drei repräsentative Spektren eines stark bedeckten Silberfilmes gezeigt. Die Detektionsparameter der gezeigten Spektren sind in Kap. 6.4 beschrieben.

Jedes Emissionszentrum weist ein individuelles Spektrum auf, was die Untersuchung Kontinuumsmission über die spektrale Form erschwert. Um weitere Erkenntnisse über den Ursprung der Kontinuumsmission zu gewinnen, muss die Untersuchung auf andere Parameter erweitert werden.



8.2 HETEROGENITÄT DES NICHTLINEAREN PROZESSES

Einer dieser Parameter ist der experimentell bestimmte *Leistungsexponent*. Wenn die Intensität eines Emissionszentrums bei Veränderung der Anregungsleistung durch ein Potenzgesetz beschrieben wird, ist der Leistungsexponent p wie folgt definiert:

$$I_{\text{Emission}} \propto I_{\text{Anregung}}^p \quad (8.1)$$

Wird der Logarithmus der Anregungsintensität I_{Anregung} und der Emissionsintensität I_{Emission} berechnet, beschreibt der Leistungsexponent P die Steigung der resultierenden Geraden:

$$\log(I_{\text{Emission}}) \propto p \cdot \log(I_{\text{Anregung}}) \quad (8.2)$$

Der Leistungsexponent wird häufig zur Bestimmung des nichtlinearen Prozesses einer Leuchterscheinung eingesetzt. Bei Zwei-Photonen-Absorption und Frequenzverdopplung ist der Leistungsexponent $p = 2$, wie in Kap. 4.2, Glg. 4.8 (Frequenzverdopplung) und Glg. 4.13 (Zwei-Photonen-Absorption), gezeigt.

GEPULSTE ANREGUNG In Abb. 8.2 a) ist der spektral aufgelöste Photonenfluss eines Emissionszentrums auf einem kontinuierlichen Silberfilm als schwarze Linie gezeigt. Im Spektralbereich zwischen 723 nm und 818 nm wurden Filter genutzt, um den Photonenfluss des anregenden Lasers zu unterdrücken. Als grüne Linie ist das gemessene, gaußförmige Profil des anregenden Lasers mit einer Zentralwellenlänge bei 770 nm zu sehen. Die Bestrahlungsstärke lag bei 1 kW/cm^2 .

In Abb. 8.2 b) ist der *spektral integrierte* Photonenfluss als Funktion der Bestrahlungsstärke aufgetragen. Die blauen und roten Datenpunkte entsprechen dem Photonenfluss innerhalb des entsprechend farblich schattierten Bereiches in Abb. 8.2 a). Sie folgen in beiden Fällen einem Potenzgesetz, wie durch die farbigen Geraden illustriert wird. Die Leistungsexponenten entsprechen $p_{\text{blau}} = 2,04 \pm 0,09$ für den Photonenfluss im Anti-Stokes-Bereich und $p_{\text{rot}} = 1,22 \pm 0,06$ für den Photonenfluss im Stokes-Bereich.

Diese Messung kann für mehrere Emissionszentren wiederholt werden. Für beide Spektralbereiche ergibt sich eine Verteilung von Leistungsexponenten wie in Abb. 8.2 c) gezeigt. Der mittlere Leistungsexponent im Anti-Stokes-Bereich ist $\bar{p}_{\text{blau}} = 2,5 \pm 0,03$ und der mittlere Leistungsexponent im Stokes-Bereich ist $\bar{p}_{\text{rot}} = 1,5 \pm 0,02$.

Diese Heterogenität der Leistungsexponenten p und das Auftreten von nicht ganzzahligen Leistungsexponenten $p \notin \mathbb{N}$ ist bereits dokumentiert, aber bislang nicht eingehend studiert worden [42, 44, 147]. Aufgrund des Auftretens von Leistungsexponenten nahe $p = 2$ für den Anti-Stokes-Bereich wurde dieser Teil der Kontinuumsmission auf Zwei-Photonen-Absorption induzierte Lumineszenz zurückgeführt [34, 40, 41]. Da Leistungsexponenten $p = 1$ im Stokes-Bereich

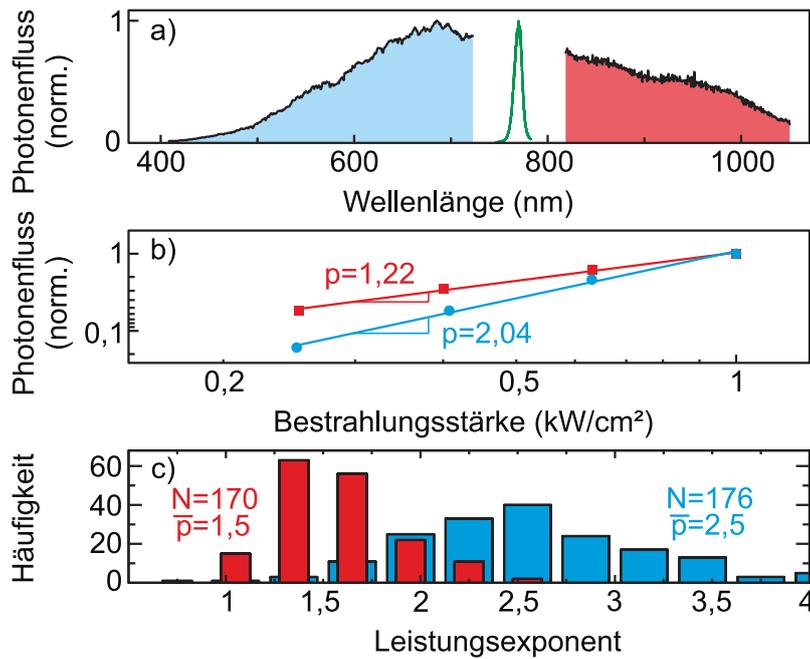


Abbildung 8.2: Heterogenität des Leistungsexponenten, erweitert aus [146].

a) Spektrum eines Emissionszentrums auf einem stark bedeckten Silberfilm [330 s Reaktionszeit]. Die Anti-Stokes- und Stokes-Bereiche des Emissionszentrums wurden getrennt detektiert und in der Auswertung zusammengefügt. Als grüne Linie ist das Spektrum des anregenden Lasers mit der Zentralwellenlänge $\lambda = 770 \text{ nm}$ gezeigt. b) Spektral integrierter Photonenfluss als Funktion der Bestrahlungsstärke B . Die blauen (roten) Datenpunkte zeigen den über den Anti-Stokes-Bereich (Stokes-Bereich) integrierten Photonenfluss. Die Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Anregungsintensität wird in beiden Spektralbereichen durch ein Potenzgesetz beschrieben. Der Leistungsexponent des Anti-Stokes-Bereiches ist $p_{\text{blau}} = 2,04 \pm 0,09$ und der Leistungsexponent des Stokes-Bereiches ist $p_{\text{rot}} = 1,22 \pm 0,06$. c) Histogramm der Leistungsexponenten im Stokes- und Anti-Stokes-Bereich für mehrere, individuelle Emissionszentren. Rot (blau) eingefärbte Daten entsprechen den spektral integrierten Leistungsexponenten im Stokes-Bereich (Anti-Stokes-Bereich).

aufzutreten, wurde dieser Teil der Kontinuumsemission der Lumineszenz nach Anregung durch ein einzelnes Photon zugeordnet [34].

Diese Zuordnung ist allerdings nicht mit dem Auftreten von Leistungsexponenten $p \notin \mathbb{N}$ zu vereinbaren. Eine mögliche Erklärung ist die Existenz mehrerer Potenzgesetze mit unterschiedlichem Leistungsexponenten p innerhalb des spektral integrierten Bereiches.

Eine Summe von Potenzgesetzen kann nicht mehr auf ein Potenzgesetz zurückgeführt werden. Eine abschnittsweise Näherung durch ein Potenzgesetz mit einem effektiven Exponenten p^* ist jedoch möglich. Der effektive Leistungsexponent liegt zwischen dem größten auftretenden und dem kleinsten auftretenden Leistungsexponenten und ist eine Funktion der Bestrahlungsstärke B . Ein solches Verhalten könn-

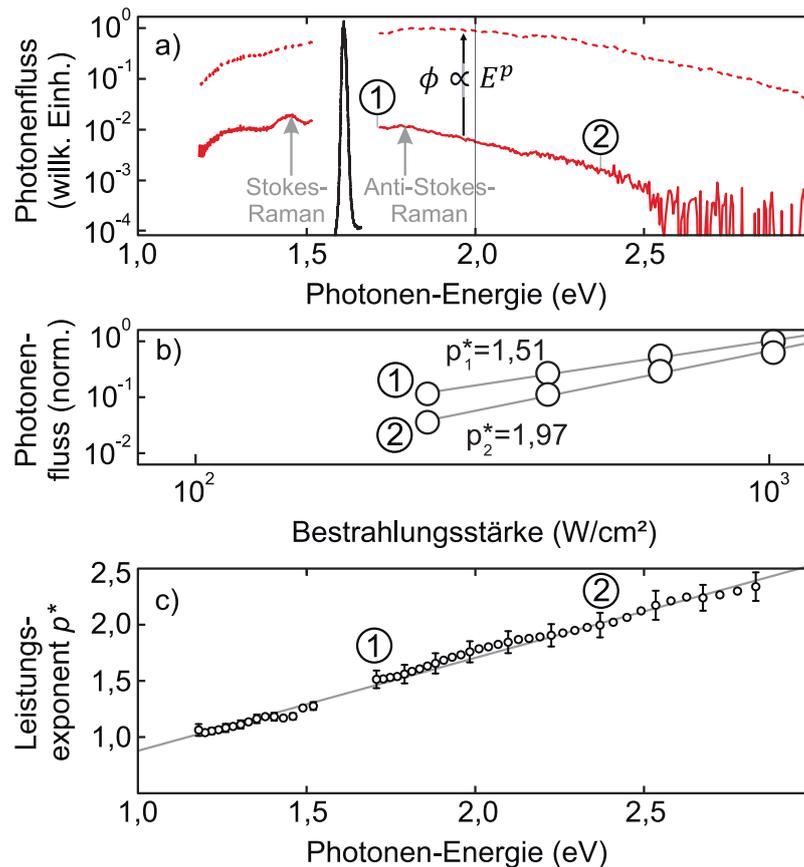


Abbildung 8.3: Der Leistungsexponent $p(\nu)$ als Funktion der Emissionsenergie, abgewandelt aus [146]. a) Spektrum eines Emissionszentrums (rote, durchgezogene Linie) auf einem stark bedeckten Silberfilm [330 s Reaktionszeit] bei einer Bestrahlungsstärke von $B = 100 \text{ W/cm}^2$. Das Spektrum (rote, unterbrochene Linie) zeigt bei Erhöhung der Bestrahlungsstärke auf $B = 1 \text{ kW/cm}^2$ eine Blauverschiebung. Schwache Peaks bei $\pm 170 \text{ meV}$ um die Anregungsenergie sind mit grauen Pfeilen gekennzeichnet und werden der Raman-Streuung zugeordnet. Als schwarze Linie ist das Spektrum des anregenden Lasers dargestellt. b) Der Leistungsexponent kann bei zwei unterschiedlichen Emissionsenergien ausgewertet werden, als (1) und (2) in a) gekennzeichnet. Die Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Anregungsintensität kann durch ein Potenzgesetz mit dem effektiven Leistungsexponenten p^* genähert werden. Der effektive Leistungsexponent p^* ist nicht konstant als Funktion der Emissionsenergie. c) Der Leistungsexponent p^* , ausgewertet als Funktion der Emissionsenergie $E = h\nu$. Der Leistungsexponent $p^*(\nu)$ zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Emissionsenergie. Die lineare Anpassung, als graue Linie gezeigt, geht durch den Ursprung.

te z. B. auftreten, wenn bestimmte Spektralbereiche durch Frequenzverdopplung und andere Spektralbereiche durch Frequenzverdreifung erzeugt werden.

In Abb. 8.3 a) sind Spektren eines Emissionszentrums auf einem stark bedeckten Silberfilm gezeigt. Der Spektralbereich zwischen



723 nm und 818 nm ist durch Kantenfilter unterdrückt. Als rote Linie ist das Spektrum bei einer Bestrahlungsstärke von 100 W/cm^2 gezeigt. Bei Emissionsenergien $\pm 170 \text{ meV}$ um die Anregungsenergie zeigen sich schwache Peaks auf der breiten Kontinuumsemission, welche durch graue Pfeile markiert sind. Diese können der Stokes- und Anti-Stokes-Raman-Streuung zugeordnet werden (vgl. Kap. 6.4). Bei einer Erhöhung der Bestrahlungsstärke um eine Größenordnung auf 1 kW/cm^2 zeigt sich ein blauverschobenes Spektrum, dargestellt als rote, unterbrochene Linie. Bei einem konstanten Leistungsexponenten p müssten alle spektralen Komponenten gleichmäßig ansteigen, eine Blauverschiebung wäre nicht möglich. Als schwarze Linie ist das Spektrum des anregenden Lasers gezeigt.

Der Leistungsexponent p kann für zwei unterschiedliche Emissionsenergien, markiert als (1) und (2), ausgewertet werden. In Abb. 8.3 b) ist die Intensität bei den ausgewählten Emissionsenergien als Funktion der Bestrahlungsstärke gezeigt. Bei beiden Emissionsenergien wird die Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke durch ein Potenzgesetz beschrieben. Die unterschiedliche Steigung bei (1) und (2) zeigt deutlich, dass der effektive Leistungsexponent p^* von der Emissionsenergie abhängig ist.

Der effektive Leistungsexponent kann für alle Emissionsenergien ausgewertet werden. In Abb. 8.3 c) ist der Leistungsexponent als Funktion der Emissionsenergie aufgetragen. Der Leistungsexponent weist eine lineare Abhängigkeit von der detektierten Emissionsenergie auf. Als graue Linie ist eine lineare Anpassung an die Daten gelegt, welche durch den Ursprung geht. Die Abhängigkeit des effektiven Leistungsexponenten von der Emissionsenergie kann durch die direkte Proportionalität

$$p^*(\nu) \propto h\nu \quad (8.3)$$

beschrieben werden. Aus Gründen der Lesbarkeit wird im Folgenden der effektive Exponent $p^*(\nu)$ als Exponent $p(\nu)$ bezeichnet.

DAUERSTRICH-ANREGUNG Das in Abb. 8.3 unter gepulster Anregung untersuchte Emissionszentrum kann ebenfalls bei Anregung mit einem Dauerstrich-Laser untersucht werden. Das Spektrum des Emissionszentrums bei Anregung mit einem Dauerstrich-Laser und einer Bestrahlungsstärke von 100 W/cm^2 ist als rote Linie in Abb. 8.4 a) gezeigt. Schwache Emission im Stokes-Bereich ist sichtbar, jedoch um eine Größenordnung schwächer als unter gepulster Anregung. Die Peaks um -170 meV , markiert durch graue Pfeile, werden der Stokes-Raman-Streuung zugeordnet (vgl. Kap. 6.4). Der Anti-Stokes-Bereich weist keinerlei vom Hintergrund zu unterscheidende Emission auf.

Das Spektrum des Emissionszentrums bei einer Bestrahlungsstärke von 1 kW/cm^2 ist als rote, unterbrochene Linie gezeigt. Die Emission

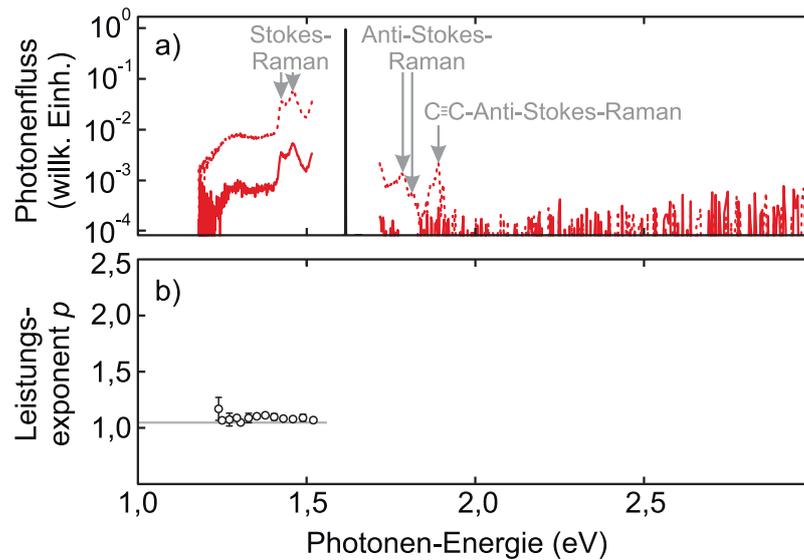


Abbildung 8.4: Spektraler Leistungsexponent unter Dauerstrich-Anregung. a) Spektrum des Emissionszentrums aus Abb. 8.3 unter Dauerstrich-Anregung. Als rote Linie ist das Spektrum bei einer Bestrahlungsstärke von 100 W/cm^2 gezeigt. Im Anti-Stokes-Bereich ist keine Emission zu beobachten. Der Stokes-Bereich ist durch Stokes-Raman-Streuung um $1,44 \text{ eV}$ dominiert (graue Pfeile). Als rote, unterbrochene Linie ist das Spektrum bei einer Bestrahlungsstärke von 1 kW/cm^2 gezeigt. Das Spektrum auf der Stokes-Seite weist keine spektrale Verschiebung auf. Schwache Emission ist im Anti-Stokes-Bereich zu beobachten, die durch Anti-Stokes-Raman-Streuung bei $1,78 \text{ eV}$ dominiert ist (graue Pfeile). Das Spektrum des anregenden Lasers ist als schwarze Linie eingezeichnet. b) Spektraler Leistungsexponent $p(\nu)$ unter Dauerstrich-Anregung. Der Leistungsexponent ist für alle auswertbaren Emissionsenergien $p(\nu) = 1$, wie für Raman-Streuung und Intradband-Relaxation zur Fermi-Kante nach Ein-Photonen-Absorption zu erwarten.

im Stokes-Bereich nimmt zu, verändert aber nicht ihre spektrale Form. Im Anti-Stokes-Bereich ist schwache Emission zu beobachten. Diese ist von der Anti-Stokes-Raman-Streuung um $+170 \text{ meV}$ (graue Pfeile) dominiert (vgl. Kap. 6.4). Ein weiterer Peak bei $+275 \text{ meV}$ kann der Anti-Stokes-Ramanstreuung an einer Kohlenstoff-Dreifachbindung¹ zugeordnet werden und ist ebenfalls durch einen grauen Pfeil markiert [148]. Das Spektrum des anregenden Lasers ist als schwarze Linie eingezeichnet.

In Abb. 8.4 b) ist der zugehörige Leistungsexponent als Funktion der Emissionsenergie gezeigt. Er ist für alle auswertbaren Emissionsenergien konstant $p(\nu) = 1$. Sowohl Raman-Streuung als auch Intradband-Relaxation zur Fermi-Kante nach Ein-Photon-Absorption zeichnen sich durch einen konstanten Leistungsexponenten $p = 1$ aus [34].

¹ Aufgrund der oberflächenverstärkenden Eigenschaften der Silberfilme ist es möglich selbst kleinste Mengen an organischen Verunreinigungen zu beobachten [30, 31, 74].



Für die folgende Untersuchung des spektralen Leistungsexponenten wird daher lediglich die Emission unter gepulster Anregung betrachtet.

8.3 ATHERMISCHES ELEKTRONENGAS

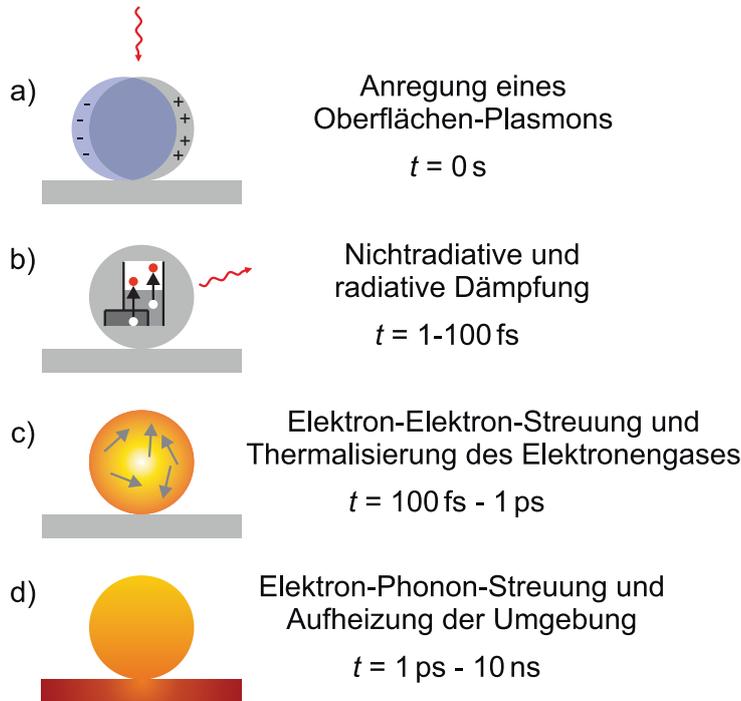


Abbildung 8.5: Prozesse nach Anregung eines Oberflächen-Plasmons, abgewandelt aus [103]. a) Zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ s}$ wird ein Oberflächen-Plasmon in einem Nanopartikel angeregt. b) Das Oberflächen-Plasmon zerfällt innerhalb 100 fs durch radiative und nichtradiative Dämpfung [63, 103]. c) Das aus der nichtradiativen Dämpfung entstandene, athermische Elektronengas formt über Elektron-Elektron-Streuung ein heißes, thermisches Elektronengas [63, 103]. d) Innerhalb 1 ps – 10 ns gibt das heiße Elektronengas seine Energie an das Gitter ab [63]. Die Wärmeenergie wird über die Umgebung dissipiert.

Im letzten Kapitel wurde gezeigt, dass sich der Leistungsexponenten $p(\nu)$ der Kontinuumsemission unter gepulster Anregung durch eine lineare Abhängigkeit von der Emissionsenergie auszeichnet. Im Gegensatz dazu weist die Emission unter Dauerstrich-Anregung einen konstanten Leistungsexponenten von $p(\nu) = 1$ auf.

Dies deutet darauf hin, dass die hohe Energiedichte eines kurzen Laserimpulses zur Erzeugung der Kontinuumsemission erforderlich ist. Die Prozesse, die der Anregung eines Oberflächen-Plasmons folgen, sind in Abb. 8.5 schematisch dargestellt [63, 103, 149]. Ein bei $t = 0 \text{ s}$ erzeugtes Oberflächen-Plasmon (a) zerfällt innerhalb von 100 fs durch radiative und nichtradiative Dämpfung (b). Durch die



nichtradiative Dämpfung entsteht eine athermische Besetzung der Zustände des Elektronengases. Durch Elektron-Elektron-Streuung (c) wird innerhalb 1 ps eine thermische, der Fermi-Dirac-Verteilung entsprechende Besetzung wiederhergestellt. Die Energie des Elektronengases wird durch Elektron-Phonon-Streuung (d) an die Umgebung abgegeben.

