

# Plasmonen in einzelnen oxidgetragenen Edelmetallpartikeln

vorgelegt von  
**Diplom-Physiker Wolfgang Bente**  
aus Mönchengladbach

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Erwin Sedlmayr  
Berichter/Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Hans-Joachim Freund  
Berichter/Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Mario Dähne

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 31. März 2006

Berlin 2006

D 83



## Kurzfassung

Die Anregung von Plasmonen in nanoskopischen Teilchen führt insbesondere bei Edelmetallen zu einem elementspezifischen resonanten Verhalten ihrer optischen Eigenschaften. Im Rahmen dieser Arbeit wird dieses Verhalten herangezogen, um Informationen über den Legierungsprozess von Silber und Gold zu gewinnen. Die optischen Eigenschaften einzelner deponierter Cluster werden mithilfe einer Kombination aus Rastertunnelmikroskopie (STM) und optischer Emissionsspektroskopie bestimmt. Hierzu wird die STM-Spitze über einen ausgewählten Cluster positioniert und dieser durch Elektroneninjektion zur Photonenemission angeregt. Das abgegebene Licht wird mit einem Spektrographen nachgewiesen. Als Trägersubstrat für die 5-10 nm großen Cluster dient ein dünner, wohlgeordneter Aluminiumoxidfilm auf einem NiAl(110)-Einkristall. Die optischen Spektren werden mit Modellrechnungen verglichen, die auf der Mie-Theorie basieren. Hierdurch kann die beobachtete Lichtemission auf den strahlenden Zerfall der senkrechten (1,0)-Mode einer Mie-Plasmonenresonanz zurückgeführt werden. Des Weiteren zeigt sich, dass ein gleichzeitiges Deponieren von Silber und Gold zu einer kompletten Durchmischung in den einzelnen Clustern führt. Durch nacheinander folgendes Aufbringen entstehen Cluster mit einer Schalen-Kern-Struktur, wobei das zuerst aufgebrachte Metall den jeweiligen Kern bildet. Für Goldschalen/Silberkern-Strukturen wird eine erhebliche Durchmischung an der Grenzschicht beobachtet, die unter anderem mit einer erhöhten Beweglichkeit der Silberatome erklärt wird.

Um die Relaxationsdynamik von Plasmonen in einzelnen Edelmetallpartikeln zu charakterisieren, wurde eine neue experimentelle Methode aufgebaut, bestehend aus zeitaufgelöster Zwei-Photonen-Photoemission mittels Femtosekunden-Laserpulsen und Photoemissions-Elektronenmikroskopie. Mit dieser Methode werden einzelne 500 nm große Silberpartikel auf einem Siliziumwafer untersucht. Durch Variation der Polarisationsrichtung der Laserpulse können Plasmonenmoden senkrecht (1,0) bzw. parallel (1,1) zur Probenoberfläche angeregt werden. Hierbei zeigt die (1,0)-Mode bei der verwendeten Laserenergie eine deutlich stärkere Photoemissionsausbeute, was sich auf eine resonante Anregung dieser Plasmonenmode zurückführen lässt. Das Photoemissionssignal variiert zudem in Intensität und Linienbreite von Partikel zu Partikel, was auf eine Größen- und Formverteilung der einzelnen Teilchen und entsprechend unterschiedliche Resonanzeigenschaften hinweist.

Die Ergebnisse dieser Arbeit demonstrieren die Möglichkeit, optische Emissionsspektroskopie an einzelnen deponierten Metallclustern durchzuführen und diese bezüglich ihrer Größe, Form und chemischen Zusammensetzung zu charakterisieren. Die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute zeitaufgelöste Photoemissions-Elektronenmikroskopie ermöglicht zudem die gleichzeitige räumliche und zeitliche Untersuchung von Plasmonenanregungen in einzelnen Metallpartikeln.

# Abstract

Plasmon excitations in nanoscopic metal particles lead to an element specific resonant behaviour in their optical properties, in particular for noble metals. This behaviour is used here to gain information on the alloying process of silver and gold. Optical properties of single supported clusters are obtained from scanning tunneling microscopy (STM) combined with optical emission spectroscopy. In the experiments, the STM tip is placed above a chosen cluster, which is excited by electron injection followed by photon emission. The emitted light is analysed using a spectrograph and detected by a CCD chip. The 5-10 nm sized clusters are deposited on an ultrathin, ordered alumina film on a NiAl(110) single crystal. The optical spectra are compared to model calculations based on Mie theory. From this comparison, the observed light emission can be attributed to the radiative decay of the perpendicular (1,0)-mode of a Mie plasmon resonance. It was further shown that simultaneous deposition of the two noble metals, silver and gold, leads to a complete mixing of both materials in the single particles. By successive deposition, clusters grow in a shell-core structure, whereby the metal deposited first forms the core. For gold-shell/silver-core clusters a strong intermixing of core and shell materials is found, explained by a higher mobility of the silver atoms.

The relaxation dynamics of plasmons in single noble metal particles is analysed employing time-resolved two-photon photoemission by means of femtosecond laser pulses and photoemission electron microscopy. With this newly implemented approach, 500 nm sized silver particles on a silicon wafer are analysed. Plasmon modes oriented perpendicular (1,0) and parallel (1,1) to the sample surface can be excited by varying the polarisation direction of the laser pulses. Excitation of the (1,0)-mode results in a much stronger photoemission yield due to the resonant excitation of this plasmon mode. Furthermore, the photoemission signal varies in intensity and line width for the different particles, which is due to their size and shape distributions leading to different resonance properties.

The experiments presented here demonstrate the possibility to perform optical emission spectroscopy on individual supported metal clusters and to characterise their optical properties regarding size, shape and chemical composition. Furthermore, the implemented time-resolved photoemission electron microscopy allows an investigation of plasmon excitations in single metal particles in space *and* time.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Plasmonen in Metallen</b>	<b>7</b>
2.1	Volumen- und Oberflächenplasmonen . . . . .	7
2.2	Plasmonen in Metallpartikeln . . . . .	10
2.2.1	Mie-Plasmonen . . . . .	10
2.2.2	Plasmonenwechselwirkung in Teilchenensembeln . . . . .	17
2.3	Relaxationsprozesse eines Plasmons . . . . .	22
2.4	Spitzeninduzierte Plasmonen . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Grundlagen der verwendeten Messmethoden</b>	<b>31</b>
3.1	Rastertunnelmikroskopische Methoden . . . . .	31
3.1.1	Rastertunnelmikroskopie . . . . .	32
3.1.2	Photonenspektroskopie mit dem STM . . . . .	34
3.2	Elektronenmikroskopische Methoden . . . . .	35
3.2.1	Zwei-Photonen-Photoemission . . . . .	36
3.2.2	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	40
3.2.3	Photoemissions-Elektronenmikroskopie . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Lichtemission aus einzelnen Silber-Gold-Clustern</b>	<b>45</b>
4.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	46
4.1.1	Präparationskammer . . . . .	47
4.1.2	Messkammer . . . . .	50
4.1.3	Das optische System . . . . .	53
4.2	Präparation der Proben und STM-Spitzen . . . . .	55
4.2.1	Präparation des Aluminiumoxidfilms auf NiAl(110) . . . . .	56
4.2.2	Präparation der Silber-Gold-Cluster . . . . .	58
4.2.3	Präparation der STM-Spitzen . . . . .	59
4.3	NiAl(110)-Oberfläche . . . . .	60
4.3.1	Photonenemission aus einem W-NiAl-Tunnelkontakt . . . . .	61
4.3.2	Photonenemission aus einem PtIr-NiAl-Tunnelkontakt . . . . .	62
4.4	Silber- und Goldfilme auf NiAl(110) . . . . .	66
4.4.1	Wachstum von Silber auf NiAl(110) . . . . .	66
4.4.2	Wachstum von Gold auf NiAl(110) . . . . .	68
4.4.3	Lichtemission dünner Silber- und Goldfilme auf NiAl(110) . . . . .	69
4.5	AgAu-Cluster auf einem Aluminiumoxidfilm auf NiAl(110) . . . . .	69

4.5.1	Wachstumseigenschaften der AgAu-Legierungscluster . . .	69
4.5.2	Wachstumseigenschaften der Ag-Au-Schalen-Kern-Cluster	74
4.5.3	Optische Eigenschaften der AgAu-Legierungscluster . . .	75
4.5.4	Optische Eigenschaften der Ag-Au-Schalen-Kern-Cluster .	93
<b>5</b>	<b>Photoelektronenemission aus einzelnen Silberpartikeln</b>	<b>103</b>
5.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	104
5.1.1	Experimentierkammer . . . . .	105
5.1.2	Photonenquellen . . . . .	110
5.1.3	Experimentansteuerung und Laserjustage . . . . .	114
5.2	Herstellung der Proben . . . . .	115
5.2.1	Präparation der Cu(111)-Oberfläche . . . . .	115
5.2.2	Herstellung des Silberteilchenensembles . . . . .	115
5.3	Cu(111)-Oberfläche . . . . .	117
5.4	Silberpartikel auf einem Siliziumwafer . . . . .	124
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>143</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>147</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>171</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>172</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Edelmetalle Kupfer, Silber und Gold gehören zu den ältesten von Menschen benutzten Metallen. Kupfer ist bereits in der Jungsteinzeit zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen, Werkzeugen und Waffen verwendet worden. Die Legierung mit Zinn zu Bronze führte zu einem bedeutenden technischen Fortschritt in der Menschheitsgeschichte, da Bronze wesentlich härter ist als Rohkupfer, sich aber zugleich leichter schmelzen lässt. Silber und Gold fanden unter anderem als Schmuck oder Münzen Verwendung; auch hier spielten Legierungen, insbesondere mit Kupfer, Zink und Nickel, eine wichtige Rolle.

In der heutigen Zeit lässt sich der Einsatz von Legierungen in vielen Bereichen nicht mehr wegdenken. Mithilfe von Legierungen lassen sich beispielsweise speziell angepasste Werkstoffe für verschiedene technische Anwendungen herstellen, die unterschiedlichsten Ansprüchen genügen müssen. Auch in der heterogenen Katalyse hat die Verwendung von Legierungen eine große Bedeutung. So kann durch Vermischung von unterschiedlichen Metallen zu Legierungspartikeln eine deutliche Steigerung der Reaktivität und Selektivität im Vergleich zu monometallischen Partikeln erreicht werden. Hierbei entstehen Teilchen mit neuen physikalischen und chemischen Eigenschaften [1, 2]. Mehrkomponentige Katalysatoren zeigen häufig eine höhere Stabilität gegenüber Kontaminationen und Vergiftungen des Katalysators. In der heterogenen Katalyse spielen Legierungspartikel insbesondere bei der Reinigung von Autoabgasen und bei Syntheseverfahren in der Erdölindustrie eine wichtige Rolle. Die hierbei verwendeten Katalysatoren bestehen in der Regel aus einer Verbindung von Übergangsmetallen, insbesondere von Platin, Palladium und Rhodium. Auch Legierungen mit Edelmetallen können, trotz ihrer chemischen Inertheit, zu verbesserten katalytischen Eigenschaften führen [3–5].

Die guten katalytischen Eigenschaften von Kupfer und Silber sind schon seit längerem bekannt, weswegen beide Edelmetalle seit Beginn des 20. Jahrhunderts als industrielle Katalysatoren für Oxidationsreaktionen verwendet werden [1]. Gold hingegen ist lange Zeit als katalytisch inaktiv angesehen worden [6–8]. Erst das Aufbringen von Goldpartikeln mit Durchmessern unterhalb von 10 nm auf Oxidträgern zeigte eine unerwartete katalytische Aktivität bei relativ niedrigeren Temperaturen [9–12]. Dabei spielen die Größe, Form und elektronische Struktur der einzelnen Goldpartikel sowie ihre Wechselwirkung mit dem Sub-

strat eine wichtige Rolle [13–17].

Nanometergroße Partikel verbessern aber nicht nur bei Gold die katalytischen Fähigkeiten; ein ähnliches Verhalten wird vielmehr bei fast allen Elementen beobachtet [1, 18, 19]. Durch den Übergang vom Festkörper zu extrem kleinen Partikeln im Nanometerbereich kommt es zu einem größeren Oberflächenanteil relativ zum Teilchenvolumen und dadurch zu deutlichen Änderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften. In der heterogenen Katalyse sind die Metallpartikel in der Regel in ungeordnete oxidische Träger eingebettet, was zu komplexen Strukturen führt, die einem oberflächenanalytischen Experiment nur schwer zugänglich sind. Um trotzdem ein fundamentales Verständnis für katalytische Aktivität auf atomarer Ebene zu erhalten, finden Untersuchungen in der Grundlagenforschung häufig an so genannten Modellkatalysatoren statt. Diese bestehen aus Metallpartikeln auf kristallinen, oxidischen Oberflächen. Präparation und Untersuchung der Modellsysteme erfolgt im Allgemeinen im Ultrahochvakuum (UHV), um kontrollierte äußere Bedingungen für die Experimente zu gewährleisten. Außerdem steht damit das reichhaltige Spektrum oberflächenphysikalischer Messmethoden zur Verfügung. Viele dieser experimentellen Methoden basieren allerdings auf einer Wechselwirkung von Elektronen mit dem Untersuchungsobjekt, wie z.B. die Rastertunnel- oder die Elektronenmikroskopie. Bei Verwendung von nicht leitenden oxidischen Substraten kommt es dabei zu Aufladungseffekten, welche die Experimente erschweren oder unmöglich machen. Um dieses Problem zu umgehen, bieten sich ultradünne Oxidschichten an, aufgebracht auf metallische oder halbleitende Substrate [20–23]. Werden Metallatome auf diese Oxidfilme deponiert, so bilden sich in den meisten Fällen nanoskopische Metallcluster (Volmer-Weber-Wachstum) [20, 21, 24–29].

Für ein tieferes Verständnis der katalytischen Eigenschaften oxidgetragener Metallpartikel müssen ihre physikalischen und chemischen Parameter untersucht werden. Diese können sich deutlich von denen eines Festkörpers unterscheiden. So kann es beispielsweise durch den räumlichen Einschluss von Elektronen in kleinen Teilchen zu einer drastischen Änderung ihrer Eigenschaften kommen. Diese Veränderung spiegelt sich in der Wechselwirkung der Metallpartikel mit elektromagnetischen Wellen wider und führt insbesondere für Edelmetalle zu einem außergewöhnlichen optischen Verhalten. So leuchtet beispielsweise eine wässrige Lösung mit kleinen Goldpartikeln beim Durchscheinen von Licht in einem starken rubinroten Farbton. Die speziellen Eigenschaften kleiner Metallpartikel hat man bereits im Spätmittelalter zur Herstellung farbiger Kirchenfenster für gotische Kathedralen verwendet, wie beispielsweise in Chartres, Frankreich.

Schon früh wurde erkannt, dass die resonante Lichtabsorption von nanometergroßen, metallischen Partikeln vom Material der Teilchen, ihrer Größe, Form und Zusammensetzung sowie ihrer chemischen Umgebung abhängt [30]. Anfang des 20. Jahrhunderts gelang es Gustav Mie dieses Phänomen durch Lösen der maxwellschen Gleichungen zu erklären [31]. Die optischen Eigenschaften von metallischen Partikeln wurden dabei durch ein phänomenologisches Modell beschrieben, welches die starke resonante Lichtabsorption auf Anregung



von kohärenten kollektiven Oszillationen der Leitungselektronen in den Teilchen zurückführt. Die Mie-Theorie liefert auch heute noch die Grundlage zur Beschreibung optischer Eigenschaften kleiner Metallteilchen. Angeregt durch eine Vielzahl experimenteller Fortschritte ist sie in der Zwischenzeit erheblich weiter entwickelt worden [32, 33].

Das optische Verhalten von Silber- und Goldpartikeln unterscheidet sich deutlich durch die Lage ihrer optischen Absorptionsbanden voneinander. Aus einer Verschiebung der Resonanzposition in Silber-Gold-Mischclustern lassen sich daher Informationen über das Legierungsverhalten beider Metalle gewinnen. In der Regel werden Untersuchungen hierzu durch Lichtabsorptionsmessungen an Teilchenensembles durchgeführt [32]. Da hierbei jedoch über eine Vielzahl von Teilchen unterschiedlicher Größe, Form und chemischer Zusammensetzung gemittelt wird, ergeben sich starke inhomogene Verbreiterungen in den optischen Spektren. Bei einer Vermischung verschiedener Metalle in einzelnen Teilchen können sich jedoch eine Vielzahl unterschiedlicher Strukturen ausbilden. So kann es neben einer homogenen Durchmischung auch zur Ausbildung von Schalen-Kern-Strukturen kommen. Die Phaseneigenschaften der Mischteilchen hängen hierbei von der Mischbarkeit der Metalle, den Substrateigenschaften und den Präparationsbedingungen ab. Eine Analyse der Legierungsbildung in einzelnen Teilchen wird durch die Verwendung nicht-lokaler, mittelnder Untersuchungsmethoden zusätzlich erschwert. Es lässt sich häufig nur schwer erkennen, ob die Metalle sich vollständig durchmischen, Cluster mit einer Schalen-Kern-Struktur mit jeweils unterschiedlicher Zusammensetzung bilden, oder monometallische Cluster formen (s. Abb. 1.1).

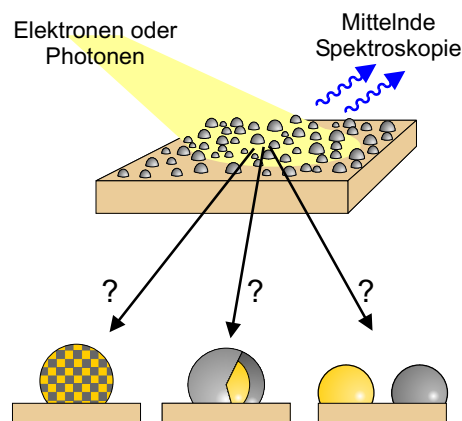


Abbildung 1.1: Bei Verwendung nicht-lokaler mittelnder Methoden lässt sich das Legierungsverhalten einzelner Cluster nicht charakterisieren.

Um diese Problematik mittelnder Methoden zu umgehen, werden in dieser Arbeit die optischen Eigenschaften *einzelner* deponierter Cluster mithilfe einer Kombination aus Photonenemissionsspektroskopie und Rastertunnelmikroskopie (STM) bestimmt. Hierzu wird die STM-Spitze über einen einzelnen deponierten Metallpartikel positioniert und dieser durch gezielte Elektroneninjektion optisch angeregt. Aus der spektroskopischen Analyse der abgestrahlten

Photonen erhält man Aussagen über die chemische Zusammensetzung einzelner Teilchen im Tunnelkontakt. Diese experimentelle Methode ist in der Arbeitsgruppe bereits erfolgreich an deponierten reinen Silber- und Goldclustern eingesetzt worden. Das resonante optische Verhalten der Cluster wurde dabei in Abhängigkeit von Teilchengröße und Substrat untersucht [34, 35].

Eine Analyse des Legierungsverhaltens von Silber und Gold in einzelnen oxidgetragenen Clustern besitzt Modellcharakter, da beide Edelmetalle einerseits über eine ausgeprägte Plasmonenresonanz verfügen, sich andererseits aber in jeder beliebigen Zusammensetzung ohne Phasentrennung mischen lassen. Dieses lässt sich auf vergleichbare Gitterparameter, ähnliche Schmelzpunkte und elektronische Eigenschaften zurückführen [36]. In den Untersuchungen wird zunächst das Wachstum der Silber-Gold-Mischcluster mithilfe von rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen ermittelt. Aus den topographischen Informationen lassen sich erste Aussagen über die Zusammensetzung der Cluster treffen. Genauere Informationen über ihre chemische und strukturelle Komposition erhält man über eine spektrale Analyse der Lichtemission aus einzelnen Teilchen. Mit diesen Ergebnissen lässt sich somit das Legierungsverhalten der beiden Edelmetalle auf der Ebene einzelner Teilchen bestimmen. Die homogene Breite der Photonenemissionslinien liefert des Weiteren Aussagen über die Lebensdauer der angeregten Plasmonen.

Um zusätzlich zur Lebensdauer die Relaxationsdynamik von plasmonischen Anregungen untersuchen zu können, ist die indirekte Bestimmung aus der homogenen Linienbreite mit optischer Spektroskopie ungeeignet. Für solche Untersuchungen bieten sich photoelektronische Methoden an, mit denen elektronische Anregungen zeitaufgelöst analysiert werden können. In den letzten 15 Jahren ist die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie sehr erfolgreich zur Untersuchung von elektronischen Zerfallsprozessen an metallischen oder halbleitenden Oberflächen eingesetzt worden [37–44]. Mit dieser Methode erreicht man Zeitauflösungen im Femtosekunden-Bereich, erhält jedoch keine Information über die laterale Verteilung der aus der Probenoberfläche emittierten Photoelektronen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher eine experimentelle Methode aufgebaut, mit der man gleichzeitig orts- und zeitaufgelöste Information zur Relaxationsdynamik elektronischer Anregungen gewinnt. Dabei handelt es sich um eine Kombination aus zeitaufgelöster Zwei-Photonen-Photoemission und Photoemissions-Elektronenmikroskopie. Mithilfe dieser neuen Methode wurde das Relaxationsverhalten von Plasmonen in einzelnen Silberpartikeln untersucht.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Zunächst werden physikalische Grundlagen kollektiver elektronischer Anregungen in Metallen erläutert (Kapitel 2) und anschließend die verwendeten experimentellen Messmethoden kurz vorgestellt (Kapitel 3).

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Untersuchung kollektiver elektronischer Anregungen in einzelnen oxidgetragenen Silber-Gold-Clustern, die in Kapitel 4 beschrieben werden. Als Substrat diente ein ultradünner Aluminiumoxidfilm auf einer NiAl(110)-Oberfläche. Die Wachstumseigenschaften der Mischcluster wurden anhand von rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen, die optischen Eigenschaften mithilfe der Photonenemissionsspektroskopie unter-

sucht. Den Emissionsspektren wurden Modellrechnungen auf der Grundlage der Mie-Theorie gegenübergestellt und hieraus das Legierungsverhalten von Silber und Gold auf dem Niveau einzelner Cluster rekonstruiert.

In Kapitel 5 werden Ergebnisse zur Relaxationsdynamik von Plasmonen in einzelnen Silberpartikeln in einem gleichmäßig angeordneten nanostrukturierten Teilchenensemble vorgestellt. Als Substrat wurde ein Siliziumwafer verwendet, dessen Oxidschicht als Unterlage für die Silberpartikel diente. Die hierzu aufgebaute experimentelle Methode der zeitaufgelösten Photoemission-Elektronenmikroskopie wird detailliert beschrieben.

In Kapitel 6 werden schließlich die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und mit einem Ausblick abgeschlossen.



## Kapitel 2

# Plasmonen in Metallen

In diesem Kapitel sollen die physikalischen Grundlagen von kollektiven elektronischen Anregungen in Metallen dargestellt werden. Diese Anregungen entstehen beispielsweise bei der Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit einer metallischen Oberfläche. Bei der hierdurch verursachten Verschiebung von quasi-freien Leitungselektronen gegenüber dem Ionengitter kann es zu einer Ausbildung von kollektiven Oszillationen der Elektronen kommen. Die verschiedenen Randbedingungen in metallischen Volumenmaterialien, Oberflächen oder Partikeln führen zu unterschiedlichen Voraussetzungen für die Ausbildung von Eigenmoden dieser Oszillation, auch Plasmonen genannt. Dieses spiegelt sich auch im optischen Verhalten der Metalle wider: So wird beispielsweise sichtbares Licht in einer Lösung mit kleinen Silberpartikeln stark absorbiert, während es an einer glatten Silberoberfläche nahezu vollständig reflektiert wird.

Im folgenden Abschnitt 2.1 werden zunächst kollektive elektronische Anregungen in metallischen Festkörpern und Oberflächen vorgestellt. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt jedoch in der Untersuchung von Plasmonen in metallischen Partikeln. Aufgrund ihrer lateral eingeschränkten Geometrie kann es zu einer außerordentlich starken Wechselwirkung mit elektromagnetischen Wellen kommen, was in Abschnitt 2.2 detailliert beschrieben wird. Die nachfolgenden Relaxationsprozesse des elektronischen Systems nach der Anregung eines Plasmons werden im Abschnitt 2.3 dargestellt. Zum Abschluss dieses Kapitels wird eine spezielle Form einer Plasmonenanregung diskutiert, die durch Annäherung der Metallspitze eines Rastertunnelmikroskops an eine metallische Oberfläche induziert wird (Abschnitt 2.4).

### 2.1 Volumen- und Oberflächenplasmonen

In metallischen Festkörpern kann es durch die Wechselwirkung mit elektromagnetischen Wellen oder Elektronen zu Ladungsdichtefluktuationen im Volumen oder an der Oberfläche kommen. Die Eigenmoden dieser Schwingungen im Volumen werden als Volumenplasmonen bezeichnet und durch eine ebene longitudinale Welle beschrieben [45]. Für den Fall eines freien Elektronengases ist die Eigenfrequenz dieser Plasmonenoszillation durch die Plasmafrequenz  $\omega_p = \sqrt{ne^2/\epsilon_0 m}$  gegeben, mit  $n$  der Elektronendichte,  $e$  der Elementarladung,

$\epsilon_0$  der elektrischen Feldkonstanten und  $m$  der Elektronenmasse. Die Moden der Volumenplasmonen können durch Elektronenstöße oder Röntgenstrahlen angeregt werden. Die Anregung mit sichtbarem Licht spielt hingegen nur eine sehr geringe Rolle, da sich ihre Wahrscheinlichkeit proportional zum Quadrat des Wellenvektors der Photonen verhält [45].

Ist das Elektronengas des metallischen Festkörpers durch eine Oberfläche beschränkt, so können sich zusätzlich zu den Volumen- auch Oberflächenplasmonen ausbilden [46]. Ihre Existenz konnte durch Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie gezeigt werden [47]. Bei Oberflächenplasmonen breitet sich die kollektive elektronische Oszillation entlang der Grenzfläche zwischen Festkörper und Dielektrikum bzw. Vakuum aus, wie in Abbildung 2.1(a) dargestellt. Das

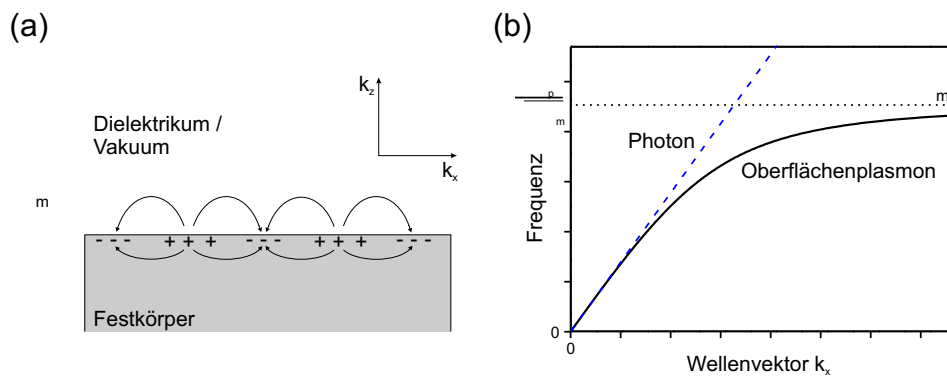


Abbildung 2.1: (a) Feldkonfiguration eines Oberflächenplasmons, nach [45], und (b) Dispersionsrelationen eines nicht-strahlenden Oberflächenplasmons und eines Photons.

entsprechende elektrische Feld lässt sich wie folgt beschreiben:

$$\vec{E} = \vec{E}_0^\pm e^{i(k_x x \pm k_z z - \omega t)}, \quad (2.1)$$

wobei  $x$  parallel und  $z$  senkrecht zur Oberfläche verlaufen. Mit „-“ für  $z < 0$  wird das Festkörpervolumen und mit „+“ für  $z \geq 0$  der Bereich oberhalb der Festkörperoberfläche beschrieben. Aus den Maxwell'schen Gleichungen und unter Berücksichtigung der Übergangsbedingungen an der Grenzfläche erhält man folgenden Zusammenhang zwischen den Wellenvektoren parallel ( $k_x$ ) und senkrecht ( $k_z$ ) zur Oberfläche (s. Anhang von [48]):

$$\tilde{\epsilon}(\omega/c)^2 = k_x^2 + k_z^2 \quad \text{bzw.} \quad k_z = (\tilde{\epsilon}(\omega/c)^2 - k_x^2)^{1/2}, \quad (2.2)$$

mit  $\tilde{\epsilon}$  der dielektrischen Funktion des entsprechenden Mediums.

Ist der Wellenvektor  $k_z$  außerhalb der Grenzfläche real, zeigt die Lösung in diesem Bereich einen oszillierenden Charakter. Solche strahlenden Oberflächenplasmonenmoden geben elektromagnetische Energie an die Umgebung ab und sind daher instabil, sie werden auch als virtuell bezeichnet [49].

Ist andererseits der Wellenvektor  $k_z$  außerhalb der Grenzfläche imaginär, so fällt die Amplitude des mit der Plasmonenoszillation verbundenen elektrischen Feldes zum Festkörper und zum Dielektrikum bzw. Vakuum hin exponentiell ab

und man spricht von nicht-strahlenden Oberflächenplasmonen. Für Edelmetalle schwächt sich die Amplitude dieses Feldes für Frequenzen im sichtbaren Bereich ins Innere des Festkörpers innerhalb einiger 10 nm und zum Vakuum hin innerhalb einiger 100 nm um den Faktor  $1/e$  ab. Die Propagationslänge der Plasmonen liegt entlang der Grenzfläche von Edelmetallen bei einigen  $10 \mu\text{m}$  [48]. Dabei hängen die Eigenschaften dieser Moden sehr empfindlich von den geometrischen Randbedingungen ab.

Die Dispersionsrelation dieser nicht-strahlenden Oberflächenplasmonen lässt sich für eine unendlich ausgedehnte Halbebene aus Gleichung 2.2 ableiten [48]:

$$k_x(\omega) = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon(\omega)\epsilon_m}{\epsilon(\omega) + \epsilon_m}}. \quad (2.3)$$

Hierbei bezeichnen  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  und  $\epsilon_m$  die dielektrischen Funktionen des Festkörpers bzw. seiner Umgebung. Unter Annahme von realen Werten für  $\omega$  und  $\epsilon_m$  sowie von schwacher Dämpfung ( $\epsilon_2(\omega) < |\epsilon_1(\omega)|$ ) gilt Gleichung 2.3 auch im speziellen für den Realteil von  $k_x$ . Damit sich ein Oberflächenplasmon tatsächlich ausbilden kann, muss  $\epsilon_1(\omega) < 0$  und  $|\epsilon_1(\omega)| > \epsilon_m$  gelten. Für ein freies Elektronengas ist diese Dispersionsrelation berechnet worden und zusammen mit der eines Photons ( $k_{ph} = \sqrt{\epsilon_m}\omega/c$ ) in Abbildung 2.1(b) dargestellt. Aus der Abbildung ist zum einen zu erkennen, dass die Frequenz des Oberflächenplasmons für größere Werte von  $k_x$  den Wert  $\omega = \omega_p/\sqrt{1 + \epsilon_m}$  anstrebt, mit  $\omega_p$  der Plasmafrequenz. Zum anderen zeigt die Abbildung, dass die Dispersionsrelation stets rechts von der Lichtgeraden verläuft. Der Betrag des Wellenvektors des Oberflächenplasmons ist für jede Frequenz größer als der des Photons, was sich auch anschaulich aus Gleichung 2.3 ergibt. Die beiden Dispersionskurven schneiden sich nicht, die Wechselwirkung zwischen Photonen und nicht-strahlenden Oberflächenplasmonen ist bei gleichzeitiger Energie- und Wellenvektorerhaltung somit nicht möglich [48]. An ideal glatten Oberflächen können demzufolge keine Oberflächenplasmonen durch Licht angeregt werden.

