

1 Einleitung

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2 Physikalische Grundlagen

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

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

2.1 Multiphotonen-Photoemission

2.1.1 Grundlagen

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

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

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

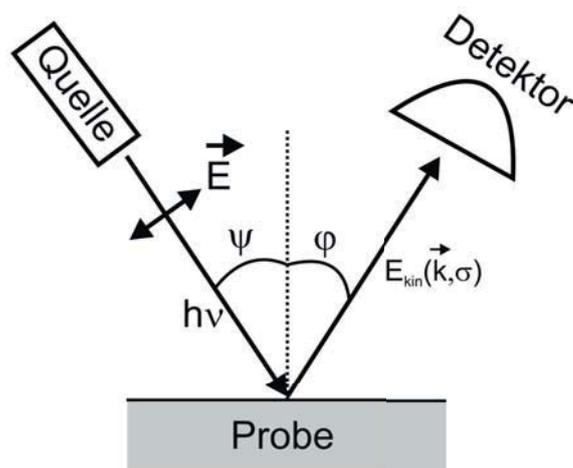


Abbildung 2.1: Treffen Photonen mit einer Energie $h\nu \geq \Phi + E_{bin}$ auf eine Probe, so werden Elektronen mit der kinetischen Energie $E_{kin}(\vec{k}, \sigma)$ emittiert und vom Detektor registriert.

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

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

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

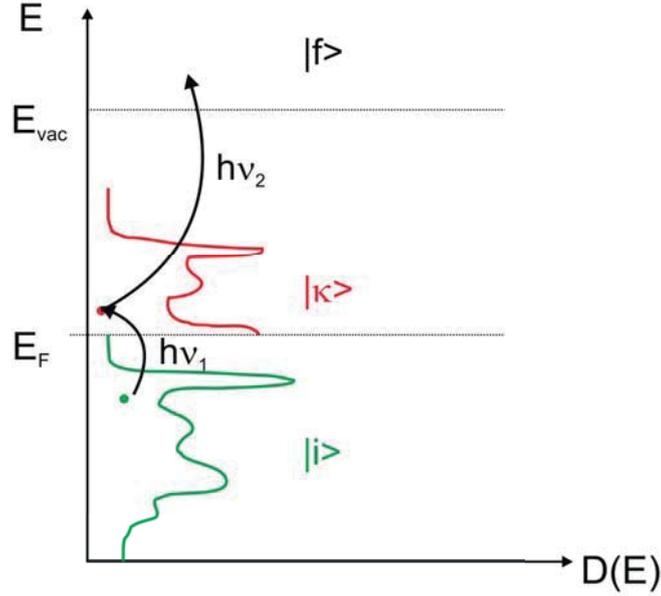


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung zur elektronischen Anregung bei der 2PPE. Das erste Photon mit der Energie $E_1 = h\nu_1$ regt ein Elektron von einem besetzten Anfangszustand $|i\rangle$ in einen unbesetzten Zwischenzustand $|k\rangle$ (rote Kurve). Die Absorption des zweiten Photons mit der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

2.1.2 Leistungsabhängigkeit des Photoemissionssignals

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.1.3 Einphotonen-Photoemission

