

Massimo Morresi

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



**Cuvillier Verlag Göttingen**  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

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



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

Dissertation

Massimo Morresi

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

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

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

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 20.01.2016

D 386

## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

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

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2016

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

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2016

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

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

1. Auflage, 2016

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft

ISBN 978-3-7369-9259-7

eISBN 978-3-7369-8259-8

## Abstract

This thesis deals with the study of how the photoemission behavior of plasmon excitations in metals is influenced by the organic semiconductor aluminium-tris(8-hydroxyquinolin) ( $\text{Alq}_3$ ) and what respective interaction mechanisms are underlying. The interaction between light and matter is characterized by the complex dielectric functions of the materials involved. While the dielectric function of  $\text{Alq}_3$  is real at 800 nm, it is complex at 400 nm and therefore has an imaginary component which leads to partly absorption of the exciting electromagnetic field. Hence, the observation of plasmon excitations in metals and how they are influenced by  $\text{Alq}_3$  at different energies is studied with a Photoemission Electron Microscope. These examinations establish the basis for the manipulation as well as the prospective control of plasmonic signal transport on the nanometer scale. Measurements on the organic-inorganic hybrid systems  $\text{Alq}_3$  on gold ( $\text{Alq}_3/\text{Au}$ ) and  $\text{Alq}_3$  on silver ( $\text{Alq}_3/\text{Ag}$ ) are organized as follows:

- Combination of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS) and Inverse Photoemission (IPES) measurements to reveal the occupied and unoccupied states.
- Study of how the photoemission behavior of propagating surface plasmon polaritons (SPPs) is influenced by  $\text{Alq}_3$ .
- Study of how the photoemission behavior of localized surface plasmon polaritons (LSPs) in metal nanostructures is influenced by  $\text{Alq}_3$ .

## $\text{Alq}_3/\text{Au}$

Surface plasmon polaritons can be excited at the organic-inorganic hybrid interface between  $\text{Alq}_3$  and gold. This is shown in measurements on  $\text{Alq}_3$ -squares on a gold film as well as Au-squares which are covered with an  $\text{Alq}_3$ -film.

Measurements on Au-nanodots without  $\text{Alq}_3$  and with a coverage of one monolayer do not show a significant change in the photoemission behavior while bowtie-structures with certain sizes reveal a laser-induced photoemission signal from the gap upon  $\text{Alq}_3$  deposition which was not present before. The additional photoemission signal from the bowtie gap could be linked to additional spectral intensities appearing in simulations on the resulting internal near-field.

## $\text{Alq}_3/\text{Ag}$

Studies on squares of silver, in which surface plasmon polaritons are excited, show that due to the complex dielectric function of  $\text{Alq}_3$  at 400 nm a damping of SPPs can be observed which increases with increasing  $\text{Alq}_3$ -film thickness.

With regard to Ag-nanostructures including nanodots as well as bowties a significant change of the laser-induced photoemission signal can be observed upon deposition of one monolayer  $\text{Alq}_3$ . This has been proven due to simulation studies on the resulting internal near-field.



## Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Beeinflussung des Photoemissionsverhaltens von plasmonischen Anregungen in Metallen durch den organischen Halbleiter Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) ( $\text{Alq}_3$ ) und möglichen zugrunde liegenden Wechselwirkungsmechanismen. Die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie ist geprägt von den komplexen dielektrischen Funktionen der beteiligten Materialien. Während die dielektrische Funktion von  $\text{Alq}_3$  bei 800 nm real ist, ist sie bei 400 nm komplex, weist also einen endlichen Imaginärteil auf, der zur Absorption eines Teils des anregenden elektromagnetischen Felds sorgt. Aufgrund dieser optischen Eigenschaften werden in Metallen angeregte Plasmonen und deren Beeinflussung durch  $\text{Alq}_3$  bei unterschiedlichen Energien mit Hilfe eines Photoemissions-Elektronenmikroskops (PEEM) untersucht. Diese Untersuchungen stellen die Grundlage für die Manipulation sowie zukünftige Kontrolle des plasmonischen Signaltransports auf der Nanometerskala dar. Innerhalb der untersuchten organisch-anorganischen Hybridsysteme  $\text{Alq}_3$  auf Gold ( $\text{Alq}_3/\text{Au}$ ) sowie  $\text{Alq}_3$  auf Silber ( $\text{Alq}_3/\text{Ag}$ ) gliedern sich die Messungen wie folgt:

- Kombination von Messungen der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) sowie der inversen Photoemissionsspektroskopie (IPES) zur Erfassung besetzter und unbesetzter Zustände.
- Untersuchung der Beeinflussung des Photoemissionsverhaltens von propagierenden Oberflächenplasmonen (SPPs) durch  $\text{Alq}_3$ .
- Untersuchung der Beeinflussung des Photoemissionsverhaltens von lokalisierten Oberflächenplasmonen (LSPs) in metallischen Nanostrukturen durch  $\text{Alq}_3$ .