Anders sieht die Situation für strukturierte Oberflächen aus, welche beispielsweise eine gewisse Rauigkeit oder periodische Gitterstruktur aufweisen. An diesen Oberflächen findet ein zusätzlicher Wellenvektorübertrag statt, so dass eine Ankopplung der Oberflächenplasmonen an ein Lichtfeld möglich wird. Im Fall einer Gitterstruktur kommt es dabei immer dann zu einer effektiven Kopplung, wenn die Differenz zwischen dem Wellenvektor des Photons und dem des Oberflächenplasmons ein ganzzahliges Vielfaches von  $2\pi/a$  ist, mit  $a$  der Gitterkonstanten. Bei einer rauen Oberfläche kann der Wellenvektorübertrag in einem einfachen Modell als proportional zu den Fourierkomponenten der Rauigkeit beschrieben werden [50], so dass Photonen und Oberflächenplasmonen über einen größeren Wellenvektorbereich aneinander koppeln können [48, 51].

Eine alternative Möglichkeit zur Anregung von Oberflächenplasmonen besteht in dem Einsatz von Glasprismen unter Ausnutzung der „abgeschwächten Totalreflektion“ (*attenuated total reflection*, kurz *ATR*). Hierbei wird entweder ein Glasprisma dicht an eine metallische Oberfläche gebracht (Otto-Konfiguration [52]) oder ein dünner metallischer Film auf ein Glasprisma aufgebracht

(Kretschmann-Raether-Konfiguration [53, 54]). Die Oberflächenplasmonen werden durch das evaneszente Feld eines im Prisma totalreflektierten Laserlichts angeregt, was sich in einem abgeschwächten Reflektionssignal widerspiegelt.

## 2.2 Plasmonen in Metallpartikeln

Neben einer Anregung von Volumen- und Oberflächenplasmonen im Festkörper können sich Plasmonen auch in kleinen metallischen Partikeln ausbilden. Eine solche kollektive elektronische Anregung steht dabei in direkter Analogie zur Anregung von Oberflächenplasmonen an Festkörperoberflächen [55, 56], unter Berücksichtigung allerdings der speziellen Geometrie und begrenzten Dimension der einzelnen Teilchen. Diese Anregungen werden als Mie-Plasmonen oder lokalisierte Oberflächenplasmon-Polaritonen bezeichnet. Hierbei deutet letzterer Begriff darauf hin, dass die kollektive Elektronenbewegung im Teilchen direkt an ein transversales Lichtfeld ankoppelt. In dieser Arbeit wird durchgehend der Begriff des Mie-Plasmons für eine kollektive elektronische Anregung in Metallteilchen verwendet.

### 2.2.1 Mie-Plasmonen

In einem klassischen Bild wird das Mie-Plasmon als kohärente kollektive Oszillation des Elektronengases im Teilchen unter Einwirkung eines elektromagnetischen Feldes betrachtet. Als Rückstellkraft fungiert die attraktive Wechselwirkung der Elektronen mit dem ionischen Gitter des Teilchens. Ein entsprechendes Verhalten wird in ausgedehnten Festkörpern aufgrund der fehlenden räumlichen Einschränkung der Elektronen nicht beobachtet.

Die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit kugelförmigen Metallteilchen in einem isotropen, dielektrischen Medium wird im Allgemeinen gut durch die Mie-Theorie wiedergegeben [31–33]. Hierbei handelt es sich um ein phänomenologisches Modell, das auf der klassischen Elektrodynamik basiert. Ein großer Vorteil dieser Theorie ist ihre konzeptionelle Einfachheit, die es ermöglicht, eine Vielzahl von experimentellen Ergebnissen mithilfe weniger Parameter zu erklären: Die optischen Eigenschaften eines Partikels werden unter Verwendung der dielektrischen Funktionen von Partikelmaterial und umgebendem homogenem, nichtabsorbierendem Medium bestimmt. Das Modell ist gültig für Teilchen, die sich im Vakuum, in einer Lösung oder in einer Festkörpermatrix befinden. In dem Modell werden Teilchen gleicher Größe betrachtet, deren gegenseitiger Abstand ausreichend groß ist, um Wechselwirkungen zwischen benachbarten Teilchen vernachlässigen zu können. Der gesamte absorbierte oder gestreute Wechselwirkungsquerschnitt ergibt sich aus dem Wirkungsquerschnitt eines Teilchens multipliziert mit der gesamten Teilchenzahl.

Im Rahmen der Mie-Theorie werden die elektrischen Potenziale in der Metallkugel und der Umgebung in einer Multipolentwicklung dargestellt. Durch Lösen der Laplace-Gleichung in beiden Medien, unter Berücksichtigung der Randbedingungen eines stufenartigen Übergangs der dielektrischen Eigenschaften an der Grenzfläche, ergibt sich eine Reihenentwicklung für die elektrische



Polarisierbarkeit des Metallteilchens. Die Polarisierbarkeit beschreibt dabei die Antwort des Systems auf die Einwirkung der elektromagnetischen Welle. Als Materialeigenschaft gehen in diese Berechnungen die frequenzabhängigen dielektrischen Funktionen des Teilchens und des umgebenden Mediums ein. Im Fall von metallischen Partikeln, die deutlich kleiner als die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung sind, kommt es hauptsächlich zu Dipolanregungen. Die Wechselwirkung kann dann in der Dipolnäherung beschrieben werden, bei der eine räumliche Variation des elektrischen Feldes über den Teilchendurchmesser und Retardierungseffekte nicht berücksichtigt werden. Für die Polarisierbarkeit einer Kugel mit Radius  $R$  ergibt sich im Rahmen dieser Näherung [32, 57]:

$$\alpha(\omega) = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m}, \quad (2.4)$$

mit  $\epsilon_0$  der elektrischen Feldkonstanten,  $\epsilon(\omega)$  der komplexen dielektrischen Funktion des Metalls und  $\epsilon_m$  der dielektrischen Konstanten des umgebenden Mediums. Für schwach absorbierende Metalle erhält man durch Minimierung des Nenners die Resonanzbedingung für die Plasmonenanregung. Diese Anregung geht mit einer resonanten Verstärkung des elektrischen Nahfeldes im Teilchen im Vergleich zum äußeren elektrischen Feld einher [32, 58].

Aus der in Gleichung 2.4 berechneten Polarisierbarkeit lässt sich der Wirkungsquerschnitt für die Absorption, Streuung und Extinktion des Lichts an kleinen Metallteilchen berechnen. Für die Absorption gilt [32]:

$$\sigma_{Abs}(\omega) = \frac{\omega\sqrt{\epsilon_m}}{\epsilon_0 c} \cdot \Im m(\alpha(\omega)), \quad (2.5)$$

mit  $c$  der Lichtgeschwindigkeit. Der Wirkungsquerschnitt für die Extinktion setzt sich additiv aus denen von Absorption und Streuung zusammen. Für kleine Teilchen mit einem Durchmesser unterhalb von 10 nm ist der Anteil der Streuung jedoch zu vernachlässigen, so dass die Wechselwirkung zwischen Partikel und Licht fast ausschließlich von der Absorption bestimmt wird.

Mithilfe der Mie-Theorie und ihren Erweiterungen werden über die dielektrischen Funktionen unterschiedliche Einflüsse auf die kollektive elektronische Anregung in kleinen Teilchen beschrieben, die im Folgenden dargestellt werden. Hierbei wird auf den Einfluss des Materials von Teilchen und umgebendem Medium sowie der Größe, Form und Struktur der Partikel eingegangen.

### Teilchenmaterial

Eine entscheidende Bedeutung für die optischen Eigenschaften von metallischen Teilchen besitzen, entsprechend der Mie-Theorie, die unterschiedlichen dielektrischen Funktionen. So zeigen z.B. kugelförmige Silber- bzw. Goldkolloide, eingebettet in einer Glasmatrix, ein resonantes Verhalten bei einer Wellenlänge von etwa 400 nm (3,1 eV) bzw. 500 nm (2,5 eV) [32, 59–61].

Scharfbandige Absorptionslinien werden vor allem beobachtet, wenn das Elektronensystem im Metall durch ein quasi-freies Elektronengas beschrieben werden kann. In diesem Modell von Drude werden die Leitungselektronen als

unabhängig vom ionischen Hintergrund angesehen und können sich frei im Partikel bewegen [62]. Dieses Modell ist vor allem für Elemente anwendbar, die über ein einzelnes nichtlokales Elektron mit s,p-Charakter verfügen und sonst geschlossene Elektronenniveaus aufweisen. Ein resonantes Verhalten in der Polarisierbarkeit zeigen daher neben den Edelmetallen auch Alkalimetalle und Aluminium. Die meisten anderen Metalle besitzen keine abgeschlossenen d-Niveaus oder zeigen starke Interbandübergänge in dem Energiebereich, in dem sich auch Plasmonenresonanzen ausbilden könnten. Dieses zeigt sich auch in ihren optischen Eigenschaften, welche durch ein breitbandiges, unstrukturirtes Absorptionsverhalten bestimmt werden. Im Gegensatz hierzu beginnen die Interbandübergänge bei Silber bei 3,9 eV [63], ihre Energie liegt somit höher als die Resonanzenergie der Mie-Plasmonen. Bei Gold befindet sich der Einsatz der Interbandübergänge bei 2,5 eV [63] und liegt damit in der Nähe der Plasmonenresonanz.

### Teilchenumgebung

Die optischen Eigenschaften metallischer Partikel werden zusätzlich von den Materialeigenschaften der Umgebung beeinflusst. In der Mie-Theorie wird dieser Effekt durch die dielektrische Funktion des umgebenden Teilchenmediums beschrieben, was sich in veränderten Randbedingungen widerspiegelt [32]. Bei einer Einbettung der Teilchen in einem Dielektrikum richten sich in einem klassischen Bild die Dipole in der Umgebung parallel zu denen im Metallteilchen aus, wodurch sich die Polarisierbarkeit des Gesamtsystems erhöht. Dies führt in der Regel zu einer Rotverschiebung und leichten Verbreiterung des Resonanzpeaks im Vergleich zum freien Partikel [32, 64].

Dieser Effekt beschreibt den wesentlichen Einfluss der Umgebung auf die optischen Eigenschaften von metallischen Teilchen. Abweichungen von diesem Verhalten wurden experimentell für bestimmte Umgebungen beobachtet und können häufig nicht mit der klassischen Theorie beschrieben werden [65–69]. So kann es beispielsweise bei der Chemisorption von reaktiven Molekülen zu einem Ladungstransfer vom Metallteilchen in elektronische Zustände des Adsorbates kommen [70]. Hierdurch reduziert sich die Elektronendichte im Teilchen, was zu einer niederenergetischen Resonanzposition führt [32]. Besetzen einzelne an der plasmonischen Oszillation beteiligte Elektronen kurzfristig Zustände im adsorbierten Molekül, kann es außerdem zu einer beschleunigten Dephasierung der Anregung kommen, was sich in einer Linienverbreiterung des Resonanzpeaks zeigt [71, 72].

### Teilchengröße

Aus der Gleichung 2.4 ergibt sich bei einer Vergrößerung der Teilchen zwar eine größere Polarisierbarkeit, jedoch keine Veränderung der Resonanzposition der elektrischen Dipolmode. Für Metallpartikel, deren Durchmesser in der Größenordnung der verwendeten Wellenlänge des Lichtes liegt, müssen aber in zunehmendem Maße Anregungen von höheren Plasmonenmoden, wie Quadrupolmoden, berücksichtigt werden [32, 73]. Auch können Retardierungseffekte in

den Teilchen nicht mehr vernachlässigt werden. Letzterer Mechanismus führt zu einer deutlichen Rotverschiebung der dipolaren Resonanzposition mit zunehmender Partikelgröße.

Auf der anderen Seite wurden für Silberteilchen mit wenigen hundert Atomen experimentell eine Blauverschiebung der Resonanz beobachtet [34, 74]. Dieses Verhalten spiegelt den zunehmenden Einfluss quantenmechanischer Effekte auf die optischen Eigenschaften der Teilchen wider. Die Verschiebung der Resonanz lässt sich durch eine abgeschwächte Dämpfung der quasi-freien s-Elektronen durch die d-Elektronen an der Oberfläche von kleinen Silberteilchen verstehen [55]. Die stark lokalisierten d-Elektronen bilden ein polarisierbares Medium für die oszillierenden s-Elektronen, was die Plasmonenanregung zu höheren Wellenlängen verschiebt. Im Bereich der Oberfläche ist der Depolarisationseffekt schwächer ausgeprägt, da die delokalisierten s-Elektronen weiter aus dem Material heraus treten und den Einflussbereich der d-Elektronen verlassen. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmendem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und führt insgesamt zu einer Erhöhung der Plasmonenenergie mit abnehmendem Teilchendurchmesser.

Darüber hinaus zeigen auch die Linienbreiten der Plasmonenresonanz in kleinen Metallteilchen eine deutliche Größenabhängigkeit [32, 59, 66, 67]. Für kleiner werdende Metallteilchen erhöht sich die Streurrate der Elektronen an der Oberfläche der Cluster, sobald die Teilchengröße deutlich unterhalb der mittleren freien Weglänge der Elektronen liegt. Diese beträgt für Silber 52 nm und für Gold 42 nm [62]. Die erhöhte Streurrate führt zu einer Verminderung der Lebensdauer des Plasmons und somit zu einer Verbreiterung des Resonanzpeaks. Für sehr kleine Partikel, deren Leitungselektronen durch das Modell eines freien Elektronengases beschrieben werden können, verhält sich die Verbreiterung  $\Gamma$  umgekehrt proportional zum Teilchenradius  $R$  [65, 75]:

$$\Gamma(R) = \Gamma_0 + (A \cdot v_F)/R. \quad (2.6)$$

Hierbei ist  $\Gamma_0$  die Linienbreite, die sich aus der dielektrischen Funktion des ausgedehnten Festkörpers ergibt, und  $v_F$  die Fermigeschwindigkeit der Elektronen im Festkörper. Der Faktor  $A$  hängt von der Umgebung der metallischen Teilchen ab [32]. Um die Größenabhängigkeit der optischen Eigenschaften von sehr kleinen metallischen Teilchen durch die Mie-Theorie beschreiben zu können, werden anstatt der dielektrischen Funktionen von Volumenmetallen häufig größenabhängige dielektrische Funktionen verwendet [76].

### Teilchenform

In den bisherigen Betrachtungen wurde von kugelförmigen Metallpartikeln ausgegangen, die sich in einer homogenen, nichtabsorbierenden Umgebung befinden. Deponierte Metallcluster auf einem Substrat zeigen aufgrund ihrer Wechselwirkung mit der Unterlage jedoch häufig abgeplattete Clusterformen [73]. Für diese Teilchen müssen die Einflüsse der speziellen Clustersymmetrie betrachtet werden. Durch die Abweichung von der Kugelform hebt sich die Entartung der richtungsabhängigen Plasmonenmoden auf und es kommt zu einer Aufspaltung einzelner Anregungsmoden.

In einer einfachen Näherung kann die Form von deponierten Metallclustern mit oblaten Sphäroiden beschrieben werden [73, 77, 78]. Die Wahl einer ellipsoidischen Geometrie ist günstig, da sie einfache analytische Lösungen zur Berechnung der Polarisierbarkeit von Nanopartikeln erlaubt. Sphäroide sind rotationssymmetrische Ellipsoide mit gleichen Halbachsen  $a$  und  $b$  und abweichender Halbachse  $c$ :  $a = b \neq c$  (s. Abb. 2.2(a)). Für Formen mit  $c < a$  spricht man von abgeplatteten bzw. oblaten und für  $c > a$  von verlängerten bzw. prolaten Sphäroiden. Die Grenzform eines abgeplatteten Sphäroiden mit  $c \ll a$  ist die Scheibe und für verlängerte Strukturen mit  $c \gg a$  die Zigarre. Die Teilchenform wird üblicherweise über das Achsenverhältnis  $c/a$  charakterisiert.

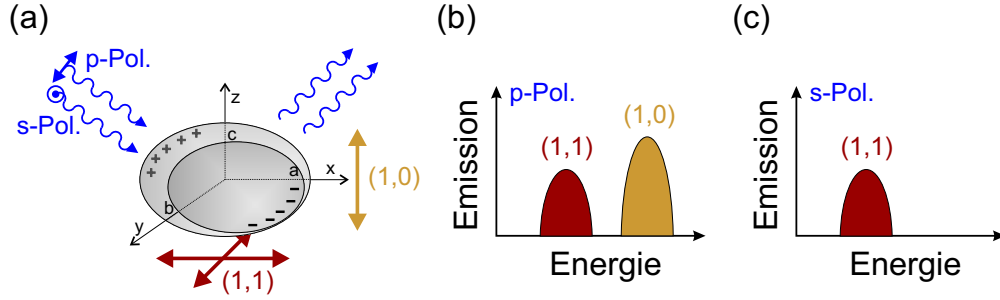


Abbildung 2.2: (a) Bei einem sphäroidischen Teilchen spaltet die Mie-Resonanz in eine vertikale (1,0) und eine horizontale (1,1) Mode auf. Bei einer Wechselwirkung mit linear-polarisiertem Licht werden bei p-Polarisation beide Moden angeregt (b), bei s-Polarisation hingegen nur die (1,1)-Mode (c), was sich in entsprechenden Emissionsspektren zeigt.

In sphäroidischen Metallclustern kommt es aufgrund der Abweichung von der Kugelsymmetrie zu einer Aufspaltung der Plasmonenanregung in zwei Moden. Die eine ist parallel (1,1), die andere senkrecht (1,0) zur Substratoberfläche orientiert, wie dies schematisch in Abbildung 2.2(a) dargestellt ist. Für die Polarisierbarkeit entlang der x-, y- bzw. z-Achse gilt [33]:

$$\alpha(\omega)_{x,y,z} = 4\pi abc \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{3\epsilon_m + 3L_{x,y,z}(\epsilon(\omega) - \epsilon_m)}. \quad (2.7)$$

$\epsilon(\omega)$  und  $\epsilon_m$  sind hierbei die dielektrischen Funktionen des Metallteilchens bzw. der Umgebung und  $a$ ,  $b$  bzw.  $c$  sind die Halbachsen des Sphäroiden entlang der x-, y- bzw. z-Achse. Der so genannte geometrische Faktor  $L_{x,y,z}$  bestimmt die elektrische Polarisierbarkeit  $\alpha_{x,y,z}$  entlang der jeweiligen Achse und kann in quasi-stationärer Näherung für ein elektrisches Feld parallel zur entsprechenden Achse berechnet werden. Für eine Kugel gilt  $L_x = L_y = L_z = \frac{1}{3}$ . Für einen oblaten Rotations sphäroiden lässt sich der geometrische Faktor entlang der x- bzw. y-Achse aus der Exzentrizität des Teilchens bestimmen [33]:

$$L_{x,y} = \frac{g(e)}{2e^2} \left[ \frac{\pi}{2} - \arctan(g(e)) \right] - \frac{g^2(e)}{2}, \quad (2.8)$$

mit

$$g(e) = \sqrt{\frac{1-e^2}{e^2}} \quad \text{und} \quad e^2 = 1 - \frac{c^2}{a^2}. \quad (2.9)$$

Die Exzentrizität  $e$ , die sich aus dem Verhältnis der Halbachsen  $c$  und  $a$  ergibt, ist dabei ein Maß für die Abweichung der Teilchenform von der Kugel. Bei einem oblaten Sphäroiden variiert dieser Wert zwischen  $e = 0$  für eine Kugel und  $e = 1$  für eine flache Scheibe. Da die Summe der geometrischen Faktoren entlang der drei Achsen immer eins ergibt, lässt sich  $L_z$  einfach aus  $L_x$  und  $L_y$  bestimmen.

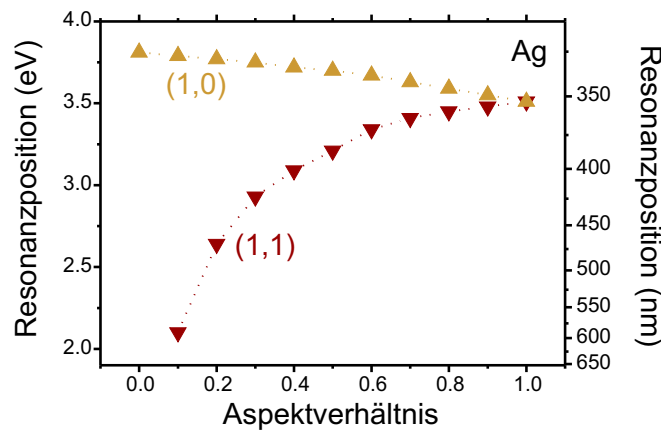


Abbildung 2.3: Berechnete Resonanzposition für oblate Silbersphäroide im Vakuum für die (1,0)- und (1,1)-Plasmonenmoden.

Mithilfe dieser Gleichungen lassen sich nun die Polarisierbarkeiten für die (1,0)- und die (1,1)-Mode in sphäroidische Teilchen bestimmen. Abbildung 2.3 zeigt berechnete Resonanzpositionen für diese beiden Plasmonenmoden für freie oblate Silbersphäroide im Vakuum ( $\epsilon_m = 1$ ). Die Mode entlang der kurzen Halbachse (1,0) besitzt eine höhere Resonanzenergie im Vergleich zur Mode entlang der langen Halbachse (1,1). Mit zunehmender Abweichung von der Kugelform entfernen sich die Resonanzpositionen voneinander, wobei sich die niederenergetische Mode stärker als die höherenergetische verschiebt. Im Grenzfall eines dünnen Films verschwindet die (1,1)-Mode parallel zum Substrat und nur eine Oszillation senkrecht zur Substratoberfläche bleibt erhalten. Das Verschwinden der niederenergetischen Mie-Plasmonenmode liegt in der fehlenden Rückstellkraft in einer unendlichen Ebene begründet [73].

Aufgrund der Aufspaltung der Plasmonenresonanz in verschiedene Moden senkrecht bzw. parallel zur Substratoberfläche, können diese Moden selektiv mithilfe linear-polarisierten Lichts angeregt werden (s. Abbildung 2.2(a)). Bei einem Einfallswinkel der elektromagnetischen Welle von  $45^\circ$  werden für eine Polarisation in der Einfallsebene (p-Polarisation) beide Plasmonenmoden angeregt, was sich durch zwei Resonanzen in optischen Spektren zeigt (s. Abb. 2.2(b)). Bei Verwendung von senkrecht zur Einfallsebene polarisiertem Licht (s-Polarisation) wird hingegen nur die Plasmonenmode entlang der Substratebene angeregt, also die (1,1)-Mode. Die (1,0)-Mode erscheint demnach nicht in optischen Spektren (s. Abb. 2.2(c)). Auf diese Weise können gezielt die einzelnen Plasmonenmoden angeregt werden. Dieses wurde beispielsweise in der Gruppe um

Kreibig und Hövel zur optischen Untersuchung von deponierten Silberclustern genutzt, um durch das Extinktionsverhalten als Funktion der Polarisationsrichtung auf das Aspektverhältnis der Silberteilchen zu schließen [78].

### Substrateinflüsse

Die Anwesenheit einer Unterlage verursacht neben einer Änderung der Form der deponierten Cluster auch eine direkte Modifikation der Resonanzbedingungen. Der Einfluss resultiert aus der Wechselwirkung des Plasmonendipols in den metallischen Clustern mit induzierten Bildladungsdipolen im Substrat. Je nach Orientierung des Dipols kommt es zu einer Abschwächung oder Verstärkung der Plasmonenmode und zu einer Verschiebung ihrer Resonanzenergie [73, 79–84]. Ein parallel zur Substratoberfläche ausgerichteter, horizontaler Dipol erzeugt im Substrat einen Bildladungsdipol mit entgegengesetzter Orientierung (s. Abb. 2.4(a)). Dies führt zu einer Abschwächung des Gesamtdipols und somit zu einer Erhöhung der Resonanzenergie. Im Fall eines senkrecht zur Oberfläche

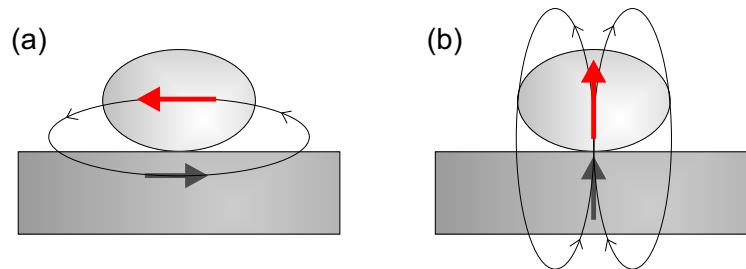


Abbildung 2.4: Der Dipol in einem deponierten Teilchen induziert einen Bildladungsdipol im Substrat. Dieser ist im Fall eines horizontal orientierten Dipols entgegengesetzt (a) und im Fall einer vertikalen Orientierung parallel (b) zur Richtung des Queldipols ausgebildet.

ausgerichteten, vertikalen Dipols ergibt sich eine Verstärkung durch den induzierten Bildladungsdipol, was zu einer verringerten Resonanzenergie führt (s. Abb. 2.4(b)). Diese Betrachtung ist nur für Substrate gültig, die keinen dissipativen Anteil in ihren dielektrischen Funktionen besitzen ( $\Im m(\epsilon_m) = 0$ ), wie z.B. für Oxide mit großer Bandlücke. Bei metallischen Unterlagen kann es hingegen zu einer Phasenverschiebung zwischen Teilchendipol und induziertem Bilddipol kommen. Gleichzeitig werden aufgrund der deutlich größeren Polarisierbarkeit metallischer Substrate sehr viel stärkere Bildladungsdipole erzeugt, wodurch es zu einer starken Wechselwirkung mit der kollektiven Anregung im Cluster kommt. Die elektromagnetische Dissipation im metallischen Substrat führt zusätzlich zu einer deutlichen Dämpfung und Verbreiterung der Plasmonenresonanz im Cluster.

### Chemische Zusammensetzung der Teilchen

Bei den bisher betrachteten Einflüssen auf die Resonanzeigenschaften von Plasmonenanregungen wurden ausschließlich Metallpartikel berücksichtigt, die aus

einem einzigen Element bestehen. Setzen sich hingegen die Teilchen aus mehreren Metallen zusammen, so kann dies deutliche Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften haben, was im Wesentlichen von der Verteilung der Materialien im Teilchen abhängt. Im Folgenden werden zwei besondere Fälle für bimetalliche Partikel diskutiert: zum einen die homogene Verteilung beider Elemente (i) und zum anderen die Ausbildung einer Schalen-Kern-Struktur (ii).

(i) Mischen sich beide Metalle vollständig miteinander, so kann es zur Ausbildung von neuen physikalischen und chemischen Eigenschaften kommen, die sich deutlich von denen monometallischer Partikel unterscheiden. Dies zeigt sich beispielsweise in der Ausbildung von gemeinsamen Bändern in der elektronischen Bandstruktur, was auch veränderte dielektrische Funktionen bzw. optische Eigenschaften dieser Partikel nach sich zieht. Existieren hingegen nach dem Legierungsprozess die Energiebänder beider Legierungsbestandteile weiterhin getrennt voneinander, so können die dielektrischen Funktionen der Legierung durch eine gewichtete Mittelung der dielektrischen Funktionen der einzelnen Elemente beschrieben werden. Um das optische Verhalten von Legierungspartikeln wiedergeben zu können, werden dieselben Beziehungen wie für monometallische Partikel verwendet (s. Gln. 2.4 und 2.7), die dielektrische Funktion  $\epsilon(\omega)$  wird dabei durch die der Legierung ersetzt.

(ii) Bilden bimetalliche Partikel eine Schalen-Kern-Struktur, so muss deren optisches Verhalten völlig anders berechnet werden. In diesen Partikeln bildet ein Metall den inneren Kern und das andere Metall die äußere Schale. Prinzipiell ist auch eine Struktur denkbar, bei der sich mehrere Schalen in alternierender Reihenfolge um den Kern legen. Eine Ergänzung der Mie-Theorie auf mehrere Schalen wurde erstmals Anfang der 1950er Jahre vorgestellt [85, 86] und später auf eine beliebige Anzahl von Schalen erweitert [87]. Analog zu Partikeln aus nur einem Metall gibt es auch bei Schalen-Kern-Clustern nur für kugelförmige und rotationsellipsoidische Teilchen eine analytische Darstellung für die Polarisierbarkeit. Diese lässt sich bei einer elektromagnetischen Anregung entlang der z-Achse wie folgt bestimmen [32, 33]:

$$\alpha_z(\omega) = V \cdot \frac{(\epsilon_s - \epsilon_m)[\epsilon_s + (\epsilon_k - \epsilon_s)(L_k^z - fL_s^z)] + f\epsilon_s(\epsilon_k - \epsilon_s)}{[\epsilon_s + (\epsilon_k - \epsilon_s)(L_k^z - fL_s^z)][\epsilon_m + (\epsilon_s - \epsilon_m)L_s^z] + fL_s^z\epsilon_s(\epsilon_k - \epsilon_s)}. \quad (2.10)$$

Hier bezeichnet  $V$  das Volumen des gesamten Ellipsoiden und  $\epsilon_s, \epsilon_k$  und  $\epsilon_m$  entsprechen den dielektrischen Funktionen des Schalen- und Kern-Metalls sowie der Umgebung des Clusters.  $L_k^z$  und  $L_s^z$  sind die geometrischen Faktoren für Kern und Schale senkrecht zur z-Achse, welche in analoger Weise zu monometallischen Partikeln mithilfe der Exzentrizität bestimmt werden (s. Gln 2.8 und 2.9). Der Wert  $f$  entspricht dem Verhältnis von Kernvolumen zum Gesamtvolumen des Clusters:  $f = (V_{Kern}/V_{ges})$ . Mit  $L_k^z = L_s^z = \frac{1}{3}$  erhält man die Polarisierbarkeit eines kugelförmigen Schalen-Kern-Teilchens.

### 2.2.2 Plasmonenwechselwirkung in Teilchenensembeln

Im vorherigen Abschnitt wurden verschiedene Einflüsse auf die Plasmonenanregung in einem einzelnen metallischen Teilchen betrachtet. In der Regel finden

experimentelle Untersuchungen jedoch an Teilchenensembeln mit Partikeln unterschiedlicher Form und Größe statt. Dabei kommt es zu elektromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Die Kopplung zwischen Plasmonen in benachbarten Goldpartikeln konnte beispielsweise mithilfe eines optischen Rasternahfeldmikroskops (SNOM) in der Gruppe um Krenn und Aussenegg direkt beobachtet werden [54, 88]. Diese Wechselwirkung wird nicht mehr durch die Mie-Theorie beschrieben, die von einzelnen Teilchen in einem stark verdünnten Medium ausgeht. Es sind vielmehr Erweiterungen zu dieser Theorie erforderlich, um die elektromagnetische Kopplung zwischen den einzelnen Partikeln zu berücksichtigen. Erweiterte Modelle beschränken sich häufig auf die Beschreibung von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, welche die Kopplung zwischen kleinen Teilchen bis etwa 50 nm dominieren [89].