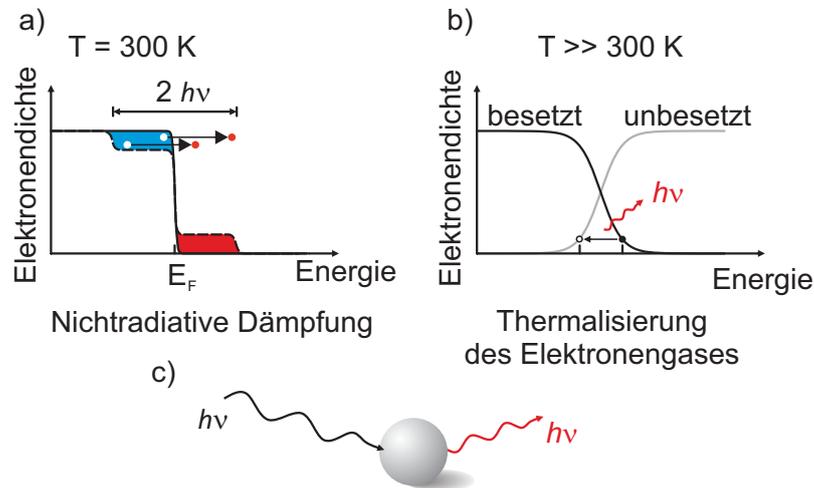


Abbildung 8.6: Erzeugung eines heißen Elektronengases, abgewandelt aus [146]. a) Ein Oberflächen-Plasmon zerfällt über die nichtradiative Dämpfung in Ein-Elektron-Anregungen. Elektronen nahe der Fermikante werden auf Energien nahe $\epsilon_F + h\nu$ angehoben und Elektronen bei $\epsilon_F - h\nu$ werden in die Nähe der Fermienergie gebracht. Unter Annahme einer flachen Zustandsdichte kann die Elektronendichte mit der Besetzungswahrscheinlichkeit gleich gesetzt werden. b) Die so entstandene, athermische Elektronendichte thermalisiert über Elektron-Elektron-Streuung und kann als heißes Elektronengas beschrieben werden. Elektronen können radiative Intraband-Übergänge in die energetisch niedrigeren, unbesetzten Energiezustände durchführen. c) Ein Nanopartikel wird durch einen Laserimpuls angeregt und kann höherenergetische Strahlung abgeben.

Das Eintreten der Elektron-Phonon-Streuung – und die daraus folgende Abkühlung des Elektronengases – zeigt eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit den charakteristischen Zeitskalen der Experimente von Biagioni *et al.* Sie zeigten, dass die Emissionsintensität der Kontinuumsmission abfällt, wenn der anregende Laserimpuls eine Impulslänge von $\tau = 1\text{ ps}$ überschreitet [43]. Des Weiteren berichteten Borys *et al.*, dass die Kontinuumsmission ein schneller Prozess ist, dessen Zerfallszeit auf wenige Pikosekunden eingegrenzt werden kann [42]. Die Entstehung der Kontinuumsmission scheint das Vorhandensein eines heißen Elektronengases zu erfordern.

Aufgrund der obigen Überlegungen wird die zeitliche Entwicklung des Elektronengases nun eingehender betrachtet. Im Folgenden wird die Zustandsdichte der Elektronen als flach im Bereich der Fermi-



kante angenommen und die Besetzungswahrscheinlichkeit mit der Elektronendichte gleichgesetzt. Der Verlauf der Elektronendichte innerhalb der ersten Pikosekunde nach Anregung eines Oberflächen-Plasmons ist in Abb. 8.6 gezeigt.

Ein angeregtes Oberflächen-Plasmon zerfällt nichtstrahlend; eine athermische Elektronendichte entsteht, wie in Abb. 8.6 a) schematisch dargestellt [63]. Auf diese Weise werden die besetzten Zustände depopuliert und Energiezustände weit oberhalb der Fermikante besetzt. Die athermische Elektronendichte relaxiert durch Elektron-Elektron-Streuung zu einer Fermi-Dirac-Verteilung mit einer Temperatur $T \gg T_0$, wie in Abb. 8.6 b) gezeigt. Nach der Thermalisierung wird das Elektronengas durch eine Fermi-Dirac-Verteilung mit einer zeitabhängigen Temperatur $T(t)$ beschrieben:

$$F(E) = \left(e^{\frac{E}{k_B T(t)}} + 1 \right)^{-1} . \quad (8.4)$$

Die Zeitabhängigkeit der Temperatur ist eine Folge der Elektron-Phonon-Kopplung. Sie wird durch ein Zwei-Temperatur-Modell, der Temperatur des Elektronengases und der Temperatur des Gitters, beschrieben [39, 63].

Neben der Elektron-Phonon-Streuung kann das Elektronengas in einer Metallnanostruktur seine Energie auch über radiative Intra-band-Übergänge verlieren. In ausgedehnten Metallen ist ein radiativer Intra-band-Übergang dipolverboten, da die Anfangs- und Endzustände dieselbe Symmetrie besitzen [34]. Allerdings sind im lokalen Nahfeld einer Metallnanostruktur die Übergangsmultipolmomente höherer Ordnung – wie z. B. das Übergangsquadrupolmoment – erhöht [34, 150]. Deren Auswahlregeln werden bei einem Intra-band-Übergang nicht verletzt und ermöglichen so radiative Intra-band-Übergänge [34, 150].

Anfangs- und Endzustände eines Intra-band-Übergangs besitzen einen unterschiedlichen Wellenvektor k . Analog zu den von Punktdefekten und rauen Oberflächen bereitgestellten Wellenvektorkomponenten zur Erzeugung von propagierenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen (siehe Kap. 3.2.2, Unterpunkte Gitter-Methode und Punktdefekt-Methode) stehen in einer Metallnanostruktur jedoch ausreichend große Wellenvektorkomponenten zur Verfügung, um die Impulserhaltung nicht zu verletzen.

Die Übergangsrate von einem besetzten Anfangszustand in einen unbesetzten Endzustand ist durch *Fermis Goldene Regel* gegeben [151]:

$$\Gamma_{ae} \propto |M_{ae}|^2 \rho(\nu) , \quad (8.5)$$

mit M_{ae} dem Übergangsmatrixelement, dass die Wellenfunktionen des Anfangs- und des Endzustands verknüpft, und $\rho(\nu)$ der Dichte



an elektromagnetischen Moden bei der Frequenz ν . Die photonische Modendichte $\rho(\nu)$ weicht dabei in der Nähe von Metallpartikeln stark von der photonischen Modendichte des Vakuums ab [40, 152].

In einem System, in dem die Anfangs- und Endzustände teilbesetzt sind, muss die Besetzungswahrscheinlichkeit berücksichtigt werden, so dass folgt [153]:

$$\Gamma_{ae} \propto |M_{ae}|^2 \rho(\nu) f_a \cdot f_e, \quad (8.6)$$

mit f_a und f_e den Besetzungswahrscheinlichkeiten des Anfangs- und des Endzustandes. Unter der Annahme, dass das Übergangsmatrielement unabhängig von der Energie $h\nu$ ist folgt für den emittierten Photonenfluss aufgrund radiativer Intraband-Übergänge bei der Energie $h\nu$:

$$\Phi(\nu, T(t)) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\nu) F(E, T(t)) [1 - F(E - h\nu, T(t))] dE. \quad (8.7)$$

In einem Zeitfenster kurz nach der Thermalisierung reicht eine effektive Temperatur T_e zur Beschreibung der Temperatur des Elektronengases aus.

Mit $T(t) = T_e$ und für $h\nu \gg k_B T_e$ kann Glg. 8.7 zu einer Boltzmannartigen Verteilung vereinfacht werden:

$$\begin{aligned} \Phi(\nu) &\propto \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\nu) F(E) [1 - F(E - h\nu)] dE \\ &= \frac{h\nu \cdot \rho(\nu)}{e^{\frac{h\nu}{k_B T_e}} - 1} \approx h\nu \cdot \rho(\nu) e^{-\frac{h\nu}{k_B T_e}}. \end{aligned} \quad (8.8)$$

Die experimentell beobachtete Blauverschiebung des Spektrums eines Emissionszentrums bei Erhöhung der Bestrahlungsstärke B folgt aus der Abhängigkeit des Photonenflusses $\Phi(\nu)$ von der effektiven Temperatur T_e . Diese sei über das Potenzgesetz $T_e^a \propto B$ mit der Bestrahlungsstärke verknüpft, mit a dem zunächst unbestimmten *thermischen Exponenten*.

Im vorherigen Kapitel wurde der Leistungsexponent $p(\nu)$ experimentell bestimmt, indem der Photonenfluss bei Bestrahlungsstärken B^* bezüglich eines Referenzwertes des Photonenflusses bei der Bestrahlungsstärke B ausgewertet wurde. Der Bestrahlungsstärke B^* ist ebenfalls eine effektive Temperatur $(T_e^*)^a \propto B^*$ zugeordnet. Es gilt:

$$\left(\frac{T_e}{T_e^*} \right)^a = \frac{B}{B^*}. \quad (8.9)$$

Mit Glg. 8.9 kann Glg. 8.8 geschrieben werden als:

$$\Phi(\nu) \propto h\nu \cdot \rho(\nu) \exp \left(- \frac{h\nu}{k_B \cdot T_e^* \left(\frac{B}{B^*} \right)^{1/a}} \right) \quad (8.10)$$



oder in logarithmischer Darstellung:

$$\begin{aligned}
 \log [\Phi(\nu)] &\propto \log [h\nu \cdot \rho(\nu)] + \log \left[\exp \left(-\frac{h\nu}{k_B \cdot T_e^* \left(\frac{B}{B^*} \right)^{1/a}} \right) \right] \\
 &= \log [h\nu \cdot \rho(\nu)] - \frac{h\nu}{k_B T_e^*} \cdot \left[\frac{B}{B^*} \right]^{-1/a} \quad (8.11) \\
 &= \log [h\nu \cdot \rho(\nu)] - \frac{h\nu}{k_B T_e^*} \cdot \exp \left(-\frac{1}{a} \cdot \log \left(\frac{B}{B^*} \right) \right) .
 \end{aligned}$$

Für die in Abb. 8.3 vorgestellten Daten wurde die Bestrahlungsstärke B um weniger als eine halbe Größenordnung verändert. Der verbliebene, exponentielle Term kann daher linear genähert werden (siehe Anhang B):

$$\begin{aligned}
 \log [\Phi(\nu)] &\propto \log [h\nu \cdot \rho(\nu)] - \frac{h\nu}{k_B T_e^*} + \frac{h\nu}{a \cdot k_B T_e^*} \cdot \log \left[\frac{B}{B^*} \right] \quad (8.12) \\
 &= g(\nu, T_e^*) + \frac{h\nu}{a \cdot k_B T_e^*} \cdot \log \left[\frac{B}{B^*} \right] .
 \end{aligned}$$

Diese genäherte Gleichung beschreibt ein Potenzgesetz $\Phi(\nu) \propto B^{p(\nu)}$ mit

$$p(\nu) = \frac{h\nu}{k_B T_e^* \cdot a} .$$

Dieser Leistungsexponent $p(\nu)$ ist linear von der Frequenz ν des emittierten Lichtes abhängig. Des Weiteren gilt $p(\nu \rightarrow 0) = 0$. Der aus dem Modell der Intradband-Übergänge eines heißen Elektronengases folgende, spektrale Leistungsexponent $p(\nu)$ beschreibt damit das beobachtete Verhalten unter gepulster Anregung. Unter Dauerstrich-Anregung kann das Elektronengas nicht ausreichend aufgeheizt werden, bevor die Wärmeenergie durch Elektron-Phonon-Streuung dissipiert wird, weswegen keine Kontinuumsemission beobachtet werden kann.

8.4 KONSEQUENZEN DES MODELLS

8.4.1 Thermischer Exponent und effektive Temperatur

Die erste Konsequenz ergibt sich aus der linearen Näherung der Exponentialfunktion in Glg. 8.12. Wird die Bestrahlungsstärke über einen weiten Bereich variiert, muss die resultierende Funktion von einer Potenzfunktion abweichen. In Abb. 8.7 a) ist die Abhängigkeit des Photonennflusses von der Bestrahlungsstärke B bei einer Emissionsenergie von $h\nu = 2,25 \text{ eV}$ für das aus Abb. 8.3 bekannte Emissionszentrum gezeigt. Zwei aufeinanderfolgende Messungen sind als gefüllte, schwarze Kreise und als offene Quadrate dargestellt. Der Photonennfluss wird nicht mehr durch ein Potenzgesetz beschrieben,

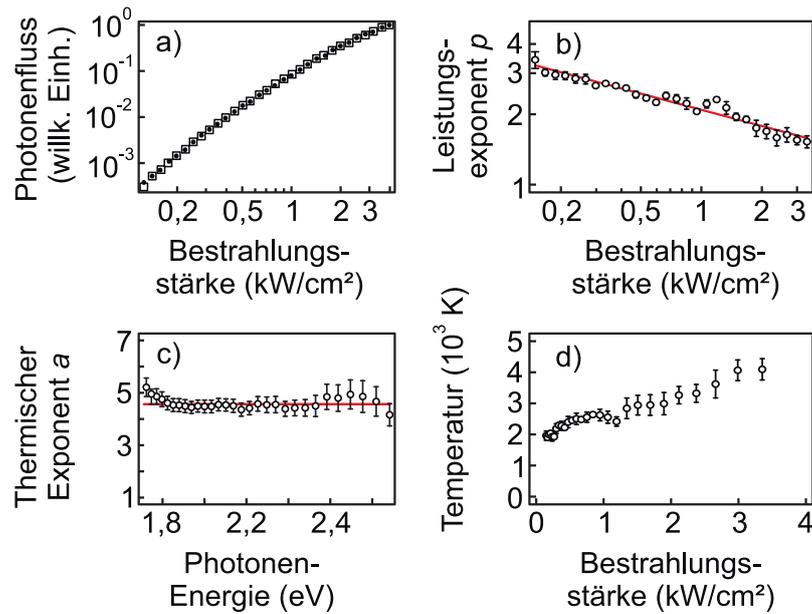


Abbildung 8.7: Effektive Temperatur T_e des Elektronengases eines Emissionszentrums. a) Photonenfluss bei $h\nu = 2,25 \text{ eV}$ eines Emissionszentrums als Funktion der Bestrahlungsstärke. Der Photonenfluss kann nicht mehr mit einem Potenzgesetz beschrieben werden. b) Leistungsexponent $p(\nu = 2,25 \text{ eV}/h, B)$ als Funktion der Bestrahlungsstärke B . Der Leistungsexponent $p(\nu = \text{konst.}, B)$ wird durch ein Potenzgesetz mit der Steigung $-1/a$ beschrieben. c) Der thermische Exponent a als Funktion der Emissionsenergie. Bei jeder Emissionsenergie wurde der Leistungsexponent als Funktion der Bestrahlungsstärke ermittelt, und aus der resultierenden Steigung der thermische Exponent extrahiert. d) Die aus dem thermischen Exponenten a und der Bestrahlungsstärke abgeleitete, effektive Temperatur T_e bei der Emissionsenergie $h\nu = 2,25 \text{ eV}$.

sondern weist in Übereinstimmung mit dem Modell in logarithmischer Darstellung eine Krümmung auf.

Aus den in Abb. 8.7 a) gezeigten Daten lässt sich ein Leistungsexponent $p(\nu = \text{konst.}, [B, B'])$ im Intervall $[B, B']$ bestimmen. Der resultierende Leistungsexponent $p(\nu = \text{konst.}, [B, B'])$ ist über das arithmetische Mittel des Intervalls $B^* = (B + B')/2$ in Abb. 8.7 b) dargestellt. Der Leistungsexponent $p(\nu = \text{konst.}, B^* = [B, B'])$ wird durch ein Potenzgesetz beschrieben, da:

$$\begin{aligned} p(\nu = \text{konst.}, B^*) &= \frac{h\nu}{a \cdot k_B T_e^*} \\ &= \frac{h\nu}{a \cdot k_B} \cdot (B^*)^{-1/a} . \end{aligned} \quad (8.13)$$

Der thermische Exponent a kann durch eine lineare Anpassung an den Logarithmus der Daten extrahiert werden. Aus Glg. 8.13 folgt, dass die Steigung aus Abb. 8.7 b) unabhängig von der Emissionsenergie $h\nu$ ist. Obwohl der Leistungsexponent $p(\nu, B^*)$ eine Funktion der



Emissionsenergie $h\nu$ ist, ist seine Änderung aufgrund einer Variation der Bestrahlungsstärke B unabhängig von $h\nu$.

Der thermische Exponent a ist als Funktion der Emissionsenergie $h\nu$ in Abb. 8.7 c) gezeigt. Er wird innerhalb des Messfehlers durch einen konstanten Wert $a = 4.57$ beschrieben, in Übereinstimmung mit Glg. 8.13. Mit Hilfe des thermischen Exponenten a lässt sich die effektive Temperatur des Elektronengases abschätzen, da gilt:

$$T_e^* = \frac{h\nu}{a \cdot k_B \cdot p(\nu, B^*)} \quad (8.14)$$

Abb. 8.7 d) zeigt die berechnete, effektive Temperatur des Elektronengases bei einer Emissionsenergie von $h\nu = 2,25 \text{ eV}$. Abhängig von der Bestrahlungsstärke kann dem Elektronengas eine Temperatur von 2000 K bis 4000 K zugewiesen werden. Aufgrund der Proportionalität $p(\nu, B) \propto \nu$ ist die berechnete effektive Temperatur $T_e^* = h\nu/p(\nu, B)$ unabhängig von der Emissionsenergie $E = h\nu$.

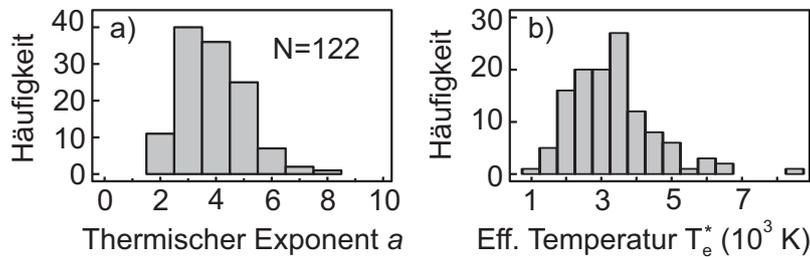


Abbildung 8.8: Statistische Auswertung der effektiven Temperatur T_e und des thermischen Exponenten a für $N = 122$ verschiedene Emissionszentren. a) Histogramm der thermischen Exponenten a bei der Emissionsenergie $h\nu = 2,25 \text{ eV}$. b) Histogramm der resultierenden, effektiven Temperatur bei einer Bestrahlungsstärke von 1 kW/cm^2 .

Die thermischen Exponenten a und die zugehörigen effektiven Temperaturen T_e^* lassen sich für mehrere, individuelle Emissionszentren auswerten. In Abb. 8.8 a) ist zunächst ein Histogramm von a für 122 individuelle Emissionszentren gezeigt. Die Werte für a befinden sich dabei zwischen $a = 2$ bis $a = 8$, mit einer Häufung bei $a = 3$.

Der thermische Exponent des freien Elektronengases ist über dessen Wärmekapazität $C \propto T_e$ gegeben [56]. Da die zugeführte Wärmeenergie Q proportional zur Bestrahlungsstärke B ist, gilt $B \propto Q = C \cdot (T_e - T_0)$ mit T_0 der Temperatur des Elektronengases im thermischen Gleichgewicht [56]. Für den thermischen Exponenten a des freien Elektronengases folgt daher:

$$B \propto C(T_e) \cdot (T_e - T_0) \propto T_e^2 \quad \rightarrow a = 2. \quad (8.15)$$

Der Großteil der beobachteten Emissionszentren weist einen thermischen Exponenten a auf, der größer als der des freien Elektronengases ist [56]. Bei gleicher Bestrahlungsstärke erreicht das Elektronengas dieser Emissionszentren deutlich kleinere Temperaturen T_e als ein



freies Elektronengas. Dies kann auf das Auftreten von Elektron-Phonon-Streuung zurückgeführt werden. Diese dissipiert Wärmeenergie des Elektronengases, wird in einem freien Elektronengas allerdings nicht berücksichtigt. Die Streuung der Werte des thermischen Exponenten a erklärt sich durch eine Variation der Elektron-Phonon-Streuzeit. Diese ist abhängig von der Größe eines Nanopartikels sowie der Stärke der Kopplung zwischen Nanopartikeln [4].

Die errechnete, effektive Temperatur T_e^* für $N = 122$ verschiedene Emissionszentren bei $h\nu = 2,25$ eV und $B = 1$ kW/cm² beträgt zwischen 1000 K und 8000 K, wie in Abb. 8.8 b) gezeigt. Diese Streuung der effektiven Temperatur ist zum einen durch die Streuung an thermischen Exponenten a zwischen Emissionszentren bedingt. Zum anderen folgt sie aus der lokal für jedes Emissionszentrum verschiedenen Bestrahlungsstärke, welche sich durch die Fernfeldkopplung von isolierten „hot spots“ in Metallinseln oder der Interferenz des elektrischen Feldes des Laserimpulses und des elektrischen Feldes angeregter Oberflächen-Plasmon-Polaritonen in semikontinuierlichen Metallfilmen ergibt.

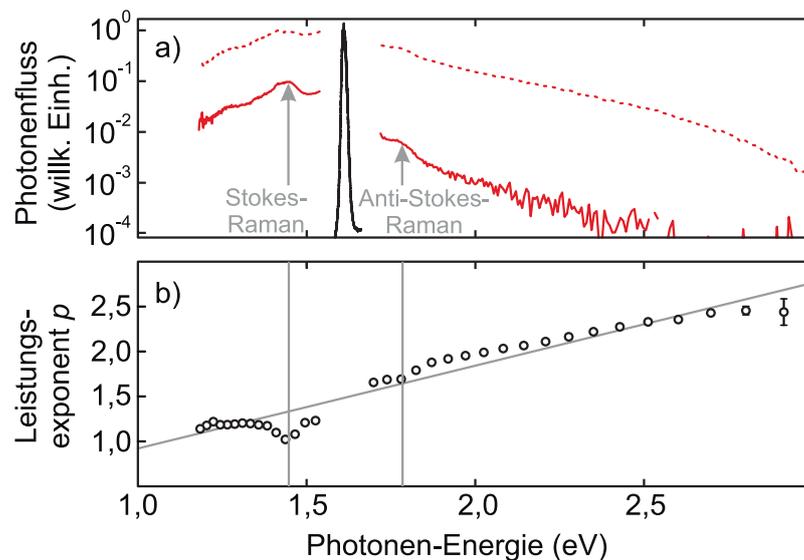


Abbildung 8.9: Simultane Auswertung des Leistungsexponenten von mehreren Emissionszentren. a) Als rote, durchgezogene (unterbrochene) Linie ist das Spektrum von ungefähr 150 Emissionszentren bei einer Bestrahlungsstärke von 100 W/cm² (1 kW/cm²) gezeigt. Das Spektrum des Lasers ist als schwarze Linie dargestellt. Der Ramanstreuung zugeordnete Peaks bei ± 170 meV sind mit grauen Pfeilen markiert. b) Abhängigkeit des Leistungsexponenten $p(\nu)$ von der Emissionsenergie. Eine Ursprungsgerade ist als graue Linie gezeigt und dient der optischen Führung. Die lineare Abhängigkeit des Leistungsexponenten $p(\nu)$ von der Emissionsenergie kann in dieser örtlich integrierten Messung nicht mehr eindeutig gezeigt werden.



Dies führt auch dazu, dass die lineare Abhängigkeit des Leistungsexponenten $p(\nu)$ bei einer großflächigen Messung über viele Emissionszentren nicht mehr bestimmt werden kann. Eine solche Messung ist in Abb. 8.9 gezeigt. Dabei wurde ein Silberfilm mit einer hohen Dichte an Emissionszentren untersucht und die 40-fache Vergrößerung des Messaufbaus auf eine direkte Abbildung reduziert. Dadurch zeigt Abb. 8.9 a) die integrierten Spektren von ungefähr 150 Emissionszentren. Das örtlich integrierte Spektrum bei einer Bestrahlungsstärke von 100 W/cm^2 ist als rote, durchgezogene Linie gezeigt. Die Blauverschiebung des Spektrums bei einer Erhöhung der Bestrahlungsstärke auf 1 kW/cm^2 ist auch in dieser integrierten Messung zu beobachten, wie die rote, unterbrochene Linie zeigt. Das Spektrum des anregenden Lasers ist als schwarze Linie dargestellt.