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

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

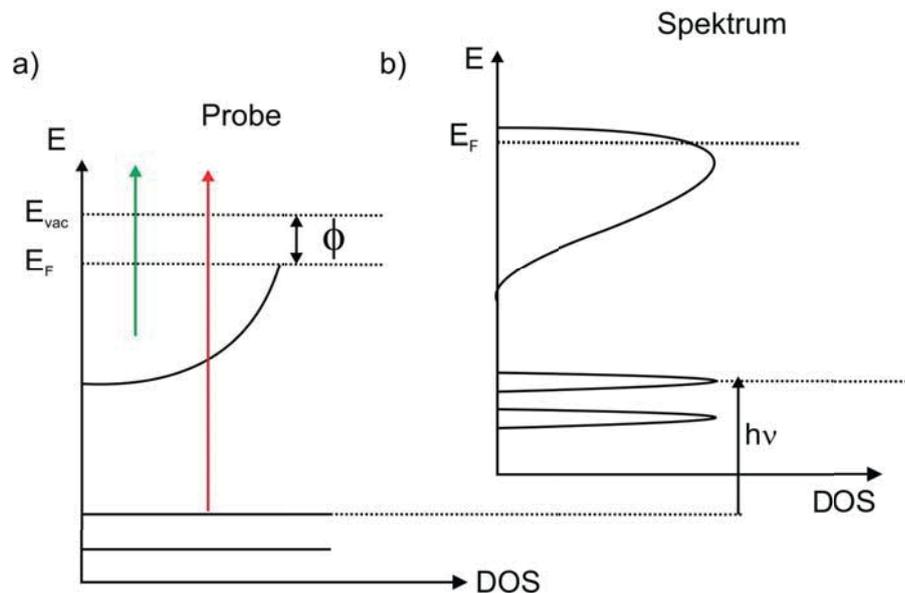


Abbildung 2.3: Schematische und vereinfachte Darstellung der Photoemission im EinTeilchenbild nach [35]. a) Energiediagramm der Probe. Die Rumpfniveaus sind vereinfacht als δ -Peaks dargestellt. Die Austrittsarbeit ist hier als Energiedifferenz zwischen der Fermienergie E_F und der Vakuumenergie E_{vac}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

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

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

2.1.4 Quantenmechanische Beschreibung

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

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

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

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

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

2.1.5 Inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES)

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

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

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

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

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

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

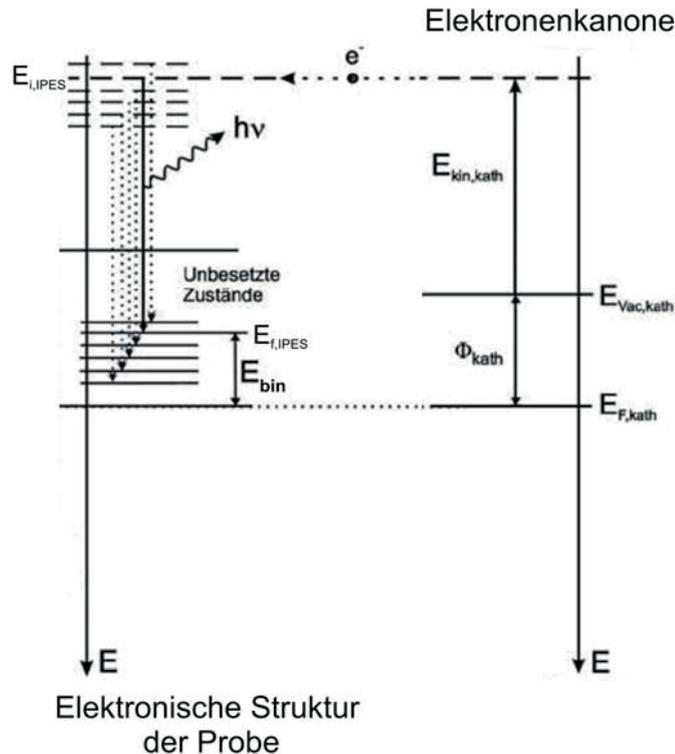


Abbildung 2.4: Energiediagramme von Probe und Elektronenkanone bei der inversen Photoemission. Monochromatische Elektronen besetzen virtuelle Anfangszustände $E_{i,IPES}$ über E_{vac} und senden unter Relaxation in energetisch tiefer liegende Niveaus $E_{f,IPES}$ Photonen aus. Abbildung aus [39] und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