### Kollektive Anregung von Elektronen in einem Teilchenensemble

Als einfachen Startpunkt zur Beschreibung der Wechselwirkungen in einem Teilchenensemble betrachtet man zunächst ein Teilchenpaar. Hierbei zeigt sich ein unterschiedliches resonantes Verhalten, je nachdem, ob die elektromagnetische Anregung entlang oder senkrecht zur Verbindungsachse zwischen beiden Teilchen erfolgt. Für die Anregung mit unpolarisiertem Licht ergaben Rechnungen an Goldclusterpaaren eine, im Vergleich zu einzelnen Clustern, deutlich verbreiterte Resonanzstruktur [32]. Dieses Verhalten lässt sich anschaulich unter Berücksichtigung der klassischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung verstehen [32, 90] und ist in Abbildung 2.5 für deponierte oblate Ellipsoide dargestellt. Für Di-

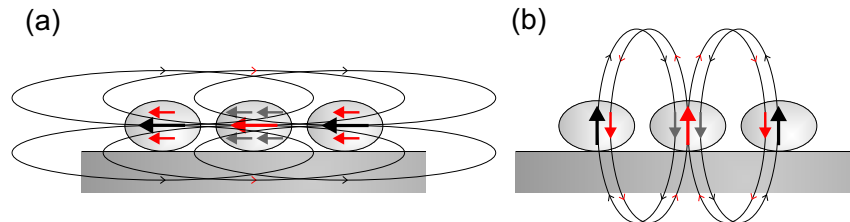


Abbildung 2.5: Im Ensemble angeregte Dipole beeinflussen sich durch Cluster-Cluster-Wechselwirkung gegenseitig. Dargestellt sind Anregung der Dipole in horizontaler (a) und vertikaler (b) Richtung.

polanregungen parallel zur Oberfläche und entlang der Verbindungsachse der Teilchen kommt es zu einer konstruktiven Überlagerung des jeweiligen elektrischen Dipolfeldes (s. Abb. 2.5(a)). Dieses führt zu einer Erhöhung der Polarisierbarkeit des Gesamtsystems und folglich zu einer Rotverschiebung der Resonanzposition. Für Dipolanregungen senkrecht zur Verbindungsachse der Teilchen, entweder in der Teilchenebene oder senkrecht hierzu, ergibt sich hingegen eine destruktive Überlagerung der elektrischen Felder (s. Abb. 2.5(b)), was zu einer Verringerung der Polarisierbarkeit und zu einer Zunahme der Resonanzenergie, d.h. einer Blauverschiebung führt. In Extinktionsmessungen an lithographisch hergestellten 80-150 nm großen Silber- bzw. Goldteilchenpaaren ist diese entgegengesetzte Verschiebung für unterschiedliche Polarisationsrichtungen als Funktion des Teilchenabstandes beobachtet worden [91–93]. Dabei



setzte die Verschiebung der Resonanzposition bei Teilchenabständen ein, die etwa der zwei- bis dreifachen Teilchengröße entsprechen.

Bei Teilchenensembeln mit einer großen Anzahl isotrop verteilter Partikel im Raum spielt die Polarisationsrichtung der anregenden elektromagnetischen Welle keine Rolle mehr. So zeigten beispielsweise Extinktionsmessungen an gleichmäßig verteilten Silberkolloiden in einer wässrigen Lösung eine deutliche Verschiebung der Plasmonenresonanz zu niedrigeren Energien mit zunehmender Dichte der Teilchen [94]. Zur Beschreibung der optischen Eigenschaften solcher dreidimensionalen Teilchenensembles wird in der Regel die *effective-medium*-Theorie herangezogen. Hierbei wird die inhomogene Umgebung eines Teilchens, bestehend aus dem dielektrischen Medium und den benachbarten Teilchen, als fiktives homogenes Medium mit einer effektiven dielektrischen Funktion  $\epsilon_m^{\text{eff}}$  angenommen. Zur Bestimmung dieser Funktion gibt es heutzutage eine beachtliche Anzahl von Ansätzen, die sich vor allem in der Art der Mittelung zwischen den dielektrischen Funktionen von Teilchen und Umgebung unterscheiden [32]. Das Prinzip eines effektiven Mediums zur Beschreibung von metallischen Teilchenensembeln wurde durch Maxwell-Garnett eingeführt, der Dipolanregungen zwischen Teilchen auf kubischen Gitterplätzen mit einem geringen Füllfaktor  $f$  betrachtete [95, 96]. Hiernach lässt sich die effektive dielektrische Funktion  $\epsilon_m^{\text{eff}}$  wie folgt berechnen:

$$\epsilon_m^{\text{eff}} = \epsilon_m \frac{1 + 2f\Lambda}{1 - f\Lambda} \quad \text{mit} \quad \Lambda = \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon_m(\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m)}. \quad (2.11)$$

$\epsilon(\omega)$  und  $\epsilon_m$  stellen die dielektrischen Funktionen des Teilchens und des Mediums dar. Dieses Modell spiegelt sehr gut die experimentell beobachtete Rotverschiebung der Plasmonenresonanz wider [94], ist allerdings auf homogen verteilte, kleine und kugelförmige Partikel beschränkt.

Diese Theorie wurde schrittweise erweitert, um auch größere Cluster mit höheren Anregungsmoden [97], ellipsoidische Cluster [79, 98, 99] oder zufällige bzw. fraktale Clusterverteilungen [90, 100–104] beschreiben zu können. Kernpunkt der neuen Modelle ist immer noch die Beschreibung durch ein effektives Medium. Um auch unregelmäßige Verteilungen beschreiben zu können, die weder zufällig noch fraktal sind, wurde die verallgemeinerte Mie-Theorie (GMT) in der Ausloos-Gruppe entwickelt [105–107]. Die Polarisierbarkeit der einzelnen Teilchen wird dabei durch die Mie-Theorie beschrieben, wobei auch höhere elektrische und magnetische Multipole und Retardierungseffekte innerhalb der Teilchen berücksichtigt werden. Die elektromagnetische Kopplung zwischen den Partikeln wird durch die retardierte Nahfeldlösung des Streufeldes bestimmt. Die Verteilung der Cluster kann frei gewählt werden, da sie nur numerisch in die Berechnungen eingeht. Die GMT liefert im Rahmen der Maxwell-Theorie exakte Lösungen und ist z.Z. die einzige Theorie, die ohne größere Näherung und Vereinfachungen auskommt. Insbesondere können beliebige Cluster-Verteilungen berechnet werden, wie z.B. Ketten von Clustern, wobei die Größe der Cluster-Gruppe allerdings stark durch die zur Verfügung stehende Rechenleistung beschränkt ist.

Für Teilchenformen, die deutlich von der Kugelsymmetrie abweichen, wurde von Schatz und Mitarbeitern eine Theorie entwickelt, die auf der „Finiten-Elemente“-Methode für diskrete Dipolnäherungen (DDA) beruht [108]. In diesem Modell werden die einzelnen Partikel in eine große Anzahl polarisierbarer Würfel aufgeteilt und ihre lokalen Dipolmoden selbstkonsistent bestimmt. Aus der Summation über alle Polarisierungen gewinnt man schließlich den gesamten Wirkungsquerschnitt für die Extinktion. Auch dieser Ansatz ist aufgrund der hohen erforderlichen Rechenleistung auf wenige Teilchen beschränkt.

### Lokale elektrische Felder in einem Teilchenensemble

In den bisherigen Betrachtungen interessierte insbesondere der Einfluss der elektromagnetischen Kopplung zwischen einzelnen Teilchen auf die optischen Eigenschaften des Ensembles. Hierbei werden die dielektrischen Eigenschaften des Ensembles in der Regel als homogenes Ganzes betrachtet. Das elektrische Feld innerhalb eines Teilchenensembles kann aber deutliche lokale Unterschiede aufweisen. Die Anregung eines Plasmons durch elektromagnetische Wellen ist mit einer Erhöhung des elektrischen Nahfeldes in der unmittelbaren Umgebung des Teilchens verbunden. Durch die geometrischen Unterschiede zwischen den Teilchen in einem Ensemble unterscheiden sich diese lokalen Felderhöhungen, je nach Anregungsenergie, zum Teil erheblich voneinander. Die dramatischen Unterschiede im Nahfeld zeigen sich anschaulich bei der oberflächenverstärkten Ramanstreuung (SERS). Hierbei beobachtet man ein um viele Größenordnungen erhöhtes Signal von auf Metallpartikeln adsorbierten Molekülen, was durch Kopplung der Molekülschwingungen an resonante elektromagnetische Felder in den Metallpartikeln erklärt wird. Dabei ergaben SERS-Untersuchungen an Molekülen auf Silberkolloiden, dass nur ein sehr kleiner Teil (0,01%) der Moleküle diese ungewöhnlich hohen Feldverstärkungen erfahren und zum gemessenen SERS-Signal beitragen [109]. Berechnungen zeigten, dass sich die Stärke des lokalisierten elektromagnetischen Feldes im „hot spot“ im Vergleich zu „kalten“ Bereichen um bis zu fünf Größenordnungen unterscheiden kann [110,111]. Damit ist prinzipiell Ramanspektroskopie an einem einzelnen Molekül erreichbar [112,113]. Die große Herausforderung bei solchen Experimenten ist die Einstellung der optimalen elektromagnetischen Kopplung zwischen den Teilchen durch gezielte Variation der Teilchenabstände und Teilchenform, um die Wechselwirkung mit den Molekülmoden zu maximieren. Solche nanostrukturierten Teilchenensembles können beispielsweise durch Lithographie [114] oder durch Selbstorganisation in kolloiden Systemen [115] hergestellt werden.

Werden fraktale oder zufällig angeordnete Verteilungen von Silberpartikeln mit ultrakurzen Laserpulsen im Femtosekundenbereich angeregt, so sagen Berechnungen von Stockman eine Lokalisierung des elektromagnetischen Feldes in kleinen Gebieten voraus, die zudem ein ausgeprägtes dynamisches Verhalten zeigen [116]. In den Modellrechnungen werden dabei die einzelnen Nanoteilchen als Kugeln mit Radius  $R$  angenommen, deren Polarisierbarkeit sich gemäß Gleichung 2.4 ergibt. Des Weiteren wird von Laserpulsen ausgegangen, deren Wellenlängen wesentlich größer als die Dimension des Systems ist, so dass das

elektrische Feld zum Zeitpunkt der Anregung als räumlich konstant angenommen werden kann. Das lokale elektrische Feld in den einzelnen Teilchen  $\vec{E}_i(t)$  zur Zeit  $t$  ergibt sich nun wie folgt [116]:

$$\vec{E}_i(t) = \sum_{j=1}^N \int_{-\infty}^t dt' G_{i,j}(t-t') \cdot \vec{E}_j^{(0)}(t'). \quad (2.12)$$

Hier ist  $\vec{E}_j^{(0)}(t')$  das elektrische Feld des anregenden Laserpulses am  $j$ -ten Teilchen zur Zeit  $t'$ . Der Tensor  $G_{i,j}$  entspricht der retardierten Greenschen Funktion und beschreibt die Tatsache, dass das durch den Laserpuls generierte elektrische Feld propagiert und dadurch erst zu einem späteren Zeitpunkt auf umliegenden Teilchen einwirken kann. In der Dipolnäherung lässt sich das elektrische Feld durch einen Satz von gekoppelten Gleichungen beschreiben, mit deren Lösung sich schließlich die Greensche Funktion ergibt.

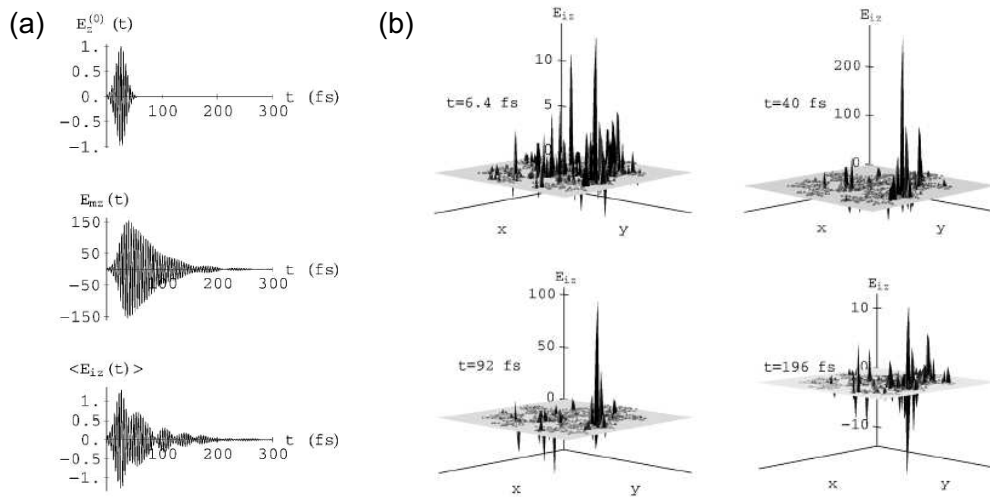


Abbildung 2.6: Für ein dreidimensionales fraktales System ist in der linken Abbildung (a) die zeitliche Entwicklung des anregenden elektrischen Feldes (oben), des elektrischen Feldes am Ort des Maximums (mittlere) und eine Mittelung über alle Orte (unten) dargestellt. Die rechte Abbildung (b) zeigt die räumliche Verteilung des elektrischen Feldes für dasselbe System für verschiedene Zeiten. Das Feld ist dabei für alle Nanoteilchen mit denselben  $(x,y)$ -Werten über die  $z$ -Koordinate aufsummiert (aus [116]).

Abbildung 2.6(a) zeigt die zeitliche Entwicklung des lokalen elektrischen Feldes, welches im Rahmen dieses Modells für eine dreidimensionale fraktale Clusterverteilung berechnet wurde [116]. Die Anregung durch einen Laserpuls führt zunächst zu einer relativ homogenen Verteilung des Feldes, die sich aber im Zeitverlauf auf wenige, nanometergroße Gebiete konzentriert. In diesen Bereichen, den so genannten „hot spots“, übersteigt das elektrische Feld im Maximum sowohl das anregende, als auch das gemittelte Feld um mehr als zwei Größenordnungen. Außerdem erreicht es seinen maximalen Wert erst am Ende des anregenden Pulses. Die räumliche Verteilung des elektrischen Feldes für

den berechneten Fall ist in der rechten Abbildung 2.6(b) dargestellt. Nachdem das elektrische Feld im System kurz nach Beginn der Anregung noch etwa gleichmäßig verteilt ist, zeigt sich nach 40 fs die Ausbildung eines „hot spots“, welcher durch ein elektrisches Feld mit 250-fach überhöhter Amplitude charakterisiert ist. Diese lokale Feldüberhöhung klingt durch interne Relaxationsprozesse ab, ist aber auch nach 96 fs noch zu sehen. Die zeitliche und räumliche Evolution des elektrischen Feldes nach einer fs-Anregung ist damit sehr verschieden vom Verhalten nach einer kontinuierlichen Stimulation. Dabei ähnelt das Verhalten des elektrischen Feldes schon bei Anregungsdauern von 500 fs dem einer kontinuierlichen Anregung.

### 2.3 Relaxationsprozesse eines Plasmons

In diesem Abschnitt werden die verschiedenen Zerfallskanäle für ein Plasmon vorgestellt, die sich nach seiner Anregung im metallischen Partikel ergeben können. Bei einem solchen Zerfall kann es zu einer Kette von Relaxationsprozessen kommen, denen verschiedene physikalische Wechselwirkungen zu Grunde liegen und die sich auf unterschiedlichen Zeitskalen abspielen [117]. Durch Untersuchungen mithilfe der zeitaufgelösten Femtosekunden-Spektroskopie konnten in den letzten 15 Jahren die verschiedenen Zeitskalen der jeweiligen Zerfallsmechanismen bestimmt werden.

#### Dephasierung eines Plasmons

Nach Anregung eines Plasmons in einem Metallteilchen kann diese Anregung prinzipiell auf zwei unterschiedliche Arten zerfallen. Zum einen relaxiert ein Plasmon durch Verlust der Phasenkohärenz der einzelnen Elektronen in der kollektiven elektronischen Oszillation. Bei diesem Dephasierungsprozess behalten die Elektronen ihre Energie bei, verlieren aber ihre feste Phasenbeziehung zueinander. Der Zerfallsprozess wird durch die reine Dephasierungszeit (*pure dephasing time*)  $T_2^*$  beschrieben. Diese reine Dephasierung ist das Ergebnis elastischer Streuprozesse der Elektronen an der Teilchenoberfläche [32] oder eines elastischen Tunnelns von Elektronen in Zustände der Teilchenoberfläche oder benachbarter Moleküle [71]. Ein Verlust der Phasenkohärenz kann aber auch durch inhomogene Phasengeschwindigkeiten aufgrund verschiedener Anregungsenergien bzw. durch lokale Inhomogenitäten im Teilchen entstehen [118].

Zum anderen kann das Plasmon direkt unter Erzeugung eines neuen Teilchens (Photons) oder Quasi-Teilchens, wie ein Elektron-Loch-Paar (Landau-Dämpfung), zerfallen [119, 120]. Bei diesem Prozess kommt es zu einem Energietransfer zwischen Plasmon und neu gebildeter Anregung. Der inelastische Zerfall der Plasmonenpopulation wird durch die energieabhängige Relaxationszeit  $T_1$  beschrieben. Für kleine Metallteilchen dominieren nichtstrahlende Zerfallskanäle. Die nichtstrahlende Zerfallswahrscheinlichkeit liegt für 20 nm große Teilchen bei etwa 98% [32]. Mit zunehmender Größe der Metallpartikel gewinnt der strahlende Zerfallskanal hingegen erheblich an Bedeutung. Die entsprechende Zerfallsrate wächst mit der dritten Potenz des Teilchenradius [121].

Die totale Plasmon-Dephasierungszeit  $T_2$ , auch manchmal Dämpfungszeit (*damping time*) genannt, berechnet sich wie folgt aus der elastischen und der inelastischen Zerfallszeit [121–123]:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*}. \quad (2.13)$$

Für Plasmonenanregungen in kleinen metallischen Partikeln wird der Anteil von  $T_2^*$  als gering angesehen und häufig vernachlässigt, wodurch sich die vereinfachte Relation  $T_2 = 2T_1$  ergibt [122, 124].

Da Zeit und Frequenz bzw. Energie über eine Fouriertransformation miteinander verknüpft sind, lässt sich aus der homogenen Linienbreite  $\Gamma$  in optischen Spektren direkt die totale Dephasierungszeit  $T_2$  gewinnen [62, 121]:

$$T_2 = 2\hbar/\Gamma. \quad (2.14)$$

$T_2$  variiert stark in Abhängigkeit von Größe und dielektrischer Umgebung der einzelnen Teilchen. So wurden für Silber-, Gold- und Natriumpartikel mithilfe von optischen Untersuchungen [124–129] bzw. zeitaufgelösten nichtlinearen Autokorrelationsmethoden [130–135] Dephasierungszeiten von wenigen Femtosekunden bis zu 15 fs gefunden. Im Vergleich hierzu ist die Zerfallsdauer von nicht-lokalisierten Oberflächenplasmonen, z.B. propagierenden Plasmonen in dünnen Metallfilmen, wesentlich länger und wurde, je nach Dicke und Rauigkeit, mit Werten zwischen 10 und 56 fs bestimmt [136–138]. Die Ursache für die unterschiedlichen Zerfallsdauern liegt in der starken Streuung des Plasmons an der Oberfläche räumlich begrenzter Metallpartikel [131].

### Relaxationsprozesse nach Landau-Dämpfung

Nach dem Zerfall eines Plasmons durch Landau-Dämpfung, d.h. durch die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren, befindet sich das elektronische System der Partikel noch weit vom thermischen Gleichgewicht entfernt. Die heißen Elektronen streben daher im Folgenden eine Thermalisierung mit dem Elektronengas in den Partikeln an, um eine Fermi-Dirac-Verteilung wiederherzustellen. Dazu wechselwirken sie mit der Oberfläche der Teilchen oder mit Elektronen am und dicht unterhalb des Fermi-niveaus. Diese beiden konkurrierenden Streuprozesse finden auf einer Zeitskala von 100 fs bis 1 ps statt [37, 41, 44, 139–142].

Die Elektron-Elektron-Streuung wird theoretisch durch Landaus Theorie der Fermiflüssigkeiten beschrieben [62, 123, 143–145]. Das angeregte Elektron wechselwirkt hierbei mit Elektronen im Fermisee. Als Folge des Streuprozesses entstehen zwei Elektronen, deren Energien sich zwischen der Fermienergie  $E_F$  und der ursprünglichen Energie des heißen Elektrons  $E_i$  befinden. Das angeregte heiße Elektron verliert bei einem solchen Streuprozess im Mittel die Hälfte seiner Energie [146, 147]. In der Näherung des freien Elektronengases hängt die Wahrscheinlichkeit für einen Streuprozess vom zugänglichen Phasenraum für dieses Ereignis und vom Abschirmungsverhalten des Elektronengases ab. Für die Lebensdauer der angeregten Elektronenniveaus ergibt sich daraus unter

Berücksichtigung von Energie- und Impulserhaltung [120, 146]:

$$\tau_{ee} = \tau_0 \frac{E_F^2}{(E_i - E_F)^2}. \quad (2.15)$$

$\tau_0$  ist hierbei ein materialabhängiger Proportionalitätsfaktor. Die Lebensdauer  $\tau_{ee}$  eines heißen Elektrons wächst folglich quadratisch mit dem Kehrwert seiner Energiedifferenz zum Ferminiveau. Für Silber konnte der erwartete Anstieg der Lebensdauer mit abnehmender Energie des angeregten Elektrons nachgewiesen werden, da seine gefüllten d-Zustände relativ weit unterhalb von  $E_F$  lokalisiert sind und nicht am Streuprozess teilnehmen [148]. Übergangsmetalle wie Rhodium, Tantal und Palladium können hingegen nicht mit der Theorie der Fermiflüssigkeit beschrieben werden. Die Lage ihrer d-Bänder führt zu einer hohen Anzahl von besetzten und unbesetzten Zuständen am Ferminiveau und vergrößert den möglichen Phasenraum für Streuprozesse. Daher zeigen diese Metalle eine deutlich schnellere Relaxation und somit kürzere Lebensdauern von angeregten elektronischen Zuständen [41].

Durch sukzessive Elektron-Elektron-Streuung thermalisiert das Elektronengas, wodurch sich die ungleichmäßige Energieverteilung der Elektronen nach und nach ausgleicht. Hierbei stellt sich eine erhöhte mittlere Elektronentemperatur ein, die sich durch optische Messungen bestimmen lässt [149]. Darüber hinaus führen Defektstrukturen und Verunreinigungen zu einer erhöhten elastischen Streurrate, zeigen allerdings im Allgemeinen nur einen geringen Einfluss auf die inelastische Streurrate [41].

Im Anschluss an die Relaxation des Elektronengases findet auf einer Zeitskala von 1 bis 10 ps eine Kopplung der Elektronen mit Phononen des Ionengitters statt, was zu einer Erhöhung der Teilchentemperatur führt [117, 150–152].

In einem letzten Schritt wird schließlich die thermische Energie der Nanoteilchen an die Umgebung abgegeben, was auf einer Zeitskala von bis zu 100 ps abläuft [150, 152]. Bei diesem Prozess spielt die Anbindung der Teilchen an das Substrat eine wichtige Rolle. So wurden beispielsweise in der Gruppe um Träger und Stietz Quarz-deponierte Silberpartikel mit ns-Laserpulsen so hoher Intensität bestrahlt, dass die induzierte thermische Energie in den Teilchen nicht effektiv und schnell genug an das Substrat abgegeben werden konnte [127, 153]. Dieses führte zum Abdampfen einzelner Atome von der Oberfläche der Teilchen und dadurch zu einer Änderung ihrer Größe und Form. Die darauf basierende Methode des spektralen Lochbrennens (*spectral hole burning*) nutzt aus, dass die Resonanzenergie für eine Plasmonenanregung in metallischen Partikeln von der Teilchengometrie abhängt (s. Abschnitt 2.2.1). Auf diese Weise werden selektiv nur Teilchen mit bestimmter Größe und Form im Ensemble angeregt und modifiziert. Aus der Differenz der optischen Absorptionsspektren, aufgenommen vor und nach dem Laserbeschuss, erhält man die homogene Linienbreite für Teilchen mit den ausgewählten geometrischen Parametern und gewinnt hieraus die Dephasierungszeiten der Plasmonenresonanz für die entsprechenden Cluster.

## 2.4 Spitzeninduzierte Plasmonen

Nähert sich eine feine metallische Spitze einer metallischen Oberfläche, so können sich ebenfalls bei Anlegen einer elektrischen Spannung kollektive elektronische Anregungen ausbilden. Dabei kommt es zu einer starken elektromagnetischen Kopplung zwischen beiden Elektroden. Die physikalischen Hintergründe solcher spitzeninduzierter Plasmonen, ihre optischen Eigenschaften sowie Modelle zu ihrer Berechnung sollen im Mittelpunkt dieses Abschnitts stehen.

### Lichtemission aus einer Anordnung aus Metalloberfläche und Spitze

Nach Anlegen einer elektrischen Potenzialdifferenz von einigen 100 V zwischen einer metallischen Oberfläche und einer mehrere 100  $\mu\text{m}$  entfernten Metallspitze beobachtet man in einer STM-Anordnung die Emission von Photonen. Diese resultiert aus dem Zerfall angeregter Oberflächenplasmonen, aus Übergangsstrahlung infolge zerfallender Bildipole sowie aus der Bremsstrahlung [154]. Mit abnehmendem Abstand zwischen Spitze und Probe bei konstantem Elektronenstrom verringert sich anfangs die Intensität dieser Photonenemission durch die kleiner werdende Elektronenenergie, nimmt dann aber wieder zu, um bei einem Spitzen-Proben-Abstand im Nanometerbereich die höchste Photonenausbeute zu erreichen.

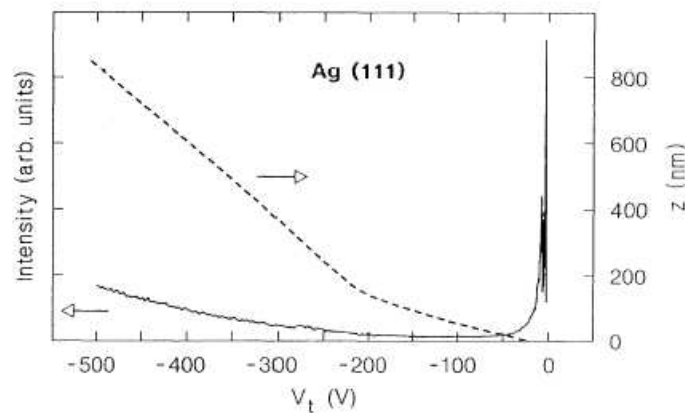


Abbildung 2.7: Integrale Photonenausbeute einer Ag(111)-Oberfläche im Wellenlängenbereich von 350-800 nm bei Annäherung einer Wolframspitze. Das Signal ist aufgetragen in Abhängigkeit von der Spannung  $V_t$  zwischen Spitze und Oberfläche bei einem konstanten Elektronenstrom von 1 nA. Die gestrichelte Linie zeigt die gleichzeitig aufgenommene Spitzenauslenkung (aus [155]).

Abbildung 2.7 zeigt ein solches Verhalten für die integrale Photonenausbeute aus einer Ag(111)-Oberfläche als Funktion der Spannung zwischen Spitze und Metalloberfläche; für eine Au(110)- bzw. Cu(111)-Oberfläche wurden ähnliche Beobachtungen gemacht [155]. Die deutliche Erhöhung der Photonenintensität im Spannungsbereich von einigen Volt deutet auf eine resonante Plasmonenanregung unter Beteiligung der Tunnelspitze mit anschließender Emis-

on von Licht hin. Photonenemission aus dem Tunnelkontakt eines Rastertunnelmikroskops wurde erstmals an polykristallinem Silber und Tantal sowie einem Si(111)-Kristall beobachtet [156]. Auch an glatten Metalloberflächen, wie Ag(111), Au(110) und Cu(111), konnte eine Photonenemission nachgewiesen werden [155]. Als Erklärung schlugen Tsukada und Mitarbeiter den strahlenden Zerfall von Oberflächenplasmonen vor. Dieser würde durch die Anwesenheit der Spitze über der Metalloberfläche ermöglicht, da diese die Translationsinvarianz in der Oberflächenebene bricht [157, 158]. Wie in Abschnitt 2.1 erläutert, ist der strahlende Zerfall eines Oberflächenplasmons aus einer perfekt glatten Oberfläche nicht möglich, da Energie und Impuls nicht gleichzeitig erhalten werden können. Untersuchungen von Metalloberflächen mit unterschiedlichen Spitzen zeigten jedoch einen Einfluss des Spitzenmaterials und der Geometrie des Tunnelkontaktes auf die beobachtete Lichtemission, der durch dieses Modell nicht erklärt werden konnte [159]. Außerdem wurde für Materialien mit einem niedrigen Absorptionskoeffizienten, insbesondere für Edelmetalle, eine unerwartet hohe Quantenausbeute von  $10^{-3} - 10^{-4}$  Photonen pro Elektron gemessen [155, 160].

Persson und Baratoff führten daraufhin Berechnungen durch, um den Anregungsprozess für Plasmonen und den anschließenden strahlenden Zerfall im Spitzen-Proben-Kontakt eines STMs zu klären. Sie wählten dazu eine Modellgeometrie, in der Elektronen von einem s-Niveau am Scheitel der Spitze in ein Niveau an der Oberfläche einer kugelförmigen Metallkugel tunnelten [161]. Die Elektronen in Spitze und Probe wurden im Rahmen des freien Elektronengases behandelt. Bei der Berechnung wurden zwei Anregungsmechanismen in Abhängigkeit vom Kugelradius und von der Tunnelspannung betrachtet. Im ersten Fall findet die Anregung der Plasmonen über einen inelastischen Tunnelprozess statt, während sie im zweiten über den Zerfall von heißen Elektronen in der Probe erfolgt [162, 163]. Das angeregte Plasmon kann dann entweder strahlend oder nicht-strahlend, z.B. über ein Elektron-Loch-Paar, zerfallen. Die Berechnungen zeigten eindeutig, dass nur im ersten Fall von inelastischen Tunnelprozessen die beobachtete hohe Quantenausbeute für emittierte Photonen reproduziert werden konnte. In diesem Modell wird allerdings nur das prinzipielle Verhalten der Photonenemission aus einem STM-Kontakt behandelt, Abhängigkeiten bezüglich der Wellenlänge oder des Emissionswinkels werden nicht betrachtet.

### Modell von Johansson

Zur theoretischen Beschreibung der experimentell beobachteten Lichtemissionsspektren aus dem Tunnelkontakt hat sich ein Modell von Johansson bewährt [164, 165]. Für die Emission der Photonen wird hier die starke elektromagnetische Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe verantwortlich gemacht. Durch den inelastischen Anteil des Tunnelstroms werden kollektive elektronische Oszillationen im gekoppelten Elektronengas von Spitze und Probe angeregt, so genannte spitzeninduzierte Plasmonen (TIP für *tip induced plasmon*) [164]. Der strahlende Zerfall dieser lokalisierten Plasmonenmoden führt zur beobachteten Lichtemission [155, 161, 166]. Die Tunnelspitze wird in diesem Modell durch eine



Kugel modelliert, die dicht über einer unendlich ausgedehnten Metalloberfläche angeordnet ist (s. Abb. 2.8).