In Abb. 8.9 b) ist die Abhängigkeit des Leistungsexponenten $p(\nu)$ von der Emissionsenergie in Form schwarzer, offener Kreise dargestellt. Die Abhängigkeit des Leistungsexponenten $p(\nu)$ dieser Messung weist eine deutliche Abweichung von der linearen Abhängigkeit bei der Messung einzelner Emissionszentren auf, welche schematisch durch eine graue Ursprungsgerade angedeutet ist. Diese Darstellung zeigt die Überlagerung von vielen Emissionszentren mit individueller Abhängigkeit der Temperatur von der Bestrahlungsstärke und ist damit nicht mehr in der Lage, die lineare Abhängigkeit des Leistungsexponenten $p(\nu)$ jedes einzelnen Emissionszentrums richtig wiederzugeben. Die Untersuchung einzelner Emissionszentrum ist damit eine Voraussetzung zur Identifikation des Modells radiativer Intradband-Übergänge eines heißen Elektronengases.

8.4.2 Spektrale Form

In der bisherigen Diskussion wurde die spektrale Form vernachlässigt, da die Kontinuumsemission durch die photonische Modendichte einer gegebenen Antennenstruktur modifiziert wird. Dies führt zu einer großen Heterogenität der spektralen Form der Kontinuumsemission.

In einem Bereich der Kontinuumsemission eines Emissionszentrums, in dem die photonische Modendichte konstant ist, kann das Spektrum an die Form eines planckschen Strahlers angepasst werden [154, 155]:

$$\Psi(\lambda) = \frac{\text{konst}}{\lambda^4} \left(e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1 \right)^{-1}. \quad (8.16)$$

Das Spektrum des in Abb. 8.3 vorgestellten Emissionszentrums wurde zwischen $2,25 \text{ eV}$ und $1,72 \text{ eV}$ mit der aus Glg. 8.16 gegebenen Formel angepasst. Dies ist für drei verschiedene Bestrahlungsstärken in Abb. 8.10 a) gezeigt. Als schwarze Kreise ist der Photonenfluss bei $B = 100 \text{ W/cm}^2$, als rote Kreise bei $B = 1 \text{ kW/cm}^2$ und als blaue

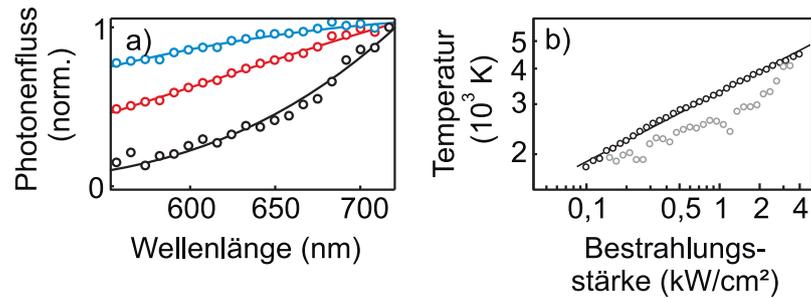


Abbildung 8.10: Vergleich der Kontinuumsemission mit einem planckschen Strahler. a) Als schwarze (rote, blaue) Kreise ist das Spektrum eines Emissionszentrums bei einer Bestrahlungsstärke von $B = 100 \text{ W/cm}^2$ ($B = 1 \text{ kW/cm}^2$, $B = 4 \text{ kW/cm}^2$) gezeigt. Als durchgezogene Kurven sind die angepassten Spektren eines planckschen Strahlers gezeigt. b) Der Anpassungsparameter T , die Temperatur des planckschen Strahlers, ist als Funktion der Bestrahlungsstärke in Form schwarzer, offener Kreise aufgetragen. Als schwarze Linie ist eine Kurvenanpassung an die Daten gezeigt, welche durch $B \propto T^{4,16}$ gegeben ist. Die berechnete Temperatur desselben Emissionszentrums aus Abb. 8.7 d), welche aus dem Modell der Intraband-Übergänge eines heißen Elektronengases folgt, ist in Form grauer, offener Kreise gezeigt.

Kreise bei $B = 4 \text{ kW/cm}^2$ zu sehen. Als durchgezogene Linie der jeweiligen Farbe ist die Kurvenanpassung nach Glg. 8.16 gezeigt. Die angepassten Kurven und die Messdaten zeigen eine gute Übereinstimmung.

In Abb. 8.10 b) zeigen schwarze Kreise die angepasste Temperatur T als Funktion der Bestrahlungsstärke. Als schwarze Linie ist eine Kurvenanpassung eingezeichnet, die durch $B \propto T^{4,16}$ gegeben ist. Als graue, offene Kreise ist die berechnete Temperatur, welche schon in Abb. 8.7 d) gezeigt wurde, der angepassten Temperatur gegenübergestellt. Obwohl die berechnete Temperatur aus einem Modell folgt, dass die spektrale Form explizit nicht berücksichtigt, und die angepasste Temperatur ausschließlich auf die spektrale Form zurückgeführt wird, fallen beide in den gleichen Temperaturbereich.

8.5 EINFLUSS DER INTERBAND-ENERGIELÜCKE

Das Auftreten der Emission eines heißen Elektronengases sollte unabhängig von der Interband-Energielücke sein, im Gegensatz zu der Emission nach Zwei-Photonen-Absorption. Demnach ist auch eine lineare Abhängigkeit des Leistungsexponenten $p(\nu)$ von der Emissionsenergie auf rauen Goldoberflächen, welche eine gegenüber Silber reduzierte Interband-Energielücke besitzen, zu erwarten.

In Abb. 8.11 a) ist das Spektrum eines Emissionszentrums auf einem rauen, thermisch aufgedampften Goldfilm zu sehen. Als rote, durchgezogene Linie ist das Spektrum bei einer Bestrahlungsstärke

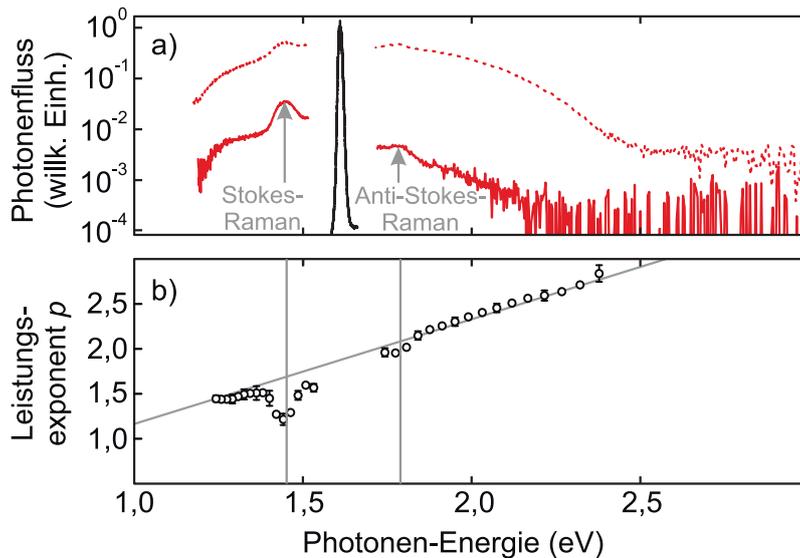


Abbildung 8.11: Abhängigkeit des Leistungsexponenten eines Emissionszentrums auf einer rauhen Goldoberfläche von der Emissionsenergie. a) Spektrum eines Emissionszentrums auf einer rauhen, thermisch aufgedampften Goldoberfläche bei $B = 100 \text{ W/cm}^2$ (rote, durchgezogene Linie). Breitbandige Emission ist im Stokes- und Anti-Stokes-Bereich zu beobachten. Durch Stokes- und Anti-Stokes-Raman-Streuung erzeugte Peaks sind durch graue Pfeile gekennzeichnet. Bei Erhöhung der Bestrahlungsstärke auf $B = 1 \text{ kW/cm}^2$ ist die von Silberfilmen bekannte Blauverschiebung des Spektrums zu erkennen (rote, unterbrochene Linie). Die Raman-Peaks werden bei dieser Bestrahlungsstärke von der Kontinuumsmission stark überlagert. Als schwarze Linie ist das Spektrum des anregenden Lasers eingezeichnet. b) Der Leistungsexponent $p(\nu)$ des Emissionszentrums, ausgewertet zwischen $B = 200 \text{ W/cm}^2$ und $B = 1 \text{ kW/cm}^2$. Der Leistungsexponent zeigt das bekannte, lineare Verhalten $p(\nu) \propto \nu$. Um $h\nu = 1,44 \text{ eV}$ fällt der Leistungsexponent aufgrund des ausgeprägten Stokes-Raman-Peaks stark ab.

von $B = 100 \text{ W/cm}^2$ zu sehen. Bei Emissionsenergien über $2,4 \text{ eV}$ ist keine Emission oberhalb des Rauschniveaus zu beobachten. Peaks bei $\pm 170 \text{ meV}$ von der Anregungsenergie werden der Stokes- und Anti-Stokes-Raman-Streuung zugeordnet und sind mit grauen Pfeilen gekennzeichnet. Als schwarze Linie ist das Spektrum des anregenden Lasers gezeigt. Das blauverschobene Spektrum bei einer Bestrahlungsstärke von $B = 1 \text{ kW/cm}^2$ ist als rote, unterbrochene Linie gezeigt. Die Kontinuumsmission überlagert bei dieser Bestrahlungsstärke die Emission durch Raman-Streuung. Schwache Emission ist bei Energien über $2,4 \text{ eV}$ zu beobachten. Da es sich bei dieser Energie um die Interband-Energielücke von Gold handelt, scheint es unwahrscheinlich, dass die starke Dämpfung dieses Spektralanteils ausschließlich durch eine geringe photonische Modendichte verursacht wird. Die beobachtete Dämpfung weist vielmehr auf eine Un-



terdrückung der *radiativen* Rekombination von Elektron-Loch-Paaren mit Energien über 2,4 eV hin.

Eine mögliche Erklärung wäre ein mit der Stoßionisation vergleichbarer Prozess. Hierbei rekombiniert ein Intraband-Elektron-Loch-Paar mit einer Energie 2,4 eV *nicht* radiativ, indem ein Elektron des d-Bandes zur Fermi-Energie im sp-Band angehoben wird. Das entstehende Loch im d-Band kann mit Elektronen des sp-Bandes unterhalb der Fermienergie rekombinieren, was zu radiativer Interband-Rekombination mit Energien kleiner als 2,4 eV führt. Des Weiteren können nach T. V. Shahbazyan die erzeugten Interband-Elektron-Loch-Paare auch unter Erzeugung von lokalisierten Oberflächen-Plasmonen mit hohen Drehimpulsquantenzahlen (*Auger-Plasmonen*) nicht radiativ rekombinieren [156].

In Abb. 8.11 b) ist der Leistungsexponent $p(\nu)$ gezeigt. Es zeigt sich ebenfalls der lineare Anstieg des spektralen Leistungsexponenten, mit einer Ausnahme: Rund um den der Raman-Streuung zugeordneten Peak bei $h\nu = 1,44$ eV ist ein starker Abfall des Leistungsexponenten zu beobachten. Dieser tritt aufgrund der Überlagerung des konstanten Leistungsexponenten $p = 1$ der Raman-Streuung und des von der Emissionsenergie abhängigen Leistungsexponenten $p(\nu)$ auf. Die lineare Abhängigkeit des Leistungsexponenten $p(\nu)$ von der Emissionsenergie tritt somit in Übereinstimmung mit dem Modell des heißen Elektronengases unabhängig von der Interband-Energie-lücke auf. Es sollte daher möglich sein, Kontinuumsmission sowie eine lineare Abhängigkeit des Leistungsexponenten $p(\nu)$ von der Emissionsenergie in allen nanoskopischen Edelmetallstrukturen zu beobachten.

DISKUSSION

Mit Hilfe von Weitfeld-Mikroskopie wurde der Ursprung der Kontinuumsemission in Metallnanopartikeln in der Frequenz- und Zeitdomäne untersucht. Zum einen wurde eine bisher nicht diskutierte Blauverschiebung des Spektrums der Kontinuumsemission bei erhöhter Anregungsintensität untersucht. Phänomenologisch wird diese Blauverschiebung durch die spektral aufgelöste Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Anregungsintensität beschrieben, welche einem Potenzgesetz folgt. Es wurde gezeigt, dass der Exponent dieses Potenzgesetzes proportional zur Emissionsenergie ist. Dieses Verhalten kann auf ein Modell zurückgeführt werden, welches den Ursprung der Kontinuumsemission Intraband-Übergängen eines heißen Elektronengases zuordnet.

Zum anderen wurde mit Messungen in der Zeitdomäne gezeigt, dass das lokale elektrische Feld in dünnen Metallfilmen durch die Anregung interferierender Oberflächen-Plasmon-Polaritonen modifiziert wird. Die unterschiedlichen Anregungsspektren von Metallinselfilmen und semikontinuierlichen Metallfilmen können auf dieses modifizierte Feld zurückgeführt werden.

DELOKALISIERTE ANREGUNG In Kap. 6.5 wurde die Untersuchung von nasschemisch hergestellten Silberfilmen von N. J. Borys *et al.* rekapituliert. Sie zeigten, dass die Breite der Banden des Anregungsspektrums eine Funktion des Bedeckungsgrades der Silberfilme ist [48]. Insbesondere weisen Emissionszentren auf Metallinselfilmen hunderte Millielektronenvolt breite Banden auf, während die Breite der Banden von Emissionszentren auf rauen, dicken Silberfilmen lediglich zehn Millielektronenvolt beträgt [48].

Diese Beobachtung kann durch folgendes Modell erklärt werden: Die Anregungsspektren der Kontinuumsemission auf Metallinselfilmen entspricht den Anregungsspektren lokalisierter Oberflächen-Plasmonen, die in den Metallnanostrukturen angeregt werden [48]. Auf rauen, dicken Metallfilmen können zusätzlich propagierende Oberflächen-Plasmon-Polaritonen angeregt werden. Das lokale elektrische Feld kann aufgrund destruktiver Interferenz dieser Oberflächen-Plasmon-Polaritonen und des anregenden Laserimpulses stark reduziert werden. Da sich das Interferenzmuster auf der Oberfläche des Metallfilms als Funktion der Wellenlänge des anregenden Lasers ändert, wird die lorentzförmige Resonanz eines Oberflächen-Plasmons in einer Metallnanostruktur höherfrequent moduliert. In Kap. 7 wurde gezeigt, dass sowohl die hier vorgestellten Daten als



auch die von N. J. Borys *et al.* publizierten Daten in der Energie- und Zeitdomäne durch dieses Modell reproduziert werden können.

Die folgenden Textabschnitte setzen dieses Modell und die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse in Relation zu veröffentlichter Literatur, und sind in mehrere, lose geformte Unterkapitel unterteilt: Die bisherige Untersuchung der Ausbreitung und Interferenz von propagierenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen (a), alternative Modelle auf Basis der Kopplung mehrerer Oberflächen-Plasmonen, welche Teilaspekte der hier gezeigten Daten reproduzieren (b), ein Vergleich mit der komplementären Technik der Photoelektronenmikroskopie (c) und abschließend eine Diskussion über die Einschränkungen der hier gezeigten Interpretation (d).

Das Auftreten von propagierenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen in Metallfilmen ist bereits gut dokumentiert [91]. In Kap. 3.2 wurde gezeigt, dass in rauen Metallfilmen – wie den in dieser Arbeit genutzten, nasschemisch hergestellten Silberspiegeln – propagierende Oberflächen-Plasmon-Polaritonen optisch angeregt werden können [15]. Diese können Energie über kurze (Nanometer) [157, 158] und lange (Mikrometer) [16, 18, 159] Entfernungen übertragen.

(a) Die Ausbreitung und Interferenz von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen wurde bisher überwiegend unter Anregung mit Dauerstrich-Lasern untersucht. Da unter diesen Bedingungen keine Kontinuumsemission entstehen kann (siehe Kap. 8), muss die Detektion über andere Methoden erfolgen. In Experimenten mit optischer Detektion wird dazu meist die sogenannte *Streustrahlung* oder die sogenannte *Leckstrahlung* eingesetzt. Streustrahlung entsteht, wenn ein Oberflächen-Plasmon-Polariton auf einen Defekt an der Grenzfläche trifft, an der es propagiert [160, 161]. Sie entspricht damit dem inversen Prozess der optischen Anregung von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen mit der Defekt-Methode. Streustrahlung wurde unter anderem eingesetzt um zu zeigen, dass Oberflächen-Plasmon-Polaritonen an nanoskopischen Metallstrukturen in ausgedehnte Metallobjekte ein- und ausgekoppelt werden können [162–164].

Leckstrahlung kann auftreten, wenn sich eine dünne Metallschicht zwischen zwei Dielektrika mit unterschiedlichen Brechungsindizes befindet [99, 165]. Ein Oberflächen-Plasmon-Polariton an der Grenzfläche zwischen dem Metall und dem Dielektrikum mit niedrigerem Brechungsindex kann unter dem Winkel $\theta = \arcsin(n_{\text{niedrig}} \cdot k_{\text{OPP}} / n_{\text{hoch}} \cdot k_{\text{Licht}})$ in das Dielektrikum mit höherem Brechungsindex abstrahlen, wobei n_j die Brechungsindizes der Dielektrika und k_i die Wellenvektoren des Oberflächen-Plasmon-Polaritons und eines Leckstrahlungs-Photons sind [99]. Die Leckstrahlung entspricht damit dem inversen Prozess der optischen Anregung von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen mit der Prismen-Methode und kann daher unabhängig von der Präsenz von Defekten auf einer Oberfläche beobachtet werden. A. L. Stepanov *et al.* zeigten, dass durch die



Leckstrahlung die Intensität eines propagierenden Oberflächen-Plasmon-Polaritons örtlich aufgelöst untersucht werden kann [165].

Die Nutzung von Streustrahlung und Leckstrahlung bei weitflächiger, optischer Anregung besitzt allerdings einen elementaren Nachteil gegenüber der Detektion von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen mit Hilfe der Kontinuumsmission. Innerhalb des Laserfokus, der z. B. in [164] einen Durchmesser von $\sim 5 \mu\text{m}$ besitzt, ist die direkt gestreute Strahlung deutlich heller als die Streu- und Leckstrahlung aufgrund von Auskopplung von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen. Die Interferenz des elektrischen Feldes des anregenden Lasers und des elektrischen Feldes der Oberflächen-Plasmon-Polaritonen kann daher nicht auf diesem Weg untersucht werden.

Allerdings kann die weitflächige, optische Anregung auch durch eine stark lokalisierte, optische Anregung ersetzt werden. Eine solche Anregungsquelle kann durch ein optisches Rasternahfeldmikroskop (engl.: scanning nearfield optical microscope, SNOM) realisiert werden. Ein Rasternahfeldmikroskop besitzt statt des typischerweise dielektrischen Cantilevers eines Rasterkraftmikroskops eine zugespitzte Lichtleiterfaser, welche das Nahfeld eines Objektes an die Lichtmode in der Faser und umgekehrt koppelt [63]. Diese Eigenschaft wurde z. Bsp. eingesetzt, um das von einem einzelnen Nanopartikel gestreute Licht als Funktion der Wellenlänge zu untersuchen [166].

Außerdem wirkt die Anwesenheit einer solchen zugespitzten Faser wie ein punktförmiger Defekt auf der Oberfläche eines Metalls, was die Anregung eines sich kreisförmig ausbreitenden Oberflächen-Plasmon-Polaritons erlaubt [99]. Ein optisches Rasternahfeldmikroskop kann daher als frei positionierbare Quelle für propagierende Oberflächen-Plasmon-Polaritonen genutzt werden, deren Leck- und Streustrahlung beobachtet werden können.

Mit dieser Methode untersuchten B. Hecht *et al.* die Intensität der Leckstrahlung auf einem Metallfilm mit aufliegenden Nanopartikeln als Funktion der Position der Faserspitze [99]. Abhängig vom Abstand der Faserspitze zu einem Nanopartikel beobachteten sie eine starke, periodische Modulation der Intensität der Leckstrahlung. Diese kann auf die abwechselnd konstruktive und destruktive Interferenz des primären, an der Faserspitze angeregten Oberflächen-Plasmon-Polaritons und eines sekundären, an dem Nanopartikel angeregten Oberflächen-Plasmon-Polaritons zurückgeführt werden. [99, 145].

Ein weiterer Ansatz zur Anregung und Untersuchung von propagierenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen ist der Einsatz eines Rastertunnelmikroskops. Zwischen der metallischen Spitze eines Rastertunnelmikroskops und einer Metalloberfläche kann sich eine Art von lokalisiertem Oberflächen-Plasmon ausbilden (im engl.: gap-plasmon) [167]. Dieses kann wiederum ein propagierendes Oberflächen-Plasmon-Polariton anregen, was zunächst in Goldnanodrähten und Goldfilmen gezeigt wurde [167, 168]. Der radiative Zerfall des lo-



kalisierten Oberflächen-Plasmons verhindert allerdings die Untersuchung der Leck- und Streustrahlung in der Nähe der Rastertunnelmikroskop-Spitze, vergleichbar mit der direkten Streustrahlung in der Weitfeld-Mikroskopie [164, 168].

In Übereinstimmung mit den Messungen unter optischer Anregung zeigten T. Wang *et al.* unter elektrischer Anregung, dass auf einem dünnen Metallfilm propagierende Oberflächen-Plasmon-Polaritonen von Nanopartikeln auf der Oberfläche in Streustrahlung umgewandelt werden können [164, 169]. Außerdem zeigten sie, dass die Intensität der Leckstrahlung eine Funktion des Ortes auf der Probe ist und zwischen der Rastertunnelmikroskop-Spitze und einem Nanopartikel periodisch moduliert ist [169]. Es handelt sich hierbei um eine Weiterentwicklung des Experimentes mit optischer Anregung von B. Hecht *et al.* [99]. T. Wang *et al.* führten die Modulation daher ebenfalls auf die Interferenz eines primären, elektrisch angeregten Oberflächen-Plasmon-Polaritons mit einem sekundären, von einem Nanopartikel ausgehenden Oberflächen-Plasmon-Polariton zurück [169].

Diese Messungen der Leckstrahlung zeigen, dass Oberflächen-Plasmon-Polaritonen miteinander interferieren können und das lokale elektrische Feld modifiziert wird [99, 169]. In den obengenannten Artikeln ist die Untersuchung der Abhängigkeit des Interferenzmusters von der Wellenlänge der Oberflächen-Plasmon-Polaritonen zugunsten einer Untersuchung der Abhängigkeit des Interferenzmusters vom relativen Abstand zwischen den Quellen der interferierenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen vernachlässigt worden [99, 169]. Trotz dieses unterschiedlichen Ansatzes unterstützen diese Ergebnisse damit das hier vorgestellte Modell, welches die Veränderung des lokalen elektrischen Feldes aufgrund von Interferenz-Erscheinungen beschreibt. Die Interferenz des elektrischen Feldes von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen und dem elektrischen Feld eines Lasers hingegen wurde nicht untersucht, da die Anregung lokalisiert oder elektrisch stattfand [99, 169].

Neben der Leck- und Streustrahlung kann die Ausbreitung von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen auch in heterogenen Systemen sichtbar gemacht werden [170–172]. Zum einen können Erbium-Ionen in einen Metallfilm aus Silber implantiert werden, die durch Absorption eines propagierenden Oberflächen-Plasmon-Polaritons in einen angeregten Zustand weit oberhalb des Grundzustand gebracht werden können [170]. In einem solchen Film beobachteten E. Verhagen *et al.* eine positionsabhängige Intensität des aufkonvertierten Lichtes, welche sie auf die Interferenz eines Oberflächen-Plasmon-Polaritons und seines an den Grenzflächen des Filmes reflektierten Abbildes zurückführten [170].