2.1.6 Drei-Schritt Modell

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

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

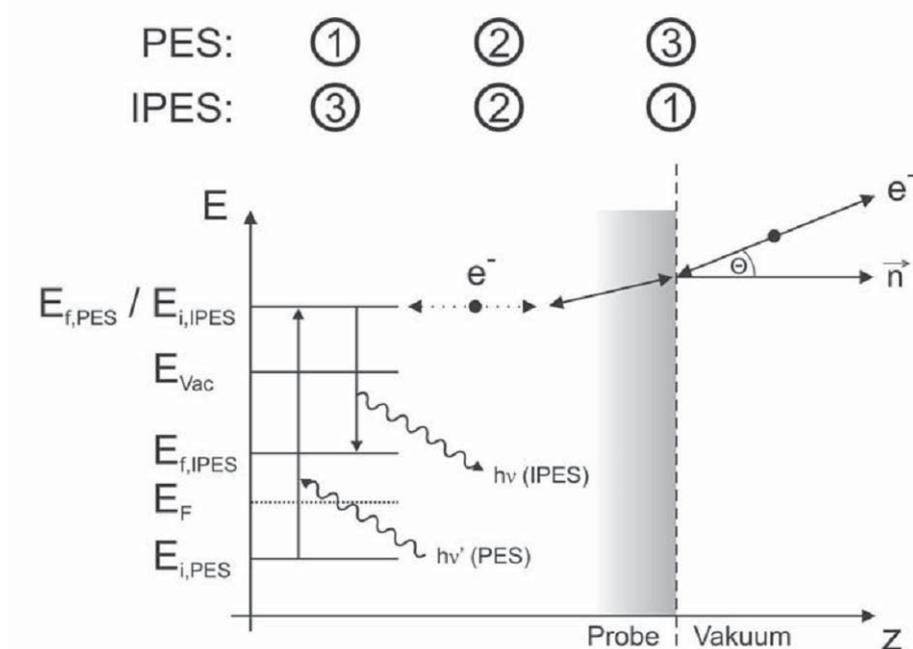


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Drei-Schritt Modells für die Photoemission sowie inverse Photoemission [41].

2.2 Photoemissions-Elektronenmikroskopie - PEEM

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

2.2.1 Grundlagen

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

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

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

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

2.2.2 Kontrastmechanismen

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

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

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

Topographiekontrast

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

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

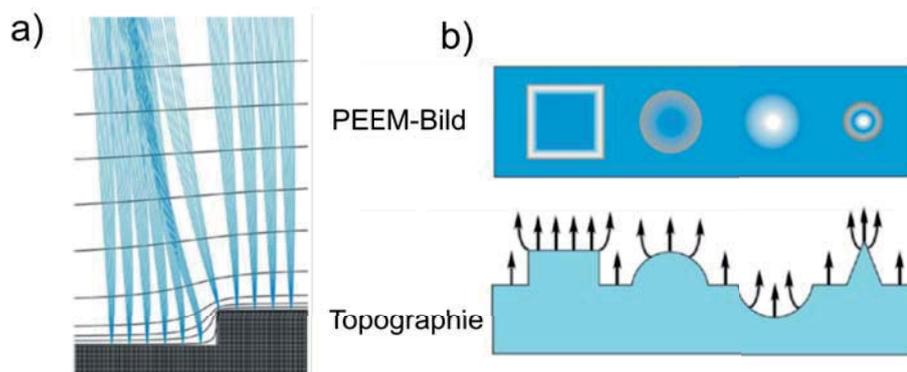


Abbildung 2.6: Zustandekommen des topographischen Kontrasts im PEEM. a) Simulation zum Verlauf von Elektronentrajektorien (hellblau) aus unterschiedlichen Bereichen der Probe in der Nähe einer Stufenkante. Die grauen waagrecht Linien sind Äquipotentiallinien des elektrischen Felds [46]. b) Oberfläche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

Materialkontrast

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

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

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

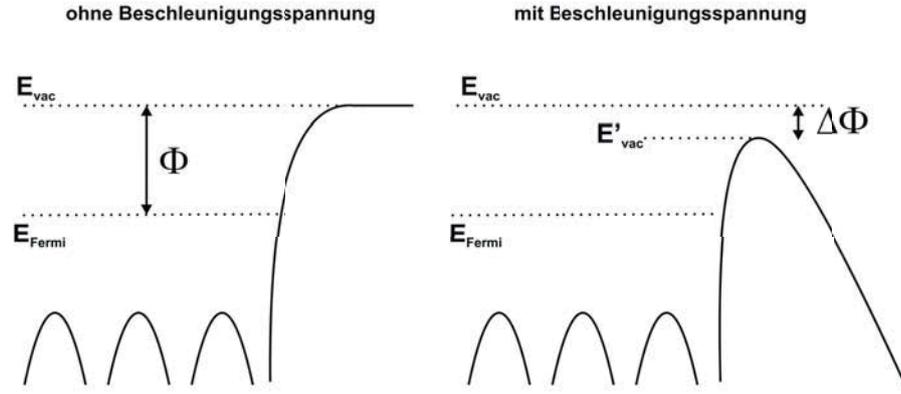


Abbildung 2.7: Oberflächenpotentialverlauf und Beeinflussung der Austrittsarbeit durch das Beschleunigungsfeld der Extraktorelektrode. Mit Beschleunigungsfeld resultiert ein energetisch tiefer liegendes neues Vakuumniveau E'_{vac} und eine Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$.

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

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

Nahfeld-Kontrast

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