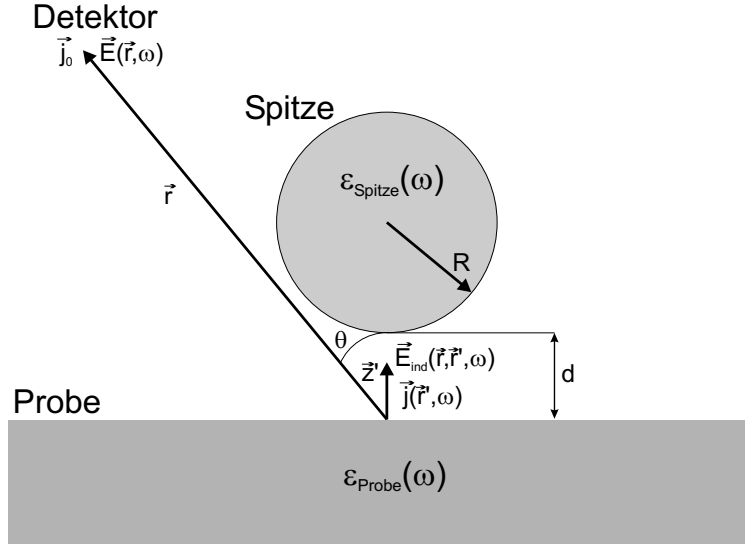


Abbildung 2.8: Geometrie zur Berechnung der Photonenemission nach Zerfall spitzeninduzierter Plasmonen nach dem Modell von Johansson [164, 165].

Das elektrische Feld  $\vec{E}(\vec{r}, \omega)$  am Ort des Detektors  $\vec{r}$ , in großem Abstand  $r = |\vec{r}|$  von der STM-Spitze, resultiert aus einer Stromdichte  $\vec{j}(\vec{r}', \omega)$  zwischen Spitze und Probe. Um einen Zusammenhang zwischen beiden Größen zu erhalten, wird zunächst von einer fiktiven deltaförmigen Stromdichteverteilung  $\vec{j}_0 \delta(\vec{r} - \vec{r}')$  am Ort des Detektors  $\vec{r}$  ausgegangen, die ein elektrisches Feld  $\vec{E}_{ind}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$  unterhalb der Spitze induziert. Mithilfe des Reziprozitätstheorems der klassischen Elektrodynamik [57, 167] erhält man folgende Verknüpfung zwischen beiden Größen:

$$\int d^3 \vec{r}' \vec{E}(\vec{r}, \omega) \vec{j}_0 \delta(\vec{r} - \vec{r}') = \int d^3 \vec{r}' \vec{E}_{ind}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \vec{j}(\vec{r}', \omega). \quad (2.16)$$

Zur Bestimmung von  $\vec{E}(\vec{r}, \omega)$  benötigt man folglich die Kenntnis der Größen  $\vec{E}_{ind}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$  und  $\vec{j}(\vec{r}', \omega)$ .

Die Stromdichte  $\vec{j}(\vec{r}', \omega)$  wird als quantenmechanischer Erwartungswert für den Tunnelstrom entlang der Verbindungsachse Spitze-Probe  $\vec{z}'$  assoziiert. Bei Annahme eines negativen elektrischen Potentials der Spitze relativ zur Probe wird die Stromdichte durch elektronische Übergänge von einem Anfangszustand  $|i\rangle$  der Energie  $E_i$  in der Spitze in einen Endzustand  $|f\rangle$  der Energie  $E_f$  in der Probe erzeugt:

$$\vec{j}(\vec{r}', \omega) = -i(e\hbar/2m) \left( \frac{\partial \psi_f^*}{\partial z'} \psi_i - \psi_f^* \frac{\partial \psi_i}{\partial z'} \right) (\vec{r}'). \quad (2.17)$$

Die Ausdrücke  $\psi_i$  und  $\psi_f$  stehen für die Wellenfunktionen der beteiligten Anfangs- und Endzustände. Der Tunnelprozess zwischen Spitze und Probe im

Johansson-Modell wird in einem eindimensionalen Bild betrachtet, welches durch Modifikation an die dreidimensionale Natur der STM-Spitze angepasst wird [168]. Die Wellenfunktionen in Spitze und Probe werden im Rahmen des freien Elektronengases behandelt und auf ein zylinderförmiges Volumen  $V$  entlang der Spitzen-Probe-Achse normiert. Daraus ergibt sich folgender Ansatz:

$$\psi = V^{-1/2} \varphi(z) e^{i\vec{k}_{\parallel} \vec{\rho}}, \quad (2.18)$$

wobei  $\vec{k}_{\parallel}$  der Elektronen-Wellenvektor und  $\vec{\rho}$  der Positionsvektor quer zur Verbindungssachse Spitze-Probe ist. Die Funktion  $\varphi(z)$  wird durch Lösen der Schrödinger-Gleichung für ein eindimensionales, trapezförmiges Potenzial bestimmt.

Das elektrische Feld  $\vec{E}_{ind}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$  in Gleichung 2.16 ergibt sich aus dem Produkt zweier Größen. Der erste Faktor ist die nahezu ebene Welle, die durch die deltaförmige Stromdichteverteilung  $\vec{j}_0$  erzeugt wird. Der zweite Faktor entspricht der Feldverstärkungsfunktion  $G(\vec{r}', \omega)$ , welche die Entwicklung des Fernfeldes  $\vec{E}(\vec{r}, \omega)$  im Tunnelkontakt beschreibt (Greensche Funktion). Die Größe  $G(\vec{r}', \omega)$  beinhaltet sämtliche Materialeigenschaften von Spitze und Probe sowie die Modellgeometrie des Tunnelkontaktes. Nach [57] ergibt sich für  $\vec{E}_{ind}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$ :

$$\vec{E}_{ind}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \frac{\omega}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{e^{ikr}}{r} \vec{j}_0 \cdot G(\vec{r}', \omega). \quad (2.19)$$

Zur Bestimmung der Funktion  $G(\vec{r}', \omega)$  wird die Geometrie von Spitze und Probe vereinfacht durch eine Kugel mit Radius  $R$  im Abstand  $d$  über einer unendlich ausgedehnten Oberfläche modelliert (s. Abb. 2.8). Der Kugelradius wird an realistische Krümmungsradien einer STM-Spitze im Experiment angepasst. Der Abstand zwischen der Kugel und der Probe wird für festgelegte Tunnelspannung und Tunnelstrom mithilfe der Gleichungen 2.17 und 2.18 berechnet. Für diese Geometrie wird dann die Poisson-Gleichung für ein elektromagnetisches Feld ohne Retardierung gelöst [169]. Zur Bestimmung der Übergangsbedingung an der Grenzfläche zwischen Spitze-Vakuum und Probe-Vakuum wird auf experimentell bestimmte dielektrische Funktionen zurückgegriffen.

Auf diese Weise lässt sich nun das strahlende elektrische Feld  $\vec{E}(\vec{r}, \omega)$  in großer Entfernung zum Tunnelkontakt bestimmen und man erhält hieraus mit

$$\frac{d^2 P}{d\Omega d(\hbar\omega)} = 2c\epsilon_0 \sum_{i,f} r^2 |\vec{E}(\vec{r}, \omega)|^2 \delta(E_i - E_f - \hbar\omega) \quad (2.20)$$

die gesamte Strahlungsleistung pro Raumwinkel- ( $\Omega$ ) und Photonenenergieeinheit ( $\hbar\omega$ ). Die verschiedenen Übergänge werden hierbei aufgrund des spontanen Charakters der Emission inkohärent aufsummiert.

Das Modell von Johansson liefert also über die Funktion  $G(\vec{r}', \omega)$  die elektromagnetische Antwortfunktion des Spitzen-Proben-Hohlraums auf eine normierte elektromagnetische Anregung im Fernfeld und ermöglicht die Bestimmung der spektralen Eigenschaften und Intensitäten der angeregten Moden. Die Parameter des emittierten Lichtes aus dem Tunnelkontakt hängen vom Spitzenradius, dem Abstand zur Probe und den dielektrischen Eigenschaften des Spitzen-

und Probenmaterials ab. Die Richtung des treibenden Tunnelstroms, d.h. die Polarität der Tunnelspannung, spielt für das Emissionsverhalten keine Rolle. Bei einer moderaten Erhöhung der Tunnelspannung wird eine höhere Photonen ausbeute beobachtet, die auf eine größere Anregungswahrscheinlichkeit für ein spitzeninduziertes Plasmon zurückzuführen ist [155]. Verantwortlich dafür ist die Öffnung zusätzlicher inelastischer Kanäle für einen Energietransfer zum TIP mit steigender Spannung [165]. Auf der anderen Seite vergrößert sich mit zunehmender Spannung bei konstantem Tunnelstrom der Abstand zwischen Spitze und Probe. Dieses führt zu einer Verringerung der elektromagnetischen Kopplung zwischen beiden Elektroden und einer kleineren Feldverstärkung im Tunnelkontakt, was eine verringerte Photonen ausbeute nach sich zieht. Beide Effekte wirken gegeneinander, wodurch es zur Ausbildung eines deutlichen Maximums in der Photonenemission bei einer Tunnelspannung zwischen 3 V und 5 V kommt.

In einer Erweiterung seines Modells berücksichtigt Johansson retardierende Effekte in der elektromagnetischen Feldverteilung [170], wodurch insbesondere größere Spitzenradien besser beschrieben werden können. Laufzeiteffekte der elektromagnetischen Felder im Tunnelkontakt führen zu einer leichten Rotverschiebung und Verbreiterung der Plasmonenresonanzen, welche sich insbesondere in höheren Plasmonenmoden widerspiegelt. In einer zusätzlichen Erweiterung kann die Spitze nicht nur durch eine Kugel, sondern auch durch einen gekippten Sphäroiden modelliert werden. Hierdurch wird der Einfluss von asymmetrischen Tunnelspitzen auf die Polarisation des emittierten Lichtes den Rechnungen zugänglich [171].



## Kapitel 3

# Grundlagen der verwendeten Messmethoden

In dieser Arbeit wurden optische Eigenschaften und Relaxationsdynamik von kollektiven elektronischen Anregungen in einzelnen deponierten Metallpartikeln untersucht. Hierzu wurden verschiedene experimentelle Methoden miteinander kombiniert, die in diesem Abschnitt näher erläutert werden sollen.

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften diente ein Rastertunnelmikroskop (STM), dessen lokaler Tunnelstrom Lichtemission aus einzelnen deponierten Edelmetallclustern stimulierte. Das Licht wurde nachfolgend wellenlängenaufgelöst spektroskopiert. Das STM lieferte zusätzlich Informationen über die lokale Probenmorphologie. Diese experimentelle Methode ist im folgenden Abschnitt 3.1 näher dargestellt.

Zur Untersuchung des dynamischen Relaxationsverhaltens von Plasmonenanregungen wurde eine experimentelle Anordnung aufgebaut, welche die zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemission mit der Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM) kombiniert. Mithilfe von Femtosekunden-Laserpulsen wurden dabei Plasmonen in Silberpartikeln angeregt. Die beim anschließenden Zerfall emittierten Photoelektronen konnten zeit- und orts aufgelöst mit einem PEEM abgebildet werden. Abschnitt 3.2 gibt eine kurze Einführung in Zwei-Photonen-Photoemissionsprozesse und stellt die verwendeten elektronenmikroskopischen Messmethoden vor.

### 3.1 Rastertunnelmikroskopische Methoden

Die Rastertunnelmikroskopie ist vor etwa 20 Jahren entwickelt worden [172] und hat sich heutzutage zu einer der wichtigsten experimentellen Methode zur Untersuchung von Oberflächen etabliert [173, 174]. Ihren Erfolg verdankt sie vor allem der Fähigkeit, atomare und molekulare Strukturen auf einer Oberfläche direkt abbilden zu können. Des Weiteren kann sie wertvolle spektroskopische Informationen liefern. Vor etwa 15 Jahren wurde eine zusätzliche Anwendung entwickelt, bei der lokale optische Eigenschaften aus dem Tunnelkontakt eines STMs gewonnen werden können [156, 175].

### 3.1.1 Rastertunnelmikroskopie

Das Prinzip der Rastertunnelmikroskopie ist in Abbildung 3.1(a) dargestellt. Eine feine metallische Spitze wird bis auf einen Abstand von einigen Ångström an eine leitende Probe angenähert. Zwischen der Spitze und der Probe wird eine elektrische Spannung angelegt, so dass sich ein quantenmechanischer Tunnelstrom zwischen beiden Elektroden ausbildet. Die Größe des Stromes hängt empfindlich vom Abstand zwischen Spitze und Probe ab und wird mittels eines Regelkreises über ein piezokeramisches Röhrchen auf einen konstanten Wert gehalten. Um ein Abbild der Oberfläche zu erhalten, wird nun mithilfe eines piezokeramischen Antriebs entweder die Spitze über die Probe gerastert oder die Probe lateral über eine fixe Spitzenposition bewegt, wie in der Abbildung 3.1(a) dargestellt. Bei dem am häufigsten verwendeten Abbildungsmodus wird ein konstanter Tunnelstrom vorgegeben und der Abstand der Tunnelspitze zur Probe geregelt. Aus der Regelspannung am Spitzenpiezo und den x- und y-Piezokoordinaten erhält man ein dreidimensionales Abbild der Oberfläche.

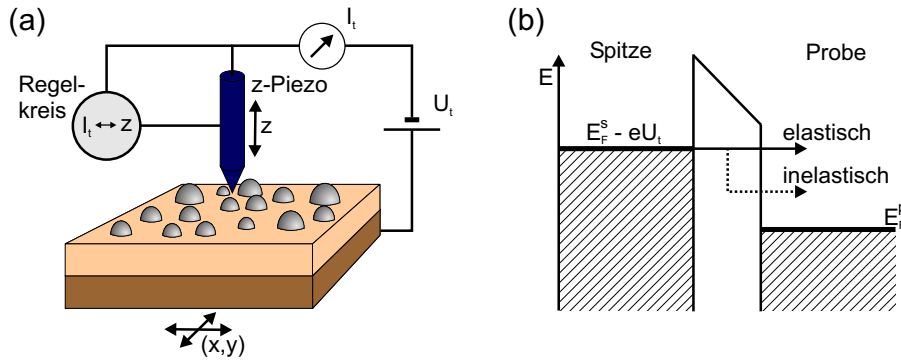


Abbildung 3.1: (a) Schematische Darstellung eines STM-Experiments mit  $U_t$  der angelegten Spannung zwischen Spitze und Probe und  $I_t$  dem Tunnelstrom. (b) Energiediagramm für Spitze und Probe. Die durchgezogene Linie stellt einen elastischen Tunnelprozess dar, während die gestrichelte Linie einen inelastischen Prozess zeigt.

Die Abhängigkeit des Tunnelstroms  $I_t$  vom Tunnelabstand  $d$  lässt sich am einfachsten mit einem Ansatz beschreiben, der nur s-artige Wellenfunktionen in Spitze und Probe und ihren exponentiellen Abfall in einer Vakuumbarriere berücksichtigt. Dies führt zu folgender Gleichung [174]:

$$I_t \sim e^{-\frac{\sqrt{2m\Phi}d}{\hbar}}. \quad (3.1)$$

Hierbei entspricht  $m$  der Elektronenmasse und  $\Phi$  der Höhe der Energiebarriere. Der exponentielle Zusammenhang zwischen dem Tunnelstrom und dem Spitze-Probe-Abstand liefert eine Erklärung für das außergewöhnlich gute räumliche Auflösungsvermögen des Rastertunnelmikroskops senkrecht zur Oberfläche.

Die Oberflächentopographie im STM spiegelt jedoch nicht die wahre Probengeometrie wider, sondern zeigt eine Fläche konstanter Zustandsdichte und

demzufolge gleicher Tunnelwahrscheinlichkeit. Dieser Zusammenhang wurde erstmals in der Theorie von Bardeen entwickelt [176], die auf der zeitunabhängigen Störungstheorie erster Ordnung beruht. Diese Theorie diente zur Beschreibung von Tunnelexperimenten in Metall-Isolator-Systemen und wurde von Tersoff und Hamann auf das System einer Metallspitze über einer Metalloberfläche erweitert [177–180]. In dem Modell von Bardeen werden Spitze und Probe zunächst als ungestörte Systeme betrachtet. Durch Anlegen eines negativen Spitzenpotenzials relativ zur Probe wird eine Störung auf das System ausgeübt, die den Übergang eines Elektrons aus einem Spitzenzustand  $|i\rangle$  mit der Energie  $E_i$  in einen Probenzustand  $|f\rangle$  der Energie  $E_f$  ermöglicht. Die Übergangswahrscheinlichkeit hierfür ergibt sich nach Fermis goldener Regel mit

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{if}|^2 \delta(E_i - E_f). \quad (3.2)$$

Nach [176] ist das Matrixelement  $M_{if}$  für die Übergangswahrscheinlichkeit gegeben durch:

$$M_{if} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} \cdot (\psi_f^* \nabla \psi_i - \psi_i \nabla \psi_f^*), \quad (3.3)$$

wobei die Integration über eine beliebige Fläche zwischen Spitze und Probe verläuft.  $\psi_i$  und  $\psi_f$  sind Wellenfunktionen der entsprechenden Anfangs- bzw. Endzustände. Nimmt man nun kleine Spannungen  $U_t$  und eine Fermiverteilung am absoluten Nullpunkt an, so erhält man schließlich für den Tunnelstrom:

$$I_t = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 U_t \sum_{i,f} |M_{if}|^2 \delta(E_i - E_F) \delta(E_f - E_F), \quad (3.4)$$

mit einer Summation über alle diskreten elektronischen Zustände  $E_i$  und  $E_f$ .

Um diesen Ausdruck für eine Spitzen-Proben-Geometrie zu berechnen, betrachteten Tersoff und Hamann die Spitze in einer sphärischen Symmetrie mit Radius  $R$  und einem Spitzen-Proben-Abstand  $d$  [179, 180]. Mit einer Weiterentwicklung dieses Ansatzes [177, 178] erhält man für den Tunnelstrom folgenden Ausdruck:

$$I_t \sim \int_{E_F}^{E_F + eU_t} d\epsilon \rho_s(\epsilon - eU_t) \rho_p(\epsilon) T(\epsilon, eU_t), \quad (3.5)$$

mit einem energie- und spannungsabhängigen Transmissionskoeffizienten

$$T(\epsilon, eU_t) = \exp \left[ \frac{-2z}{\hbar} \sqrt{2m \left( (\Phi_s + \Phi_p)/2 - \epsilon + eU_t/2 \right)} \right]. \quad (3.6)$$

Hierbei bezeichnen  $\rho_s$  und  $\rho_p$  die Zustandsdichte der Spitze bzw. Probe und  $\Phi_s$  bzw.  $\Phi_p$  ihre Austrittsarbeiten;  $z$  entspricht dem Abstand der Probe zum Spitzenmittelpunkt ( $z = d + R$ ). Der Tunnelstrom ergibt sich somit aus einer Faltung der beiden Zustandsdichten in Spitze und Probe in einem Energiefenster zwischen  $E_F$  und  $E_F - eU_t$ . Die Wichtung durch den Transmissionskoeffizienten  $T(\epsilon, eU_t)$  bewirkt, dass bei negativem Spitzenpotenzial gegenüber der Probe die besetzten Zustände der Spitze am Fermi-niveau den größten Beitrag

zum Tunnelstrom liefern. Wie in Abbildung 3.1(b) dargestellt, tunneln somit hauptsächlich Elektronen vom Fermi-niveau der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe. Erfolgen diese elektronischen Übergänge ohne Energieverlust, spricht man von elastischem Tunneln. Dieser Prozess ist durch den durchgezogenen Pfeil in der Abbildung dargestellt. Die „heißen Elektronen“ thermalisieren daraufhin in der Probe durch Elektron-Elektron-Streuung, wie im Abschnitt 2.3 beschrieben. Geben die Elektronen hingegen während des Tunnelprozesses Energie ab und erreichen tieferliegende elektronische Niveaus in der Probe, so hat ein inelastischer Tunnelprozess stattgefunden. Dieser inelastische Anteil macht üblicherweise nur einige Prozent des gesamten Tunnelstroms aus, spielt aber die dominierende Rolle bei der Anregung von Plasmonen im Spitzen-Proben-Kontakt [166, 181, 182].

Möchte man zusätzlich zu topographischen Informationen auch die elektronische Struktur einer Oberfläche untersuchen, so bieten sich die verschiedenen spektroskopischen Methoden der Tunnelmikroskopie an. Hierbei wird jeweils einer der drei Tunnelparameter (Spannung, Strom und Abstand) konstant gehalten, während die Abhängigkeit der beiden anderen zueinander bestimmt wird. Variiert man z.B. die Tunnelspannung  $U_t$  zwischen Spitze und Probe und hält den Tunnelabstand  $d$  konstant, so lässt sich die differentielle Leitfähigkeit  $dI_t/dU_t$  des Tunnelkontaktes bestimmen. Entsprechend der Theorie von Tersoff und Hamann gibt das  $dI_t/dU_t$ -Signal ein Maß für die lokale Zustandsdichte in der Probe und erlaubt damit Aussagen über elektronische Eigenschaften von nanoskopischen Objekten im Tunnelkontakt [177–180].

### 3.1.2 Photonenspektroskopie mit dem STM

Zur Untersuchung von optischen Eigenschaften einzelner deponierter Partikel bietet sich eine experimentelle Methode an, bei der mithilfe der STM-Spitze Elektronen in einzelne Cluster injiziert werden. Hierbei können Plasmonen angeregt werden, die unter Emission von Photonen zerfallen und somit spektroskopisch analysiert werden können. Diese Methode wurde zum ersten Mal Ende der 1980er Jahre in der Gruppe um Gimzewski an Tantal- und Si(111)-Oberflächen [156, 175] eingesetzt. In diesen Experimenten wurden die emittierten Photonen mit einem Geiger-Müller-Zählrohr bzw. einem Photomultiplier detektiert. Für Anwendungen unter UHV-Bedingungen wurden später Linsen oder Spiegel verwendet, welche das Licht aus dem Tunnelkontakt auf einen Detektor außerhalb der UHV-Apparatur fokussieren [183, 184]. Zur Energieanalyse der Photonen wird ein Monochromator verwendet, der mithilfe eines Gitters das emittierte Licht spektral aufspaltet. Hierbei bieten sich zwei Möglichkeiten zur Aufnahme von Emissionsspektren an: Mithilfe eines Spektrometers kann die Intensität der Photonen für jede Wellenlänge separat detektiert und durch Drehen des Gitters zu einem kompletten Spektrum zusammengesetzt werden. Bei einem Spektrographen hingegen wird die Intensitätsverteilung im gesamten Spektrum gleichzeitig ausgelesen, zum parallelen Nachweis der Photonen wird heutzutage häufig ein CCD(*charge-coupled device*)-Detektor verwendet. Hierdurch lässt sich die Messzeit im Vergleich zu Messungen mit einem Spektrometer deutlich



reduzieren.

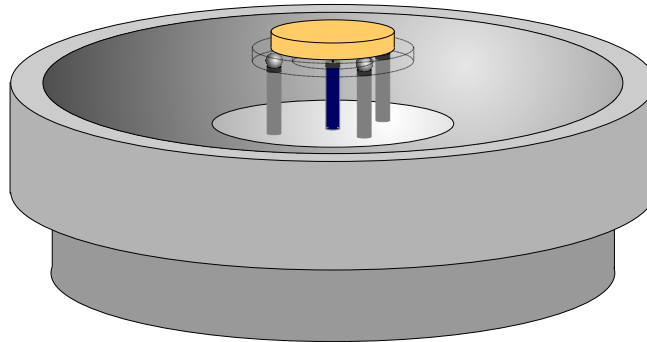


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung eines Photonen-STMs.

In Abbildung 3.2 ist schematisch der Aufbau eines Photonen-STMs dargestellt. Die STM-Anordnung, ausgeführt im Besocke-Typ [185], ist von einem parabolischen Spiegel umgeben, der das Licht aus dem Tunnelkontakt sammelt und reflektiert. Das Licht wird dann mithilfe eines Spektrometers oder eines Spektrographens wellenlängenaufgelöst gemessen.

Nach der ersten Beobachtung von STM-induzierter Lichtemission folgten Messungen an Edelmetall- [155, 159, 186–191] und Halbleiteroberflächen [192–196]. Die beobachtete Lichtemission aus Halbleiteroberflächen wurde auf die Bandlückenrekombination und den strahlenden Zerfall von Elektron-Loch-Paaren zurückgeführt. Die Photonenemission aus den metallischen Oberflächen hingegen wurde als Folge einer spitzeninduzierten Plasmonenanregung erklärt, die in Abschnitt 2.4 dargestellt wurde. Die elektronischen Anregungen resultieren hierbei aus inelastischen Tunnelprozessen. Dabei modifiziert sich die Gleichung 3.2 aus dem vorherigen Abschnitt für die Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons aus einem Spitzenzustand  $|i\rangle$  in einen Probenzustand  $|f\rangle$  durch Berücksichtigung des Energieverlustes  $\hbar\omega$  des tunnelnden Elektrons:

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{if}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (3.7)$$

In den folgenden Jahren wurde Lichtemission auch für einzelne Moleküle auf metallischen Oberflächen [197–200], aus deponierten Clustern [34, 35, 201] und aus metallischen [202, 203] bzw. halbleitenden Potenzialtöpfen [204] beobachtet.

## 3.2 Elektronenmikroskopische Methoden

Bei der Elektronenmikroskopie handelt es sich um eine über 70 Jahre alte experimentelle Methode. Anfang der 1930er Jahre entwickelten M. Knoll und E. Ruska ihr erstes Elektronenmikroskop [205, 206], aus dem eine Vielzahl verschiedener Mikroskoptypen hervorgegangen ist. Der ursprüngliche Aufbau wurde immer wieder variiert, um unterschiedliche physikalische Fragestellungen zu beantworten. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Relaxationsdynamik elektronischer Anregungen in einzelnen Edelmetallpartikeln in einem Teilchenensem-

ble untersucht werden. Hierzu wurde ein Photoemissions-Elektronenmikroskop mit einem Femtosekunden-Lasersystem kombiniert. Dabei werden die Partikel mit einem ersten Laserpuls in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt, der mit einem zweiten, zeitlich verzögerten Laserpuls abgefragt wird. Die resultierenden Photoelektronen werden mithilfe des Elektronenmikroskops orts- und zeitaufgelöst nachgewiesen. Für das Experiment spielen Fragestellungen der Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) eine wichtige Rolle, die daher im Folgenden näher erläutert wird.

In dieser Arbeit sind zwei unterschiedliche elektronenmikroskopische Methoden verwendet worden. Mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie wurden die lithographisch hergestellten Silberteilchenensembles analysiert, während ein Photoemissions-Elektronenmikroskop zur Untersuchung von elektronischen Anregungen dieser Teilchenensembles eingesetzt wurde.

### 3.2.1 Zwei-Photonen-Photoemission

Der durch Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen mit Materie ausgelöste Photoemissionsprozess von Elektronen wird üblicherweise durch das Einelektronenbild (Hartree-Fock-Näherung) beschrieben, das auch in dieser Arbeit verwendet wird. In diesem Modell bewegt sich jedes Elektron in einem effektiven Potenzial, das sich aus dem Kernpotenzial und der gemittelten Wechselwirkung mit allen übrigen Elektronen zusammensetzt. Die Wellenfunktion des Vielelektronensystems wird dabei als Produkt von Einelektronenwellenfunktionen, so genannten Atomorbitalen, dargestellt. Bei der Absorption eines oder mehrerer Photonen wird ein einzelnes Elektron aus einem besetzten Anfangszustand am oder unterhalb des Fermi-niveaus in einen Endzustand oberhalb des Vakuumniveaus angeregt und schließlich emittiert. In dieser Näherung wird dabei angenommen, dass sich während des Emissionsprozesses die elektronische Struktur des Festkörpers, d.h. die Wellenfunktion der übrigen Elektronen, nicht wesentlich ändert.

#### Photonenanregungsprozesse

Die durch Photonenanregung ausgelöste Elektronenemission aus einer Oberfläche kann auf unterschiedliche elektronische Übergänge zurückgeführt werden. In der Abbildung 3.3 sind verschiedene Anregungsprozesse schematisch dargestellt. Hierbei wird zwischen Ein-, Zwei- und Drei-Photonen-Anregungen unterschieden.

Im linken Teil dieser Abbildung ist ein Ein-Photon-Emissionsprozess dargestellt, bei dem die Energie eines Photons ausreicht, um ein gebundenes Elektron direkt aus einem Anfangszustand  $|i\rangle$  unterhalb des Fermi-niveaus in einen Endzustand  $|f\rangle$  oberhalb des Vakuumniveaus anzuregen. Die kinetische Energie dieses emittierten Elektrons hängt von seiner Bindungsenergie  $E_B$ , der Energie des anregenden Photons  $\hbar\omega_1$  und der Austrittsarbeit des Materials  $\Phi$  ab:

$$E_{kin} = \hbar\omega_1 - E_B - \Phi. \quad (3.8)$$

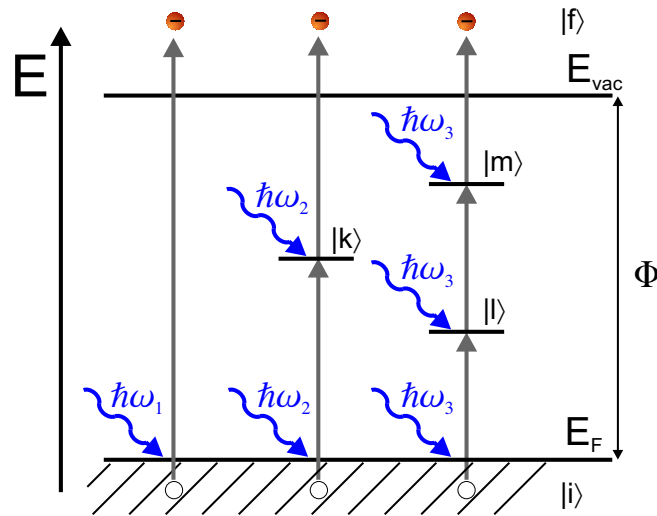


Abbildung 3.3: Schema zu elektronischen Ein-, Zwei- und Drei-Photonenübergängen.

Die Austrittsarbeit bezeichnet hierbei die Energie, die aufgewendet werden muss, um ein Elektron vom Fermi-niveau  $E_F$  des Festkörpers ins Vakuumniveau  $E_{vac}$  zu überführen. Mit der Ein-Photonenemission können besetzte elektronische Zustände untersucht werden. Sie findet vor allem Anwendung in der Röntgen- bzw. Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (XPS bzw. UPS).