Zum anderen zeigten H. Wei *et al.*, dass auch die Fluoreszenz von Quantenpunkten, bestehend aus Cadmiumselenid und Zinksulfit, genutzt werden kann, um die lokale elektrische Feldstärke eines Ober-



flächen-Plasmon-Polaritons abzubilden [173]. Dazu brachten sie die Quantenpunkte in einem Abstand von 30 nm bis 50 nm um einen Nanodraht an und konnten eine positionsabhängige Modulation der Intensität der Fluoreszenz beobachten [173]. Auch sie führten dies auf die Interferenz von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen zurück [173].

In diesen heterogenen Systemen konnte die Interferenz von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen somit ebenfalls beobachtet werden [170, 173]. Diese Systeme ermöglichen prinzipiell auch die Beobachtung der Interferenz des elektrischen Feldes eines Lasers und des elektrischen Feldes eines Oberflächen-Plasmon-Polaritons, da die Detektion der Intensität des lokalen elektrischen Feldes nicht bei der Wellenlänge des anregenden Lasers stattfindet und eine weitflächige, optische Anregung möglich ist. In beiden Experimenten wurden die emittierenden Spezies jedoch ausschließlich durch das elektrische Feld der Oberflächen-Plasmon-Polaritonen angeregt, da die optische Anregung gegenüber der Detektion örtlich verschoben stattfand.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Modell baut auf der bisherigen Betrachtung auf, und beinhaltet neben der Anregung und Interferenz von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen auch die Interferenz von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen und einem Laserimpuls. Die Breite der Banden des Anregungsspektrums in rauen Silberfilmen ist eine direkte Folge dieser Interferenzerscheinungen, und überträgt die lokale Variation eines Interferenzmusters aufgrund einer Veränderung der Anregungswellenlänge in die Energiedomäne.

Die Übereinstimmung zwischen dem vorgestellten Modell und den experimentellen Daten besitzt allerdings einen scheinbaren Schwachpunkt: Die aus dem Modell folgenden effektiven Distanzen von bis zu $\sim 50 \mu\text{m}$, welches ein Oberflächen-Plasmon-Polariton bis zum Beobachtungsort propagiert. Die theoretisch hergeleitete Propagationslänge eines Oberflächen-Plasmon-Polaritons im nahinfraroten Spektralbereich, welches durch eine Welle mit gerader Wellenfront beschrieben wird, beträgt bei Vernachlässigung radiativer Dämpfung $\sim 100 \mu\text{m}$ (siehe Kap. 3.2) [16, 91]. Da es sich bei den untersuchten Substraten um jedoch raue Filme handelt, tritt radiative Dämpfung auf, welche die beobachtete Propagationslänge reduziert. Des Weiteren handelt es sich bei Oberflächen-Plasmon-Polaritonen, die an punktförmigen Defekten entstehen – im Folgenden als Antennen bezeichnet – um Wellen mit kreisförmiger Wellenfront [99, 145]. Die Amplitude dieser sich radial ausbreitenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen fällt neben der Dämpfung durch nichtradiative und radiative Prozesse invers proportional zum Radius ab, was zu einer weiteren Reduktion der beobachteten Propagationslänge führt. Die Dämpfung und die geometrische Reduktion der Amplitude deutet darauf hin, dass ein signifikanter Beitrag weit entfernter Antennen zum elektrischen Feld am Beobachtungsort nicht zu erwarten wäre. Dies scheint im Widerspruch zu den effektiven Distanzen von $\sim 50 \mu\text{m}$ eines Ober-



flächen-Plasmon-Polaritons zu stehen, welches einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf das lokale Feld am Ort eines Emissionszentrums hat.

Dieser scheinbare Widerspruch wird durch zwei Effekte aufgelöst. Zum einen sind die aus dem Modell extrahierten, effektiven Propagationslängen lediglich eine Umrechnung der Verzögerung zwischen der Ankunftszeit des Laserimpulses am Ort eines Emissionszentrums und der Ankunftszeit der propagierenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen. Die höchsten, effektiven Propagationslängen stammen von Antennen, die in Richtung der Propagation des Laserimpulses gegenüber dem Emissionszentrum verschoben sind. Die Differenz der Ankunftszeiten setzt sich somit gleichwertig aus der Propagationszeit des Lasers vom beobachteten Emissionszentrum zur Antenne und der Propagationszeit des Oberflächen-Plasmon-Polaritons zusammen; die höchsten, realen Distanzen sind somit im Bereich von $\sim 25 \mu\text{m}$.

Zum anderen wurde in dieser Arbeit die Interferenz von propagierenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen sowie dem anregenden Laserimpuls lokal und zeitabhängig untersucht, im Gegensatz zu den stationären Messungen unter Dauerstrich-Anregung der diskutierten Publikationen. Da die Dephasierungszeit von Oberflächen-Plasmonen und Oberflächen-Plasmon-Polaritonen sich im Bereich von Femtosekunden befindet, müssen für Untersuchungen in der Zeitdomäne Methoden wie die interferometrische Autokorrelation genutzt werden (siehe auch Kap. 4.3). Aufgrund der engen Verknüpfung der Zeitdomäne mit der Frequenzdomäne über das Autokorrelationstheorem (siehe Kap. 4, Glg. 4.25) besitzt ein Autokorrelationsexperiment eine hohe Sensitivität auf Veränderungen des lokalen, elektrischen Feldes.

Die interferometrische Autokorrelation wurde bereits mehrfach zur Untersuchung der Dephasierungszeit von Oberflächen-Plasmonen eingesetzt, wobei statt der Kontinuumsmission frequenzverdoppeltes oder frequenzverdreifachtes Licht detektiert wurde [109–111, 174, 175]. Erste Arbeiten von B. Lamprecht *et al.* zeigten, dass die Dephasierungszeit von lokalisierten Oberflächen-Plasmonen – ausgewertet über eine große Fläche von gleichförmigen Metallnanostrukturen, im Folgenden als Ensemble-Messungen bezeichnet – wenige Femtosekunden beträgt [109, 110]. Vergleichbare Autokorrelationsspuren können auf Metallinseln beobachtet werden; ein klares Anzeichen für die Anregung von lokalisierten Oberflächen-Plasmonen.

Die Autokorrelationsspuren von Emissionszentren auf rauen, dicken Metallfilmen weisen zwei drastische Abweichungen von diesem Verhalten auf. Zum einen weisen sie auf kohärente Oszillationen mit einer Dephasierungszeit von mehreren hundert Femtosekunden hin, welche nicht ausschließlich durch die Anregung von lokalisierten Oberflächen-Plasmonen erklärt werden können. Zum anderen können sich in den Autokorrelationsspuren Knoten ausbilden.



(b) Weitere Messungen an Systemen, in denen sogenannte *gekoppelte Moden* existieren, besitzen diese Eigenschaften ebenfalls [111]. Eine gekoppelte Mode beschreibt eine gemeinsame Schwingungsmoden eines lokalisierten Oberflächen-Plasmons mit weiteren, elektromagnetischen Schwingungen. Dies können zum einen lokalisierte Oberflächen-Plasmonen sein [176–178], zum anderen können delokalisierte Oberflächen-Plasmon-Polaritonen in einem angrenzenden Metallfilm oder delokalisierte, optische Wellenleitermoden in einer angrenzenden, zweidimensionalen Wellenleiterschicht mit einem Oberflächen-Plasmon koppeln [111, 179–186]. Ein Extremfall solcher gekoppelten Moden findet sich in Systemen, die aus periodisch angeordneten Metallnanostrukturen und einem Metallfilm oder einer Wellenleiterschicht bestehen. Er tritt dann auf, wenn die Periodizität der Metallnanostrukturen die Wellenlänge der delokalisierten Oberflächen-Plasmon-Polaritonen oder Wellenleitermoden stark unterschreitet [95, 111, 185]. Die delokalisierten Moden können sich daher an keinem Ort des Systems ungestört ausbreiten. Gekoppelte Moden dieser Art werden im Folgenden als *eng gekoppelte Moden* bezeichnet.

Die oben genannten Messungen in der Zeitdomäne sind an Strukturen mit dieser Art von gekoppelten Moden durchgeführt worden [95, 111, 185]. A. Christ *et al.* und T. Zentgraf *et al.* zeigten, dass sogenannte Wellenleiter-Plasmon-Polaritonen entstehen, wenn sich eine dielektrische Wellenleiterschicht unterhalb einer periodischen Struktur an Metallnanopartikeln befindet [111, 184]. Diese Quasiteilchen beschreiben die an die Wellenleitermoden gekoppelten Oberflächen-Plasmonen und besitzen Dephasierungszeiten von mehreren zehn Femtosekunden [111, 174]. Sie beobachteten eine Schwebung in den im Ensemble gemessenen interferometrischen Autokorrelationsspuren, die der Knotenbildung in den Autokorrelationsspuren in stark bedeckten Silberfilmen aus Kap. 7 sehr ähnlich ist [111]. T. Zentgraf *et al.* führten diese Schwebungen auf die Interferenz von mehreren Wellenleiter-Plasmon-Polaritonen mit unterschiedlichen Zentralfrequenzen zurück [111]. Die Zentralfrequenzen dieser Moden ergeben sich aus der Periodizität der aufgetragenen Struktur. Auf einem rauen Silberfilm hingegen entspricht die Zentralfrequenz von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen der Zentralfrequenz des anregenden Laserimpulses (siehe Kap. 3.2.2). Die Knotenbildung in den Autokorrelationsspuren der rauen Silberfilme kann daher nicht auf die Interferenz von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen mit unterschiedlichen Zentralfrequenzen zurückgeführt werden.

Weitere Messungen wurden von C. Ropers *et al.* durchgeführt [95, 185]. Sie untersuchten die Transmission eines Laserimpulses durch einen dünnen Metallfilm, auf dem ein metallisches Gitter aufgebracht war [95, 185]. C. Ropers *et al.* zeigten, dass das transmittierte elektrische Feld aus mehreren Komponenten zusammengesetzt ist. Die zeitlich erste Komponente besteht aus den spektralen Anteilen, die ohne



Absorption direkt transmittiert werden. Dieser folgt eine indirekt transmittierte, mehrere zehn Femtosekunden anhaltende Schwingung, welche von C. Ropers *et al.* radiativ zerfallenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen zugeordnet wurden [95, 185]. Fortführende Messungen wurden von C. Ropers *et al.* in die Energiedomäne verlagert. Hier zeigten sie, dass das Transmissionsspektrum zwei Peaks mit stark unterschiedlicher Resonanzbreite beinhaltet, welche auf bis zu 5 meV abfallen kann [95, 185]. Sie ordneten diese Peaks Moden zu, die aus zwei miteinander gekoppelten Oberflächen-Plasmonen-Polaritonen mit unterschiedlicher Frequenz bestehen [185]. Die Entstehung eines Peaks mit einer Resonanzbreite von lediglich 5 meV erklärten sie durch die verschwindende Intensität des Nahfeldes dieser Mode an den Orten der Gitterschlitze [95]. Dies unterdrückt den radiativen Zerfall und erhöht die Dephasierungszeit der gekoppelten Mode, was wiederum eine Reduktion der Resonanzbreite bedingt [95].

Diese Erklärung versagt allerdings bei der Beschreibung der kleinen Resonanzbreiten, die von N. J. Borys *et al.* bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Emissionsintensität eines Emissionszentrums von der Anregungsenergie in rauen, dicken Silberfilmen beobachtet wurde [48]. Zum einen werden – wie bereits diskutiert – unter optischer Anregung auf einem rauen Silberfilm keine Oberflächen-Plasmonen-Polaritonen mit unterschiedlicher Frequenz angeregt. Zudem beobachteten N. J. Borys *et al.* ausschließlich kleine Resonanzbreiten bei der Untersuchung von Emissionszentren auf rauen, dicken Silberfilmen. Der Erklärung von C. Ropers *et al.* folgend würde dies bedeuten, dass lediglich gekoppelte Oberflächen-Plasmon-Moden optisch beobachtet werden, welche eine verschwindende Intensität an allen Antennen eines rauen Metallfilmes besitzen und deren Kopplung an das optische Fernfeld daher minimal ist. Aufgrund dieses inneren Widerspruchs wird diese Erklärung daher für das hier untersuchte Materialsystem ausgeschlossen.

Weitere gekoppelte Systeme sind in der Energiedomäne über ihre Ensemble-Extinktion betrachtet worden [179, 181, 185–187]. Die Extinktion beschreibt die Abschwächung von Licht beim Durchqueren eines Materials und korreliert bei den Anregungsenergien, welche für diese Arbeit relevant sind, mit der Anregung von Oberflächen-Plasmonen. Wie schon bei dem Vergleich zwischen Literatur und dieser Arbeit zu Messungen in der Zeitdomäne, gibt es für manche Beobachtungen in der Energiedomäne alternative Erklärungen zum Modell der Interferenz propagierender Oberflächen-Plasmon-Polaritonen.

Die Extinktionsspektren von Systemen mit eng gekoppelten Moden weisen fast ausschließlich Resonanzbreiten größer 100 meV auf, und stehen damit nicht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an rauen Silberfilmen [111, 179, 184–186]. Eine Ausnahme bilden die Untersuchungen von A. Christ *et al.*, welche zeigten, dass das Lorentz-



förmige Extinktionsspektrum von lokalisierten Oberflächen-Plasmonen eines Metallgitters sich durch die Einführung eines wenige Nanometer entfernten Metallfilms in ein Extinktionsspektrum wandeln kann, dass mehrere Peaks aufweist [179]. Manche dieser Peaks besitzen eine Breite von weniger als 100 meV, werden allerdings immer von breiteren Peaks begleitet [179]. Keines der von N. J. Borys *et al.* untersuchten Emissionszentren auf einem rauen, dicken Silberfilm zeigte eine Resonanzbreite, die einen Wert von 100 meV überschritt [48]. Trotz der oberflächlichen Übereinstimmung der Eigenschaften in den beschriebenen, eng gekoppelten Systemen und der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnissen sowie der Vorarbeiten von N. J. Borys *et al.* müssen die Beobachtungen daher unterschiedlichen Ursachen zugeordnet werden.

Gekoppelte Moden in aperiodischen Systemen wurden unter anderem von F. Le, P. Nordlander *et al.* untersucht [181–183]. Sie platzierten metallische Nanopartikel oder metallische Nanohohlkapseln (engl.: nanoshell) oberhalb von dünnen Metallfilmen mit einer Dicke von unter zehn Nanometern [181, 182]. Manche der Banden des im Ensemble gemessenen Extinktionsspektrums wurden von F. Le *et al.* gekoppelten Moden zugewiesen, die zu großen Teilen aus delokalisierten Oberflächen-Plasmon-Polaritonen innerhalb des Films bestehen [181–183]. Die Breite dieser Banden ist jedoch deutlich höher als die der Banden eines Anregungsspektrums eines rauen Silberfilms und fällt laut theoretischer Vorhersagen nicht unter hundert Millielektronenvolt ab [48, 181–183].

Der Vollständigkeit halber sei hier auch die Arbeit von H. J. Stuart und D. G. Hall erwähnt, welche metallische Nanopartikel auf einem mehrere hundert Nanometer dicken Metallfilm platzierten [188]. Aufgrund der hohen Reflektivität eines so dicken Metallfilmes ist eine Extinktionsmessung nicht mehr aussagekräftig; das von diesem System gestreute Licht kann jedoch weiterhin beobachtet werden. H. J. Stuart und D. G. Hall beobachteten nur einen einzelnen Streulicht-Peak, wählten allerdings eine andere Interpretation als die Gruppe um P. Nordlander [181–183, 188]. Sie argumentierten, dass es sich hierbei um den radiativen Zerfall eines Oberflächen-Plasmons handelt, welches durch ein propagierendes Oberflächen-Plasmon-Polariton angeregt wurde, welches wiederum durch ein zweites, weit entferntes Oberflächen-Plasmon angeregt wurde [188]. Das Modell von H. J. Stuart und D. G. Hall stellt damit eine stark vereinfachte Variante des hier genutzten Modells dar.

Anstatt einer Messung im Ensemble kann bei ausreichender Separation der metallischen Nanopartikel zueinander auch das Streulichtspektrum einzelner Nanopartikel oberhalb eines Metallfilms untersucht werden [180, 189]. J. J. Mock *et al.* zeigten, dass die Breite der Bande des Streulichtspektrums eines Nanopartikels sich nur unwesentlich verändert, wenn es auf einem Metallfilm aufliegt [180].



Das Vorhandensein eines Metallfilmes führt allerdings zu einer starken Rotverschiebung der gestreuten Wellenlängen [180]. Dies wurde von J. J. Mock *et al.* Spiegelladungen im Metallfilm zugeordnet, welche vergleichbar zu einem zweiten Metallnanopartikel wirken (siehe Kap. 3.1.3) [180].

Wie die obengenannten Messungen zeigen, ist die Kopplung der Moden eines einzelnen Nanopartikels an die Moden eines Metallfilms nicht ausreichend, um die schmalen Resonanzbreiten Γ eines nasschemisch hergestellten Silberfilms zu erklären. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass eine solche Kopplung in den betrachteten, nasschemisch hergestellten Silberfilmen auftritt und zu einer Rotverschiebung der Resonanzen der Oberflächen-Plasmonen führt. Dies verändert jedoch nicht die zentrale Aussage des hier vorgestellten Modells, welches die schmalen Resonanzbreiten der Interferenz von elektrischen Feldern zuordnet.

Neben der Kopplung zwischen lokalisierten Moden eines Nanopartikels und delokalisierten Moden angrenzenden Films können auch mehrere lokalisierte Moden miteinander koppeln. Diese Art von Kopplung wurde unter anderem mit Hilfe von optischen Rasternahfeldmikroskopen untersucht [28, 142, 190, 191]. Eine erste Arbeit von V. A. Markel *et al.* bildete das Nahfeld der Oberflächen-Plasmonen eines Aggregats aus mehreren tausend Metallnanopartikeln, welche sich in Form eines Fraktals anordnen, orts aufgelöst ab [28]. Sie zeigten, dass sich unter Lasereinstrahlung „hot spots“ bilden, deren Position und relative Feldstärke abhängig von der Wellenlänge des anregenden Lasers ist [28]. Diese Abhängigkeit ist vergleichbar mit den von N. J. Borys *et al.* gemessenen Anregungsspektren, wird jedoch nicht durch das hier vorgestellte Modell der Interferenz propagierender Oberflächen-Plasmon-Polaritonen beschrieben [28, 48]. V. A. Markel führten das beobachtete Verhalten auf die Kopplung von mehreren Oberflächen-Plasmonen innerhalb des Aggregates zurück, wobei die Existenz von propagierenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen explizit ausgeschlossen wurde [28].

Spätere Diskussionen erweiterten das Bild dieser gekoppelten Moden und beschrieben sie als mehrere, kohärent schwingende Oberflächen-Plasmonen, welche eine kleine Anzahl an „hot spots“ ausbilden und somit sowohl lokalisiert als auch delokalisiert sind [138]. Theoretische Vorhersagen dieses Modells stimmen gut mit experimentellen Ergebnissen von Metallinseln um die Perkolationsschwelle überein [138, 142, 190, 191]. Dies zeigt allerdings auch, dass dieses Modell nicht als Grundlage zur Erklärung des in dieser Arbeit beobachteten Verhaltens dienen kann. Da die auffällige Veränderung der Abhängigkeit der Emissionsintensität der Kontinuumsemission von der Anregungswellenlänge erst bei Metallfilmen deutlich oberhalb der Perkolationsschwelle eintritt, kann die Kopplung von mehreren



lokalisierten Oberflächen-Plasmonen als Ursache ausgeschlossen werden [48, 94].

(c) Eine zu Messungen mit optischem Detektionsweg komplementäre Methode zur Untersuchung von Oberflächen-Plasmonen ist die Photoemissionselektronenmikroskopie. Dabei werden Elektronen detektiert, die aufgrund des äußeren photoelektrischen Effekts von Metalloberflächen nach Bestrahlung mit hochenergetischem Licht ausgesandt werden [192]. Bei ausreichender Intensität des anregenden Lichtes kann die Emission von Elektronen auch dann beobachtet werden, wenn die Energie der Photonen kleiner als die Austrittsarbeit des betrachteten Materials ist [193, 194]. Eine Quelle solchen Lichtes sind Femtosekunden-Laserimpulse, deren Einsatz zeitaufgelöste Photoemissionselektronenmikroskopie erlaubt [194]. Da die Präsenz von lokalisierten Oberflächen-Plasmonen zu einer Verstärkung des lokalen elektrischen Feldes führt, ist die Multiphotonen-Photoemissionsintensität an diesen Orten erhöht [194–196]. Mit Hilfe der zeitaufgelösten Multiphotonen-Photoemissionselektronenmikroskopie kann daher die Position und Dephasierungszeit von Oberflächen-Plasmonen untersucht werden [194–197].

Aeschlimann *et al.* untersuchten mit dieser Technik die Dephasierungszeit von Oberflächen-Plasmonen, welche sich auf einem rauen Metallfilm ausbilden [141, 198]. Sie zeigten, dass die Dephasierungszeit innerhalb eines Mikrometer großen Bereiches um einen Faktor zwei schwanken kann und die für lokalisierte Oberflächen-Plasmonen erwarteten Werte weit übersteigt [141]. Sie führten dies auf die Kopplung von lokalisierten Oberflächen-Plasmonen und delokalisierten Oberflächen-Plasmon-Polaritonen zurück [141]. Fortführende Messungen von Aeschlimann *et al.* dienten speziell der Untersuchung von „hot spots“, welche in diesem Fall Orte besonders hoher Photoelektronenintensität entsprechen. Sie zeigten, dass die Photoemissionsintensität einzelner „hot spots“ erhöht werden kann, indem der Laserimpuls zeitlich gestreckt wird [198]. Dieser Anstieg kann im Rahmen des vorgestellten Modells interpretiert werden: Die elektrischen Felder eines kurzen Laserimpulses und eines entfernt angeregten Oberflächen-Plasmon-Polaritons besitzen nur einen geringen zeitlichen Überlapp. Bei einer zeitlichen Streckung des Laserimpulses wird dieser Überlapp erhöht und die elektrischen Felder können konstruktiv interferieren; die maximale, lokale elektrische Feldstärke ist erhöht.

Noch deutlicher ist die Übereinstimmung der Ergebnisse aus der Photoemissionselektronenmikroskopie und des hier vorgestellten in den Arbeiten von C. Lemke *et al.* und P. Kahl *et al.* [199, 200]. Sie bildeten mit dieser Technik die Überlagerung der elektrischen Felder eines anregenden Laserimpulses und eines angeregten Oberflächen-Plasmon-Polaritons auf einer Metalloberfläche zeitaufgelöst in einer Weitfeldmessung ab [199, 200]. Übereinstimmend mit der hier vorge-



stellten Interpretation der optischen Messungen an Silberfilmen konnten sie zeit- und ortsabhängige Interferenzen der elektrischen Felder auf der Metalloberfläche beobachten.

(d) Zum Abschluss sollen noch die Einschränkungen der vorgestellten Ergebnisse diskutiert werden. So kann mit der über die Kontinuumsemission detektierten, interferometrischen Autokorrelation die Dephasierungszeit der angeregten Oberflächen-Plasmonen nicht exakt bestimmt werden. Dies folgt aus dem im nächsten Paragraphen diskutierten Modell der Intraband-Übergänge eines heißen Elektronengases als Ursache der Kontinuumsemission. Das Modell des heißen Elektronengases impliziert, dass kein nichtlinearer Prozess mit dielektrischer Suszeptibilität $\chi^{(n)}$ an der Kontinuumsemission beteiligt ist. Der Exponent n in Glg. 4.18 ist unbestimmt und von der Bestrahlungsstärke und der Emissionswellenlänge abhängig. Die über die Kontinuumsemission detektierte interferometrische Autokorrelation kann daher lediglich Aussagen über die Größenordnung der Dephasierungszeiten T_2 des Oberflächen-Plasmons treffen.