### $\text{Alq}_3/\text{Au}$

Propagierende Oberflächenplasmonen können an der organisch-anorganischen Hybridgrenzfläche zwischen  $\text{Alq}_3$  und Gold angeregt werden. Dies kann sowohl in Messungen an  $\text{Alq}_3$ -Quadraten auf einem Au-Film sowie Au-Quadraten, auf die flächig ein  $\text{Alq}_3$ -Film sublimiert wird, gezeigt werden.

Messungen zu Nanodots ohne  $\text{Alq}_3$  und bei einer Schichtdicke von einer Monolage  $\text{Alq}_3$  zeigen keinen signifikanten Unterschied im Photoemissionsverhalten. Bei Bowtie-Nanoantennen bestimmter Größen wird dagegen beobachtet, dass die Bedeckung mit  $\text{Alq}_3$  zu einer laserinduzierten Photoemission aus dem Gap führt, die im Fall ohne  $\text{Alq}_3$  nicht vorhanden ist. Das zusätzliche Photoemissionssignal aus dem Gap könnte mit neuen spektralen Intensitäten verknüpft werden, die aus Simulationen zum resultierenden internen Nahfeld hervorgehen.

### $\text{Alq}_3/\text{Ag}$

Untersuchungen an Quadraten aus Silber, in denen propagierende Oberflächenplasmonen angeregt werden, zeigen, dass die komplexe dielektrische Funktion von  $\text{Alq}_3$  bei 400 nm zur Dämpfung von SPPs führt. Die Dämpfung nimmt dabei mit zunehmender  $\text{Alq}_3$ -Schichtdicke zu.



---

Im Fall von Nanostrukturen aus Silber wird beobachtet, dass bei Nanodots sowie Bowties das laserinduzierte Photoemissionssignal durch  $\text{Alq}_3$  signifikant beeinflusst wird. Dies wird durch Simulationen zum resultierenden internen Nahfeld bestätigt.

# Inhaltsverzeichnis

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

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

**Quellenverzeichnis**

# 1 Einleitung

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

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

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

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

Außerdem können Unterschiede im Adsorptionsverhalten von Alq<sub>3</sub> 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 Alq<sub>3</sub>. Somit soll ein Verständnis über mögliche Wechselwirkungsmechanismen zwischen Plasmonen und Alq<sub>3</sub> 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 Alq<sub>3</sub> auf Gold sowie Alq<sub>3</sub> 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 Alq<sub>3</sub> im Ultrahochvakuum (UHV) durch Sublimation aufgebracht und der Einfluss von Alq<sub>3</sub> auf die Photoemissionseigenschaften von SPPs untersucht.
- Im dritten Schwerpunkt werden lokalisierte Oberflächenplasmonen in metallischen Nanostrukturen und deren Beeinflussung in Photoemission durch Alq<sub>3</sub> 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 Alq<sub>3</sub> mit dem Photoemissions-Elektronenmikroskop (PEEM) untersucht werden. Um ein Verständnis über mögliche im Alq<sub>3</sub>/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

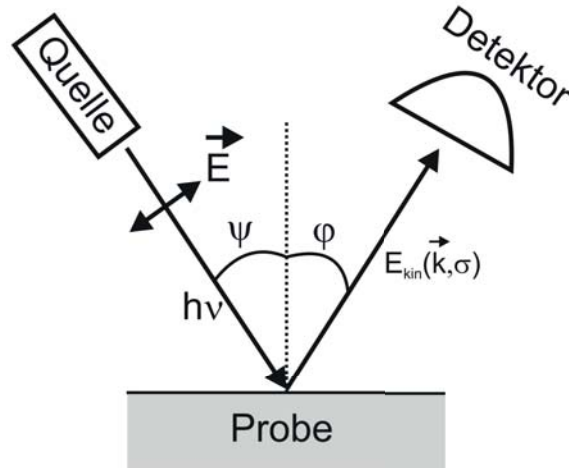
#### 2.1.1 Grundlagen

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  $\Phi$  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  $\sigma$  abhängt. Die Detektion erfolgt mit einem halbsphärischen Analysator, der vereinfacht aus zwei Elektroden besteht, die auf einem bestimmten Potential liegen. Die Elektronen durchqueren das elektrische Feld und nur diejenigen, deren Energie im Bereich der Passenergie des Analysators liegt, erreichen den Detektor. Detailliertere Informationen zum Analysator befinden sich in Kapitel 3.