In dieser Arbeit spielt die Zwei-Photonen-Photoemission eine wichtige Rolle, mit deren Hilfe man Informationen über unbesetzte elektronische Zustände zwischen dem Fermi-niveau und dem Vakuumniveau erhält [123]. Dieser Prozess ist in der Mitte der Abbildung dargestellt. Hierbei wird durch die Absorption eines ersten Photons der Energie  $\hbar\omega_2$  ein Zwischenzustand  $|k\rangle$  oberhalb des Fermi-niveaus bevölkert. Durch die Absorption eines zweiten Photons kommt es zu einem Übergang dieses Elektrons in einen Zustand oberhalb des Vakuumniveaus. Die kinetische Energie des emittierten Elektrons ergibt sich mit

$$E_{kin} = 2 \cdot \hbar\omega_2 - E_B - \Phi. \quad (3.9)$$

Handelt es sich bei dem unbesetzten Zwischenzustand um einen realen Zustand, so spricht man von resonanter Anregung. In diesem Fall wird der Zustand für eine endliche Lebensdauer bevölkert, bevor das Elektron durch Absorption eines zweiten Photons in das Vakuum übergehen kann. Durch Variation des zeitlichen Abstands zwischen den beiden Photonen lässt sich, im Rahmen eines Anregungs-Abfrage-Experiments (*pump and probe*), die Populationswahrscheinlichkeit des Zwischenzustands abfragen, wodurch man Informationen über elektronische Relaxationsprozesse erhält. Durch die Wahl einer Photonenenergie unterhalb der Austrittsarbeit des untersuchten Materials werden Ein-Photon-Emissionsprozesse vermieden, die sonst die Photoelektronenspektren dominieren würden.

Befindet sich am Zwischenniveau kein realer elektronischer Zustand, so spricht

man von einer nichtresonanten Anregung. Der Zwischenzustand wird nicht für messbare Zeiten bevölkert, es handelt sich um einen virtuellen Zustand. Durch Absorption eines zweiten Photons kommt es zu einem unmittelbaren Elektronenübergang aus diesem Zustand in einen Endzustand oberhalb der Vakuumsenergie.

In der Abbildung 3.3 ist außerdem ein Drei-Photonenprozess dargestellt, bei dem durch Absorption von drei Photonen der Energie  $\hbar\omega_3$  ein Elektron über die Zwischenzustände  $|l\rangle$  und  $|m\rangle$  in einen Zustand oberhalb des Vakuumniveaus übergeht. Die kinetische Energie des emittierten Elektrons ergibt sich analog zum Zwei-Photonenübergang mit

$$E_{kin} = 3 \cdot \hbar\omega_3 - E_B - \Phi. \quad (3.10)$$

Bei den unbesetzten Zwischenzuständen kann es sich ebenfalls um reale oder virtuelle Zustände handeln.

### Polarisationsabhängigkeit

Bei Anregung der Probenoberfläche durch linear-polarisierte elektromagnetische Wellen zeigen die verschiedenen Photoemissionsprozesse eine unterschiedliche polarisationsabhängige Photoelektronenausbeute. Diese Abhängigkeiten werden in den Anregungs-Abfrage-Experimenten in Kapitel 5 genutzt, um den dominanten Photoemissionsprozess zu identifizieren. Eine schematische Anordnung zur experimentellen Untersuchung dieses Verhaltens ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Im Folgenden werden für die oben beschriebenen Photonenanre-

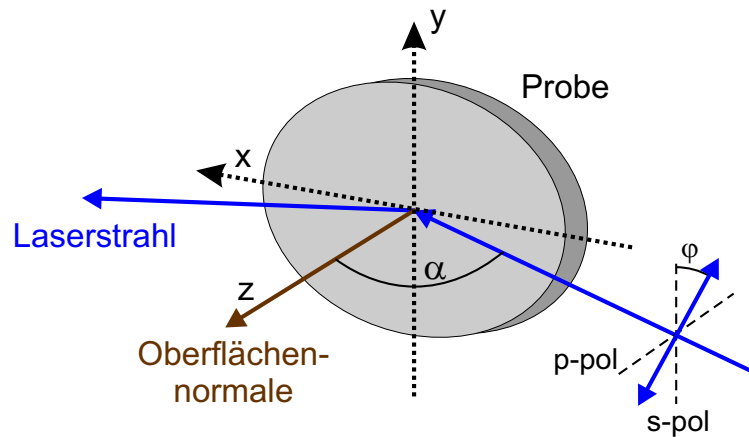


Abbildung 3.4: Schematische Ansicht der Geometrie von Photoemissionsexperimenten.  $\alpha$  ist der Einfallswinkel bezogen auf die Oberflächennormale und  $\varphi$  der Polarisationswinkel der Laserstrahlen.

gungsprozesse die Abhängigkeit der Photoelektronenemission vom Polarisationswinkel  $\varphi$  der verwendeten Laserpulse dargestellt.

Zunächst wird der Fall eines direkten 1PPE-Übergangs aus einem besetzten Anfangszustand  $|i\rangle$  in einen unbesetzten Endzustand  $|f\rangle$  durch Absorption

eines Photons eines elektrischen Feldes  $\vec{E}$  betrachtet. Hierfür erhält man bei Annahme eines isotropen Mediums im Rahmen der Dipolnäherung folgenden Ausdruck für die Polarisationsabhängigkeit des Photoemissionssignals bzw. der Übergangsrates  $W_{if}$ :

$$I_{1PPE} \sim W_{if} \sim \left| \langle i | \vec{\mu} | f \rangle \vec{E} \right|^2 \sim \sin^2(\varphi), \quad (3.11)$$

mit  $\vec{\mu}$  dem Dipoloperator und  $\varphi$  dem Polarisationswinkel (s. Abb. 3.4).

Für den Fall eines 2PPE-Übergangs über einen Zwischenzustand  $|k\rangle$  erhält man für das 2PPE-Photoemissionssignal bei zwei gleichen Laserpulsen:

$$I_{2PPE} \sim \left| \langle i | \vec{\mu} | k \rangle \vec{E} \cdot \langle k | \vec{\mu} | f \rangle \vec{E} \right|^2. \quad (3.12)$$

Häufig kann dieser Ausdruck aufgrund der Symmetrie der beteiligten Zustände vereinfacht werden. So ergibt sich z.B. für den Fall einer  $\sigma$ -Symmetrie des Anfangs- und Zwischenzustands bzgl. der Oberflächennormalen [207]:

$$I_{2PPE} \sim |\langle i | \mu_{\perp} | k \rangle \langle k | \mu_{\perp} | f \rangle| \cdot \left| \vec{E}_{\perp} \right|^4 \sim \sin^4(\varphi). \quad (3.13)$$

In analoger Weise erhält man für einen Drei-Photonenprozess folgende Abhängigkeit:

$$I_{3PPE} \sim \sin^6(\varphi). \quad (3.14)$$

### Zerfallsdauer elektronischer Niveaus

Ein durch ein Photon angeregter elektronischer Zustand zerfällt im Mittel nach einer endlichen Zeitdauer durch Übergang des Elektrons in einen energetisch günstigeren Zustand. Das Elektron kann dabei beispielsweise mit einem Loch-Zustand rekombinieren oder an anderen Elektronen gestreut werden. Absorbiert hingegen das Elektron ein zweites Photon, bevor ein Zerfallsprozess stattfindet, und erreicht damit das Vakuumniveau, so wird es photoemittiert und kann spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Photoelektronenausbeute in Abhängigkeit vom zeitlichen Abstand der beiden absorbierten Photonen liefert Informationen über die Lebensdauer des Zustandes. Besitzen beide Photonen dieselbe Energie und Polarisation, so erhält man die so genannte Autokorrelationskurve. Um hieraus die Zerfallsdauer des Zustandes bestimmen zu können, ist die Kenntnis der jeweiligen Laserpulsbreite am Ort der Probe erforderlich. Diese wird beispielsweise durch die Untersuchung eines direkten Zwei-Photoemissionsprozesses über einem virtuellen Zwischenzustand ermittelt. Die elektronische Relaxation in den Grundzustand findet hierbei instantan statt, so dass die Photoelektronenausbeute nur von der Breite der Laserpulse abhängt. Zur Bestimmung der Laserpulsbreite wird häufig folgendes Verfahren verwendet [208]: An die experimentelle Autokorrelationskurve wird eine Fitfunktion angepasst, die Autokorrelationsfunktion, und aus den Fitparametern die Laserpulsbreite gewonnen. Zur Beschreibung der Einhüllenden eines Laserpulses  $E(t)$  bietet sich eine Gauß-Funktion oder eine Secans-Hyperbolicus-Funktion

$$\text{sech}(t) = 1 / \cosh(t) = 2 / (\exp(t) + \exp(-t)) \quad (3.15)$$

an. Die Einhüllende der Intensität ergibt sich hieraus mit  $I(t) = E^2(t)$ . Der Elektronenübergang über einen virtuellen Zwischenzustand lässt sich durch die Faltung der entsprechenden Intensitäts-Einhüllenden  $I(t)$  der beiden Laserpulse beschreiben, so dass für die Autokorrelationsfunktion gilt:

$$A(t)_{virt} = \int_{-\infty}^{\infty} dt' I(t') \cdot I(t - t'). \quad (3.16)$$

Für die normierte Intensitäts-Einhüllende  $I(t) = (1/2\tau)\text{sech}^2(t/\tau)$  erhält man hieraus [208, 209]:

$$A(t)_{virt} = \frac{(t/\tau) \cdot \cosh(t/\tau) - \sinh(t/\tau)}{\tau \cdot \sinh^3(t/\tau)}. \quad (3.17)$$

Die Halbwertsbreite der Funktion  $A(t)_{virt}$  ergibt sich mit  $2,720\tau$  und für die Breite eines Laserpulses am Ort der Probe gilt:  $T_{laser} = 1,763\tau$ .

Handelt es sich bei dem betrachteten elektronischen Übergangszustand nicht um einen virtuellen, sondern um einen realen Zustand, so führt dies zu einer zusätzlichen Verbreiterung der Autokorrelationskurve. Die Anpassung an diese experimentell bestimmte Kurve erfolgt durch Faltung der Autokorrelationsfunktion der Laserpulse und der Zerfallsfunktion für den Zwischenzustand. Für den Fall relativ breiter Laserpulse im Vergleich zur Lebensdauer der untersuchten Zwischenzustände wird in der Literatur folgende Funktion benutzt [38, 41, 210–212]:

$$A(t)_{real} \sim \int_{-\infty}^{\infty} dt' \text{sech}^2\left(\frac{t - t'}{T_{laser}}\right) \cdot \exp(-t'/T). \quad (3.18)$$

Hierbei entspricht  $T_{laser}$  der Pulsbreite des Lasers, die sich aus seiner Autokorrelationsfunktion  $A(t)_{virt}$  ergibt. Die Funktion  $A(t)_{real}$  wird an die Messwerte angepasst und hieraus die Zerfallsdauer  $T$  des untersuchten Zwischenzustandes ermittelt.

### 3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (SEM) ist eine etablierte experimentelle Methode zur Untersuchung von Oberflächen in Wissenschaft und Industrie [213, 214]. Sie ermöglicht die Abbildung von glatten und rauen Oberflächen mit großer Schärfentiefe und hoher lateraler Auflösung. Hierzu werden Elektronen durch Glühemission aus einem Wolframdraht oder  $\text{LaB}_6$ -Kristall bzw. durch Kaltkathodenquellen ausgelöst und mithilfe von elektromagnetischen Linsen auf 10-30 keV beschleunigt. Die Elektronen werden zu einem feinen Elektronenstrahl fokussiert, mit dem die zu untersuchende Probenoberfläche abgetastet wird. Die laterale Auflösung des Elektronenmikroskops ist durch den Durchmesser des Elektronenstrahls gegeben und liegt bei 1 bis 10 nm. Im Fokuspunkt werden durch die Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe rückgestreute

Elektronen, Sekundärelektronen sowie Photonen ausgelöst, die mit einem Detektor nachgewiesen werden können. Um Aufladungseffekte zu vermeiden, muss die Probe leitend sein. Nicht leitende Proben werden mit einem leitenden Material (Kohlenstoff, Gold, etc.) bedampft oder in leitfähiges Epoxy eingebettet. Dreidimensionale Strukturen der Proben lassen sich durch Neigen der Probe gegenüber dem Elektronenstrahl erkennen.

Um zusätzlich zum Abbild der Probe Informationen über ihre lokale Elementverteilung zu gewinnen, werden mittels eines Energieanalysators charakteristische Augerelektronen eines bestimmten Elements selektiert und räumlich abgebildet.

Möchte man hingegen die chemische Zusammensetzung an einem bestimmten Ort auf der Probe wissen, so bietet sich die Energie-dispersive Röntgenspektroskopie (EDX) an, die häufig Bestandteil eines Rasterelektronenmikroskops ist. Hierzu wird die durch Elektronen ausgelöste charakteristische Röntgenstrahlung mithilfe eines Halbleiterdetektors nachgewiesen, welcher z.B. aus Lithium-dotiertem Silizium besteht. Dabei dringen die Röntgenquanten in das Halbleitermaterial des Detektors ein und lösen über Kaskadenprozesse Elektronen aus, deren Intensität proportional zur Energie der absorbierten Photonen ist. Die Energie der emittierten Röntgenstrahlung ist charakteristisch für jedes Element, so dass sich hiermit sowohl qualitativ als auch quantitativ die elementare Zusammensetzung der untersuchten Objekte bestimmen lässt. Alternativ zum Halbleiterdetektor kann die charakteristische Röntgenstrahlung auch mit einem Beugungsgitter und Detektor untersucht werden, was als Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX) bezeichnet wird.

Aufgrund seiner Fähigkeit, den Bildausschnitt innerhalb kurzer Zeit von einigen Millimetern bis hinunter in den nanoskopischen Bereich variieren zu können, aber auch aufgrund seiner Schärfentiefe, des geringen Präparationsaufwandes für die Proben und seiner analytischen Eigenschaften, findet die Rasterelektronenmikroskopie eine weit verbreitete Anwendung in der industriellen Forschung. Sie wird beispielsweise eingesetzt, um Fehlstrukturen in lithographisch hergestellten Halbleiterproben zu finden, um Bruchflächen und Verschleiß zu untersuchen oder Elementverteilungen zu bestimmen; sie findet aber auch in der Kriminaltechnik Anwendung.

### 3.2.3 Photoemissions-Elektronenmikroskopie

Bei den beiden bisher vorgestellten mikroskopischen Methoden, der Rastertunnelmikroskopie und der Rasterelektronenmikroskopie, entsteht ein Abbild der Probenoberfläche durch zeilenweises Abtasten. Dieses Verfahren ist allerdings zeitintensiv und damit weniger geeignet, um dynamische Veränderungen auf der Probenoberfläche, wie Diffusionsprozesse oder Reaktionsfronten, zu untersuchen. Eine Ausnahme hiervon ist ein in der Gruppe von Wintterlin und Ertl am Fritz-Haber-Institut entwickeltes *Real-Time*-STM, mit der die Diffusion von Sauerstoffatomen auf einer Ru(0001)-Oberfläche bei einer Abbildungsrate von bis zu 20 Bildern/s untersucht werden konnte [215].

Alternativ zu diesen abtastenden Methoden bieten sich zur Beobachtung dynamischer Prozesse hingegen Methoden an, die instantan eine zweidimensionale

Abbildung der Oberfläche liefern. Eine solche Methode ist die seit den 1930er Jahren bekannte Photoemissions-Elektronenmikroskopie [216]. Sie verbindet ein hohes laterales Auflösungsvermögen und gute Oberflächenempfindlichkeit mit der Fähigkeit, dynamische Veränderungen in Echtzeit abzubilden. Dabei kann der Bildausschnitt innerhalb kurzer Zeit von nahezu 1 mm bis in den mikroskopischen, teilweise sogar nanoskopischen Bereich variiert werden.

Bei dieser experimentellen Technik werden photoemittierte Elektronen genutzt, um die Probenoberfläche abzubilden. Die durch die Photonen angeregten Elektronen müssen dazu eine höhere Energie als die Austrittsarbeit der Oberfläche besitzen. Der Kontrast in den Bildern entsteht durch lokal unterschiedliche Intensitäten der Elektronenemission. Diese können in einer Variation der lokalen Austrittsarbeit der Oberfläche begründet liegen, die durch unterschiedliche Materialien oder kristallographische Orientierungen der Oberfläche sowie durch Adsorption von Molekülen hervorgerufen werden. Viele Metalle haben Austrittsarbeiten im UV-Bereich, weshalb Quecksilberdampflampen oder Deuteriumlampen zur Untersuchung eingesetzt werden. Ein weiterer Kontrastmechanismus in PEEM-Abbildungen basiert auf Änderungen der lokalen Feldstärke in der Umgebung von Unebenheiten auf der Probenoberfläche.

Verwendet man statt der angegebenen Lampen intensives, gepulstes Laserlicht, so kann es selbst für Photonenenergien unterhalb der Austrittsarbeit zu einer Emission von Elektronen kommen. Die Ursache hierfür liegt in nichtlinearen optischen Effekten, wie Zwei- oder Mehr-Photonenprozesse, begründet (s. Abschn. 3.2.1). Die räumliche Verteilung der Photoelektronenausbeute spiegelt dabei die lokale Übergangswahrscheinlichkeit der beteiligten elektronischen Anfangs- und Zwischenzustände wider.

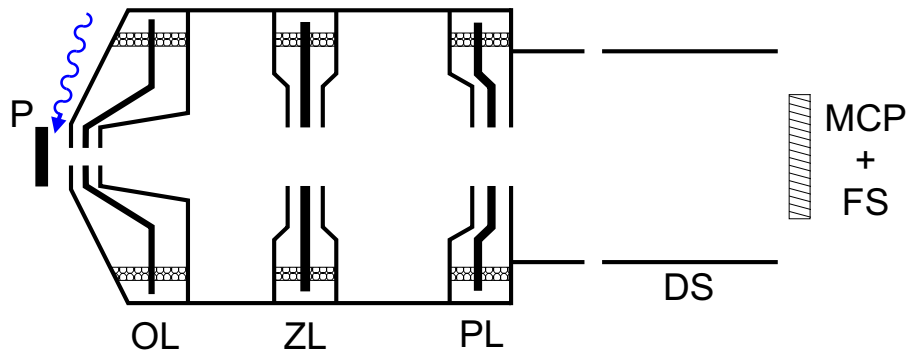


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung eines Photoemissions-Elektronenmikroskops. Licht fällt unter einem flachen Winkel auf die Probenoberfläche (P), die mithilfe der Objektivlinse (OL), der Zwischenlinse (ZL), der Projektivlinse (PL) und der Driftstrecke (DS) auf die Detektoreinheit abgebildet wird, die aus einer Vielkanalplatte (MCP) und einem Fluoreszenzschirm (FS) besteht.

Abbildung 3.5 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Photoemissions-Elektronenmikroskops, so wie es Anfang der 1990er Jahre am Fritz-Haber-Institut entwickelt wurde [217]. Ein solcher Mikroskoptyp ist auch in dieser Arbeit verwendet worden. Das Herz des Mikroskops ist die Objektivlinse, deren chromati-



sche und sphärische Aberration die Grenze für die mögliche laterale Auflösung vorgibt [218]. Die Probe ist integraler Bestandteil dieser Linse, weshalb ihre Oberfläche flach und senkrecht zur optischen Achse des Mikroskops ausgerichtet sein muss. Die Probe befindet sich in einem Abstand von 4 mm vor der Eintrittsöffnung des PEEMs, das anregende Licht fällt unter einem flachen Winkel von der Seite auf ihre Oberfläche. Zwischen der geerdeten Probe und der ersten Elektrode der Objektivlinse wird eine elektrische Spannung von bis zu 20 kV angelegt, so dass die niederenergetischen Photoelektronen sehr effektiv in das Mikroskop beschleunigt werden. Mithilfe der elektrostatischen Objektivlinse wird ein Abbild der Probenoberfläche erzeugt, das mittels zweier weiterer elektrostatischer Drei-Elektrodenlinsen vergrößert und über eine Rohrlinse und eine Vielkanalplatte auf einen Fluoreszenzschirm projiziert wird. Die Lichtstärke der Bildpunkte auf diesem Schirm ist dabei ein Maß für die Photoelektronenausbeute an der entsprechenden Stelle der Probe. Dieses Bild wird von einer Kamera aufgenommen. Die laterale Auflösung des PEEMs liegt bei ca. 100 - 200 nm bei einem Gesichtsfeld von 50 - 500  $\mu\text{m}$ . Detailliertere Informationen über diese Art von PEEM finden sich in [217, 219, 220].

Kommerziell erhältliche PEEMs, die auf einer Weiterentwicklung dieses Instruments basieren, erreichen heute eine laterale Auflösung von etwa 20 nm [221]. Damit ist mit einem PEEM ein laterales Auflösungsvermögen erreichbar, welches deutlich besser als das von optischen Fernfeldmikroskopen ist. Bei einer Verbesserung der lateralen Auflösung eines PEEMs ist man aber mit dem Problem konfrontiert, dass die chromatische und sphärische Abberation der rotationssymmetrischen, elektrostatischen Linsen nicht durch eine Kombination unterschiedlicher Linsen korrigiert werden kann, im Gegensatz zu optischen Mikroskopen [222]. Zur Verbesserung der lateralen Auflösung werden daher nichtrotationssymmetrische elektrostatische oder magnetische Stigmator-/Ablenkeinheiten verwendet, mit denen der Astigmatismus korrigiert wird [223]. Des Weiteren wird eine Piezomotor-gesteuerte Kontrastblende im hinteren Teil der Objektivlinse verwendet, um den Kontrast und die Intensität der Abbildung zu optimieren. Theoretisch wurde mit diesem Aufbau eine mögliche Auflösung von 5 nm vorhergesagt, experimentell wurden 7 nm erreicht [224]. Um die laterale Auflösung zum Teil bis in den 1 nm-Bereich zu verbessern, sind experimentelle Erweiterungen zur Korrektur der Aberration der Objektivlinse erforderlich. Hierzu sind verschiedene Ansätze verwirklicht worden. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von Elektronenspiegeln [225], auch in Kombination mit einem Omega-Filter [226, 227]. Andere Möglichkeiten sind die Verwendung von korrigierenden Wien-Filtern [228] oder von zeitabhängigen elektrischen Beschleunigungs- oder Linsenfeldern in Kombination mit gepulster Laser- oder Synchrotronstrahlung [229].

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl von experimentellen Methoden mit dem PEEM kombiniert, um physikalisch neue Informationen zu gewinnen [230]: So wurde beispielsweise in der Gruppe um Schönhense durch die Verwendung von fs-Laserpulsen als Anregungsquelle die laterale Verteilung von nichtlinearen Effekten untersucht [231, 232]. Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Festkörperoberflächen wurde das PEEM in Kombination mit Synchrotronstrahlung als Anregungsquelle eingesetzt [233, 234]. Die Un-

tersuchung der Spin-Dynamik magnetischer Domänenstrukturen wurde durch Spin-Polarisationsmessungen der emittierten Elektronen [235] bzw. durch synchronisierte Anregung von magnetischen ns-Pulsen kombiniert mit Synchrotronstrahlung [236] realisiert.

Zur Untersuchung der dynamischen Entwicklung von elektronischen Anregungen in einem Teilchenensemble wurde ein zeitaufgelöstes PEEM mithilfe von fs-Laserpulsen entwickelt. Diese Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit verwendet, ihr Aufbau wird in Kapitel 5 näher beschrieben. Parallel hierzu wurde in der Gruppe um Schönhense und Aeschlimann die Kombination von Zwei-Photonen-Photoemission und PEEM realisiert [237]. Seit kurzem sind in dieser Gruppe sowie in der Gruppe um Petek ebenfalls echte zeitaufgelöste PEEM-Untersuchungen möglich [238, 239].

Bei einem gewöhnlichen PEEM wird sowohl über alle kinetischen Energien als auch über alle Impulse  $k$  der emittierten Photoelektronen integriert, das PEEM verfügt also über keine Energie- oder Impulsauflösung. In letzter Zeit sind instrumentelle Erweiterungen realisiert worden, die diese Einschränkung aufheben. Eine Energieauflösung wurde u.a. mithilfe von integrierter Flugzeittechnik [234, 240, 241], durch ein retardierendes Feld [242] oder dispersiv durch Ablenkelektroden [226, 243–245] erreicht. Eine dieser Erweiterungen ist das SMART (*spectro-microscope for all relevant techniques*), das in einer Kooperation verschiedener Forschungsgruppen, wie der Umbach-Gruppe von der Universität Würzburg und der Freund-Gruppe am Fritz-Haber-Institut, an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II aufgebaut wurde [226, 246, 247]. Bei diesem Spektromikroskop wird die Probe mit monochromatischer Synchrotronstrahlung von der Seite beleuchtet. Zur Korrektur der axialen Abberation der Objektivlinse wird ein Tetrodenspiegel verwendet [248], mit dessen Hilfe eine laterale Auflösung von bis zu 1 nm erreicht werden soll. Die Energieselektion erfolgt über einen so genannten Omega-Filter [227], der eine Energieauflösung von 0,1 eV ermöglicht. Dieses Mikroskop erlaubt, dank einer integrierten Elektronenkanone, neben einem Betrieb im PEEM-Modus auch die Durchführung niederenergetischer Elektronenmikroskopie (LEEM), Elektronenspiegelmikroskopie (MEM) und niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED).

## Kapitel 4

# Lichtemission aus einzelnen Silber-Gold-Clustern

In diesem Kapitel werden die Experimente zur Legierungsbildung von Silber und Gold in einzelnen oxidgetragenen Clustern vorgestellt. Die Durchmischung der Metalle zu Legierungsclustern wird dabei durch eine Änderung ihrer optischen Eigenschaften verfolgt, die für Silber und Gold durch die Anregung von Plasmonen dominiert wird. Dieses Verhalten spiegelt sich in einer resonanten Peakstruktur in optischen Spektren wider [32]. Wie in Abschnitt 2.2.1 erläutert, hängt die Energieposition und die Linienbreite dieser Resonanzen nicht nur von der Größe, Form und Umgebung der Teilchen, sondern auch von ihrer chemischen Zusammensetzung ab.

Für Silber- und Goldteilchen ist die Resonanzenergie der Mie-Plasmonen deutlich voneinander getrennt, obwohl beide Edelmetalle viele Ähnlichkeiten in ihren physikalischen Eigenschaften zeigen, wie z.B. eine fast identische Gitterkonstante sowie ähnliche effektive Massen und Dichten ihrer Leitungselektronen [249, 250]. In ihren elektronischen Eigenschaften hingegen unterscheidet sich Silber und Gold vor allem durch die Lage ihrer d-Bänder, was sich auch in ihren dielektrischen Funktionen widerspiegelt. Diese Eigenschaften und die perfekte Mischbarkeit [36] machen Silber-Gold-Legierungen zu einem idealen Modellsystem, um ein prinzipielles Verständnis der Legierungsbildung in kleinen Clustern zu erhalten.

Silber-Gold-Legierungen sind intensiv mit unterschiedlichen experimentellen Techniken und theoretischen Modellrechnungen untersucht worden. Der Großteil der experimentellen Untersuchungen fand an Silber-Gold-Kolloiden in wässriger Lösung [251–256] oder in festen Matrizen wie Glas [257, 258], Quarz [259] bzw. Aluminiumoxid [260] statt. Die Untersuchungen wurden mithilfe optischer Absorptions- und Extinktionsspektroskopie an Teilchenensembles durchgeführt. Diese experimentellen Techniken mitteln üblicherweise über Teilchen unterschiedlicher Größe, Form und Zusammensetzung, was die Analyse der Legierungsbildung und ihre Abhängigkeit von der Teilchengröße erschwert. Mithilfe der Photonenemissionsspektroskopie, kombiniert mit Rastertunnelmikroskopie, wird dieses Problem in dieser Arbeit umgangen und die Legierungsbildung von Silber und Gold an *einzelnen* deponierten Clustern untersucht. Als

Unterlage wurde ein dünner Aluminiumoxidfilm auf einem NiAl(110)-Kristall gewählt, da dieses Substrat chemisch inert ist und trotzdem Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop ermöglicht. Außerdem ist dieses System intensiv in dieser Abteilung erforscht worden, so dass auf reichhaltige Erfahrungen zurückgegriffen werden konnte [24, 261–264].

Im Abschnitt 4.1 dieses Kapitels wird zunächst der experimentelle Aufbau vorgestellt und die angewendete experimentelle Methode der Photonen-Rastertunnelmikroskopie beschrieben. Im darauf folgenden Abschnitt 4.2 wird die Präparation des dünnen Aluminiumoxidfilms auf dem NiAl-Substrat und das anschließende Aufbringen von Silber-Gold-Clustern vorgestellt. Zudem wird die Herstellung der verwendeten STM-Spitzen beschrieben.

Zur Vorbereitung der optischen Untersuchungen an deponierten Silber-Gold-Clustern wurde die Lichtemission aus der (110)-Oberfläche des reinen NiAl-Kristalls untersucht. Um den Einfluss des Spitzenmaterials auf das Emissionsverhalten zu bestimmen, wurden STM-Spitzen aus Wolfram und Platin-Iridium verwendet. Den Ergebnissen dieser experimentellen Untersuchung wurden Modellrechnungen gegenübergestellt, die die Lichtemission auf einen strahlenden Zerfall von spitzeninduzierten Plasmonen zurückführen (Abschnitt 4.3).

Im Anschluss werden topographische und optische Untersuchungen an dünnen Silber- und Goldfilmen auf der NiAl(110)-Oberfläche vorgestellt (Abschnitt 4.4). Hierbei interessierte insbesondere das Wachstumsverhalten der beiden Edelmetalle auf dem NiAl-Substrat. Die Ergebnisse wurden zur Kalibrierung der beiden Edelmetallverdampfer herangezogen.

Das Legierungsverhalten von Silber und Gold in einzelnen Clustern wird schließlich im Abschnitt 4.5 vorgestellt. Bei diesen Untersuchungen wurden verschiedene Clusterzusammensetzungen analysiert, die auf zwei unterschiedliche Arten hergestellt wurden: zum einen durch gleichzeitiges und zum anderen durch nacheinander folgendes Aufwachsen von Silber und Gold auf dem Substrat. Mithilfe von rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen wurden zunächst die Wachstumseigenschaften der Silber-Gold-Cluster charakterisiert. Der Einfluss des Legierungsprozesses auf die optischen und elektronischen Eigenschaften der einzelnen Teilchen wurde im Anschluss mit der Photonenemissionsspektroskopie analysiert. Hierbei interessierte insbesondere die Fragestellung, ob es zu einer Durchmischung von Silber und Gold in den Clustern oder zu einer Phasenseparation in spezifischen Clusterteilen kommt. Hierzu wurden den experimentellen Ergebnissen Modellrechnungen gegenübergestellt, die auf der Mie-Theorie basieren.

## 4.1 Experimenteller Aufbau

Die Experimente zur Untersuchung der Photonenemission aus Metalloberflächen und einzelnen Silber-Gold-Legierungsclustern wurden in einer UHV-Apparatur (Ultrahochvakuum) durchgeführt. Diese Apparatur wurde von Niklas Nilus während seiner Doktorarbeit [265] aufgebaut und im Rahmen dieser Arbeit an mehreren Stellen erweitert. Die Vakuumapparatur ist in Abbildung 4.1 ge-

zeigt. Sie besteht aus zwei Kammern, einer Präparationskammer (A) und einer Messkammer (B), die durch ein Schieberventil (C) voneinander getrennt werden können. In der Präparationskammer findet die Vorbehandlung und Charakterisierung der Proben statt, mit denen in der Messkammer die Photon-STM-Experimente durchgeführt werden. Hierzu werden die Proben mit einem Manipulator (D) von der einen Kammer in die andere transferiert.