Die interferometrische Autokorrelation besitzt weitere Einschränkungen bei der Untersuchung von propagierenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen. Im Gegensatz zu Messungen im Nahfeld oder der Detektion von Photoelektronen kann mit der Kontinuumsemission die Propagation eines Oberflächen-Plasmon-Polaritons nicht abgebildet werden [141, 201]. Die genaue Form und der exakte Propagationspfad eines Oberflächen-Plasmon-Polaritons zu einem Emissionszentrum bleibt verborgen, und wird nur durch effektive Parameter des Modells beschrieben. Allerdings deuten die in Kap. 7.3 vorgestellten Messungen darauf hin, dass die Stärke der Oszillationen der interferometrischen Autokorrelation bei hohen Verzögerungen Δt abhängig von der relativen Orientierung der Propagationsrichtung des Laserimpulses und der angeregten Oberflächen-Plasmon-Polaritonen ist. Dieser Effekt sollte nur dann auftreten, wenn die Oberflächen-Plasmon-Polaritonen weitgehend ungehindert propagieren können.

Zusammenfassend bietet die Kontinuumsemission eine einzigartige Möglichkeit, das elektrische Feld von lokalisierten Oberflächen-Plasmonen und propagierenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen über einen optischen Detektionsweg, lokal und zeitaufgelöst zu untersuchen. Die ortsaufgelöste Verknüpfung von Messungen in der Energie- und Zeitdomäne erlaubt die Untersuchung der Anregung der Kontinuumsemission in Metallnanostrukturen. In Übereinstimmung mit bisherigen Publikationen kann die Anregung der Kontinuumsemission in dicken, rauen Silberfilmen auf die Interferenz der elektrischen Felder eines Laserimpulses und propagierenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen zurückgeführt werden [94]. Daraus folgt, dass neben der delokalisierten Anregung aufgrund von Dipol-Dipol-Kopplung in Metallinseln [48] auch die Anregung in rauen Metallfilmen delokalisiert ist [94].



WEISSLICHT-KONTINUUMSEMISSION Der Ursprung der Weißlicht-Kontinuumsemission ist bisher ungeklärt [34–36, 39, 42], lässt sich jedoch anhand der Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Anregungsintensität diskutieren. In Kap. 8 wurde gezeigt, dass diese Abhängigkeit eine Funktion der Emissionsenergie ist. Sie kann bei jeder Emissionsenergie durch ein Potenzgesetz genähert werden, dessen Exponent $p(\nu)$ sich durch eine direkte Proportionalität zur Emissionsenergie $h\nu$ auszeichnet. Dies bedingt eine bisher wenig beachtete Blauverschiebung des Spektrums der Kontinuumsemission bei einer Erhöhung der Anregungsintensität. Im Folgenden werden Modelle, die bisher als Ursache der Kontinuumsemission vorgeschlagen wurden, mit Blick auf die direkte Proportionalität des Exponenten diskutiert.

Die Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Anregungsintensität wurde in bisher veröffentlichter Literatur nur stark reduziert betrachtet, da lediglich zwischen der Emissionsintensität auf der Stokes- und der Anti-Stokes-Seite, respektive zu niedrigeren und höheren Energien im Vergleich zur Anregungsenergie, unterschieden wurde. Dies entspricht einer nach der Intensität gewichteten Mischung der Exponenten $p(\nu)$ zu einem effektiven Exponenten. Der Exponent für die auf der Anti-Stokes-Seite integrierte Emissionsintensität wird von den meisten Autoren als nahe zwei beschrieben [34, 41, 42, 44, 136], aber erreicht in Ausnahmefällen auch Werte zwischen drei und vier [36, 45, 202]. Aufgrund des Wertes nahe zwei wird die Kontinuumsemission auf der Anti-Stokes-Seite häufig auf radiative Interband-Übergänge nach Zwei-Photonen-Absorption zurückgeführt [34, 40, 41]. Der erwartete Exponent von Emission nach Zwei-Photonen-Absorption ist jedoch unabhängig von der Emissionsenergie konstant zwei und steht damit im Widerspruch zu den Beobachtungen. Dies schließt auch die Anregung von fluoreszierenden Silberclustern nach Zwei-Photonen-Absorption aus [8, 136].

Beverluis *et al.* zeigten, dass der integrierte Exponent des Stokes-Anteils der Kontinuumsemission einen Wert nahe eins aufweist [34]. Sie vermuteten, dass durch die Einstrahlung von Photonen in Metallnanostrukturen Intraband-Übergänge angeregt werden können, die in einem ausgedehnten Metall (engl.: bulk metal) nicht erlaubt sind (siehe auch Kap. 8) [34]. Sie führten die Kontinuumsemission im Stokes-Bereich auf den radiativen Zerfall dieser angeregten Intraband-Übergänge zurück [34]. In dem Modell von Beverluis *et al.* bleibt die Temperatur des Elektronengases und damit die Besetzungswahrscheinlichkeit der Anfangs- und Endzustände im Wesentlichen konstant. Dieser Prozess entspricht einer Fluoreszenzerscheinung, welche eine lineare Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Anregungsintensität bei allen Emissionsenergien auf der Stokes-Seite aufweist. Die beobachtete, direkte Proportionalität $p(\nu) \propto h\nu$ des Exponenten weicht damit von dem erwarteten Verhalten $p(\nu) = 1$ ab (sie-



he auch Abb. 8.2) und das von Beversluis *et al.* vorgestellte Modell kann als Ursache der Kontinuumsemission auf der Stokes-Seite ausgeschlossen werden.

Es ist allerdings gut dokumentiert, dass das Elektronengas einer Metallnanostruktur nach Bestrahlung mit Laserimpulsen nicht unverändert bleibt [4, 63, 101, 103]. Ein Teil der Energie eines Laserimpulses wird in einzelne Anregungen der Elektronen des Leitungsbandes umgewandelt, entweder durch direkte Absorption oder durch die Erzeugung und den anschließenden, nichtradiativen Zerfall von Oberflächen-Plasmonen [63]. Die Besetzungswahrscheinlichkeit eines solchen Elektronengases wird nach der Absorption nicht mehr durch eine Fermi-Dirac-Verteilung beschrieben und wird als *athermisches* Elektronengas bezeichnet [63, 101, 103, 203, 204]. Die athermisch besetzten Elektronen streuen miteinander, was nach weniger als einer Pikosekunde zu einem thermalisierten Elektronengas führt, dessen Besetzungswahrscheinlichkeit wieder durch eine Fermi-Dirac-Verteilung beschrieben wird [63, 101, 103]. Die Temperatur dieses Elektronengases kann gegenüber der Temperatur des Elektronengases vor der Absorption des Laserimpulses stark erhöht sein [63, 101, 103, 205]. Dies liegt zum einen an der geringen Wärmekapazität des Elektronengases im Vergleich mit der Wärmekapazität des Gitters, was bereits bei geringen zugeführten Energiemengen zu einer starken Erhöhung der Temperatur des Elektronengases führt [55, 205]. Zum anderen können ultrakurze Laserimpulse hohe Energiemengen in kurzer Zeit an ein Elektronengas abgeben, bevor das Elektronengas Energie durch Elektron-Phonon-Streuung an das Gitter abführen kann [63, 103, 206]. Unter diesen Bedingungen kann die Temperatur eines Elektronengases für wenige hundert Femtosekunden mehrere tausend Kelvin erreichen [101, 103, 203, 205].

Auf dieser Basis stellten Huang *et al.* vor kurzem ein weiteres Modell zur Erklärung des Ursprungs der Kontinuumsemission vor [39]. Hierbei handelt es sich um resonante, elektronische Raman-Streuung an einem heißen Elektronengas, bei der ein gestreutes Photon Energie des Elektronengases aufnimmt oder Energie an dieses abgibt. [39]. In diesem Modell weist der Exponent $p(\nu)$ eine Abhängigkeit von der Emissionsenergie auf, wie in Anhang C beschrieben ist. Es zeigt sich jedoch, dass der Exponent nicht direkt proportional zur Emissionsenergie ist und bei der Anregungsenergie gegen einen Wert von 0,5 strebt, was in den hier vorgestellten Messungen nicht beobachtet werden konnte. Das Modell der elektronischen Raman-Streuung kann daher als Ursprung der Kontinuumsemission in Silberspiegeln ausgeschlossen werden.

M. B. Agranat *et al.* führten die Lumineszenz eines Edelmetallfilms unter Infrarot-Anregung bereits 1980 auf ein heißes Elektronengas zurück [35]. Sie beschränkten sich dabei auf die makroskopische Betrachtung geschlossener Filme unter Anregung mit Pikosekunden-



Impulsen. Zur spektralen Untersuchung wurde die emittierte Intensität eines großen Teils der Probenoberfläche aufgenommen und nicht zwischen einzelnen Emissionszentren unterschieden. Das so aufgenommene Spektrum wurde anschließend mit dem Spektrum eines Planckschen Strahlers verglichen, dem eine Temperatur von 3500 ± 350 K zugeordnet wurde. Daraus schlossen Agranat *et al.*, dass ein heißes Elektronengas vorhanden sein muss, welches als thermische Strahlungsquelle fungiert.

In Kap. 8.4.2 wurde gezeigt, dass ein solcher Vergleich innerhalb eines begrenzten Bereichs der Emissionsenergie auch bei der Kontinuumsemission einzelner Emissionszentren möglich ist. Die auf diese Weise extrahierten Temperaturen entfallen auf einen mit den Ergebnissen von M. B. Agranat *et al.* vergleichbaren Temperaturbereich. Die Messung der Abhängigkeit des Exponenten $p(\nu)$ von der Emissionsenergie ermöglicht es zu zeigen, dass die Kontinuumsemission jedes untersuchten Emissionszentrums im gesamten, spektral untersuchten Bereich durch radiative Intraband-Übergänge eines heißen Elektronengases beschrieben werden kann. Die Auswertung des Exponenten $p(\nu)$ auf Basis dieses Modells zeigte, dass die Temperatur des Elektronengases zwischen mehreren Emissionszentren bei gleicher Bestrahlungsstärke um eine halbe Größenordnung variieren kann. Dies liegt zum einen an der Größe der Wärmekapazität und des Absorptionsquerschnitts, welche für jedes Emissionszentrum individuell sind. Zum anderen ist die zur Absorption verfügbare Energie aufgrund der bereits diskutierten, delokalisierten Anregung ebenfalls eine lokal variable Größe. Die direkte Proportionalität des Exponenten $p(\nu)$ kann daher in einer örtlich integrierten Messung wie von M. B. Agranat *et al.* nicht aufgelöst werden, wie in Kap. 8 gezeigt [35]. Um zwischen den vorgestellten Modellen zur Erklärung der Kontinuumsemission diskriminieren zu können, ist eine orts aufgelöste Messung daher unabdingbar.

Der Einfluss von Inter- und Intraband-Übergängen auf dieses Modell wurde von M. B. Agranat *et al.* nicht diskutiert [35]. Durch den Vergleich von Edelmetallen mit unterschiedlichen Interband-Energielücken konnte hier gezeigt werden, dass die Kontinuumsemission bei Energien oberhalb der Interband-Energielücke stark gedämpft wird und bei kleineren Energien ausschließlich durch Intraband-Übergänge eines heißen Elektronengases beschrieben werden kann. Das Modell des heißen Elektronengases erklärt somit die Ähnlichkeit der Spektren der Kontinuumsemission zwischen diesen Edelmetallen [34, 40, 41, 136].

Die auffällige Abweichung der Messungen von P. Mühschlegel *et al.*, L. Tong *et al.* und R. A. Farrer *et al.* von ähnlichen Publikationen können ebenfalls auf dieses Modell zurückgeführt werden: Sie zeigten, dass der Exponent der auf der Anti-Stokes-Seite integrierten Weißlicht-Kontinuumsemission auch einen Wert nahe drei und vier



aufweisen kann [34, 36, 42, 45, 202]. Abhängig von dem betrachteten Teil der Anti-Stokes-Emission, sowie der effektiven Temperatur des Elektronengases kann der integrierte Exponent der Kontinuumsemission auch Werte weit über zwei erreichen.

Das Modell der Intraband-Übergänge eines heißen Elektronengases erklärt auch die Abhängigkeit der Kontinuumsemission von der Länge des anregenden Laserimpulses [43]. Der Abfall der Intensität der Kontinuumsemission tritt ein, wenn die Länge des Laserimpulses die charakteristische Zeitskala der Elektron-Phonon-Streuung überschreitet [4, 43, 103]. In diesem Fall wird nicht mehr die gesamte, von den Leitungsbandelektronen absorbierte Energie im Elektronengas gespeichert, sondern während des Absorptionsprozesses bereits ein Teil an das Gitter abgegeben. Die Folge ist eine reduzierte Temperatur des Elektronengases und die beobachtete, verringerte Emissionsintensität.

Die Interpretation der Abhängigkeit des Exponenten $p(\nu)$ von der Emissionsenergie ist allerdings auch Einschränkungen unterworfen. Zwar stimmt das Modell des heißen Elektronengases mit den publizierten Eigenschaften der Kontinuumsemission überein; die Proportionalität des Exponenten $p(\nu) \propto h\nu$ ist allerdings kein eindeutiger Beweis für das Modell radiativer Intraband-Übergänge eines heißen Elektronengases. Zudem sind in dieser Arbeit keine direkten Messungen der Temperatur eines Elektronengases gezeigt, sondern ausschließlich aus dem Modell abgeleitete Temperaturen. Diese weisen wiederum gute Übereinstimmung mit dem spektralen Verhalten der Kontinuumsemission auf. Zu diesem Zeitpunkt sind keine weiteren Modelle publiziert, die einen direkt zur Emissionsenergie proportionalen Exponenten $p(\nu)$ vorhersagen.

Eine detaillierte Untersuchung der Lumineszenzlebensdauer der Kontinuumsemission, welche nicht Gegenstand dieser Arbeit ist, stellt eine Möglichkeit dar, das Modell des heißen Elektronengases zu prüfen. Das Modell des heißen Elektronengases sagt eine Lumineszenzlebensdauer zwischen hundert Femtosekunden und einer Picosekunde voraus. Zu diesem Zeitpunkt beginnt die Elektron-Phonon-Streuung einen dominanten Beitrag zur Kühlung des Elektronengases zu leisten, welches Energie an das Gitter abgibt [103]. Limitiert durch die Messapparatur ist die experimentelle Obergrenze der Zerfallszeit der Kontinuumsemission auf wenige Pikosekunden bestimmt worden [42]. Dies ist im Übrigen ein weiteres Indiz gegen Interband-Übergänge als Ursache der Kontinuumsemission, welche eine Zerfallszeit von mehreren Nanosekunden besitzen [207]. Für Experimente mit optischer Anregung im hochenergetischen, sichtbaren Spektralbereich konnte die Zerfallszeit der Lumineszenz von Goldnanostrukturen bereits auf einer Femtosekunden Skala untersucht werden. O. P. Varnavski *et al.* zeigten dabei, dass – abgesehen von einem schwachen, langlebigen Zerfall – die Zerfallszeit ungefähr 50 fs



beträgt [208]. Da ein heißes Elektronengas unabhängig von der Anregungsenergie entstehen und anschließend radiativ zerfallen kann, ist dies ein weiterer Hinweis auf die Gültigkeit des vorgestellten Modells.

Dessen ungeachtet ist die Messung der Abhängigkeit des Exponenten $p(\nu)$ von der Emissionsenergie eine einfache, aber bisher wenig beachtete Möglichkeit Lumineszenzeffekte zu studieren. Diese Technik kann angewandt werden, wenn Sättigungseffekte ausgeschlossen werden können und der zu untersuchende Lumineszenzeffekt über die Dauer einer Messung stabil ist.

Das Modell der Intraband-Übergänge eines heißen Elektronengases besitzt einige Implikationen für weitere Forschung. Dies ist zum einen der Einfluss heißer Ladungsträger auf elektrische, thermische und chemische Effekte, was Gegenstand aktueller Forschung ist [103]. Die Nutzung der Kontinuumsmission metallischer Nanostrukturen in bildgebenden Verfahren darf nicht ohne Vernachlässigung von photochemischer Transformation oder Photo-Desorption geschehen [44–46, 103].

Zum anderen stellt sich die Frage, in wie weit eine delokalisierte Anregung zur Erzeugung von Weißlicht-Kontinuumsmission erforderlich ist. Für ein einzelnes Metallnanopartikel konkurrieren bei der Entstehung eines heißen Elektronengases zwei Effekte als Funktion der Partikelgröße. Für ein sphärisches Partikel steigt der Absorptionsquerschnitt mit dem Radius hoch drei; in der Folge kann mehr Energie eines eingestrahnten Laserimpulses im Nanopartikel absorbiert werden [61]. Zeitgleich nimmt jedoch die Wärmekapazität des Elektronengases eines sphärischen Partikels ebenfalls mit dem Radius hoch drei zu [209, 210], und bei gleicher absorbiertener Energiemenge wird eine niedrigere Temperatur erreicht. Eine delokalisierte Anregung, die in nasschemisch hergestellten Silberspiegeln immer vorhanden ist, erhöht den effektiven Absorptionsquerschnitt ohne die Wärmekapazität des Elektronengases des untersuchten Nanopartikels zwangsläufig anzuheben.

Die Notwendigkeit einer delokalisierten Anregung zur Erzeugung der Kontinuumsmission ist bislang nicht eingehend untersucht worden. Zwar schrieben A. Bouhelier *et al.* bereits 2005 über die Kontinuumsmission „einzelner“ Goldnanostäbchen, diskutierten allerdings nicht, wie hoch die mittlere Distanz zwischen den Nanostäbchen war [40]. W. Khunsin *et al.* zeigten etwas später, dass im Gegensatz zur Kopplung zwischen zwei Nanopartikeln die Dipol-Dipol-Kopplung zwischen vielen Nanopartikeln auch auf Entfernungen in der Größenordnung der halben Anregungswellenlänge nicht vernachlässigbar ist [88]. Allerdings zeigten P. J. Schuck *et al.* und M. D. Wissert *et al.*, dass Kontinuumsmission auch dann entsteht, wenn der mittlere Abstand zweier metallischer Nanostrukturen fünf Mikrometer beträgt, dem fünffachen der eingesetzten Wellenlänge [211, 212]. Kontinuums-



semission kann selbst dann noch detektiert werden, wenn der Abstand zwischen Nanopartikeln größer als zehn Mikrometer ist, mehr als eine Größenordnung höher als die eingesetzte Anregungswellenlänge [213].

Diese Messungen sprechen gegen die Notwendigkeit einer delokalisierten Anregung zur Erzeugung der Kontinuumsemission. Auf der anderen Seite zeigten C. Jiang *et al.* und Z. Guan *et al.*, dass die kontrollierte Aggregation von Nanopartikeln zu einer Erhöhung der Intensität der Kontinuumsemission von über einer Größenordnung führen kann [147, 213]. Die genauen Auswirkungen delokalisierte Anregung aufgrund von Dipol-Dipol-Kopplung oder in einem Metallfilm erzeugten Oberflächen-Plasmon-Polaritonen auf die Entstehung und Intensität der Kontinuumsemission bleibt nicht vollständig geklärt.

Schließlich ist der Stokes-Anteil der Kontinuumsemission für die Spektroskopie mit breitbandigem Infrarotlicht von Interesse. Bislang werden in diesem spektralen Bereich thermische Emittoren, der infrarote Teil der elektromagnetischen Strahlung eines Synchrotrons und modernste Lasersysteme als Strahlungsquelle eingesetzt [51, 214, 215]. Thermische Emittoren geben Wärmeenergie des Gitters in Form von Strahlung ab [214]. Die Möglichkeit die spektrale Form eines thermischen Emittors durch den Einsatz entsprechend strukturierter Nanostrukturen zu modifizieren hat zu einem erneuten Interesse an dieser Art von Quellen geführt [22, 52, 216–218]. Eine aufwendigere Alternative stellt der Einsatz des infraroten Teils der elektromagnetischen Strahlung eines Synchrotrons dar. Dieser zeichnet sich durch ein äußerst breitbandiges Spektrum mit hoher Brillanz¹ und – im Gegensatz zu einem thermischen Emittor – einer wohldefinierten Zeitstruktur von unter einer Nanosekunde aus [50, 51]. Eine letzte Möglichkeit zur Erzeugung breitbandigen Infrarotlichts sind Lasersysteme auf dem neuesten Stand der Technik. Sie zeichnen sich durch eine wohldefinierte Zeitstrukturen von wenigen Femtosekunden aus, besitzen allerdings eine kleinere Bandbreite als thermische Emittoren und Synchrotronstrahlung [51, 215]. Jede dieser Strahlungsquellen lässt durch den Einsatz von Nahfeld-Techniken auch stark lokalisiert einsetzen [214, 215, 219]. Kontinuumsemission, die aufgrund von Intra-band-Übergängen eines heißen Elektronengases entsteht, stellt eine weitere, breitbandige Strahlungsquelle dar. Die Erzeugung von Kontinuumsemission ist dabei zum aktuellen Zeitpunkt weniger aufwendig als die Erzeugung von Synchrotronstrahlung und Laserimpulsen mit einer Breite von wenigen Femtosekunden, kann im Gegensatz zu thermischen Emittoren allerdings deutlich höhere Temperaturen erreichen und besitzt eine Zeitstruktur von unter einer Pikosekunde.

¹ Die Brillanz B ist definiert als die Anzahl ΔN der Photonen pro Zeit t , Fläche A , Raumwinkel $\Delta\Omega$ und innerhalb eines schmalen Wellenlängenbereichs $\Delta\lambda/\lambda$.



Teil I

ANHANG



SIMULATIONEN DER PLASMONTREPPE MIT MEHREREN ANTENNEN

Die experimentellen, von der Anregungsfrequenz abhängigen Daten eines stark bedeckten Substrates aus Kap. 7 können bereits mit wenigen Antennen in guter Näherung simuliert werden.