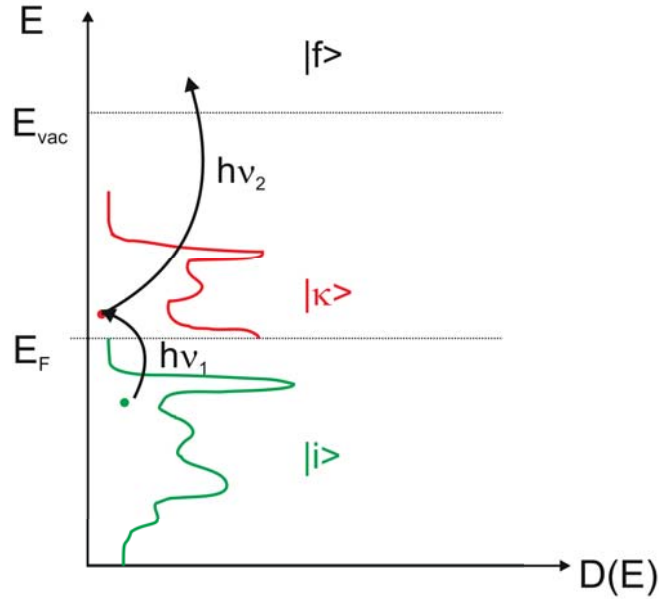


**Abbildung 2.1:** Treffen Photonen mit einer Energie  $h\nu \geq \Phi + E_{bin}$  auf eine Probe, so werden Elektronen mit der kinetischen Energie  $E_{kin}(\vec{k}, \sigma)$  emittiert und vom Detektor registriert.

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

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

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



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

### 2.1.2 Leistungsabhängigkeit des Photoemissionssignals

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

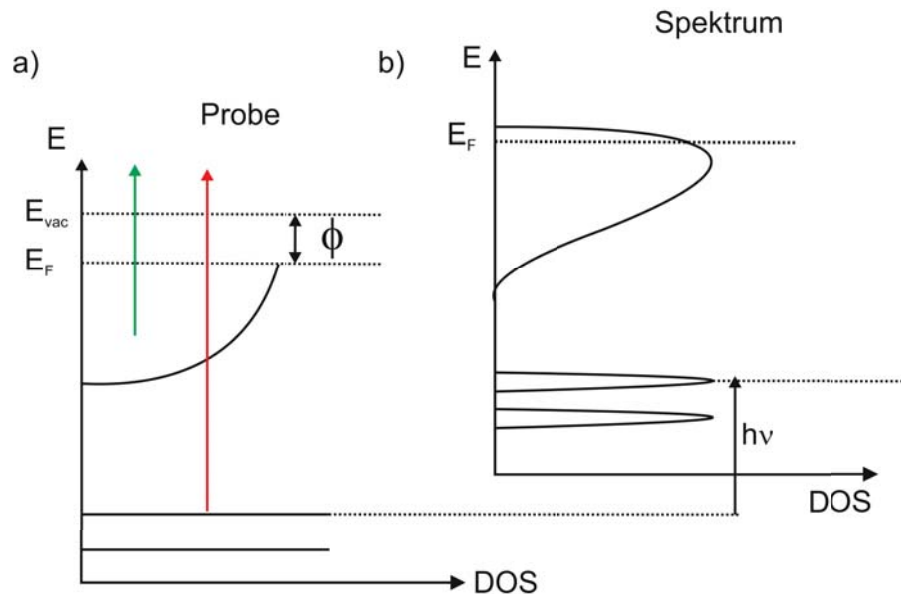
$$J_n(\vec{r}, P) = c_n(\vec{r}) \cdot (P)^n + c_{n+1}(\vec{r}) \cdot (P)^{n+1} + c_{n+2}(\vec{r}) \cdot (P)^{n+2} + h.O.. \quad (2.7)$$

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

### 2.1.3 Einphotonen-Photoemission

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

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



**Abbildung 2.3:** Schematische und vereinfachte Darstellung der Photoemission im EinTeilchenbild nach [35]. a) Energiediagramm der Probe. Die Rumpfniveaus sind vereinfacht als  $\delta$ -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  $\delta$ -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  $\Psi_i$  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  $\Psi_f$  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