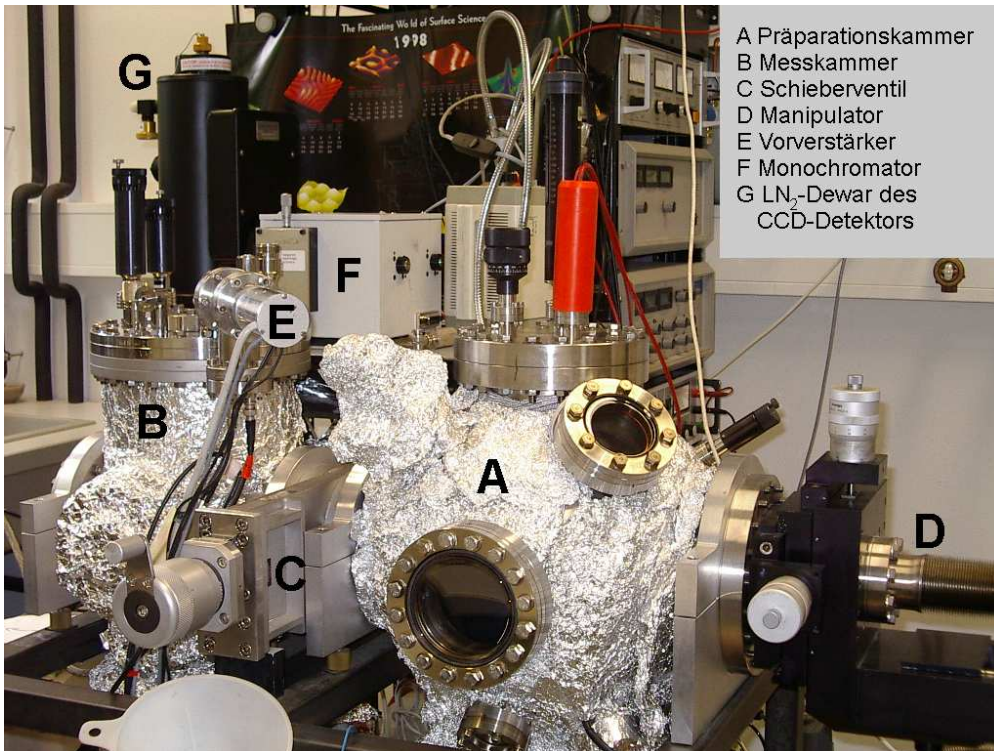


Abbildung 4.1: UHV-Apparatur mit Präparations- und PSTM-Messkammer.

### 4.1.1 Präparationskammer

#### UHV-Kammer

Die Präparationskammer dient der Herstellung und Charakterisierung von wohldefinierten Probenoberflächen sowie dem Aufbringen von Metallclustern auf diese Oberflächen. In dieser Kammer lässt sich ein UHV-Druck von  $p < 2 \cdot 10^{-10}$  mbar ( $2 \cdot 10^{-8}$  Pa) erreichen. Dieser wird durch eine Turbomolekularpumpe (Leyboldt Turbovac 360 VSC) erzeugt, die durch ein pneumatisch gesteuertes Schieberventil von der Kammer abgetrennt werden kann. Das Ventil schließt im Fall eines Stromausfalls automatisch, wodurch ein Druckanstieg in der Präparationskammer durch diffundierende Öldämpfe aus den Pumpen vermieden wird. Um den Basisdruck in der Präparationskammer zu verbessern, wurde noch eine zweite Turbomolekularpumpe (Pfeiffer-Balzer TPU 062) in Reihe zur ersten geschaltet. Den erforderlichen Vordruck für beide Turbomolekularpumpen von  $p_{vd} \approx 10^{-3}$  mbar ( $10^{-1}$  Pa) liefert eine Drehschieberpumpe (Edwards RV 12).

Um die Übertragung mechanischer Schwingungen dieser Pumpe auf die Vakuumkammer zu minimieren und so Störungen während der Aufnahme von STM-Bildern zu reduzieren, wurde die Drehschieberpumpe mit der Experimentierkammer über einen 1 m langen Wellschlauch verbunden, der in eine Kiste mit Vogelsand eingebettet ist. Zur Unterdrückung weiterer Störungen wurde das Vorvakuumssystem so umgebaut, dass sich auch bei ausgeschalteter Drehschieberpumpe der Basisdruck in der Experimentierkammer für mehrere Stunden konstant halten lässt. Dazu wird das für die Turbomolekularpumpen benötigte Puffervolumen durch ein größeres evakuiertes Reservoir bereitgestellt, das nach Abschalten der Drehschieberpumpe zugeschaltet wird. Das Reservoir besteht aus einem umgebauten Bierfass, das zuvor über eine weitere Drehschieberpumpe evakuiert wurde. Mit dieser Anordnung lassen sich Experimente für ca. 12 Stunden durchführen. Bei sehr störungsempfindlichen Messungen können außerdem alle Turbomolekularpumpen ausgeschaltet werden, nachdem vorher das Ventil zur Präparationskammer geschlossen wurde. Die erforderliche Pumpleistung wird dann durch die Ionen-Getter-Pumpe in der Messkammer bereitgestellt. In diesem Modus sind Messungen für einige Stunden möglich. Der Druck in der Vakuumkammer wird durch ein Ionisationsmanometer (Granville-Phillips 307 VGC) gemessen.

### Manipulatorkopf

Um die Proben sicher an den einzelnen Präparationsstationen auf- und ablegen und zwischen den beiden Vakuumkammern transferieren zu können, ist ein spezielles Design von Probe und Manipulatorkopf notwendig. Die Proben bestehen aus einem scheibenförmigen Einkristall mit 10 mm Durchmesser und einem Haltebügel aus Molybdän, wie in Abbildung 4.2 zu erkennen ist. Der Kopf des Manipulators besteht aus einer langen Zunge aus Kupfer, eine Vertiefung in dieser Zunge erlaubt eine sichere Aufnahme der Probe. Der Manipulatorkopf ermöglicht außerdem ein Arretieren der Probe im hinteren Bereich der Kupferzunge mittels eines speziell ausgelegten Kupferhebels, um auf diese Weise einen guten thermischen Kontakt zwischen Probe und Manipulator herzustellen. Eine indirekte Heizung über keramikgefasste Wolframdrähte und Kühlung mit flüssigem Stickstoff durch einen Tank an der Manipulatorunterseite ermöglichen die Einstellung der Probertemperatur zwischen 100 K und 600 K. Dabei wird aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit des Kupfers ein rascher Temperaturengleich gewährleistet. Die Temperatur wird am Ort der eingeklemmten Probe mittels eines Cromel-Alumel-Thermoelements bestimmt.

Die Probe kann mithilfe des Manipulators (Fa. VAB) an verschiedene Positionen im UHV-System bewegt werden. Der Manipulatorkopf lässt sich dazu um 25 mm in x- und y-Richtung, d.h. senkrecht zur Manipulatorachse (z-Achse), bewegen (s. Abb. 4.2). Außerdem erlaubt der Manipulator eine Rotation um 360° um die Manipulatorachse. In z-Richtung beträgt der Hub 600 mm, um die Probe von der Präparationskammer zur Messkammer zu transferieren.

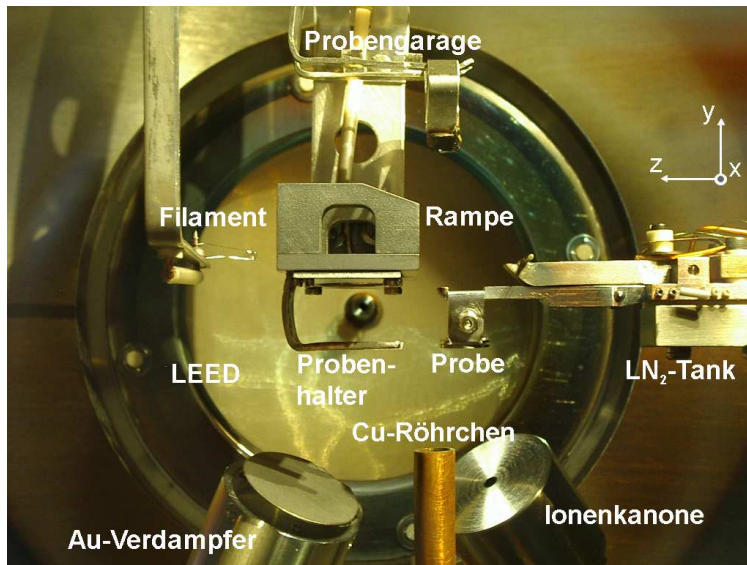


Abbildung 4.2: Manipulatorkopf mit Probe.

### Probenpräparation

Die Reinigung der Oberfläche des hier verwendeten NiAl(110)-Einkristalls erfolgte durch Beschuss mit Argonionen aus einer Ionenkanone (VSI IS 2000 A) mit differentiellem Gaseinlasssystem. Zum Ausheilen der Oberfläche nach den Sputterzyklen wird die Probe für mehrere Minuten auf eine höhere Temperatur geheizt. Dazu wird sie in einem gabelförmigen Probenhalter aus Molybdän eingehängt, der an einem vertikalen Manipulator mit 100 mm Hub angebracht ist (s. Abb. 4.2). Während des Heizprozesses wird die Probe auf ein positives elektrisches Potenzial von 1000 V gelegt und mittels einer hinter den Kristall schwenkbaren Wolframwendel mit Glühelektronen beschossen. Mit dieser Elektronenstoßheizung kann eine Heizleistung von bis zu 150 W erreicht werden, was ein Heizen der Kristalle bis auf 2300 K ermöglicht. Die Temperaturmessung wird dabei durch ein externes Infrarot-Pyrometer (Kleiber Pyroskop Typ 273B) durchgeführt. Mit einem LEED-System (VSI ErLEED 1000A) wird über das Beugungsbild der Kristalloberfläche die Qualität der Präparation kontrolliert.

Zur Oxidation der NiAl(110)-Oberfläche wird die Probe zwischen Kupferzunge und Kupferhebel des Manipulatorkopfes eingeklemmt. Hierzu verfügt der Kupferhebel über einen speziellen Öffnungsmechanismus, der mittels einer Rampe im Vertikal-Manipulator bedient werden kann (s. Abb. 4.2). Anschließend wird der NiAl-Kristall dicht über ein Kupferröhrchen positioniert, über das Sauerstoff in die Präparationskammer geleitet wird. Das Kupferröhrchen ist durch eine Platinblende (Durchmesser:  $50 \mu\text{m}$ ) mit einer separaten Vorkammer verbunden, in welcher der benötigte Gasdruck eingestellt werden kann ( $p_{\text{O}_2} \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$  bzw. 5 Pa). Die Lochblende verhindert einen deutlichen Anstieg des Hintergrunddrucks in der UHV-Kammer während der Oxidation.

Zum Aufbringen der beiden Edelmetalle auf das Substrat wurde die UHV-Kammer mit einem weiteren Elektronenstrahlverdampfer bestückt. Die beiden

Verdampferöfen (Fa. Focus) sind so ausgerichtet, dass sich ihre Atomdampfstrahlen am Ort der Probe überlagern. Das Verdampfen der Metalle erfolgt nach Elektronenbeschuss aus Molybdäntiegeln, die dazu auf ein positives elektrisches Potenzial von 800 V gelegt werden. Die Probe wird ebenfalls auf dieses Potenzial angehoben, um eine Beschleunigung positiv geladener Metallionen auf die Probenoberfläche und somit deren Beschädigung zu verhindern. Die beiden Metallverdampfer wurden mittels rastertunnelmikroskopischer Messungen kalibriert, was in Abschnitt 4.2.2 näher erläutert wird.

Neben dem gabelförmigen Probenhalter und der Öffnungsrampe verfügt der Vertikal-Manipulator über ein Probenreservoir, das erweitert wurde, um bis zu fünf Kristalle in der Präparationskammer aufnehmen zu können (s. Abb. 4.2).

#### 4.1.2 Messkammer

In der von der Präparationskammer durch ein Ventil getrennten Messkammer befindet sich das Rastertunnelmikroskop, eingebettet in einem LN<sub>2</sub>-Kryostaten. Der UHV-Druck ( $p < 2 \cdot 10^{-10}$  mbar bzw.  $2 \cdot 10^{-8}$  Pa) in dieser Kammer wird durch eine Ionen-Getter-Pumpe (Physical Electronics Digital MPC) und einer mit flüssigem Stickstoff kühlbaren Titansublimationspumpe (Vacon Subli-Con 50) gewährleistet. Die Messkammer verfügt zudem über ein Massenspektrometer (Fa. Balzers, QMS 112A).

#### Rastertunnelmikroskop

Um einen möglichst großen Raumwinkel der emittierten Photonen aus dem Tunnelkontakt zu erfassen, wurde als Mikroskopkopf der so genannte Beetle-Typ [185] gewählt. Er zeichnet sich durch seine offene Bauweise und mechanische Stabilität aus [201] und wurde bereits in Abschnitt 3.1.2 kurz vorgestellt. Die Probe wird bei diesem STM-Typ direkt auf einem Teller abgesetzt, der von drei piezokeramischen Röhren des Mikroskops getragen wird. Diese Transportpiezos sind an den Eckpunkten eines gleichseitigen Dreiecks angeordnet, in der Mitte dieser Anordnung befindet sich ein weiteres piezokeramisches Röhren mit der STM-Spitze.

Abbildung 4.3 zeigt einen entsprechenden STM-Kopf mit den vier Piezoröhren und der Grundplatte, welcher so nicht für die Messungen verwendet wurde, der dem in dieser Arbeit benutzten STM-Kopf jedoch sehr ähnelt. Die drei jeweils vierfach-geschlitzten Transportpiezos sind durch einen Rubinkristall und eine Edelstahlkugel abgeschlossen. Das mittlere ungeschlitzte Piezoröhren schließt ebenfalls mit einem Rubinkristall ab, in deren Mitte sich eine dünne Edelstahlkapillare ( $d_{innen} = 0,25$  mm) befindet, in welche die STM-Spitze eingesetzt wird (in der Abbildung nicht gezeigt). Die Kapillare wie auch die Edelstahlkugeln der Transportpiezos sind über feine, kaptonisierte Drähte kontaktiert, die im Inneren der Piezoröhren verlaufen, und über ein Loch in der Basisplatte zu Keramiksteckern auf der Grundplatte weitergeführt werden. Die elektrischen Zuleitungen zu den Elektroden der Piezoröhren werden ebenfalls zu diesen Keramiksteckern geführt. Von dort aus sind sie schließlich über weitere kaptonisierte Drähte mit Vakuumdurchführungen verbunden. Die Verbindung





Abbildung 4.3: STM-Kopf mit Parabolspiegel zur Bündelung der aus dem Tunnelkontakt emittierten Lichtstrahlen.

für den Tunnelstrom erfolgt über abgeschirmte Drähte, um elektromagnetische Einstreuungen zu verhindern. Der Probenhalter hat ein 6 mm großes Loch in der Mitte und besteht auf der Unterseite aus drei  $120^\circ$  überstreichende rampenartige Sektoren. Durch Rotation des Tellers kann die Probe gezielt auf- und abwärts bewegt und dadurch die Grobannäherung von Spitze und Probe realisiert werden. Zum Abrastern der Probenoberfläche bewegen die drei Transportpiezos die Probe in  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung, während das mittlere Spitzenpiezoröhrchen die Abstandsregelung zwischen Tunnelspitze und Probenoberfläche übernimmt (siehe hierzu den Einsatz in Abbildung 4.4). Um das Rastertunnelmikroskop gegenüber mechanischen Schwingungen zu dämpfen, ist es an vier Federn aufgehängt, die mit der Unterseite des UHV-Hauptflansches verbunden sind.

Das Rastertunnelmikroskop ist in einen mit flüssigem Stickstoff kühlbaren Durchflusskryostaten integriert (Fa. Cryovac), der am Hauptflansch der Messkammer befestigt ist (in Abb. 4.4 nicht dargestellt). Das Kühlsystem erlaubt Messungen bei 100 K, wobei die Wärmeableitung von der Probe nur über die drei Piezoröhrchen erfolgt. Aufgrund der niedrigen Wärmeleitfähigkeit dieser Keramiken dauert es zwei bis drei Stunden, bis ein Temperaturgleichgewicht zwischen Probe und Kryostat erreicht ist und thermische Drift im Tunnelkontakt vernachlässigbar wird.

### STM-Elektronik

Im Rahmen dieser Arbeit ist die ursprünglich verwendete STM-Elektronik zur Ansteuerung des Rastertunnelmikroskops durch eine neuere ersetzt worden, da jene in ihren Möglichkeiten sehr eingeschränkt gewesen ist. So war beispielsweise die Positionierung der Tunnelspitze über einzelne Cluster zur Durchführung optischer Messungen nur relativ umständlich möglich. Darüber hinaus konnte

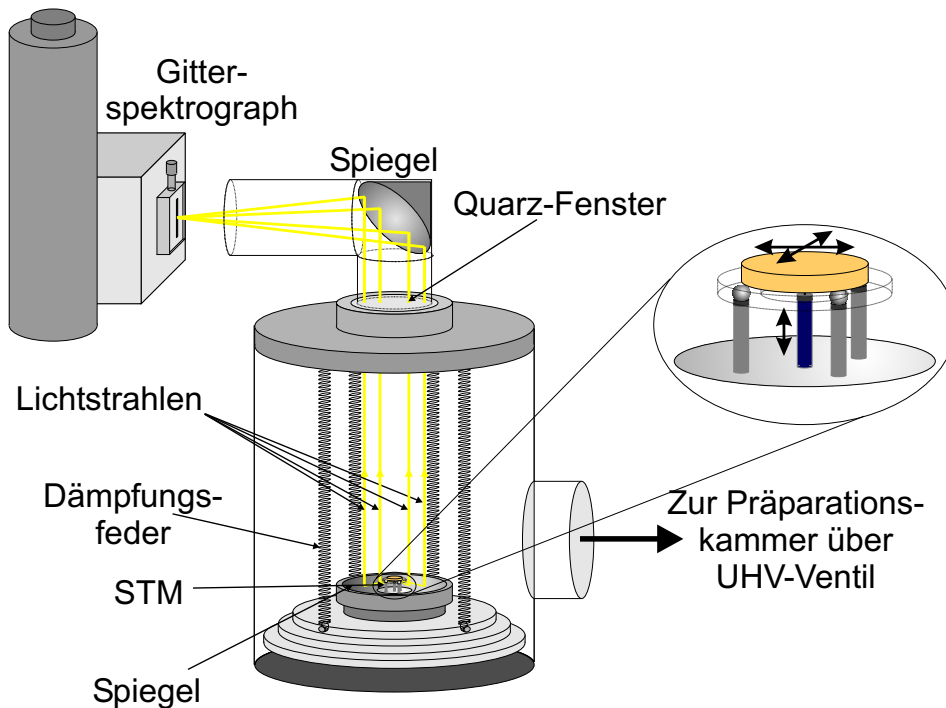


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des STM-Aufbaus in der Messkammer.

die alte Elektronik nur ein einzelnes Messsignal verarbeiten, so dass rastertunnelspektroskopische Messungen oder eine gleichzeitige Aufzeichnung der topographischen Informationen und einer alternativen Messgröße, wie z.B. der Photonenemission, nicht möglich waren. Die neue Elektronik (Fa. Nanotec) besteht aus einem Hochspannungsverstärker und zwei in einem Computer integrierten AD/DA-Wandler-Karten. Über ein Computerprogramm lässt sich bei dieser neuen Elektronik die Probe an die Spitze annähern und zurückziehen und eine Messung zum Abtasten der Oberfläche starten. Außerdem ist es jetzt möglich, den Tunnelstrom in Abhängigkeit von Spannung bzw. Probenabstand zu messen ( $dI/dU$ - bzw.  $dI/dz$ -Spektroskopie). Des Weiteren steht eine ausführliche Analyse- und Auswertesoftware zur Verfügung, auch die Datenspeicherung hat sich wesentlich vereinfacht. Da die neue Elektronik im Vergleich zur alten jedoch empfindlicher gegenüber externen Störungen ist, mussten elektrische Störquellen in verstärktem Maße gefunden und beseitigt werden. Aus diesem Grund wurde ein neuer Vorverstärker (E in Abb. 4.1) gebaut und die Abschirmung der elektrischen Zuleitungen verbessert. Außerdem wurden die einzelnen elektrischen Gerätemassen sternförmig über dicke Kupferlitzten an einen gemeinsamen Erdungspunkt angeschlossen und die Netzversorgung des Computers durch eine wesentlich stabilere Versorgung ersetzt. Diese Maßnahmen führten zu einer deutlichen Reduzierung der elektrischen Störungen auf dem Tunnelsignal und ermöglichten einen stabilen STM-Betrieb.

### Betriebsarten des Photon-STMs

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen mit dem Photon-STM erforderten, je nach Anwendung, unterschiedliche Bereiche für Tunnelstrom und Tunnelspannung. Hierbei kann zwischen vier verschiedenen Betriebsarten des Photon-STMs unterschieden werden, wobei in allen vier Fällen die Probe auf Massenpotenzial liegt:

(1) Bei topographischen Messungen der Probenoberfläche beträgt die Potenzialdifferenz zwischen Spitze und Probe einige Volt bei etwa 0,1 bis 0,2 nA Tunnelstrom.

(2) Zur Anregung von spitzeninduzierten Plasmonen zwischen Tunnelspitze und NiAl(110)-Oberfläche und Analyse der nachfolgenden Lichtemission werden Spannungen bis etwa  $\pm 10$  V verwendet. Der Tunnelstrom kann auf bis ca. 5 nA erhöht werden, um eine ausreichende Photonenemission zu erhalten.

(3) Die Photonenemissionsspektren an einzelnen oxidgetragenen Silber-Gold-Clustern sind bei Tunnelspannungen von -11 V bis zu -20 V aufgenommen worden. Um diesen höheren Spannungsbereich zu erreichen, wurde zusätzlich zum Spannungssignal aus der STM-Elektronik eine stabile Gleichspannung von 12,8 V hinzugeschaltet, die durch Reihenschaltung von acht in einer abgeschirmten Box befindlichen Batterien realisiert wurde. Bei diesen Messungen wurden Tunnelströme von bis zu 5 nA verwendet. Der Abstand zwischen Spitze und Probe erhöht sich unter diesen Bedingungen auf ungefähr 2 nm, was den Einfluss der Spitze auf das Emissionsverhalten der Cluster deutlich reduziert. Der Durchmesser des Elektronenstrahls aus der STM-Spitze bleibt auch unter diesen Bedingungen kleiner als der mittlere Abstand zwischen den Clustern, wodurch die elektronische Anregung auf einen einzelnen Cluster begrenzt wird. Um eine elektroneninduzierte Beschädigung der Oberfläche ausschließen zu können, wurden vor und nach jeder spektroskopischen Messserie rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche durchgeführt.

(4) Eine deutlich höhere Photonenemissionsausbeute wird erreicht, wenn das STM im Feldemissionsmodus betrieben wird. Hierzu wird die Tunnelspitze einige Mikrometer von der Probenoberfläche zurückgezogen und eine Spannung von mehreren 100 V negativer Polarität bei einem Strom von bis zu 5 nA angelegt. Der vergrößerte Spitzen-Proben-Abstand führt zu einer Aufweitung des Elektronenstrahls, so dass ein Ensemble von Clustern zur Emission von Photonen angeregt wird.

#### 4.1.3 Das optische System

Durch Injektion von Elektronen aus der STM-Spitze in einzelne Metallcluster kommt es zur Anregung von Mie-Plasmonen. Die durch den Zerfall dieser Plasmonen entstehende Photonenemission zeigt aufgrund konkurrierender Zerfallskanäle nur eine sehr geringe Intensität. Aus diesem Grund ist es erforderlich, die Photonenemission aus einem möglichst großen Raumwinkel zu detektieren. Das Rastertunnelmikroskop ist daher von einem parabolischen Spiegel umgeben, der an seiner oberen Kante mit der Probenoberfläche abschließt (s. Abb. 4.3 und 4.4). Der Spiegel ist in der Mitte aufgebohrt, um Raum für den STM-Kopf

zu schaffen. Im Brennpunkt des Spiegels befindet sich der Apex der STM-Spitze. Der Spiegel sammelt daher das emittierte Licht aus dem Tunnelkontakt auf und reflektiert es durch ein Quarzfenster aus der Vakuumkammer heraus. Dort fällt das Licht auf einen zweiten, um  $45^\circ$  geneigten Parabolspiegel, der es auf den Eintrittsspalt des Spektrographen fokussiert (s. Abb. 4.4). Zur Unterdrückung von Streulicht wurde dieser Parabolspiegel von schwarz-eingefärbten Plastikrohren umgeben.

Der Spektrograph besteht aus einem Monochromator (Acton Research Corporation SpectraPro-150) (F in Abb. 4.1) und ist mit einem CCD-Detektor (Princeton Instruments) gekoppelt. Der Monochromator verfügt über zwei optische Gitter mit jeweils 150 Strichen/mm und einem Maximum in der Beugungsintensität bei 300 nm bzw. 500 nm. Das erste Gitter erwies sich als geeigneter für die Messungen an Legierungsclustern. Die Auflösung des Spektrographen wurde für verschiedene Eintrittsspaltbreiten mithilfe einer HgAr-Kalibrierungslampe bestimmt. Dabei ergab sich der erwartete lineare Zusammenhang zwischen Halbwertsbreite einer diskreten Linie und der Eintrittsspaltbreite. Für den schmalsten untersuchten Eintrittsspalt von  $50 \mu\text{m}$  wurde ein Auflösungsvermögen von  $\lambda/\Delta\lambda > 100$  bestimmt. Mit der gleichen Lampe wurde auch überprüft, wie gut die beiden Gitter die Wellenlängenposition der einzelnen Emissionslinien der HgAr-Lampe wiedergeben. Für den im Experiment relevanten Wellenlängenbereich ergaben sich vernachlässigbare Abweichungen von 0,25 nm für das 300 nm Gitter und etwa -1,5 nm für das 500 nm Gitter gegenüber den angegebenen Werten der Kalibrierungslampe.

Der  $1340 \times 100$  Pixel große CCD-Chip wird über einen Computer angesteuert und ausgelesen. Aufgrund seiner Kühlung mit flüssigem Stickstoff (G in Abb. 4.1) ergibt sich ein Dunkelsignal von weniger als einem Elektron pro Stunde. Somit können, bei guter Abschirmung des optischen Weges mit lichtundurchlässiger Folie und Verdunkelung des Labors, Messzeiten von bis zu 30 Minuten pro Spektrum ohne störenden Hintergrund erreicht werden. Dies ermöglicht den Nachweis sehr geringer Photonenraten von einigen 100 Photonen/s [201]. Der zugängliche Wellenlängenbereich des optischen Aufbaus liegt bei 200 - 1200 nm.

Bei den in dieser Arbeit gezeigten Photonenspektren handelt es sich, sofern nicht anders angezeigt, um die Rohspektren. Diese sind nicht bezüglich der optischen Transferfunktion des Systems korrigiert, welche sich aus dem Reflexionsvermögen der beiden Spiegel, dem Transmissionsvermögen des Quarzfensters, der Abbildungseigenschaft des Monochromators und der Quanteneffizienz des CCD-Chips zusammensetzen. Eine Korrektur war insbesondere für die optischen Spektren von Silber-Gold-Clustern unnötig, da die Transferfunktion im relevanten Wellenlängenbereich zwischen 350 - 550 nm relativ konstant ist.

### Justierung des Photon-STMs

Aufgrund dominanter nichtstrahlender Zerfallskanäle der angeregten Plasmonen fällt die emittierte Photonenausbeute aus dem Tunnelkontakt zwischen der Spitze und der Probe sehr gering aus. Eine sorgfältige Justierung aller optischen Komponenten ist daher unabdingbar, um die zur Verfügung stehende Lichtintensität zu maximieren. Die optimalen Ausbeuten hängen empfindlich von der

Position der Tunnelspitze im Brennpunkt des ersten Spiegels ab, welcher über eine Brennweite von nur 10 mm verfügt und deswegen auf 0,1 mm exakt sein sollte.

Zum Einbau einer neuen STM-Spitze muss die Vakuumkammer geöffnet und der STM-Flansch inklusive Kryostaten ausgebaut werden. Die vorbereitete Wolfram- bzw. Platin-Iridium-Spitze wird mit einer Pinzette in die Kapillare des mittleren piezokeramischen Röhrchens eingesetzt und die Höhe der STM-Spitze so eingestellt, dass sie mit dem Abschluss der übrigen Piezoröhrchen übereinstimmt. Mithilfe einer Laserdiode wird nun von unterschiedlichen Einstrahlrichtungen das Schattenbild der Spitze über die beiden Spiegel auf ein Stück Papier projiziert. Die Höhe der STM-Spitze wird so lange verändert, bis die verschiedenen Abbilder des Spitzenapex für alle Einfallsrichtungen auf einen Punkt zusammenfallen. Nach Einbau des STMs in die UHV-Messkammer wird mithilfe der Laserdiode ein Abbild der STM-Spitze auf den Eintrittsspalt des Spektrographen projiziert und auf diese Weise die optimale Position für den zweiten Parabolspiegel ermittelt. Nach erfolgreichem Abschluss dieser Grobjustierung erfolgt die Feinbestimmung der exakten Position des Spektrographen bezogen auf den zweiten Spiegel. Hierzu wird ein Ensemble von Silberclustern auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}$  durch Elektroneninjektion aus der STM-Spitze bei einer Spannung von einigen 100 V und Strömen von bis zu 5 nA zu intensiver Lichtemission angeregt. Durch Drehen des optischen Gitters im Monochromator wird das direkte Abbild des Eintrittsspalt auf den CCD-Chip projiziert (0. Beugungsordnung). Die optimale Position und Schärfe des entstandenen Leuchtflecks bezüglich des Eintrittsspalt lässt sich durch Variieren des Abstandes und der Höhe des Spektrographen sowie durch Nachjustieren des zweiten Parabolspiegels einstellen.

Die Abbildung der Eintrittsspaltebene ergab üblicherweise keinen punktförmigen Leuchtfleck, sondern eine kaustische elliptische Fläche. Dieses Verhalten resultiert aus der Tatsache, dass die Tunnelspitze nicht exakt im Fokus des ersten parabolischen Spiegels liegt. Darüber hinaus zeigte sich eine leichte Modifizierung des Leuchtflecks in der Eintrittsspaltebene bei einer Veränderung der Struktur der Spitze, z.B. nach Annähern der Spitze an die Probe. Um den geringen Quantenausbeuten aus dem Tunnelkontakt eines STMs gerecht zu werden, wurden die in dieser Arbeit vorgestellten Photonenspektren bei einer Eintrittsspaltbreite von 1 mm aufgenommen. Bei den Untersuchungen zeigte sich, dass für die Silber-Gold-Mischcluster eine Reduzierung der Eintrittsspaltbreite zu keiner deutlichen Verschmälerung der Linienbreite in den Photonenspektren führte.

## 4.2 Präparation der Proben und STM-Spitzen

Die Untersuchung des Legierungsverhaltens von Silber und Gold findet an einzelnen Clustern statt, die auf einem dünnen, wohlgeordneten Aluminiumoxidfilm deponiert werden. Dieser Film entsteht durch Oxidation eines NiAl(110)-Einkristalls im UHV. Im Gegensatz zu einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Volumenkristall vermeidet die Verwendung eines dünnen Oxidfilms elektronische Aufladungseffekte

und ermöglicht die Anwendung oberflächenphysikalischer Analysemethoden, wie z.B. LEED und STM.

Dieser Abschnitt stellt die Präparation der NiAl(110)-Oberfläche und des ultradünnen Aluminiumoxidfilms dar und beschreibt die Eigenschaften von Metalloberfläche und Oxidfilm (Abschnitt 4.2.1). Anschließend werden die Präparation der Silber-Gold-Cluster (Abschnitt 4.2.2) und der verwendeten STM-Spitzen (Abschnitt 4.2.3) vorgestellt.