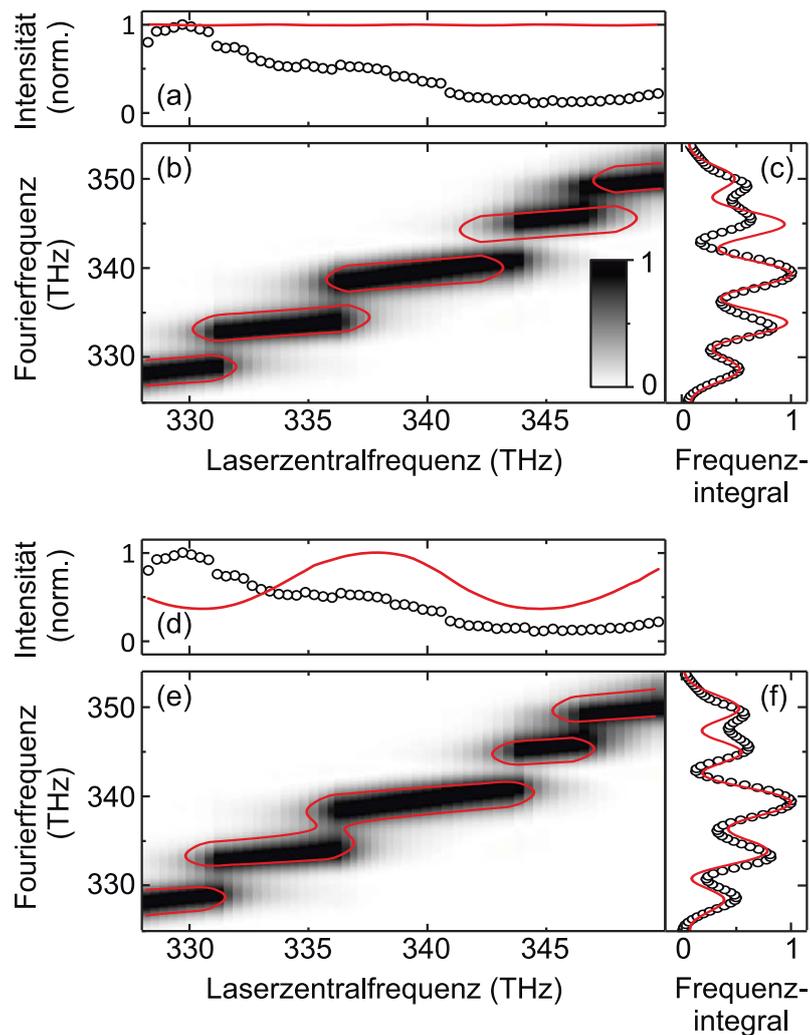


Abbildung A.1: Vergleich der experimentellen Daten und des simulierten Modells (siehe Kap. 7) mit wenigen beitragenden Oberflächen-Plasmon-Polaritonen. Die simulierten Daten sind als rote Linien eingezeichnet. Im Falle der Dichteplots zeigen die roten Linien das Höhenprofil bei einer Amplitude von 0,6 der simulierten Daten. Die experimentellen Daten sind in Abb. 7.9 beschrieben.



In Abb. A.1 a)-f) sind die aus Kap. 7, Abb. 7.9 bekannten experimentellen Messdaten gezeigt. Die simulierten Daten für einen einzelnen, zusätzlichen Beitrag zum lokalen elektrischen Feld sind in Abb. A.1 a)-c) als rote Linien eingezeichnet. Im Falle des Dichteplots zeigt die rote Linie die Isolinie bei einem Wert von 0,6. Die zusätzliche Feldkomponente ist durch folgende Parameter gegeben:

$$(A_1/\phi_1/t_1) = (0,5/0,5 \text{ rad}/180 \text{ fs}) .$$

Aufgrund der hohen Zeitverzögerung $t_1 \gg \tau_{\text{Laser}}$ ist keine Modulation des simulierten Photolumineszenzanregungsspektrums zu beobachten. Die Plasmontreppe in Abb. A.1 b) ist in erster Näherung durch die Simulationsergebnisse reproduziert. Das simulierte Frequenzintegral zeigt Abweichungen in der Position der Minima, reproduziert das experimentelle Frequenzintegral allerdings ebenfalls in erster Näherung.

In Abb. A.1 d)-f) sind die Simulationsergebnisse für zwei zusätzliche elektrische Feldkomponenten gezeigt. Die beiden Feldkomponenten sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} (A_1/\phi_1/t_1) &= (0,5/0,5 \text{ rad}/180 \text{ fs}) , \\ (A_2/\phi_2/t_2) &= (0,4/2,28 \text{ rad}/70 \text{ fs}) . \end{aligned}$$

Das simulierte Photolumineszenzanregungsspektrum weicht stark von der gemessenen Kurve ab. Durch das iterative Einführen von weiteren Feldkomponenten mit Zeitverzögerungen $t_j \ll \tau_{\text{Laser}}$ kann das Photolumineszenzanregungsspektrum verändert werden, ohne dass die Plasmontreppe und das Frequenzintegral beeinflusst werden. Die Plasmontreppe und das Frequenzintegral werden durch diese beiden Komponenten bereits sehr gut reproduziert.

LINEARE NÄHERUNG EINER EXPONENTIALFUNKTION

Um eine lineare Näherung für eine Exponentialfunktion e^{-x} zu erhalten, kann sie um den Punkt $a = 0$ bis zur zweiten Ordnung durch eine Taylorreihe entwickelt werden:

$$e^{-x} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(e^{-x})^{(n)}(a)}{n!} (x-a)^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{-x^n}{n!} \approx 1 - x. \quad (\text{B.1})$$

Um die Abweichung der linearen Näherung von der Exponentialfunktion in einem realen Experiment abzuschätzen, muss das Argument der Exponentialfunktion näher betrachtet werden. Das in Kap. 8 betrachtete Argument ist gegeben durch:

$$x = -\frac{1}{a} \cdot \log\left(\frac{B}{B^*}\right). \quad (\text{B.2})$$

In Kap. 8.4.1 ist gezeigt, dass der Vorfaktor $1/a$ in einer theoretischen Betrachtung maximal den Wert $1/2$ annehmen kann. Nach einer Auswertung, die die Gültigkeit der zu zeigenden Näherung voraussetzt, findet sich in den gezeigten Experimenten eine Häufung bei $1/a = 1/4$. Die Abschätzung der Genauigkeit der Näherung wird im Folgenden für beide Werte vorgenommen.

In Abb. B.1 a) ist die Exponentialfunktion mit dem Argument aus Glg. B.2 mit $a = 2$ als Funktion der Bestrahlungsstärke als schwarze, offene Kreise aufgetragen. Die Referenzbestrahlungsstärke $B^* = 758 \text{ W/cm}^2$ ergibt sich aus dem Mittelwert der aufgetragenen Werte der Bestrahlungsstärke, welche in logarithmischer Darstellung äquidistant sind. Die lineare Näherung desselben Arguments ist in Form schwarz gefüllter Kreise gezeigt. Für $a = 4$ ist die entsprechende Exponentialfunktion durch rote, offene Kreise dargestellt, mit der zugehörigen linearen Näherung als rote eingefärbte Kreise.

In Abb. B.1 b) ist die Abweichung der linearen Näherung von der Exponentialfunktion dargestellt. Bei einer Variation der Bestrahlungsstärke um eine halbe Größenordnung und $a = 2$ weicht die lineare Näherung um maximal 7,9% von der Exponentialfunktion ab. Für $a = 4$ sinkt die Abweichung der linearen Näherung auf maximal 2,3% ab. Die Exponentialfunktion e^{-x} kann in der vorliegenden Messung daher mit $1 - x$ genähert werden.

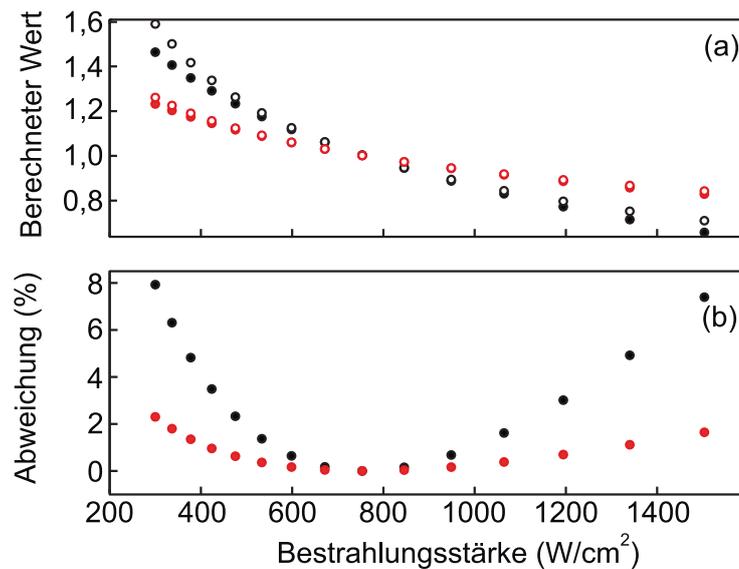


Abbildung B.1: Lineare Näherung einer Exponentialfunktion. a) Exponentialfunktion e^x mit dem Argument $x = -1/a \cdot \log(B/B^*)$ und $a = 2$ (schwarze, offene Kreise) und $a = 4$ (rote, offene Kreise) sowie $B^* = 758 \text{ W/cm}^2$. Die zugehörigen linearen Näherungen $1 + x$ sind als entsprechend farbig gefüllte Kreise dargestellt. b) Abweichung der linearen Näherung von Exponentialfunktion für $a = 2$ (schwarze Kreise) und $a = 4$ (rote Kreise). Für eine Änderung der Bestrahlungsstärke um eine halbe Größenordnung sind die maximalen Abweichungen 7,9% ($a = 2$) und 2,3% ($a = 4$).

SIMULATIONEN ZUR ELEKTRONISCHEN RAMAN-STREUUNG

J. Huang et al. haben vor kurzem ein Modell zur Erklärung der Kontinuumsemission von Gold-Nanostäbchen vorgestellt, welche in Lösung gemessen wurden [39]. Dort wird die Kontinuumsemission auf resonante, *elektronische* Ramanstreuung eines heißen Elektronengases zurückgeführt. Dieses Kapitel des Anhangs diskutiert die zu erwartende Abhängigkeit des Exponenten $p(\nu)$ von der Emissionsenergie für das von Huang et al. vorgestellte Modell.

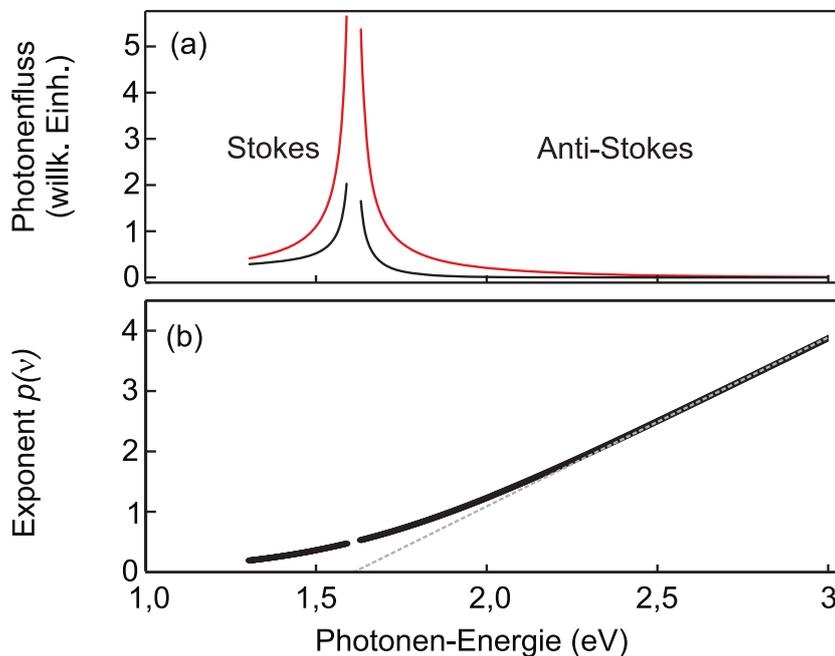


Abbildung C.1: Simulation der resonanten, elektronischen Raman-Streuung nach [39]. a) Simulierte Spektren nach J.Huang et al. unter Vernachlässigung der photonischen Modendichte [39]. Um die Anregungsenergie von $E = 1,61$ eV wurde keine Simulation durchgeführt, da die Funktion dort divergent ist. Als schwarze (rote) Linie ist das simulierte Spektrum bei einer effektiven Temperatur von 1000 K (3000 K) gezeigt. b) Der simulierte Exponent $p(\nu)$ aus dem Potenzgesetz $I_{\text{Emission}} \propto I_{\text{Anregung}}^{p(\nu)}$ als Funktion der Emissionsenergie. Die Simulationsparameter sind im Text gegeben. Der exakte Wert von $p(\nu)$ ist von der Emissionsenergie $h\nu$, dem thermischen Exponenten a , der effektiven Temperatur T_e und der Anregungsenergie $hc/\lambda_{\text{Anregung}}$ abhängig. Die generelle Abhängigkeit des Exponenten ($p\nu$) bleibt auch bei Änderung dieser Parameter erhalten.



Die Intensität der Kontinuumsemission auf der Anti-Stokes-Seite unter Vernachlässigung der lokalen, photonischen Modendichte ist proportional zu [39].

$$\Phi(\lambda_{\text{Emission}}) \propto \left(\exp \left(\frac{-hc (1/\lambda_{\text{Anregung}} - 1/\lambda_{\text{Emission}})}{k_B T_e} \right) - 1 \right)^{-1}, \quad (\text{C.1})$$

mit $\lambda_{\text{Anregung}}$ der Anregungswellenlänge, $\lambda_{\text{Emission}}$ der Emissionswellenlänge und T_e der effektiven Temperatur des Elektronengases.

Die Emission auf der Stokes-Seite ist unter Vernachlässigung der lokalen, photonischen Modendichte proportional zu [39]:

$$\Phi(\lambda_{\text{Emission}}) \propto \left(1 - \exp \left(\frac{-hc (1/\lambda_{\text{Anregung}} - 1/\lambda_{\text{Emission}})}{k_B T_e} \right) \right)^{-1}. \quad (\text{C.2})$$

In Abb. C.1 a) sind simulierte Spektren gezeigt. Als schwarze Linie sind die Stokes- und Anti-Stokes-Teile des Spektrums bei einer effektiven Temperatur von $T_e = 1000 \text{ K}$ gezeigt. Als rote Linie sind die Stokes- und Anti-Stokes-Teile des Spektrums bei einer effektiven Temperatur von $T_e = 3000 \text{ K}$ gezeigt. Um die Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{Anregung}} = 770 \text{ nm}$ sind die Kurven aufgrund des divergenten Verhaltens nicht gezeigt.

J. Huang et al. berichten von einer hohen Übereinstimmung zwischen dem simulierten und gemessenen Spektrum [39]. Die spektrale Form weist allerdings keine Ähnlichkeit mit den in dieser Arbeit vorgestellten Daten zur Kontinuumsemission auf. Zwar lässt sich argumentieren, dass sich die J. Huang et al. durchgeführte *Lösungsmessung* und die hier an Silberfilmen in Vakuum durchgeführten Messungen um unterschiedliche Aufbauten handelt; weitere Lösungsmessungen von H. Wang et al. an Gold-Nanostäbchen zeigen jedoch deutlich höhere Übereinstimmung mit der Kontinuumsemission an Silberfilmen als den Lösungsmessungen von J. Huang et al. [39, 42, 44]. Der Exponent $p(\nu)$ kann jedoch unabhängig von der spektralen Form für das Modell der elektronischen Raman-Streuung an einem heißen Elektronengas simuliert werden, um so die Vorhersagen des Modells mit den experimentellen Ergebnissen zu vergleichen.

Zur Simulation des Exponenten $p(\nu)$ wurde angenommen, dass gilt:

$$T_e = 2000 \text{ K} \cdot E^{1/a}, \quad (\text{C.3})$$

mit $a = 2$ dem thermischen Exponenten des freien Elektronengases. Dies ist eine Vereinfachung der in Kap. 8 vorgestellten Proportionalität der effektiven Temperatur mit der Stärke der Anregung. Die effektive Temperatur T_e liegt laut Huang zwischen 100 K und 4000 K,



der konstante Wert von 2000 K in Glg. C.3 wurde arbiträr gewählt. Die simulierte Anregungsstärke wurde um ungefähr eine halbe Größenordnung zwischen $E = 0,5$ und $E = 2$ variiert. Die zugehörigen effektiven Temperaturen erreichen damit Werte zwischen $T_e = 1415$ K und $T_e = 2825$ K und bilden die Grundlage für die simulierten Spektren.

Der Exponent $p(\nu)$ wurde mit einer linearen Anpassung an den Logarithmus der simulierten Daten in Abhängigkeit der Emissionsenergie $h\nu$ extrahiert und ist in Abb. C.1 b) gezeigt. Für hohe Photonenenergien $h\nu > 2,5$ eV weist der Exponent $p(\nu)$ eine lineare Abhängigkeit von der Emissionsenergie auf, welche durch eine graue, unterbrochene Linie angezeichnet ist. Es ist offensichtlich, dass diese Linie nicht durch den Ursprung geht und damit nicht die experimentell beobachtete direkte Proportionalität $p(\nu) \propto \nu$ widerspiegelt. Die Steigung in diesem Bereich ist von dem thermischen Exponenten a , der effektiven Temperatur T_e und der Anregungsenergie $hc/\lambda_{\text{Anregung}}$ abhängig. Im Gegensatz dazu strebt der Exponent $p(\nu)$ unabhängig von diesen Parametern bei der Anregungsenergie $hc/\lambda_{\text{Anregung}}$ immer zu einem Wert 0,5 und geht durch den Ursprung. Dies führt zu einer gekrümmten Form um die Anregungsenergie, die bei den beobachteten Emissionszentren in Silberfilmen nicht beobachtet werden konnte. Für hohe thermische Exponenten $a > 6$ oder hohe effektive Temperaturen $T_e > 6000$ K kann das Verhalten aufgrund einer sehr kleinen Krümmung über den kompletten beobachteten Emissionsbereich linear genähert werden. Dies führt jedoch zu Exponenten $p(\nu) < 2$ für den kompletten, beobachteten Spektralbereich, was im Widerspruch zu der Beobachtung in Kap. 8 steht.

Das Modell der resonanten, elektronischen Ramanstreuung an einem heißen Elektronengas kann daher für die Kontinuumsemission nasschemisch hergestellter Silberfilme und thermischer aufgedampfter, rauer Goldfilme ausgeschlossen werden.





LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Mooradian. Photoluminescence of Metals. *Physical Review Letters*, **22**(5):185 (1969). doi:10.1103/PhysRevLett.22.185.
- [2] G. T. Boyd, Z. H. Yu, und Y. R. Shen. Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces. *Physical Review B*, **33**(12):7923 (1986). doi:10.1103/PhysRevB.33.7923.
- [3] O. Varnavski, G. Ramakrishna, J. Kim, D. Lee et al. Critical Size for the Observation of Quantum Confinement in Optically Excited Gold Clusters. *Journal of the American Chemical Society*, **132**(1):16 (2010). doi:10.1021/ja907984r.
- [4] G. V. Hartland. Optical Studies of Dynamics in Noble Metal Nanostructures. *Chemical Reviews*, **111**(6):3858 (2011). doi:10.1021/cr1002547.
- [5] T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, J. T. Khoury, I. Vezmar et al. Isolation of Smaller Nanocrystal Au Molecules: Robust Quantum Effects in Optical Spectra. *The Journal of Physical Chemistry B*, **101**(40):7885 (1997). doi:10.1021/jp971438x.
- [6] A. P. Marchetti, A. A. Muentzer, R. C. Baetzold, und R. T. McCleary. Formation and Spectroscopic Manifestation of Silver Clusters on Silver Bromide Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, **102**(27):5287 (1998). doi:10.1021/jp980729i.
- [7] S. Link, A. Beeby, S. FitzGerald, M. A. El-Sayed et al. Visible to Infrared Luminescence from a 28-Atom Gold Cluster. *The Journal of Physical Chemistry B*, **106**(13):3410 (2002). doi:10.1021/jp014259v.
- [8] L. A. Peyser, A. E. Vinson, A. P. Bartko, und R. M. Dickson. Photoactivated Fluorescence from Individual Silver Nanoclusters. *Science*, **291**(5501):103 (2001). doi:10.1126/science.291.5501.103.
- [9] W. E. Moerner, R. M. Dickson, A. B. Cubitt, und R. Y. Tsien. On/off blinking and switching behaviour of single molecules of green fluorescent protein. *Nature*, **388**(6640):355 (1997). doi:10.1038/41048.
- [10] R. H. Ritchie. Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films. *Physical Review*, **106**(5):874 (1957). doi:10.1103/PhysRev.106.874.



- [11] E. A. Stern und R. A. Ferrell. Surface Plasma Oscillations of a Degenerate Electron Gas. *Physical Review*, **120**(1):130 (1960). doi:10.1103/PhysRev.120.130.
- [12] S. L. Cunningham, A. A. Maradudin, und R. F. Wallis. Effect of a charge layer on the surface-plasmon-polariton dispersion curve. *Physical Review B*, **10**(8):3342 (1974). doi:10.1103/PhysRevB.10.3342.
- [13] Y.-Y. Teng und E. A. Stern. Plasma Radiation from Metal Grating Surfaces. *Physical Review Letters*, **19**(9):511 (1967). doi:10.1103/PhysRevLett.19.511.
- [14] E. Kretschmann und H. Raether. Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light. *Z. Naturforsch.*, **23**(November 1968):2135 (1968). doi:10.1515/zna-1968-1247.
- [15] E. Kretschmann. Die bestimmung der oberflächenrauigkeit dünner schichten durch messung der winkelabhängigkeit der streustrahlung von oberflächenplasmaschwingungen. *Optics Communications*, **10**(4):353 (1974). doi:10.1016/0030-4018(74)90362-9.
- [16] W. L. Barnes, A. Dereux, und T. W. Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, **424**(6950):824 (2003). doi:10.1038/nature01937.
- [17] D. K. Gramotnev und S. I. Bozhevolnyi. Plasmonics beyond the diffraction limit. *Nature Photonics*, **4**(2):83 (2010). doi:10.1038/nphoton.2009.282.
- [18] K. F. MacDonald, Z. L. Sámson, M. I. Stockman, und N. I. Zheludev. Ultrafast active plasmonics. *Nature Photonics*, **3**(1):55 (2009). doi:10.1038/nphoton.2008.249.
- [19] V. V. Temnov. Ultrafast acousto-magneto-plasmonics. *Nature Photonics*, **6**(11):728 (2012). doi:10.1038/nphoton.2012.220.
- [20] R. W. Heeres, L. P. Kouwenhoven, und V. Zwiller. Quantum interference in plasmonic circuits. *Nature Nanotechnology*, **8**(10):719 (2013). doi:10.1038/nnano.2013.150.
- [21] Y. Gao, Q. Gan, Z. Xin, X. Cheng et al. Plasmonic Mach–Zehnder Interferometer for Ultrasensitive On-Chip Biosensing. *ACS Nano*, **5**(12):9836 (2011). doi:10.1021/nn2034204.
- [22] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun et al. Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. *Nature Materials*, **9**(4):368 (2010). doi:10.1038/nmat2736.



- [23] J. Gersten und A. Nitzan. Electromagnetic theory of enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on rough surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, **73**(7):3023 (1980). doi:10.1063/1.440560.
- [24] J. I. Gersten. The effect of surface roughness on surface enhanced Raman scattering. *The Journal of Chemical Physics*, **72**(10):5779 (1980). doi:10.1063/1.439002.
- [25] O. A. Aktsipetrov, I. M. Baranova, E. Mishina, und A. V. Petukhov. Lightning rod effect in surface-enhanced second harmonic generation. *JETP Letters*, **40**:1012 (1984).
- [26] M. I. Stockman, V. M. Shalaev, M. Moskovits, R. Botet et al. Enhanced Raman scattering by fractal clusters: Scale-invariant theory. *Physical Review B*, **46**(5):2821 (1992). doi:10.1103/PhysRevB.46.2821.
- [27] T. Feichtner, O. Selig, M. Kiunke, und B. Hecht. Evolutionary Optimization of Optical Antennas. *Physical Review Letters*, **109**(12):127701 (2012). doi:10.1103/PhysRevLett.109.127701.
- [28] V. A. Markel, V. M. Shalaev, P. Zhang, W. Huynh et al. Near-field optical spectroscopy of individual surface-plasmon modes in colloid clusters. *Physical Review B*, **59**(16):10903 (1999). doi:10.1103/PhysRevB.59.10903.
- [29] M. Fleischmann, P. J. Hendra, und A. J. McQuillan. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*, **26**(2):163 (1974). doi:10.1016/0009-2614(74)85388-1.
- [30] S. Nie. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Science*, **275**(5303):1102 (1997). doi:10.1126/science.275.5303.1102.
- [31] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman et al. Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). *Physical Review Letters*, **78**(9):1667 (1997). doi:10.1103/PhysRevLett.78.1667.
- [32] M. Kauranen und A. V. Zayats. Nonlinear plasmonics. *Nature Photonics*, **6**(11):737 (2012). doi:10.1038/nphoton.2012.244.
- [33] C. K. Chen, A. R. B. de Castro, und Y. R. Shen. Surface-Enhanced Second-Harmonic Generation. *Physical Review Letters*, **46**(2):145 (1981). doi:10.1103/PhysRevLett.46.145.
- [34] M. R. Beversluis, A. Bouhelier, und L. Novotny. Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions. *Physical Review B*, **68**(11):115433 (2003). doi:10.1103/PhysRevB.68.115433.



- [35] M. B. Agranat, A. A. Benditskir, G. M. Gandel, P. S. Kondratenko et al. Inertialess metal glow produced by picosecond pulses. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, **52**(1):27 (1981).
- [36] P. Muhlschlegel, H.-J. Eisler, O. J. F. Martin, B. Hecht et al. Resonant Optical Antennas. *Science*, **308**(5728):1607 (2005). doi:10.1126/science.1111886.
- [37] S. Ducourtieux, S. Grésillon, A. C. Boccara, J. C. Rivoal et al. Percolation and fractal composites: Optical studies. *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, **09**(01):105 (2000). doi:10.1142/S0218863500000108.
- [38] C.-Y. Jao, B. A. Magill, K. Chen, E. M. See et al. Enhanced Multiphoton-Induced Luminescence in Silver Nanoparticles Fabricated with Nanosphere Lithography. *Plasmonics*, **10**(1):87 (2015). doi:10.1007/s11468-014-9781-5.
- [39] J. Huang, W. Wang, C. J. Murphy, und D. G. Cahill. Resonant secondary light emission from plasmonic Au nanostructures at high electron temperatures created by pulsed-laser excitation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **111**(3):906 (2014). doi:10.1073/pnas.1311477111.
- [40] A. Bouhelier, R. Bachelot, G. Lerondel, S. Kostcheev et al. Surface Plasmon Characteristics of Tunable Photoluminescence in Single Gold Nanorods. *Physical Review Letters*, **95**(26):267405 (2005). doi:10.1103/PhysRevLett.95.267405.
- [41] K. Ueno, S. Juodkazis, V. Mizeikis, K. Sasaki et al. Clusters of Closely Spaced Gold Nanoparticles as a Source of Two-Photon Photoluminescence at Visible Wavelengths. *Advanced Materials*, **20**(1):26 (2008). doi:10.1002/adma.200602680.
- [42] N. J. Borys und J. M. Lupton. Surface-Enhanced Light Emission from Single Hot Spots in Tollens Reaction Silver Nanoparticle Films: Linear versus Nonlinear Optical Excitation. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**(28):13645 (2011). doi:10.1021/jp203866g.
- [43] P. Biagioni, M. Celebrano, M. Savoini, G. Grancini et al. Dependence of the two-photon photoluminescence yield of gold nanostructures on the laser pulse duration. *Physical Review B*, **80**(4):045411 (2009). doi:10.1103/PhysRevB.80.045411.
- [44] H. Wang, T. B. Huff, D. A. Zweifel, W. He et al. In vitro and in vivo two-photon luminescence imaging of single gold nanorods. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **102**(44):15752 (2005). doi:10.1073/pnas.0504892102.



- [45] R. A. Farrer, F. L. Butterfield, V. W. Chen, und J. T. Fourkas. Highly Efficient Multiphoton-Absorption-Induced Luminescence from Gold Nanoparticles. *Nano Letters*, **5**(6):1139 (2005). doi:10.1021/nl050687r.
- [46] D. Yelin, D. Oron, S. Thiberge, E. Moses et al. Multiphoton plasmon-resonance microscopy. *Optics Express*, **11**(12):1385 (2003). doi:10.1364/OE.11.001385.
- [47] D. Chaudhuri, J. W. Galusha, M. J. Walter, N. J. Borys et al. Toward Subdiffraction Transmission Microscopy of Diffuse Materials with Silver Nanoparticle White-Light Beacons. *Nano Letters*, **9**(3):952 (2009). doi:10.1021/nl802819n.
- [48] N. J. Borys, E. Shafran, und J. M. Lupton. Surface plasmon delocalization in silver nanoparticle aggregates revealed by subdiffraction supercontinuum hot spots. *Scientific Reports*, **3**:2090 (2013). doi:10.1038/srep02090.
- [49] P. Zijlstra, J. W. M. Chon, und M. Gu. Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods. *Nature*, **459**(7245):410 (2009). doi:10.1038/nature08053.
- [50] L. Carroll, P. Friedli, P. Lerch, J. Schneider et al. Ultra-broadband infrared pump-probe spectroscopy using synchrotron radiation and a tuneable pump. *Review of Scientific Instruments*, **82**(6):063101 (2011). doi:10.1063/1.3592332.
- [51] H. A. Bechtel, E. A. Muller, R. L. Olmon, M. C. Martin et al. Ultrabroadband infrared nanospectroscopic imaging. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **111**(20):7191 (2014). doi:10.1073/pnas.1400502111.
- [52] J. A. Schuller, T. Taubner, und M. L. Brongersma. Optical antenna thermal emitters. *Nature Photonics*, **3**(11):658 (2009). doi:10.1038/nphoton.2009.188.
- [53] Editorial. Surface plasmon resurrection. *Nature Photonics*, **6**(11):707 (2012). doi:10.1038/nphoton.2012.296.
- [54] S. Hayashi und T. Okamoto. Plasmonics: visit the past to know the future. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **45**(43):433001 (2012). doi:10.1088/0022-3727/45/43/433001.
- [55] N. W. Ashcroft und D. N. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2. edition (2005).
- [56] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 15. edition (2013).
- [57] R. Gross und A. Marx. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag (2012).



- [58] G. E. R. Schulze. *Metallphysik*. Springer Verlag, second edition (1974).
- [59] R. Lässer und N. V. Smith. Empirical band calculations of the optical properties of d-band metals. I. Cu, Ag, and Au. *Physical Review B*, **24**(4):1910 (1981). doi:10.1103/PhysRevB.24.1910.
- [60] P. B. Johnson und R. W. Christy. Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B*, **6**(12):4370 (1972). doi:10.1103/PhysRevB.6.4370.
- [61] S. A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer US, Boston, MA (2007). doi:10.1007/0-387-37825-1.
- [62] L. Novotny und B. Hecht. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, Cambridge, second edition (2012). doi:10.1017/CBO9780511794193.
- [63] M. Pelton und G. Bryant. *Introduction to Metal-Nanoparticle Plasmonics*. Wiley & ScienceWise Co-Publication, Hoboken, New Jersey (2013).
- [64] J. D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. De Gruyter, third edition (2002).
- [65] K. Tanabe. Field Enhancement around Metal Nanoparticles and Nanoshells: A Systematic Investigation. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**(40):15721 (2008). doi:10.1021/jp8060009.
- [66] H. Fröhlich. *Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss*. Clarendon Press, Oxford (1986).
- [67] M. R. Langille, M. L. Personick, und C. A. Mirkin. Plasmon-Mediated Syntheses of Metallic Nanostructures. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**(52):13910 (2013). doi:10.1002/anie.201301875.
- [68] X. Huang, S. Neretina, und M. A. El-Sayed. Gold Nanorods: From Synthesis and Properties to Biological and Biomedical Applications. *Advanced Materials*, **21**(48):4880 (2009). doi:10.1002/adma.200802789.
- [69] D. D. Evanoff und G. Chumanov. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays. *ChemPhysChem*, **6**(7):1221 (2005). doi:10.1002/cphc.200500113.
- [70] M. G. Blaber, A.-I. Henry, J. M. Bingham, G. C. Schatz et al. LSPR Imaging of Silver Triangular Nanoprisms: Correlating Scattering with Structure Using Electrodynamics for Plasmon Lifetime Analysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**(1):393 (2012). doi:10.1021/jp209466k.



- [71] V. Giannini, A. I. Fernández-Domínguez, S. C. Heck, und S. A. Maier. Plasmonic Nanoantennas: Fundamentals and Their Use in Controlling the Radiative Properties of Nanoemitters. *Chemical Reviews*, **111**(6):3888 (2011). doi:10.1021/cr1002672.
- [72] K. Kneipp. Surface-enhanced Raman scattering. *Physics Today*, **60**(11):40 (2007). doi:10.1063/1.2812122.
- [73] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, I. Itzkan et al. Population Pumping of Excited Vibrational States by Spontaneous Surface-Enhanced Raman Scattering. *Physical Review Letters*, **76**(14):2444 (1996). doi:10.1103/PhysRevLett.76.2444.
- [74] M. J. Walter, N. J. Borys, G. Gaefke, S. Höger et al. Spatial Anticorrelation between Nonlinear White-Light Generation and Single Molecule Surface-Enhanced Raman Scattering. *Journal of the American Chemical Society*, **130**(50):16830 (2008). doi:10.1021/ja8054518.
- [75] A. Kinkhabwala, Z. Yu, S. Fan, Y. Avlasevich et al. Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna. *Nature Photonics*, **3**(11):654 (2009). doi:10.1038/nphoton.2009.187.
- [76] D. Chaudhuri, D. Li, E. Sigmund, H. Wettach et al. Plasmonic surface enhancement of dual fluorescence and phosphorescence emission from organic semiconductors: effect of exchange gap and spin-orbit coupling. *Chemical Communications*, **48**(53):6675 (2012). doi:10.1039/c2cc31843a.
- [77] T. D. Corrigan, S.-H. Guo, H. Szmackinski, und R. J. Phaneuf. Systematic study of the size and spacing dependence of Ag nanoparticle enhanced fluorescence using electron-beam lithography. *Applied Physics Letters*, **88**(10):101112 (2006). doi:10.1063/1.2176862.
- [78] S. I. Bozhevolnyi, J. Beermann, und V. Coello. Direct Observation of Localized Second-Harmonic Enhancement in Random Metal Nanostructures. *Physical Review Letters*, **90**(19):197403 (2003). doi:10.1103/PhysRevLett.90.197403.
- [79] V. M. Shalaev, editor. *Optical Properties of Nanostructured Random Media*, volume 82 of *Topics in Applied Physics*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2002). doi:10.1007/3-540-44948-5.
- [80] J. R. Lakowicz. Plasmonics in Biology and Plasmon-Controlled Fluorescence. *Plasmonics*, **1**(1):5 (2006). doi:10.1007/s11468-005-9002-3.



- [81] M. I. Stockman. Nanoplasmonics: The physics behind the applications. *Physics Today*, **64**(2):39 (2011). doi:10.1063/1.3554315.
- [82] L. Novotny, R. X. Bian, und X. S. Xie. Theory of Nanometric Optical Tweezers. *Physical Review Letters*, **79**(4):645 (1997). doi:10.1103/PhysRevLett.79.645.
- [83] L. Novotny und S. J. Stranick. Near-Field Optical Microscopy and Spectroscopy with Pointed Probes. *Annual Review of Physical Chemistry*, **57**(1):303 (2006). doi:10.1146/annurev.physchem.56.092503.141236.
- [84] S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, und H. A. Atwater. Observation of near-field coupling in metal nanoparticle chains using far-field polarization spectroscopy. *Physical Review B*, **65**(19):193408 (2002). doi:10.1103/PhysRevB.65.193408.
- [85] R. Ruppin. Surface modes of two spheres. *Physical Review B*, **26**(6):3440 (1982). doi:10.1103/PhysRevB.26.3440.
- [86] P. Clippe, R. Evrard, und A. A. Lucas. Aggregation effect on the infrared absorption spectrum of small ionic crystals. *Physical Review B*, **14**(4):1715 (1976). doi:10.1103/PhysRevB.14.1715.
- [87] S. Schlücker. *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2010). doi:10.1002/9783527632756.
- [88] W. Khunsin, B. Brian, J. Dorfmueller, M. Esslinger et al. Long-Distance Indirect Excitation of Nanoplasmonic Resonances. *Nano Letters*, **11**(7):2765 (2011). doi:10.1021/nl201043v.
- [89] O. L. Muskens, V. Giannini, J. A. Sánchez-Gil, und J. Gómez Rivas. Strong Enhancement of the Radiative Decay Rate of Emitters by Single Plasmonic Nanoantennas. *Nano Letters*, **7**(9):2871 (2007). doi:10.1021/nl0715847.
- [90] R. Fedorovich, A. Naumovets, und P. Tomchuk. Electron and light emission from island metal films and generation of hot electrons in nanoparticles. *Physics Reports*, **328**(2-3):73 (2000). doi:10.1016/S0370-1573(99)00094-0.
- [91] W. L. Barnes. Surface plasmon-polariton length scales: a route to sub-wavelength optics. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, **8**(4):S87 (2006). doi:10.1088/1464-4258/8/4/S06.
- [92] B. Lamprecht, J. R. Krenn, G. Schider, H. Ditlbacher et al. Surface plasmon propagation in microscale metal stripes. *Applied Physics Letters*, **79**(1):51 (2001). doi:10.1063/1.1380236.



- [93] A. Bouhelier, T. Huser, H. Tamaru, H.-J. Güntherodt et al. Plasmon optics of structured silver films. *Physical Review B*, **63**(15):155404 (2001). doi:10.1103/PhysRevB.63.155404.
- [94] P. Klemm, T. Haug, S. Bange, und J. M. Lupton. Time-Domain Interferometry of Surface Plasmons at Nonlinear Continuum Hot Spots in Films of Silver Nanoparticles. *Physical Review Letters*, **113**(26):266805 (2014). doi:10.1103/PhysRevLett.113.266805.
- [95] C. Ropers. *Femtosecond Excitations in Metallic Nanostructures*. Ph.D. thesis, Humboldt-Universität zu Berlin (2007).
- [96] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, und A. A. Maradudin. Nano-optics of surface plasmon polaritons. *Physics Reports*, **408**(3-4):131 (2005). doi:10.1016/j.physrep.2004.11.001.
- [97] A. Otto. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift für Physik*, **216**(4):398 (1968). doi:10.1007/BF01391532.
- [98] E. Kretschmann. Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen. *Zeitschrift für Physik*, **241**(4):313 (1971). doi:10.1007/BF01395428.
- [99] B. Hecht, H. Bielefeldt, L. Novotny, Y. Inouye et al. Local Excitation, Scattering, and Interference of Surface Plasmons. *Physical Review Letters*, **77**(9):1889 (1996). doi:10.1103/PhysRevLett.77.1889.
- [100] T. Kokkinakis und K. Alexopoulos. Observation of Radiative Decay of Surface Plasmons in Small Silver Particles. *Physical Review Letters*, **28**(25):1632 (1972). doi:10.1103/PhysRevLett.28.1632.
- [101] S. Link und M. A. El-Sayed. Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. *International Reviews in Physical Chemistry*, **19**(3):409 (2000). doi:10.1080/01442350050034180.
- [102] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen et al. Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods. *Physical Review Letters*, **88**(7):077402 (2002). doi:10.1103/PhysRevLett.88.077402.
- [103] M. L. Brongersma, N. J. Halas, und P. Nordlander. Plasmon-induced hot carrier science and technology. *Nature Nanotechnology*, **10**(1):25 (2015). doi:10.1038/nnano.2014.311.



- [104] E. J. Heilweil und R. M. Hochstrasser. Nonlinear spectroscopy and picosecond transient grating study of colloidal gold. *The Journal of Chemical Physics*, **82**(11):4762 (1985). doi:10.1063/1.448693.
- [105] A. Wokaun, J. P. Gordon, und P. F. Liao. Radiation Damping in Surface-Enhanced Raman Scattering. *Physical Review Letters*, **48**(14):957 (1982). doi:10.1103/PhysRevLett.48.957.
- [106] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig et al. Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping. *Physical Review B*, **48**(24):18178 (1993). doi:10.1103/PhysRevB.48.18178.
- [107] S. Berciaud, L. Cognet, P. Tamarat, und B. Lounis. Observation of Intrinsic Size Effects in the Optical Response of Individual Gold Nanoparticles. *Nano Letters*, **5**(3):515 (2005). doi:10.1021/nl050062t.
- [108] D. Steinmüller-Nethl, R. A. Höpfel, E. Gornik, A. Leitner et al. Femtosecond relaxation of localized plasma excitations in Ag islands. *Physical Review Letters*, **68**(3):389 (1992). doi:10.1103/PhysRevLett.68.389.
- [109] B. Lamprecht, A. Leitner, und F. Aussenegg. SHG studies of plasmon dephasing in nanoparticles. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, **68**(3):419 (1999). doi:10.1007/s003400050643.
- [110] B. Lamprecht, J. R. Krenn, A. Leitner, und F. R. Aussenegg. Resonant and Off-Resonant Light-Driven Plasmons in Metal Nanoparticles Studied by Femtosecond-Resolution Third-Harmonic Generation. *Physical Review Letters*, **83**(21):4421 (1999). doi:10.1103/PhysRevLett.83.4421.
- [111] T. Zentgraf, A. Christ, J. Kuhl, und H. Giessen. Tailoring the Ultrafast Dephasing of Quasiparticles in Metallic Photonic Crystals. *Physical Review Letters*, **93**(24):243901 (2004). doi:10.1103/PhysRevLett.93.243901.
- [112] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Elsevier, third edition (2010).
- [113] Y. Takagi, S. Imamura, T. Kobayashi, und K. Yoshihara. Multiple- and single-shot autocorrelator based on two-photon conductivity in semiconductors. *Optics Letters*, **17**(9):658 (1992). doi:10.1364/OL.17.000658.
- [114] J. M. Roth, T. E. Murphy, und C. Xu. Ultrasensitive and high-dynamic-range two-photon absorption in a GaAs photomultiplier tube. *Optics Letters*, **27**(23):2076 (2002). doi:10.1364/OL.27.002076.



- [115] F. Boitier, A. Godard, E. Rosencher, und C. Fabre. Measuring photon bunching at ultrashort timescale by two-photon absorption in semiconductors. *Nature Physics*, **5**(4):267 (2009). doi:10.1038/nphys1218.
- [116] V. Wong und I. A. Walmsley. Analysis of ultrashort pulse-shape measurement using linear interferometers. *Optics Letters*, **19**(4):287 (1994). doi:10.1364/OL.19.000287.
- [117] I. A. Walmsley und V. Wong. Characterization of the electric field of ultrashort optical pulses. *Journal of the Optical Society of America B*, **13**(11):2453 (1996). doi:10.1364/JOSAB.13.002453.
- [118] R. Trebino. *Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses*. Kluwer Academic (2000).
- [119] J.-C. Diels und W. Rudolph. *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. Elsevier, second edition (2011).
- [120] B. Lambrecht, A. Leitner, und F. Aussenegg. Femtosecond decay-time measurement of electron-plasma oscillation in nanolithographically designed silver particles. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, **64**(2):269 (1997). doi:10.1007/s003400050174.
- [121] I. D. Mayergoyz, Z. Zhang, und G. Miano. Analysis of Dynamics of Excitation and Dephasing of Plasmon Resonance Modes in Nanoparticles. *Physical Review Letters*, **98**(14):147401 (2007). doi:10.1103/PhysRevLett.98.147401.
- [122] N. Wiener. Generalized harmonic analysis. *Acta Mathematica*, **55**(1):117 (1930). doi:10.1007/BF02546511.
- [123] A. Khintchine. Korrelationstheorie der stationären stochastischen Prozesse. *Mathematische Annalen*, **109**(1):604 (1934). doi:10.1007/BF01449156.
- [124] W. Thomson. On the Measurement of Electric Resistance. *Proceedings of the Royal Society of London*, **11**(0):313 (1860). doi:10.1098/rspl.1860.0068.
- [125] L. Valdes. Resistivity Measurements on Germanium for Transistors. *Proceedings of the IRE*, **42**(2):420 (1954). doi:10.1109/JRPROC.1954.274680.
- [126] F. M. Smits. Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe. *Bell System Technical Journal*, **37**(3):711 (1958). doi:10.1002/j.1538-7305.1958.tb03883.x.
- [127] J. Liebig. Ueber die Producte der Oxydation des Alkohols. *Annalen der Pharmacie*, **14**(2):133 (1835). doi:10.1002/jlac.18350140202.



- [128] J. Liebig. Ueber Versilberung und Vergoldung von Glas. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, **98**(1):132 (1856). doi:10.1002/jlac.18560980112.
- [129] B. Tollens. Ueber den Glycerinaether. *Berichte der deutschen chem. Ges.*, **14**:1946 (1881).
- [130] B. Tollens. Ueber Formaldehyd oder Oxymethylen. *Berichte der deutschen chem. Ges.*, **15**:1629 (1882).
- [131] F. Ni und T. M. Cotton. Chemical procedure for preparing surface-enhanced Raman scattering active silver films. *Analytical Chemistry*, **58**(14):3159 (1986). doi:10.1021/ac00127a053.
- [132] M. L. Jacobson und K. L. Rowlen. Photo-dynamics on thin silver films. *Chemical Physics Letters*, **401**(1-3):52 (2005). doi:10.1016/j.cplett.2004.11.018.
- [133] C. D. Geddes, A. Parfenov, I. Gryczynski, und J. R. Lakowicz. Luminescent Blinking from Silver Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**(37):9989 (2003). doi:10.1021/jp030290g.
- [134] T. Gleitsmann, B. Stegemann, und T. M. Bernhardt. Femtosecond-laser-activated fluorescence from silver oxide nanoparticles. *Applied Physics Letters*, **84**(20):4050 (2004). doi:10.1063/1.1751613.
- [135] S. Inasawa, M. Sugiyama, und Y. Yamaguchi. Laser-Induced Shape Transformation of Gold Nanoparticles below the Melting Point: The Effect of Surface Melting. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**(8):3104 (2005). doi:10.1021/jp045167j.
- [136] N. J. Borys, M. J. Walter, und J. M. Lupton. Intermittency in second-harmonic radiation from plasmonic hot spots on rough silver films. *Physical Review B*, **80**(16):161407 (2009). doi:10.1103/PhysRevB.80.161407.
- [137] A. C. Ferrari und J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, **61**(20):14095 (2000). doi:10.1103/PhysRevB.61.14095.
- [138] M. I. Stockman, S. V. Faleev, und D. J. Bergman. Localization versus Delocalization of Surface Plasmons in Nanosystems: Can One State Have Both Characteristics? *Physical Review Letters*, **87**(16):167401 (2001). doi:10.1103/PhysRevLett.87.167401.
- [139] J. Chen, P. Wang, C. Chen, Y. Lu et al. Plasmonic EIT-like switching in bright-dark-bright plasmon resonators. *Optics Express*, **19**(7):5970 (2011). doi:10.1364/OE.19.005970.