#### 4.2.1 Präparation des Aluminiumoxidfilms auf NiAl(110)

##### NiAl(110)-Kristall

Die Präparation der NiAl(110)-Oberfläche folgt dem in der Literatur beschriebenen Verfahren [261]. Zunächst wird die Oberfläche durch wiederholten Beschuss mit Argonionen gereinigt (Ionenenergie= 1000 eV, Ionenstrom=  $5 \mu\text{A}$ , 1 Stunde) und anschließend bei 1300 K ausgeheilt. Bei dieser Temperatur heilen zum einen entstandene Defekte aus, zum anderen wird die durch den Ionenbeschuss gestörte Stöchiometrie in oberflächennahen Schichten wiederhergestellt. Die Präparationsschritte werden sooft wiederholt, bis die NiAl-Beugungsreflexe scharf und mit geringem Hintergrund in LEED-Experimenten erscheinen und eine reine und wohl geordnete Oberfläche anzeigen. Abbildung 4.5 zeigt eine solche LEED-Aufnahme mit dem charakteristischen Beugungsmuster für eine NiAl(110)-Oberfläche.

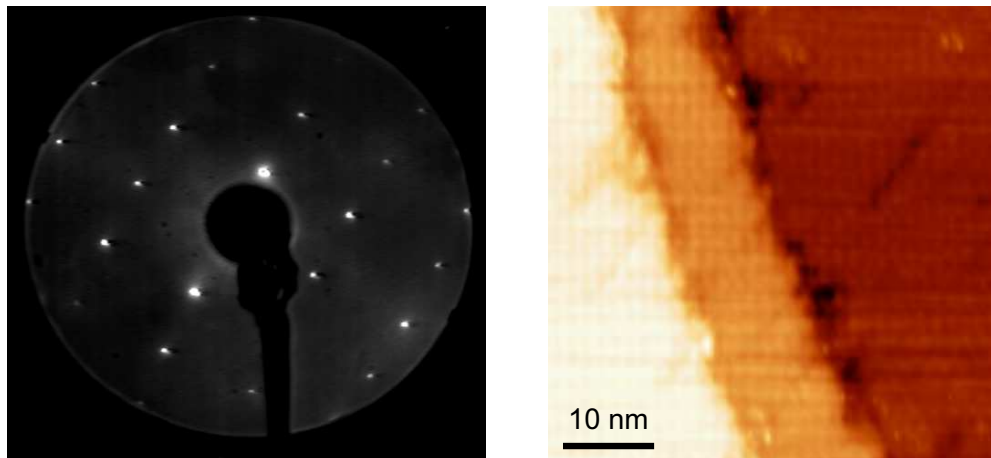


Abbildung 4.5: LEED-Aufnahme und STM-Bild (Bildgröße:  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ,  $U_{\text{Spitze}} = -1,7 \text{ V}$ ,  $I = 0,2 \text{ nA}$ ) der NiAl(110)-Oberfläche.

NiAl bildet eine geordnete Legierung, die in kubisch-raumzentrierter CsCl-Struktur kristallisiert. Die (110)-Oberfläche dieses Kristalls besitzt eine rechteckige Einheitszelle ( $a = 0,41 \text{ nm}$ ,  $b = 0,29 \text{ nm}$ ), was sich in LEED-Mustern der Oberfläche widerspiegelt [266]. Die (110)-Oberfläche besteht aus alternierenden Reihen aus Nickel- und Aluminiumatomen, die in [001]-Richtung verlaufen. Die Aluminiumatome relaxieren dabei leicht ins Vakuum ( $0,1 \text{ \AA}$ ), während die Nickelatome um  $0,1 \text{ \AA}$  ins Kristallvolumen einsinken [267, 268]. Rastertunnel-

mikroskopische Bilder zeigen große atomar ebene Terrassen der reinen NiAl-Oberfläche von bis zu 100 nm Breite, die durch monoatomare Stufenkanten voneinander getrennt sind (s. Abb. 4.5).

### Aluminiumoxidfilm

Die (110)-Oberfläche des Legierungskristalls NiAl stellt eine gute Grundlage zur Präparation eines dünnen, wohl geordneten Aluminiumoxidfilms dar [24, 261]. Die Herstellung des Films erfolgt direkt im Anschluss an die Präparation der NiAl(110)-Oberfläche. Zur Oxidation wird der Kristall bei einer Temperatur von 550 K mit 1200 L Sauerstoff begast. Der entstandene amorphe Oxidfilm wird danach für 5 Minuten bei 1100 K ausgeheilt. Nach nochmaliger Wiederholung dieses Oxidationsschritts entsteht ein dünner, wohl geordneter und geschlossener Aluminiumoxidfilm, deren Präparation sehr gut reproduzierbar ist [262]. Für die Präparation erweist sich die Verwendung eines NiAl-Einkristalls wegen seines höheren Schmelzpunktes von 1367 K im Vergleich zu einem Aluminiumeinkristall (933 K) als besonders günstig. Der hohe Schmelzpunkt erlaubt höhere Ausheiltemperaturen, wodurch sich der Oxidfilm langreichweitig ordnen kann.

Die Qualität des Films ist anhand seines charakteristischen rautenförmigen Beugungsmusters im LEED-Bild zu erkennen (Abbildung 4.6). Das LEED-Muster zeigt eine große Anzahl von Überstrukturreflexen. Aufgrund der geringen Schichtdicke des Aluminiumoxidfilms sind zusätzlich die Substratreflexe des NiAl(110)-Kristalls zu sehen.

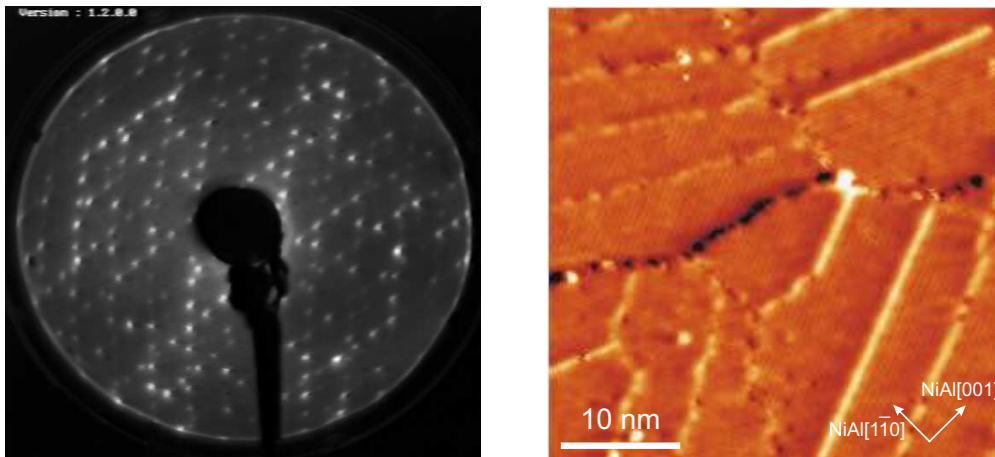


Abbildung 4.6: LEED-Aufnahme (diese Arbeit) und Tieftemperatur-STM-Bild (Bildgröße:  $38 \times 38 \text{ nm}^2$ ,  $U_{\text{Spitze}} = -4,5 \text{ V}$ ,  $I = 0,5 \text{ nA}$  bei 77 K, entnommen aus [264]) der  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ -Oberfläche.

Die höhere Oxidationsenthalpie von Aluminium im Vergleich zu Nickel führt zu einer ausschließlichen Bildung von Aluminiumoxid. Messungen mit Photoelektronenspektroskopie, inelastischer Ionenstreuung und Röntgenbeugung zeigten, dass sich die äußeren Aluminiumatome bei der Oxidation zur Oberfläche bewegen, während die Nickelatome leicht ins NiAl-Volumen diffundieren [261,

268,269]. Aus Experimenten mit LEED, STM und Röntgenbeugung wurden für die Einheitszelle des Films folgende Werte bestimmt:  $a=1,79$  nm,  $b=1,06$  nm und  $\gamma=88,6^\circ$ . Die Einheitszelle ist damit wesentlich größer als die der NiAl(110)-Oberfläche. Für die Dicke des Films ergibt sich ein Wert von 0,5 nm [262, 270, 271]. Der Film besteht aus einer doppelten Sauerstoff-Aluminium-Schicht und ist durch Sauerstoffionen terminiert, weshalb er nur eine schwache Wechselwirkung mit kleinen Molekülen, wie z.B. CO, CO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O, eingeht [263, 272].

Aus experimentellen Untersuchungen wurden Strukturmodelle für den dünnen Aluminiumoxidfilm entwickelt, die ähnlich zur  $\gamma$ - [263] bzw.  $\kappa$ -Phase [271] von Saphir sind. Jüngste DFT-Rechnungen, in Ergänzung zu atomar aufgelösten STM-Messungen, aus der Gruppe um Kresse und Varga legen hingegen ein Strukturmodell nahe, das keiner bekannten Volumenphase des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ähnlich ist, sondern durch die Stöchiometrie Al<sub>10</sub>O<sub>13</sub> bestimmt wird [273, 274].

Aufgrund der zweizähligen Symmetrie der NiAl(110)-Oberfläche wächst der Oxidfilm in zwei verschiedenen Reflektionsdomänen auf. Die Ausrichtung dieser Domänen ist gegenüber der  $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung des NiAl(110)-Substrats um  $+24^\circ$  bzw.  $-24^\circ$  geneigt. Die beiden um  $48^\circ$  gegeneinander gedrehten Domänen und die wesentlich größere Einheitszelle des Films gegenüber der Substratzelle sind für die komplexe LEED-Struktur mit ihren zahlreichen Beugungsreflexen verantwortlich (s. Abb. 4.6).

An der Grenze zwischen zwei Reflektionsdomänen kommt es zur Ausbildung von Liniendefekten, wie dies sehr deutlich in der Tieftemperatur-STM-Aufnahme in Abbildung 4.6 zu erkennen ist (entnommen aus [264]). Liniendefekte bilden sich auch zwischen gleichartigen Reflektionsdomänen und dienen hier zum Ausgleich der Gitterfehlanpassung zwischen NiAl und dem Aluminiumoxidfilm in  $[110]$ -Richtung (Antiphasendomäne). Diese Liniendefekte entstehen durch Einfügen einer zusätzlichen Reihe von Aluminiumatomen zwischen zwei benachbarten Oxideinheiten [264] und dienen als Nukleationszentren für das Wachstum von Metallclustern.

Die elektronischen Eigenschaften des Aluminiumoxidfilms zeichnen sich durch eine ausgeprägte Bandlücke von 8 eV [261] aus. Um mithilfe rastertunnelmikroskopischer Messungen elektronische Zustände des dünnen Oxidfilms abbilden zu können, ist es daher erforderlich, höhere Spannungen zwischen der Spitze und der Probe anzulegen. Beim Anlegen einer geringen Tunnelspannung finden die Elektronen keine Zustände in der Bandlücke des dünnen Oxidfilms vor und tunneln deswegen vorwiegend in unbesetzte Zustände des unterliegenden Metallsubstrats.

#### 4.2.2 Präparation der Silber-Gold-Cluster

Die untersuchten Silber-Gold-Cluster wurden durch Aufdampfen von Silber- und Goldatomen auf den dünnen Aluminiumoxidfilm bei 300 K hergestellt. Die thermisch aktivierten Atome diffundieren nach dem Auftreffen über die Oberfläche des Films und nukleieren an Stufenkanten oder Domängrenzen. Aufgrund der generell niedrigeren freien Oberflächenenergie von Oxiden im Vergleich zu Metallen [20, 275] kommt es bei den hier verwendeten Metallen zur Ausbildung von dreidimensionalen Clustern im thermischen Gleichgewicht. Dieses so ge-



nannte Volmer-Weber-Wachstum stellt sich im Vergleich zum Lagenwachstum (Frank-van-der-Merwe-Wachstum) immer dann ein, wenn die Summe aus der Oberflächenspannung des Metalls und der Metall-Oxid-Grenzfläche größer ist als die Oberflächenspannung des Oxides [276–278]:

$$\gamma_{Metall} + \gamma_{Grenzfläche} > \gamma_{Oxid} \quad (4.1)$$

Ein dreidimensionaler Wachstumsmodus wird neben Silber und Gold auch für andere Metalle auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  beobachtet [24, 28].

In Experimenten an einzelnen Silber-Gold-Clustern auf dem Aluminiumoxidfilm wurden Cluster untersucht, die auf zwei unterschiedliche Arten erzeugt wurden: im ersten Fall durch gleichzeitiges Aufdampfen der beiden Edelmetalle und im zweiten Fall durch nacheinander folgendes Deponieren, unterbrochen von einer 15 minütigen Pause. Die Menge des aufgebracht Materials ist in Monolagen (ML) angegeben. Die deponierte Gesamtmenge betrug 3,5 ML im Fall der durch gleichzeitiges Aufdampfen von Silber und Gold präparierten Cluster. Bei sukzessiver Präparation wurde insgesamt 4 ML Material abgeschieden.

Zur Kalibrierung der beiden Metallverdampfer und zur Bestimmung der aufgebracht Materialmenge wurde das Lagenwachstum von Silber und Gold im Submonolagenbereich auf der reinen  $\text{NiAl}(110)$ -Oberfläche genutzt. Auf diese Wachstumseigenschaften wird in Abschnitt 4.4 noch näher eingegangen. Zur Kalibrierung wurden die Edelmetalle bei konstanter Verdampfungsleistung und variabler Aufdampfdauer auf die Oberfläche aufgebracht und in anschließenden rastertunnelmikroskopischen Messungen der Bedeckungsgrad auf der Oberfläche bestimmt. Hieraus wurde die Anzahl der deponierten Atome pro Zeit- und Flächeneinheit für die beiden Edelmetalle gewonnen. Intrinsische Ungenauigkeiten der Messmethode verursachen einen Fehler von etwa 10% in der aufgedampften Menge. Neben dem Fehler in der Gesamtmenge ist insbesondere für gemischte Cluster der Fehler hinsichtlich der Clusterzusammensetzung von Bedeutung. Reine Silber- und Goldcluster weisen hierbei natürlicherweise keinen solchen Fehler auf. Legierungscluster mit gleichen Anteilen an Silber und Gold zeigen hingegen einen maximalen Fehler, der sich aus den Ungenauigkeiten der aufgebracht Mengen der Einzelmaterialien ergibt.

### 4.2.3 Präparation der STM-Spitzen

Bei den Untersuchungen in dieser Arbeit wurden Spitzen aus zwei verschiedenen Materialien verwendet, zum einen aus Wolfram und zum anderen aus einer Platin-Iridium-Legierung (80%/20%). Mit Wolframspitzen kann aufgrund ihrer wohl definierten Spitzenform ein hohes laterales Auflösungsvermögen in rastertunnelmikroskopischen Messungen erreicht werden. Bei Untersuchungen der  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ -Oberfläche hat sich aber gezeigt, dass sich die Tunneleigenschaften drastisch verschlechtern können, was vermutlich auf eine schrittweise Oxidation der Spitze durch den Sauerstoff des Oxidfilms zurückzuführen ist. Hierdurch entsteht eine Bandlücke an der Spitze, welche Untersuchungen bei niedrigen Tunnelspannungen erschwert. Aus diesem Grund hat es sich bei

rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen an Oxidfilmen als vorteilhaft erwiesen, die Wolframspitze durch eine PtIr-Spitze zu ersetzen. Platin-Iridium ist chemisch inerte und bildet unter den experimentellen Bedingungen keine Oxidschichten aus. Dieser Vorteil wird allerdings durch die weniger gut definierte Form von PtIr-Spitzen erkauft.

Bei Untersuchungen des metallischen Substrats NiAl(110) entfällt das Problem der Oxidbildung an der Spitze, so dass beide Spitzenmaterialien verwendet werden konnten. Im Folgenden werden die einzelnen Schritte zu einer erfolgreichen Präparation beider Spitzenmaterialien dargestellt.

### Wolframspitzen

Die Wolframspitzen werden durch elektrochemisches Ätzen eines polykristallinen Wolframdrahtes hergestellt. Die Ätzlösung besteht aus 2 mg KCl auf 10 ml destilliertem Wasser. Mit dieser Lösung wird eine Platindrahtschleife benetzt, die als Gegenelektrode zum Wolframdraht dient [279]. Der zu ätzende Draht wird in die Platindrahtschleife eingeführt und bei einer Wechselspannung von anfangs 10-15 V elektrochemisch vorgeätzt. Mit abnehmender Dicke des Drahtes wird die Spannung nach und nach bis auf etwa 3 V herunter geregelt. Der Ätzprozess wird mithilfe eines Lichtmikroskops in situ kontrolliert.

### Platin-Iridium-Spitzen

Das chemisch inerte PtIr lässt sich im Vergleich zum unedleren Wolfram weniger gut elektrochemisch ätzen, so dass die Spitzen in zwei Schritten präpariert werden müssen. Im ersten Schritt wird der PtIr-Draht(80%/20%) in eine KOH-Lösung (2 mg KOH auf 10 ml destilliertem Wasser) getaucht. Als Gegenelektrode zum PtIr-Draht dient hier eine Graphitelektrode. Der Draht wird bei einer Wechselspannung von etwa 20 V mehrere Minuten lang elektrochemisch geätzt, bis sich die Dicke am Drahtende deutlich reduziert. Der zweite Schritt erfolgt analog zur Präparation der Wolframspitze. Hierbei wird der vorgeätzte PtIr-Draht in einer Platindrahtschleife mit KOH-Lösung unter optischer Kontrolle eines Lichtmikroskops in seine endgültige Form gebracht.

## 4.3 NiAl(110)-Oberfläche

Die topographischen Eigenschaften der NiAl(110)-Oberfläche sind bereits in Abschnitt 4.2.1 vorgestellt worden, da dies zum Verständnis der Bildung des dünnen Oxidfilms dienlich war. Im Folgenden werden die Untersuchungen der Lichtemission aus dem Tunnelkontakt mit einer reinen NiAl(110)-Oberfläche dargestellt. Die beim Anlegen niedriger Tunnelspannungen zwischen Spitze und NiAl(110)-Substrat beobachtete Lichtemission geht dabei auf eine Kopplung zwischen Plasmonen in Spitze und Probe zurück. In früheren Arbeiten hat sich gezeigt, dass insbesondere bei Metalloberflächen die Photonenemission nicht nur vom Material der Probe selbst, sondern auch von dem der Spitze beeinflusst werden kann [159]. Um den spitzenabhängigen Einfluss auf das Emissionsverhalten aus dem NiAl(110)-Tunnelkontakt zu untersuchen, wurden Spitzen aus

zwei verschiedenen Materialien benutzt, nämlich Wolfram und Platin-Iridium. Die Photonenemission aus dem W-NiAl-Tunnelkontakt wurde bereits im Rahmen der Doktorarbeit von Nilius untersucht [34, 191]. Diese Ergebnisse werden hier mit denen für eine PtIr-Spitze verglichen.

### 4.3.1 Photonenemission aus einem W-NiAl-Tunnelkontakt

Nach Annähern einer Wolframspitze an eine wohl präparierte NiAl(110)-Oberfläche und Anlegen einer kleinen Tunnelspannung wird eine starke Photonenemission beobachtet. Mit zunehmender positiver Spannung zwischen Spitze und Probe nimmt die Photonenabgabe zunächst zu, erreicht bei einer Spannung von 4 V ihren maximalen Wert und nimmt dann langsam wieder ab. Die Wellenlängenposition des Maximums im Emissionsspektrum befindet sich bei einer Spitzenspannung von 2-7 V bei ungefähr 930 nm (1,3 eV) (s. Abb. 4.7(a)). Die Linienbreite beträgt etwa 190 nm (0,28 eV). Bei Spannungen oberhalb von etwa 7 V bildet sich zusätzlich ein zweiter Peak bei etwa 500 nm (2,5 eV) heraus, der allerdings deutlich schwächer als der niederenergetische Peak ist. Das beobachtete Verhalten ist unabhängig von der Polarität der angelegten Spannung.

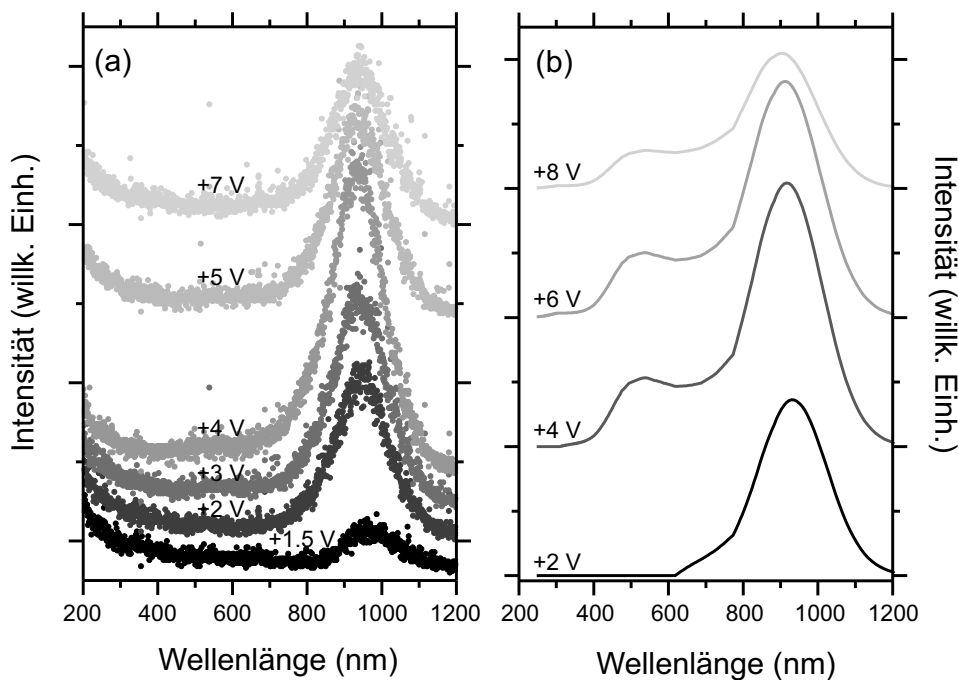


Abbildung 4.7: Gemessene (a) und berechnete (b) Photonenemissionsspektren aus einem W-NiAl(110)-Tunnelkontakt bei unterschiedlichen Spannungen zwischen Spitze und Probe (entnommen aus [265]).

Als Erklärung für die beobachtete Photonenemission wurde der strahlende Zerfall von spitzeninduzierten Plasmonen vorgeschlagen [191]. Diese Annahme wurde durch Rechnungen bestätigt, die auf einem Modell von Johansson und

Mitarbeitern basieren [164, 165], welches im Abschnitt 2.4 beschrieben wurden. In den Rechnungen wurde ein Spitzenradius von 50 nm angenommen, der Tunnelstrom betrug 5 nA. Retardierende Einflüsse wurden vernachlässigt. Die Werte für die dielektrischen Funktionen und Austrittsarbeiten von Wolfram und NiAl wurden der Literatur entnommen [280–282]. Um die berechneten und experimentellen Spektren miteinander vergleichen zu können, wurden erstere mit der Transferfunktion des optischen Systems multipliziert, die den Einfluss von Spiegel, Fenster, Gitter-Spektrograph und CCD-Chip auf das experimentelle Verhalten beschreibt. Abbildung 4.7(b) zeigt eine Reihe von berechneten Spektren für verschiedene Tunnelspannungen. Dabei sind nur Spektren für positive Spannungen zwischen Spitze und Probe gezeigt, die Spektren für negative Spannungen zeigen gleiches Verhalten.

Ein Vergleich der berechneten und experimentellen Spektren ergab, dass das beobachtete Emissionsverhalten des W-NiAl(110)-Tunnelkontaktes gut durch eine Modellierung von Plasmonenanregungen wiedergegeben wird. Der gemessene Photonenemissionspeak bei einer Wellenlängenposition von 930 nm kann somit dem strahlenden Zerfall von spitzeninduzierten Plasmonen im Tunnelkontakt zugeordnet werden. Der in den berechneten Spektren bei höheren Spannungen auftauchende zweite Peak bei 500 nm wurde einer höheren Plasmonenmode zugeordnet, die durch einen Knoten in der Feldverteilung zwischen Tunnelspitze und Kristalloberfläche charakterisiert ist. In den gemessenen Spektren ist dieser Peak nur schwach ausgeprägt. Eine Ursache hierfür könnte in der Geometrie der Spitze liegen. Da sich das Plasmon unter Beteiligung der Spitze ausbildet, hängt die resultierende Photonenausbeute empfindlich vom Krümmungsradius der Spitze ab. Es ist jedoch schwierig, die Ausmaße der Tunnelspitze experimentell zu bestimmen. Bei Untersuchungen mit einer künstlich abgeplatteten Spitze trat der Peak bei niedrigeren Wellenlängen deutlicher hervor [191].

Die Verringerung der Photonenausbeute mit zunehmender Spannung spiegelt den vergrößerten Abstand zwischen Spitze und Probe wider. Die elektromagnetische Kopplung zwischen beiden Elektroden nimmt ab und reduziert folglich die Oszillatorstärke des angeregten Plasmons. Auf der anderen Seite führte eine höhere Spannung zu einer Zunahme möglicher inelastischer Kanäle für tunnelnde Elektronen, die ihrerseits Plasmonen anregen können [155, 165]. Dieser Effekt kann allerdings die abnehmende Kopplung nicht kompensieren und führt zum beobachteten Maximum in der Photonenausbeute bei 4 V.

### 4.3.2 Photonenemission aus einem PtIr-NiAl-Tunnelkontakt

Wie bereits im Fall des W-NiAl-Tunnelkontakts kommt es auch beim Anlegen einer moderaten positiven Spannung (2–7 V) zwischen PtIr-Spitze und NiAl-Kristall zur Lichtemission. In Abbildung 4.8(a) sind Photonenemissionsspektren für unterschiedliche positive Spannungen zwischen Spitze und Probe dargestellt. Bei einer Spannung von etwa 2 V zeigt sich ein einzelner Emissionspeak bei etwa 850 nm (1,5 eV) im Photonenspektrum. Mit zunehmender Spannung nimmt seine Intensität zunächst zu, verringert sich aber dann deutlich bei höheren Spannungen. Die Linienbreite liegt bei etwa 250 nm (0,44 eV). Ab einer Spannung von 3 V zeigt sich ein zweiter Peak bei etwa 500 nm (2,5 eV), dessen Inten-

sität mit zunehmender Spannung rasch zunimmt und der ab 4 V das Spektrum dominiert. Mit weiter zunehmender Spannung wird auch dieser Peak wieder schwächer. Der hochenergetische Peak zeigt eine Linienbreite von etwa 210 nm (1,09 eV). Wie bei der Wolframspitze zeigt auch die Photonemission aus dem PtIr-NiAl-Tunnelkontakt keine Abhängigkeit von der Polarität der angelegten Tunnelspannung.

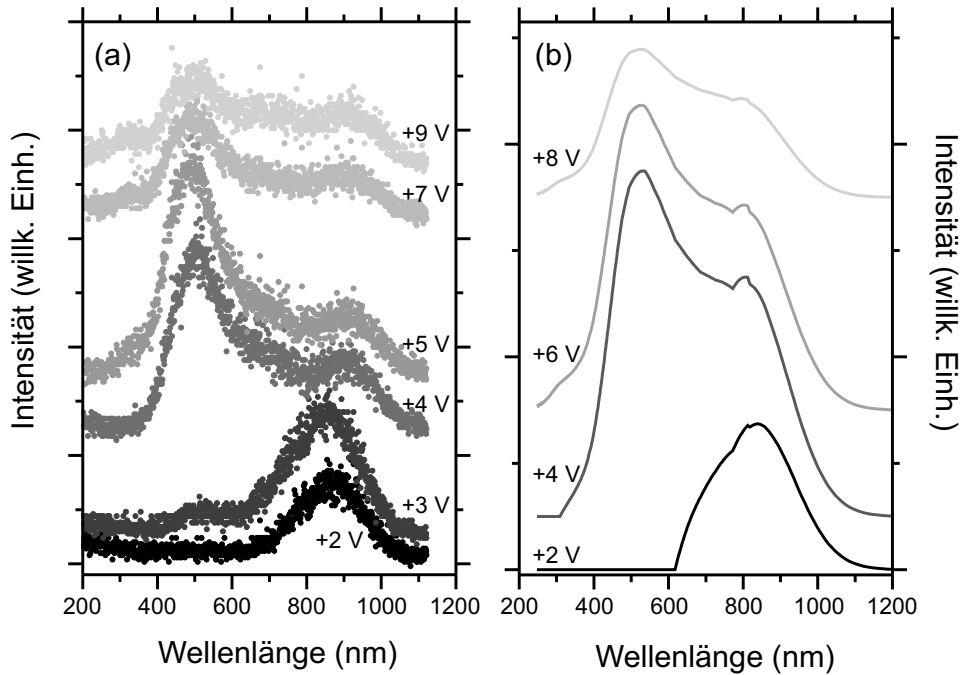


Abbildung 4.8: Gemessene (a) und berechnete (b) Photonemissionsspektren aus einem PtIr-NiAl(110)-Tunnelkontakt bei unterschiedlichen Spannungen zwischen Spitze und Probe.

In Analogie zu den Ergebnissen für eine Wolframspitze deutet die beobachtete Photonemission aus dem PtIr-NiAl-Tunnelkontakt ebenfalls auf den Zerfall von spitzeninduzierten Plasmonen hin. Insbesondere die Befunde, dass das Emissionsverhalten nicht von der Polarität der Tunnelspannung abhängt und die Intensität der Photonemission mit zunehmender Spannung wieder abnimmt, stützen diese Vermutung (s. Abschn. 2.4). Um diese Interpretation zu verifizieren, wurden Modellrechnungen nach Johansson durchgeführt, wobei ähnliche Werte für Spitzenradius und Tunnelstrom angenommen wurden wie für den W-NiAl-Tunnelkontakt. Die dielektrische Funktion von PtIr wurde der Literatur entnommen [283]. Eine Reihe von berechneten Spektren für verschiedene Spannungen sind in Abbildung 4.8(b) gezeigt. Auch hier sind nur Spektren für positive Spannungen zwischen Spitze und Probe dargestellt, da die Resultate für negative Spannungen ähnlich sind.

Wie bereits für den W-NiAl(110)-Tunnelkontakt, stimmen berechnete und gemessene Spektren gut überein. Die beobachtete Photonemission kann somit

wiederum dem strahlenden Zerfall von spitzeninduzierten Plasmonen im Tunnelkontakt zugeordnet werden. Auch die abnehmende Intensität der Photonenemission mit zunehmender Spannung lässt sich analog zur Wolframspitze auf die schwächer werdende elektromagnetische Kopplung zwischen der PtIr-Spitze und dem NiAl-Kristall zurückführen.