- [140] M. Liu, T.-W. Lee, S. K. Gray, P. Guyot-Sionnest et al. Excitation of Dark Plasmons in Metal Nanoparticles by a Localized Emitter. *Physical Review Letters*, **102**(10):107401 (2009). doi:10.1103/PhysRevLett.102.107401.
- [141] M. Aeschlimann, T. Brixner, A. Fischer, C. Kramer et al. Coherent Two-Dimensional Nanoscopy. *Science*, **333**(6050):1723 (2011). doi:10.1126/science.1209206.
- [142] K. Seal, D. A. Genov, A. K. Sarychev, H. Noh et al. Coexistence of localized and delocalized surface plasmon modes in percolating metal films. *Physical Review Letters*, **97**(20):1 (2006). doi:10.1103/PhysRevLett.97.206103.
- [143] Z. Shi, G. Piredda, A. C. Liapis, M. A. Nelson et al. Surface-plasmon polaritons on metal-dielectric nanocomposite films. *Optics letters*, **34**(22):3535 (2009). doi:10.1364/OL.34.003535.
- [144] Y. Zhao, G.-C. Wang, und T.-M. Lu. *Characterization of Amorphous and Crystalline Rough Surface: Principles and Applications*. Academic Press, New York (2001).
- [145] L. Novotny, B. Hecht, und D. W. Pohl. Interference of locally excited surface plasmons. *Journal of Applied Physics*, **81**(4):1798 (1997). doi:10.1063/1.364036.
- [146] T. Haug, P. Klemm, S. Bange, und J. M. Lupton. Hot-Electron Intraband Luminescence from Single Hot Spots in Noble-Metal Nanoparticle Films. *Physical Review Letters*, **115**(6):067403 (2015). doi:10.1103/PhysRevLett.115.067403.
- [147] C. Jiang, T. Zhao, P. Yuan, N. Gao et al. Two-photon induced photoluminescence and singlet oxygen generation from aggregated gold nanoparticles. *ACS Applied Materials and Interfaces*, **5**(11):4972 (2013). doi:10.1021/am4007403.
- [148] G. Socrates. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. Wiley & Sons LTD, West Sussex (2004).
- [149] O. Ekici, R. K. Harrison, N. J. Durr, D. S. Eversole et al. Thermal analysis of gold nanorods heated with femtosecond laser pulses. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **41**(18):185501 (2008). doi:10.1088/0022-3727/41/18/185501.
- [150] J. R. Zurita-Sánchez und L. Novotny. Multipolar interband absorption in a semiconductor quantum dot. I. Electric quadrupole enhancement. *Journal of the Optical Society of America B*, **19**(6):1355 (2002). doi:10.1364/JOSAB.19.001355.
- [151] E. Fermi. Quantum Theory of Radiation. *Reviews of Modern Physics*, **4**:87 (1932). doi:10.1088/0034-4885/18/1/304.



- [152] E. M. Purcell. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Physical Review*, **69**(11-12):674 (1946). doi:10.1103/PhysRev.69.674.2.
- [153] A. A. Toropov und T. V. Shubina. *Plasmonic Effects in Metal-Semiconductor Nanostructures*. Oxford University Press (2015). doi:10.1093/acprof:oso/9780199699315.001.0001.
- [154] R. Baierlein. *Thermal Physics*. Cambridge University Press, Cambridge (1999).
- [155] S. J. Blundell und K. M. Blundell. *Concepts in Thermal Physics*. Oxford University Press (2009). doi:10.1093/acprof:oso/9780199562091.001.0001.
- [156] T. V. Shahbazyan. Theory of plasmon-enhanced metal photoluminescence. *Nano Letters*, **13**(1):194 (2013). doi:10.1021/nl303851z.
- [157] P. Andrew und W. L. Barnes. Energy Transfer Across a Metal Film Mediated by Surface Plasmon Polaritons. *Science*, **306**(5698):1002 (2004). doi:10.1126/science.1102992.
- [158] C. Genet und T. W. Ebbesen. Light in tiny holes. *Nature*, **445**(7123):39 (2007). doi:10.1038/nature05350.
- [159] S. I. Bozhevolnyi, V. S. Volkov, E. Devaux, J.-Y. Laluet et al. Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators. *Nature*, **440**(7083):508 (2006). doi:10.1038/nature04594.
- [160] A. Shchegrov, I. Novikov, und A. Maradudin. Scattering of Surface Plasmon Polaritons by a Circularly Symmetric Surface Defect. *Physical Review Letters*, **78**(22):4269 (1997). doi:10.1103/PhysRevLett.78.4269.
- [161] S. Bozhevolnyi und V. Coello. Elastic scattering of surface plasmon polaritons: modeling and experiment. *Physical Review B*, **58**(16):899 (1998). doi:10.1103/PhysRevB.58.10899.
- [162] M. W. Knight, N. K. Grady, R. Bardhan, F. Hao et al. Nanoparticle-Mediated Coupling of Light into a Nanowire. *Nano Letters*, **7**(8):2346 (2007). doi:10.1021/nl071001t.
- [163] C. Ropers, C. C. Neacsu, T. Elsaesser, M. Albrecht et al. Grating-Coupling of Surface Plasmons onto Metallic Tips: A Nanoconfined Light Source. *Nano Letters*, **7**(9):2784 (2007). doi:10.1021/nl071340m.



- [164] J. K. Day, O. Neumann, N. K. Grady, und N. J. Halas. Nanostructure-Mediated Launching and Detection of 2D Surface Plasmons. *ACS Nano*, **4**(12):7566 (2010). doi:10.1021/nn102003c.
- [165] A. L. Stepanov, J. R. Krenn, H. Ditlbacher, A. Hohenau et al. Quantitative analysis of surface plasmon interaction with silver nanoparticles. *Optics Letters*, **30**(12):1524 (2005). doi:10.1364/OL.30.001524.
- [166] T. Klar, M. Perner, S. Grosse, G. von Plessen et al. Surface-Plasmon Resonances in Single Metallic Nanoparticles. *Physical Review Letters*, **80**(19):4249 (1998). doi:10.1103/PhysRevLett.80.4249.
- [167] P. Bharadwaj, A. Bouhelier, und L. Novotny. Electrical Excitation of Surface Plasmons. *Physical Review Letters*, **106**(22):226802 (2011). doi:10.1103/PhysRevLett.106.226802.
- [168] T. Wang, E. Boer-Duchemin, Y. Zhang, G. Comtet et al. Excitation of propagating surface plasmons with a scanning tunnelling microscope. *Nanotechnology*, **22**(17):175201 (2011). doi:10.1088/0957-4484/22/17/175201.
- [169] T. Wang, B. Rogez, G. Comtet, E. Le Moal et al. Scattering of electrically excited surface plasmon polaritons by gold nanoparticles studied by optical interferometry with a scanning tunneling microscope. *Physical Review B*, **92**(4):045438 (2015). doi:10.1103/PhysRevB.92.045438.
- [170] E. Verhagen, L. Kuipers, und A. Polman. Enhanced Nonlinear Optical Effects with a Tapered Plasmonic Waveguide. *Nano Letters*, **7**(2):334 (2007). doi:10.1021/nl06244of.
- [171] H. Xu, Z. Jiang, und S. Svanberg. Lifetime Measurements in Neutral Erbium using Time-Resolved Laser Spectroscopy. *Physica Scripta*, **67**(1):64 (2003). doi:10.1238/Physica.Regular.067a00064.
- [172] H. Ditlbacher, J. R. Krenn, N. Felidj, B. Lamprecht et al. Fluorescence imaging of surface plasmon fields. *Applied Physics Letters*, **80**(3):404 (2002). doi:10.1063/1.1435410.
- [173] H. Wei, Z. P. Li, X. R. Tian, Z. X. Wang et al. Quantum Dot-Based Local Field Imaging Reveals Plasmon-Based Interferometric Logic in Silver Nanowire Networks. *Nano Letters*, **11**(2):471 (2011). doi:10.1021/nl103228b.
- [174] T. Utikal, T. Zentgraf, J. Kuhl, und H. Giessen. Dynamics and dephasing of plasmon polaritons in metallic photonic cry-



- stal superlattices: Time- and frequency-resolved nonlinear autocorrelation measurements and simulations. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **76**(24):1 (2007). doi:10.1103/PhysRevB.76.245107.
- [175] T. Utikal, M. I. Stockman, A. P. Heberle, M. Lippitz et al. All-optical control of the ultrafast dynamics of a hybrid plasmonic system. *Physical Review Letters*, **104**(11):2 (2010). doi:10.1103/PhysRevLett.104.113903.
- [176] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, und P. Nordlander. A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures. *Science*, **302**(5644):419 (2003). doi:10.1126/science.1089171.
- [177] P. Nordlander und E. Prodan. Plasmon Hybridization in Nanoparticles near Metallic Surfaces. *Nano Letters*, **4**(11):2209 (2004). doi:10.1021/nl0486160.
- [178] N. J. Halas, S. Lal, W.-S. Chang, S. Link et al. Plasmons in Strongly Coupled Metallic Nanostructures. *Chemical Reviews*, **111**(6):3913 (2011). doi:10.1021/cr200061k.
- [179] A. Christ, T. Zentgraf, S. G. Tikhodeev, N. A. Gippius et al. Controlling the interaction between localized and delocalized surface plasmon modes: Experiment and numerical calculations. *Physical Review B*, **74**(15):155435 (2006). doi:10.1103/PhysRevB.74.155435.
- [180] J. J. Mock, R. T. Hill, A. Degiron, S. Zauscher et al. Distance-Dependent Plasmon Resonant Coupling between a Gold Nanoparticle and Gold Film. *Nano Letters*, **8**(8):2245 (2008). doi:10.1021/nl080872f.
- [181] F. Le, N. Z. Lwin, J. M. Steele, M. Käll et al. Plasmons in the Metallic Nanoparticle-Film System as a Tunable Impurity Problem. *Nano Letters*, **5**(10):2009 (2005). doi:10.1021/nl0515100.
- [182] F. Le, N. Z. Lwin, N. J. Halas, und P. Nordlander. Plasmonic interactions between a metallic nanoshell and a thin metallic film. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **76**(16):2845 (2007). doi:10.1103/PhysRevB.76.165410.
- [183] P. Nordlander und F. Le. Plasmonic structure and electromagnetic field enhancements in the metallic nanoparticle-film system. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, **84**(1-2):35 (2006). doi:10.1007/s00340-006-2203-4.
- [184] A. Christ, S. G. Tikhodeev, N. A. Gippius, J. Kuhl et al. Waveguide-plasmon polaritons: strong coupling of photonic and electronic resonances in a metallic photonic crystal slab.



- Physical Review Letters*, **91**(18):183901 (2003). doi:10.1103/PhysRevLett.91.183901.
- [185] C. Ropers, D. J. Park, G. Stibenz, G. Steinmeyer et al. Femto-second light transmission and subradiant damping in plasmonic crystals. *Physical Review Letters*, **94**(11):113901 (2005). doi:10.1103/PhysRevLett.94.113901.
- [186] N. Féridj, J. Aubard, G. Lévi, J. Krenn et al. Enhanced substrate-induced coupling in two-dimensional gold nanoparticle arrays. *Physical Review B*, **66**(24):1 (2002). doi:10.1103/PhysRevB.66.245407.
- [187] T. Kume, S. Hayashi, und K. Yamamoto. Light emission from surface plasmon polaritons mediated by metallic fine particles. *Physical Review B*, **55**(7):4774 (1997). doi:10.1103/PhysRevB.55.4774.
- [188] H. Stuart und D. Hall. Enhanced Dipole-Dipole Interaction between Elementary Radiators Near a Surface. *Physical Review Letters*, **80**(25):5663 (1998). doi:10.1103/PhysRevLett.80.5663.
- [189] M. Hu, A. Ghoshal, M. Marquez, und P. G. Kik. Single particle spectroscopy study of metal-film-induced tuning of silver nanoparticle plasmon resonances. *Journal of Physical Chemistry C*, **114**(16):7509 (2010). doi:10.1021/jp911416a.
- [190] D. Genov, V. Shalaev, und A. Sarychev. Surface plasmon excitation and correlation-induced localization-delocalization transition in semicontinuous metal films. *Physical Review B*, **72**(11):1 (2005). doi:10.1103/PhysRevB.72.113102.
- [191] D. A. Genov, K. Seal, A. K. Sarychev, H. Noh et al. Surface plasmon delocalization by short-range correlations in percolating metal systems. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, **84**:205 (2006). doi:10.1007/s00340-006-2229-7.
- [192] O. Hayes Griffith und W. Engel. Historical perspective and current trends in emission microscopy, mirror electron microscopy and low-energy electron microscopy. *Ultramicroscopy*, **36**(1-3):1 (1991). doi:10.1016/0304-3991(91)90135-S.
- [193] M. Weinelt. Time-resolved two-photon photoemission from metal surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14**(43):R1099 (2002). doi:10.1088/0953-8984/14/43/202.
- [194] O. Schmidt, M. Bauer, C. Wiemann, R. Porath et al. Time-resolved two photon photoemission electron microscopy. *Applied Physics B*, **74**(3):223 (2002). doi:10.1007/s003400200803.



- [195] A. Kubo, K. Onda, H. Petek, Z. J. Sun et al. Femtosecond imaging of surface plasmon dynamics in a nanostructured silver film. *Nano Letters*, **5**(6):1123 (2005). doi:10.1021/nl0506655.
- [196] M. Bauer, C. Wiemann, J. Lange, D. Bayer et al. Phase propagation of localized surface plasmons probed by time-resolved photoemission electron microscopy. *Applied Physics A*, **88**(3):473 (2007). doi:10.1007/s00339-007-4056-z.
- [197] C. Wiemann, D. Bayer, M. Rohmer, M. Aeschlimann et al. Local 2PPE-yield enhancement in a defined periodic silver nanodisk array. *Surface Science*, **601**(20):4714 (2007). doi:10.1016/j.susc.2007.05.040.
- [198] M. Aeschlimann, T. Brixner, S. Cunovic, A. Fischer et al. Nano-Optical Control of Hot-Spot Field Superenhancement on a Corrugated Silver Surface. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **18**(1):275 (2012). doi:10.1109/JSTQE.2011.2119470.
- [199] C. Lemke, C. Schneider, T. Leißner, D. Bayer et al. Spatiotemporal Characterization of SPP Pulse Propagation in Two-Dimensional Plasmonic Focusing Devices. *Nano Letters*, **13**(3):1053 (2013). doi:10.1021/nl3042849.
- [200] P. Kahl, S. Wall, C. Witt, C. Schneider et al. Normal-Incidence Photoemission Electron Microscopy (NI-PEEM) for Imaging Surface Plasmon Polaritons. *Plasmonics*, **9**(6):1401 (2014). doi:10.1007/s11468-014-9756-6.
- [201] J.-C. Weeber, J. R. Krenn, A. Dereux, B. Lamprecht et al. Near-field observation of surface plasmon polariton propagation on thin metal stripes. *Physical Review B*, **64**(4):045411 (2001). doi:10.1103/PhysRevB.64.045411.
- [202] L. Tong, C. M. Cobley, J. Chen, Y. Xia et al. Bright three-photon luminescence from gold/silver alloyed nanostructures for bioimaging with negligible photothermal toxicity. *Angewandte Chemie - International Edition*, **49**(20):3485 (2010). doi:10.1002/anie.201000440.
- [203] B. Y. Mueller und B. Rethfeld. Relaxation dynamics in laser-excited metals under nonequilibrium conditions. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **87**(3):1 (2013). doi:10.1103/PhysRevB.87.035139.
- [204] M. A. van Dijk, M. Lippitz, und M. Orrit. Far-field optical microscopy of single metal nanoparticles. *Accounts of Chemical Research*, **38**(7):594 (2005). doi:10.1021/aro401303.
- [205] M. Perner, P. Bost, U. Lemmer, G. von Plessen et al. Optically Induced Damping of the Surface Plasmon Resonance in Gold



- Colloids. *Physical Review Letters*, **78**(11):2192 (1997). doi:10.1103/PhysRevLett.78.2192.
- [206] T. S. Ahmadi, S. L. Logunov, und M. A. El-Sayed. Picosecond Dynamics of Colloidal Gold Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry*, **100**(20):8053 (1996). doi:10.1021/jp960484e.
- [207] K. Imura, T. Nagahara, und H. Okamoto. Near-Field Two-Photon-Induced Photoluminescence from Single Gold Nanorods and Imaging of Plasmon Modes. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**(27):13214 (2005). doi:10.1021/jp0516310.
- [208] O. P. Varnavski, M. B. Mohamed, M. A. El-Sayed, und T. Goodson. Relative enhancement of ultrafast emission in gold nanorods. *Journal of Physical Chemistry B*, **107**(14):3101 (2003). doi:10.1021/jp0341265.
- [209] A. Faghri, Y. Zhang, und J. Howell. *Advanced Heat and Mass transfer*. Global Digital Press, Columbia (2010).
- [210] G. V. Hartland. Coherent Excitation of Vibrational Modes in Metallic Nanoparticles. *Annual Review of Physical Chemistry*, **57**(1):403 (2006). doi:10.1146/annurev.physchem.57.032905.104533.
- [211] P. J. Schuck, D. P. Fromm, A. Sundaramurthy, G. S. Kino et al. Improving the Mismatch between Light and Nanoscale Objects with Gold Bowtie Nanoantennas. *Physical Review Letters*, **94**(1):017402 (2005). doi:10.1103/PhysRevLett.94.017402.
- [212] M. D. Wiersma, K. S. Ilin, M. Siegel, U. Lemmer et al. Coupled nanoantenna plasmon resonance spectra from two-photon laser excitation. *Nano Letters*, **10**(10):4161 (2010). doi:10.1021/nl102450x.
- [213] Z. Guan, N. Gao, X.-F. Jiang, P. Yuan et al. Huge Enhancement in Two-Photon Photoluminescence of Au Nanoparticle Clusters Revealed by Single-Particle Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, **135**(19):7272 (2013). doi:10.1021/ja400364f.
- [214] F. Huth, M. Schnell, J. Wittborn, N. Ocelic et al. Infrared-spectroscopic nanoimaging with a thermal source. *Nature Materials*, **10**(5):352 (2011). doi:10.1038/nmat3006.
- [215] M. Eisele, T. L. Cocker, M. A. Huber, M. Plankl et al. Ultrafast multi-terahertz nano-spectroscopy with sub-cycle temporal resolution. *Nature Photonics*, **8**(11):841 (2014). doi:10.1038/nphoton.2014.225.
- [216] S. E. Han, A. Stein, und D. J. Norris. Tailoring Self-Assembled Metallic Photonic Crystals for Modified Thermal



- Emission. *Physical Review Letters*, **99**(5):053906 (2007). doi:10.1103/PhysRevLett.99.053906.
- [217] Y.-Y. Au, H. S. Skulason, S. Ingvarsson, L. J. Klein et al. Thermal radiation spectra of individual subwavelength microheaters. *Physical Review B*, **78**(8):085402 (2008). doi:10.1103/PhysRevB.78.085402.
- [218] I. Puscasu und W. L. Schaich. Narrow-band, tunable infrared emission from arrays of microstrip patches. *Applied Physics Letters*, **92**(23):233102 (2008). doi:10.1063/1.2938716.
- [219] M. Liu, A. J. Sternbach, M. Wagner, T. V. Slusar et al. Phase transition in bulk single crystals and thin films of VO₂ by nanoscale infrared spectroscopy and imaging. *Physical Review B*, **91**(24):245155 (2015). doi:10.1103/PhysRevB.91.245155.

PUBLIKATIONEN

Hot-electron intraband luminescence from single hot spots in noble-metal nanoparticle films T. Haug, P. Klemm, S. Bange, und J. M. Lupton *Phys. Rev. Lett.* **115**, 067403 (2015).

Time-domain interferometry of surface plasmons at nonlinear continuum hotspots in films of silver nanoparticles P. Klemm, T. Haug, S. Bange, und J. M. Lupton *Phys. Rev. Lett.* **113**, 266805 (2014).

Metal-free OLED triplet emitters by side-stepping Kasha's rule D. Chaudhuri, E. Sigmund, A. Meyer, L. Röck, P. Klemm, S. Lautenschlager, A. Schmid, S. R. Yost, T. Van Voorhis, S. Bange, S. Höger, und J. M. Lupton *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 13449 (2013).



DANKSAGUNG

An dieser Stelle danke ich all jenen, die mir während der Anfertigung meiner Doktorarbeit mit wissenschaftlichem und mundanem Rat und Tat zu Seite standen. Insbesondere möchte ich folgenden Personen danken:

Meinem Doktorvater Prof. Dr. John M. Lupton, der mich bei der Verfolgung meiner ständig wechselnden Interessen immer unterstützte. Neben einer an Forschungsaufbauten unglaublich reichen Umgebung, welche sich nicht durch Ländergrenzen beschränkte, stand seine Tür auch allzeit für hilfreiche Diskussionen offen. Seinem unermüdlichen Einsatz habe ich es zu verdanken, dass mir der Universitätspreis der Universität Regensburg für unsere Forschung an Leuchtdioden auf Polymerbasis verliehen wurde.

Dr. Sebastian Bange für seine absolute Unermüdlichkeit wissenschaftliche Konzepte und Methoden zu erklären und zu diskutieren. Er hat zwar ohnehin an nahezu jedem experimentellen Aufbau mitgewirkt; insbesondere danke ich ihm jedoch für die nie endende Optimierung des Laserlabors und unseres Michelson-Interferometers, ohne welche es die Messungen in dieser Arbeit wahrscheinlich nicht gäbe. Auch die beiden Veröffentlichungen in *Physical Review Letters* stammen aus seiner Feder und wären ohne seine Gründlichkeit nie in dieser Form entstanden.

Sebastian Lautenschlager für seine Arbeit an den Triplett-Emittern aus Bonn sowie endlosen Diskussionen zu „Game of Thrones“.

Agnes Pöllmann, die mit ihrer Arbeit zum Magnetwiderstand von PEDOT:PSS mein Interesse an einem weiteren Feld geöffnet hat und für den schönsten Magnetwiderstandsvogel, den ich je gesehen habe.

Tobias Haug, der unser Modell zu Interferenz von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen in eine Simulation umsetzte und anschließend das Modell des heißen Elektronengases zur Erklärung des linearen Anstiegs des Leistungsexponenten entwickelte.

Wolfram Ratzke dafür, dass er nicht mit dem Gleitschirm abstürzte und mir als Kollege erhalten blieb, dass er sich über ein Jahr mit Isomeren beschäftigte ohne den Verstand zu verlieren und zu guter Letzt, dass er trotz mir seine Doktorarbeit begann.



Fabian Queck, Tobias Preis und Marcel Pozimski für ihre Arbeit an Leuchtdioden, auch unter teilweise widrigsten Umständen.

Nick (and Steph) Borys, Alex Thiessen, Kipp (and Thea) van Schooten, Debu Chaudhuri and everyone else who got me started in Utah, be it in the lab or at the barbecue.

Hermann Bechert und Lukas Roloff, auf denen nun all unsere plasmonische Zukunft lastet.

Prof. Dr. Christian Schüller für das Bereitstellen eines optischen Hochfeldkryostaten, sowie Dr. Tobias Korn, Christian Gradl und Mike Kugler für ihre Hilfe und Geduld mit den Messungen von OLEDs bei wirklich tiefen Temperaturen.

Der Gruppe von Prof. Dr. Sigurd Höger, die für uns die dualen Singlett und Triplett Emitter herstellten, sowie die Volkswagen Symposien mit Leben füllten.

Ines Caspers, für Cupcakes, Gespräche über (LA)RP und für ein offenes Ohr in manchen Momenten der Verzweiflung.

Taki Adachi, for being a funny guy and office bro.

Dörte Bange und Josef Haimerl für eine entspannte Büroatmosphäre.

Florian Steiner (nebst Dörte Bange und Wolfram Ratzke) für das Testlesen meiner Arbeit.

Dr. Jan Vogelsang, der ebenfalls immer ein offenes Ohr für wissenschaftliche Fragen hatte.

Eva Weiss und Renate Creuzburg, die mein organisatorisches Chaos erduldeten und erfolgreich bekämpften.

Sebastian Krug und Christof Ermer, die all meine technischen oder elektronischen Ideen umsetzten, und in Zeiten der Not meine selbigen Probleme immer zu lösen wussten.

Dem bisher ungenannten Rest der Lupton und Schüller Gruppe, für aufschlussreiche Diskussionen, Fußballabende und eine nette Zeit.

Alex, Brot, Weini, Markus und Mo, für die ein oder andere Zockerei, Schafkopf, Biergartenbesuche und alle möglichen Kommentare.



Meiner Mutter, die mich immer unterstützte und für mich da war,
sowie dem Rest meiner Familie, die mich immer unterstützt und für
mich da ist.