In den gemessenen und berechneten Emissionsspektren für den PtIr-NiAl-Tunnelkontakt sind zwei getrennte Peaks zu erkennen. Der Peak bei größerer Wellenlänge zeigt eine Maximumsposition ähnlich zu der des dominierenden Peaks bei der Photonenemission aus dem W-NiAl-Kontakt. Dies lässt vermuten, dass die gekoppelte Plasmonenmode mit einer Energie von 1,5 eV (850 nm) hauptsächlich durch die Eigenschaften des NiAl-Kristalls bestimmt wird. Ab einer Spitzenspannung von 4 V wird das Photonenemissionsspektrum durch eine Plasmonenmode bei niedrigeren Wellenlängen dominiert. Diese Mode erscheint nicht in den Spektren, die bei einer geringeren Spannung als 2,5 V aufgenommen wurden. Die Energie der Elektronen reichte bei diesen Tunnelspannungen offenbar noch nicht zur Anregung dieser Mode bei etwa 500 nm (2,5 eV) aus. Da das beobachtete spektrale Verhalten aus dem W-NiAl-Tunnelkontakt keinen dominierenden Peak bei 500 nm zeigt, kann auf eine gekoppelte Plasmonenmode geschlossen werden, die durch die dielektrischen Eigenschaften der PtIr-Spitze bestimmt wird.

Um die Zuordnung der einzelnen Peaks in den Photonenemissionsspektren zu untermauern, ist es hilfreich, die Annahme des verwendeten Modells nach Johansson zu diskutieren. In diesem Modell wird die STM-Spitze durch eine Kugel beschrieben, die sich oberhalb einer Metalloberfläche befindet (s. Abschn. 2.4). Einfache Abschätzungen über die optischen Eigenschaften einer *isolierten* Kugel erlauben Rückschlüsse auf optische Moden im STM-Tunnelkontakt, da die Kugelmode die obere Grenzenergie für eine gekoppelte Plasmonenmode darstellt. Die optischen Eigenschaften einer metallischen Kugel erhält man durch die Mie-Theorie (s. Abschn. 2.2.1). Für eine Kugel im Vakuum bei Vernachlässigung der Dämpfung gilt die Resonanzbedingung  $\epsilon_1(\omega) = -2$  (s. Gl. 2.4 in Abschn. 2.2.1). Aufgrund der Kopplung der Plasmonenmoden in Spitze und Probe ist die Resonanzposition für das spitzeninduzierte Plasmon im Vergleich zur isolierten Kugel zu höheren Wellenlängen verschoben. Abbildung 4.9 zeigt die dielektrischen Funktionen für NiAl, W und PtIr. Aus der Abbildung 4.9(a) geht hervor, dass der Realteil der dielektrischen Funktion von PtIr im Vergleich zum NiAl tatsächlich bei niedrigeren Wellenlängen einen Wert von  $\epsilon_1(\omega) = -2$  erreicht. Des Weiteren zeigt der Imaginärteil der dielektrischen Funktion von PtIr bei 850 nm eine sehr starke Dämpfung, was die Ausbildung einer PtIr-dominierten Plasmonenmode in diesem Bereich unterdrücken würde (s. Abb. 4.9(b)). Aus beiden Überlegungen kann man die Mode bei höheren Wellenlängen primär Anregungen im NiAl zuordnen, während die Mode bei kürzeren Wellenlängen PtIr-Charakter trägt. Dabei darf jedoch nicht außer Acht gelassen werden, dass in beiden Fällen eine starke Kopplung zwischen den elektromagnetischen Eigenschaften von Spitze und Probe stattfindet.

In der beobachteten Photonenemission aus dem W-NiAl-Kontakt wird keine Resonanz beobachtet, die klar dem Wolfram zuzuordnen wäre. Dieses lässt sich auf die starken dielektrischen Verluste in Wolfram zurückführen, die sich

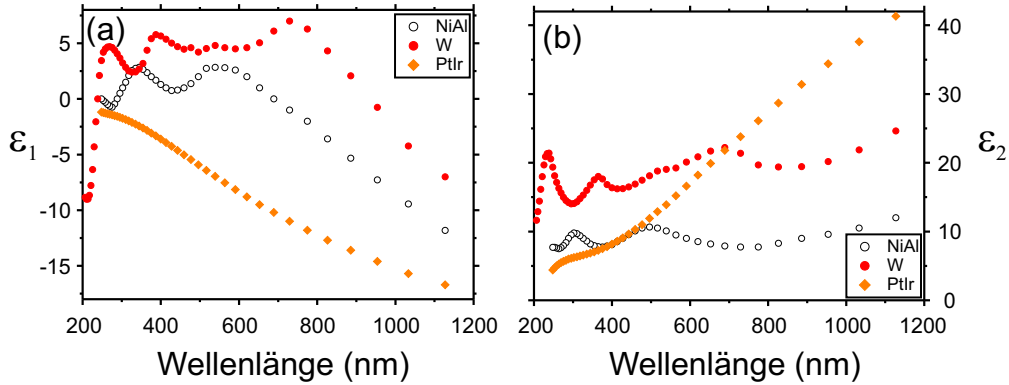


Abbildung 4.9: (a) Real- und (b) Imaginärteil der dielektrischen Funktion von NiAl, W und PtIr (nach [280, 281, 283]).

in höheren Werten für den Imaginärteil der dielektrischen Funktion ( $\epsilon_2$ ) im entsprechenden Bereich widerspiegeln. Untersuchungen der Lichtemission aus dem Tunnelkontakt einer Ag(111)- bzw. Au(110)-Oberfläche aus der Gruppe von Gimzewski zeigten Emissionspeaks mit höherer Intensität und schmalere Linienbreiten bei Verwendung von Silber- bzw. Goldspitzen im Vergleich zu Wolframspitzen [159]. Bei diesen Untersuchungen wurde für die Edelmetallspitzen auch eine deutliche Verschiebung der Resonanzposition des Plasmons beobachtet, was auf eine stärkere Kopplung zwischen beiden Elektronensystemen hindeutet. Dieses lässt sich qualitativ wie folgt verstehen [159]: Die Wolframspitze verfügt über keine ausgeprägte Plasmonenanregung, ihr Anteil an der Ausbildung von spitzeninduzierten Plasmonen ist daher passiv. Silber- bzw. Goldspitzen hingegen besitzen eine deutliche Plasmonenresonanz, die stark an die Plasmonenmode in der Silber- bzw. Goldoberfläche ankoppelt und zu einer intensiven Lichtemission aus dem Tunnelkontakt führt. Zudem zeigten Untersuchungen einer polykristallinen Silberoberfläche mit unterschiedlichen Spitzenmaterialien (W, PtIr und Au) im Wellenlängenbereich von 400-600 nm eine deutlich niedrigere Photonenemissionsrate für Wolframspitzen im Vergleich zu PtIr- und Goldspitzen, was ebenfalls auf die höhere interne Dämpfung von Wolfram zurückgeführt wurde [284].

### Quantenausbeute

Aus den berechneten Spektren für den W-NiAl- und den PtIr-NiAl-Tunnelkontakt wurde über die differentielle Leistung  $d^2P/d\Omega d(\hbar\omega)$  die Quantenausbeute für den Wellenlängenbereich von 200-1200 nm bestimmt, d.h. die Anzahl der emittierten Photonen pro injiziertes Elektron. Unter Berücksichtigung des experimentell zugänglichen Raumwinkels von etwa 4 Sterad erhält man bei einem Tunnelstrom von 1 nA und einer Zeitdauer von 1 s eine durchschnittliche Anzahl von etwa  $3 - 6 \cdot 10^4$  emittierten Photonen für beide Spitzenmaterialien. Bei einer Spannung von 4 V ergibt sich daraus für den W-NiAl-Tunnelkontakt

eine Quantenausbeute von  $4,6 \cdot 10^{-6}$  und für PtIr-NiAl von  $9,1 \cdot 10^{-6}$  Photonen pro Elektron. Im Gegensatz hierzu zeigen Edelmetallspitzen bzw. -proben eine fünfzigmal höhere Quantenausbeute [155]. Edelmetalle besitzen mit ihren tiefer liegenden d-Bändern deutlich geringere elektromagnetische Verluste im Vergleich zu den Übergangsmetallen. Dieses spiegelt sich auch in den niedrigen  $\epsilon_2$ -Werten der dielektrischen Funktion von Edelmetallen wider, was die erhöhte Photonenemission erklärt. Eine experimentelle Bestätigung des relativ kleinen Unterschieds in der Quantenausbeute einer Wolframspitze gegenüber einer PtIr-Spitze konnte nicht erbracht werden.

### Zusammenfassung

Die Untersuchungen der Lichtemission aus dem Tunnelkontakt einer NiAl(110)-Oberfläche mit einer Wolfram- bzw. PtIr-Tunnelspitze zeigen deutlich den Einfluss der dielektrischen Eigenschaften beider Spitzenmaterialien. Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit Modellrechnungen nach Johansson ergab eine gute Übereinstimmung in der spektralen Form und den relativen Intensitäten für Wolfram- und PtIr-Spitzen. Anhand dieser Übereinstimmung lässt sich die beobachtete Lichtemission dem Zerfall von spitzeninduzierten Plasmonenmoden im Tunnelkontakt zuordnen.

Die Untersuchungen zeigen außerdem, dass die Wahl eines Spitzenmaterials mit niedrigerem Imaginärteil der dielektrischen Funktion  $\epsilon_2$  zu einer höheren Photonenemission führt. Da die Photonenemission aus Silber-Gold-Clustern in einem Wellenlängenbereich erwartet wird, in dem  $\epsilon_2$  von PtIr relativ niedrig ist, erweist sich die Wahl von PtIr-Spitzen als günstig für diese Untersuchungen.

## 4.4 Silber- und Goldfilme auf NiAl(110)

In diesem Abschnitt werden die Wachstumseigenschaften und das optische Verhalten von dünnen Silber- und Goldfilmen auf einem NiAl-Substrat vorgestellt. Die Filme werden durch Abscheidung von Atomen aus der Gasphase auf die NiAl(110)-Oberfläche bei Raumtemperatur hergestellt.

### 4.4.1 Wachstum von Silber auf NiAl(110)

Die NiAl(110)-Oberfläche zeichnet sich, wie in Abschnitt 4.2.1 dargestellt, durch große Terrassen mit alternierenden Aluminium- und Nickelreihen aus. Die Aluminiumatome in der obersten Lage relaxieren dabei leicht ins Vakuum, wohingegen die Nickelatome ein wenig zur zweiten Lage hin verschoben sind [267,268]. Diese Relaxation führt zu einer Ausbildung von Gräben entlang der [001]-Richtung der NiAl(110)-Oberfläche. Die topographischen Untersuchungen von NiAl nach Silberdeposition ergaben, dass Silberatome hauptsächlich an Stufenkanten nukleieren und von dort langgestreckte Inseln monoatomarer Höhe entlang der NiAl[001]-Richtung bilden. Mit zunehmender Bedeckung breiten sich die Inseln über die gesamte Oberfläche aus, bevor die nächste Monolage zu wachsen beginnt (Frank-van-der-Merwe-Modus).



Die Abbildungen 4.10(a) und (b) zeigen topographische Aufnahmen einer NiAl(110)-Oberfläche nach dem Deponieren von 1 ML Silber. Diese rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen sind mit einer Wolframspitze durchgeführt worden. In den Aufnahmen erkennt man deutlich die Ausbildung heller Strei-

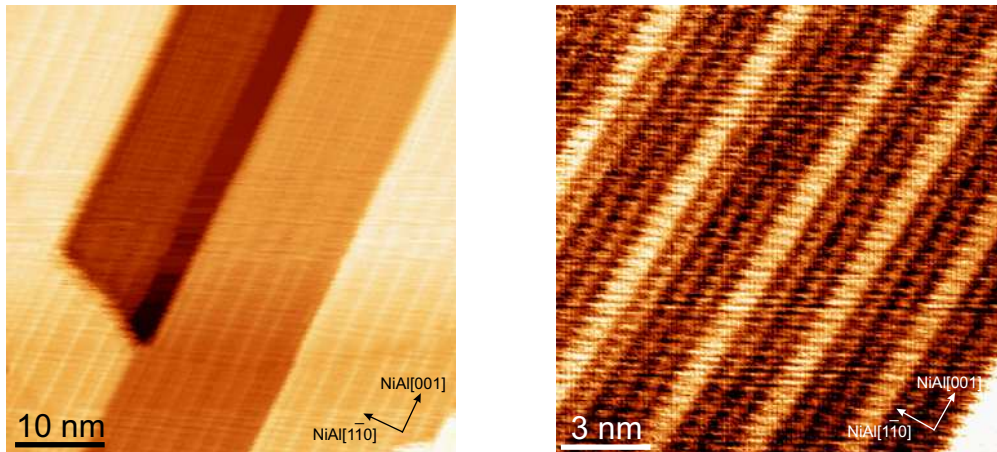


Abbildung 4.10: STM-Bild von 1 ML Silber auf einer NiAl(110)-Oberfläche bei  $T = 300$  K. (a)  $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$ ,  $U_{\text{Spitze}} = -1,6 \text{ V}$ ,  $I = 0,2 \text{ nA}$ , (b)  $15 \text{ nm} \times 15 \text{ nm}$ ,  $U_{\text{Spitze}} = -1,0 \text{ V}$ ,  $I = 0,1 \text{ nA}$ .

fen, die sich über NiAl(110)-Stufenkanten hinweg fortsetzen (Abb. 4.10(a)). Der Abstand zwischen den Streifen ist nicht konstant (Abb. 4.10(b)). Dünne Linien treten in einem mittleren Abstand von  $0,8 \pm 0,2 \text{ nm}$  auf, während dickere Linien in Abständen von  $2,8 \pm 0,3 \text{ nm}$  bzw.  $3,8 \pm 0,3 \text{ nm}$  beobachtet wurden. Silber wächst normalerweise in der kubisch-flächenzentrierten Struktur mit einer Gitterkonstanten von  $0,4086 \text{ nm}$  [285]. Die Einheitszelle der (111)-Oberfläche entspricht einem Rhombus mit einer Kantenlänge von  $0,289 \text{ nm}$ , was zu Abständen zwischen benachbarten Silberreihen von  $0,25 \text{ nm}$  führt. NiAl(110) zeigt hingegen eine rechteckige Einheitszelle mit  $a = 0,41 \text{ nm}$  und  $b = 0,29 \text{ nm}$  [266]. Die Reihenstruktur in den STM-Bildern entsteht nun aus dem Versuch des Silbers, seine hexagonale Struktur trotz rechteckiger Symmetrie der Unterlage beizubehalten. Die rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen deuten dabei darauf hin, dass Silber die daraus entstehenden Verspannungen durch Herausdrücken einzelner Reihen aus der Oberfläche auszugleichen versucht.

Da die laterale Auflösung des verwendeten STMs nicht für eine atomare Strukturanalyse ausreichte, wurden von Nilius Messungen an diesem System mit einem höher auflösenden Tieftemperatur-STM vorgenommen. Diese zeigten, dass sich die Struktur durch Reihen von Silberatomen ergibt, die alternierend auf *on-top*-, Brücken- und Muldenplätzen bezüglich der Aluminium- bzw. Nickelreihen des Substrates liegen [286]. Das hierdurch entstehende Moiré-Muster geht auf 8-10 Silberreihen auf 4-5 NiAl(110)-Einheitszellen zurück, was zu den regelmäßigen Abständen zwischen den hellen Linien führt. Durch Liniendefekte und Stufenkanten im Substrat kann es zu abweichenden Linienabständen kommen. In einer Arbeit aus der Neddermeyer-Gruppe wurde bereits berichtet, dass Silber zweidimensionale Inseln mit monoatomarer Höhe auf der NiAl(110)-

Oberfläche bildet. Die Silberinseln verliefen ebenfalls entlang der NiAl-[001]-Richtung [287], über einzelne zum Vakuum hin versetzte Silberreihen wurde damals nicht berichtet.

#### 4.4.2 Wachstum von Gold auf NiAl(110)

Beim Deponieren von Gold auf einer NiAl(110)-Oberfläche bei 300 K kommt es zuerst zu einer Dekoration von Stufenkanten des Substrats. Von diesen ausgehend bilden sich zweidimensionale Inseln monoatomarer Höhe mit unregelmäßiger Form (Abb. 4.11(a) und (b)). Mit einer zunehmenden Bedeckung wachsen diese Inseln über die gesamte Oberfläche. Eine Ausbildung von lang gestreckten Streifen wie bei Silber wurde nicht beobachtet. Die rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen an Gold auf NiAl(110) sind mit einer PtIr-Spitze durchgeführt worden.

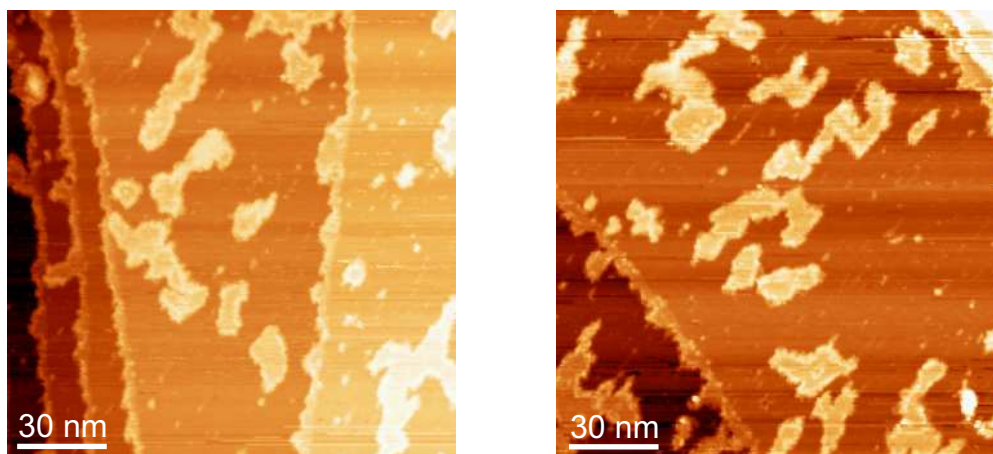


Abbildung 4.11: STM-Bild von 0,25 ML Gold auf einer NiAl(110)-Oberfläche bei  $T=300$  K. (a) und (b)  $150\text{ nm} \times 150\text{ nm}$ ,  $U_{\text{Spitze}} = -1,9\text{ V}$ ,  $I = 0,1\text{ nA}$ .

Gold zeigt, analog zu Silber, eine kubisch-flächenzentrierte Struktur mit einer fast identischen Gitterkonstanten von  $0,4079\text{ nm}$  [285]. Die Einheitszelle der Au(111)-Oberfläche entspricht einem Rhombus mit einer Kantenlänge von  $0,288\text{ nm}$ , ähnlich wie bei Silber. Die beiden Edelmetalle unterscheiden sich allerdings in ihrer Mobilität auf der NiAl(110)-Oberfläche. Sie ist für Gold geringer als für Silber und reicht bei 300 K nicht aus, um auf NiAl(110) eine langreichweitige geordnete Überstruktur auszubilden. Ein weiterer Grund könnte in der geringeren Fähigkeit von Gold liegen, Gitterverzerrungen auszugleichen. Interatomare Abstände bei Gold sind weniger flexibel und passen sich daher schlechter an die Reihenstruktur der NiAl(110)-Oberfläche an. Außerdem zeigen Goldatome im Vergleich zu Silberatomen eine höhere Bindungsenergie untereinander, was sich auch im höheren Schmelzpunkt bemerkbar macht. Durch die relativ starke Bindung der Goldatome untereinander spielt die Bindung zur Oberfläche hin vermutlich eine geringere Rolle, so dass kein epitaktisches Wachstum von Gold auf der NiAl(110)-Oberfläche erzwungen wird.

### 4.4.3 Lichtemission dünner Silber- und Goldfilme auf NiAl(110)

Neben der Untersuchung des Wachstums von Silber und Gold auf dem NiAl(110)-Kristall mithilfe von rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen wurden auch die optischen Eigenschaften der Systeme untersucht. Dazu wurden mit der STM-Spitze Elektronen bei verschiedenen Spannungen in die Silber- bzw. Goldinseln injiziert. Die resultierenden Photonenspektren unterschieden sich allerdings nicht signifikant von denen des reinen NiAl-Substrats, die im vorherigen Abschnitt 4.3 vorgestellt wurden. Offensichtlich reicht eine Monolage des entsprechenden Metalls nicht aus, um die dielektrischen Eigenschaften der Probe messbar zu ändern.

#### Zusammenfassung

Die beiden Edelmetalle Silber und Gold wachsen auf einer NiAl(110)-Oberfläche in zweidimensionalen Inseln monoatomarer Höhe auf. Silber bildet dabei Streifen entlang der [001]-Richtung von NiAl(110), die über Stufenkanten hinweg verlaufen. Innerhalb dieser Streifen sind einzelne Atomreihen zum Vakuum versetzt, um Verspannungen zwischen den deponierten Silberatomen und der NiAl(110)-Oberfläche auszugleichen. Goldatome bilden hingegen Inseln mit unregelmäßigen Formen aus, was in ihrer im Vergleich zu Silberatomen geringeren Beweglichkeit auf NiAl(110) und der höheren Bindungsenergie der Goldatome untereinander begründet liegt. Untersuchungen der optischen Eigenschaften der monoatomaren Silber- und Goldfilme ergaben kein neues Verhalten im Vergleich zum reinen NiAl(110)-Substrat.

## 4.5 Silber-Gold-Cluster auf einem Aluminiumoxidfilm auf NiAl(110)

In den bisherigen Abschnitten dieses Kapitels wurden die topographischen und optischen Eigenschaften der reinen NiAl(110)-Oberfläche sowie die Wachstumseigenschaften von Silber und Gold auf dieser Oberfläche diskutiert. Des Weiteren wurden die topographischen Eigenschaften des Aluminiumoxidfilms auf NiAl(110) vorgestellt. Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse zur Untersuchung des Legierungsverhaltens von Silber und Gold in einzelnen nanoskopischen Clustern auf diesem Aluminiumoxidfilm dargestellt. Hierbei werden zunächst die Wachstumseigenschaften für Cluster mit unterschiedlicher Silber-Gold-Zusammensetzung und anschließend deren optische Eigenschaften anhand von Photonenemissionsexperimenten vorgestellt. Diese Untersuchungen schließen an die von Nilius durchgeführten Messungen an reinen Silber- und Goldclustern auf demselben Substrat an [34, 35, 265]. Alle in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen sind mit PtIr-Spitzen durchgeführt worden.

### 4.5.1 Wachstumseigenschaften der Silber-Gold-Legierungscluster

Die Abbildungen 4.12(a-d) zeigen rastertunnelmikroskopische Aufnahmen von Silber-Gold-Clustern, die durch gleichzeitiges Aufbringen der beiden Metalle

auf eine  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ -Oberfläche aufgewachsen bei 300 K entstanden sind. Der Silberanteil in den einzelnen Clustern nimmt bei einer konstanten Gesamtbedeckung von 3,5 ML von (a) nach (d) zu, wobei die Bilder 4.12(a) und (d) reine Gold- bzw. Silbercluster zeigen.

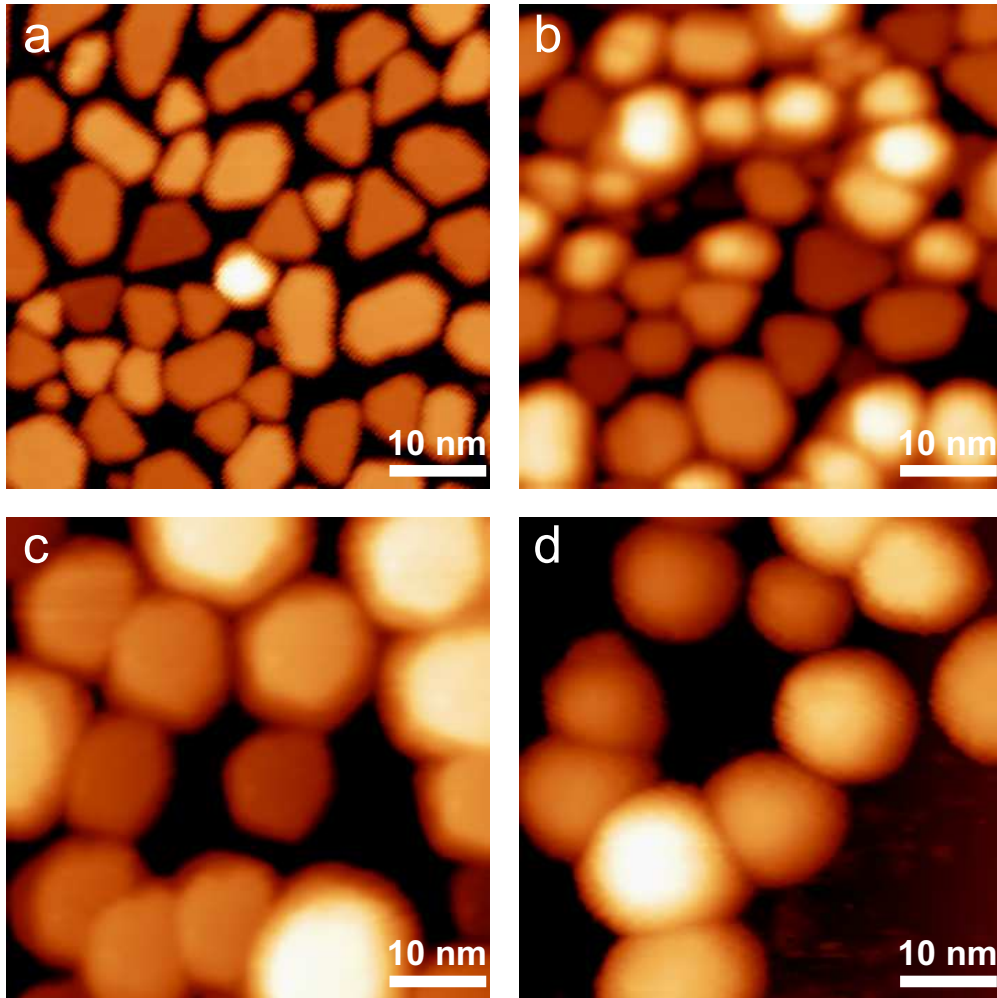


Abbildung 4.12: STM-Bilder von AgAu-Legierungsclustern auf einer  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ -Oberfläche bei einer Gesamtbedeckung von 3,5 ML bei  $T=300\text{ K}$ . Der Silberanteil der Cluster ist 0% in (a),  $(40\pm 5)\%$  in (b),  $(70\pm 4)\%$  in (c) und 100% in (d) (Bildgröße:  $50\text{ nm} \times 50\text{ nm}$ ,  $U_{\text{Spitze}} = -1,5\text{ V}$ ,  $I = 0,1\text{ nA}$ ).

Aus den Aufnahmen geht hervor, dass mit zunehmendem Silberanteil die Dichte der Teilchen abnimmt, von  $(2,0\pm 0,3) \cdot 10^{12}$  Teilchen pro  $\text{cm}^2$  für Gold auf  $(0,5\pm 0,2) \cdot 10^{12}$  Teilchen pro  $\text{cm}^2$  für Silber. Dabei vergrößert sich der mittlere Durchmesser der Cluster. Die rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen zeigen zudem für Teilchen mit einem hohen Goldanteil die Ausbildung von sehr flachen Clustern mit einer mittleren Höhe von 1,5-2 nm und einem Durchmesser von ungefähr 8 nm. In den Messungen ist außerdem die Ausbildung von hexagonalen Facetten auf der Oberfläche der goldreichen Teilchen zu erkennen. Mit

zunehmendem Silberanteil nehmen Höhe und Größe der Cluster zu. Die Form ändert sich dabei zu mehr hemisphärischen Teilchen mit einer mittleren Höhe von 5-6 nm. Für das Aspektverhältnis, definiert als Quotient aus Clusterhöhe und -durchmesser ergab sich für reine Silbercluster ein Wert von  $0,50 \pm 0,05$ , für reine Goldcluster von  $0,30 \pm 0,05$ .

Die STM-Bilder suggerieren einen sehr geringen Abstand zwischen einzelnen Clustern. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass aufgrund der Faltung zwischen der geometrischen Form der Tunnelspitze und den Clustern auf der Oberfläche die laterale Clusterausdehnung vergrößert erscheint. Eine exakte Bestimmung dieses Effektes ist schwierig, da Größe und Form der Spitze im Experiment weitgehend unbekannt sind. Die angegebenen lateralen Dimensionen können daher nur als obere Grenze betrachtet werden, die tatsächliche Ausdehnung der einzelnen Teilchen ist um einen Faktor von ungefähr  $1,5 \times$  kleiner.

Die sich aus den rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen ergebende kontinuierliche Veränderung der Dichte, Größe und Form der Silber-Gold-Mischcluster mit zunehmendem Silberanteil lässt vermuten, dass sich bei gleichzeitigem Aufwachsen von Silber und Gold bei einer Temperatur von 300 K Legierungscluster gebildet haben. Zudem wurde eine homogene Größenverteilung der Cluster beobachtet, ein separates Aufwachsen von monometallischen Silber- und Goldclustern hätte sich hingegen durch eine bimodale Verteilung gezeigt. In einer Schmelze vermischen sich Silber und Gold in beliebiger Zusammensetzung ohne Phasentrennung. Dieses lässt sich auf die praktisch identischen Gitterkonstanten und die Tatsache zurückführen, dass beide Edelmetalle dieselbe Kristallstruktur, ähnliche Schmelzpunkte und elektronische Eigenschaften besitzen.

Die rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Clusterdichte vom Silber-Gold-Verhältnis. Dies lässt sich auf ein unterschiedliches Keimbildungsverhalten für Silber und Gold auf dem Aluminiumoxidfilm zurückführen. Silbercluster wachsen bei Raumtemperatur bevorzugt an Stufenkanten und seltener an Domängrenzen des Aluminiumoxidfilms auf, während Goldcluster zusätzlich innerhalb der Domänen des Oxidfilms nukleieren. Die abnehmende Clusterdichte mit zunehmendem Silberanteil in den Clustern spiegelt die höhere Mobilität der Silberatome und die geringere Wechselwirkung zwischen Silberatomen und Aluminiumoxidfilm im Vergleich zu Goldatomen wider. Aufgrund der größeren Diffusionslängen von Silber verringert sich die Anzahl der Cluster, wodurch diese auch deutlich größer werden.

Auch bezüglich der Clusterform zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Silber-Gold-Mischcluster. Mit zunehmendem Silberanteil wächst das Aspektverhältnis der Cluster, die folglich von flachen zu mehr hemisphärischen Clusterformen übergehen. Um die Veränderungen in der Clusterform zu verstehen, wird auf ein Modell zurückgegriffen, bei dem der Metallcluster durch einen Metalltropfen auf einer Oxidoberfläche beschrieben wird (s. Abb. 4.13(a)). Die Form des Tropfens ergibt sich aus dem Wechselspiel zwischen drei Oberflächenspannungen: (1) Metallcluster/Vakuum:  $\gamma_{Cl}$ , (2) Oxidsubstrat/Vakuum:  $\gamma_S$  und (3) Cluster/Substrat:  $\gamma_{Cl/S}$ . Da die Oberflächen-



spannung als Quotient aus Kraft und Länge dargestellt werden kann, ergibt sich ein Kräftegleichgewicht am Berührungspunkt von Oxid, Cluster und Gasphase [288]. Die Beziehung der einzelnen Kräfte bzw. Oberflächenspannungen wird durch die Gleichung von Young beschrieben [288, 289]:

$$\gamma_S = \gamma_{Cl/S} + \gamma_{Cl} \cdot \cos\theta \quad (4.2)$$

Der Kontaktwinkel  $\theta$  ist dabei ein Maß für die Benetzbarkeit des Oxides und damit für die Wechselwirkung zwischen Oxid und Metallpartikel. Je größer der Kontaktwinkel, desto kleiner ist die Bindung des Metalls an das oxidische Substrat.

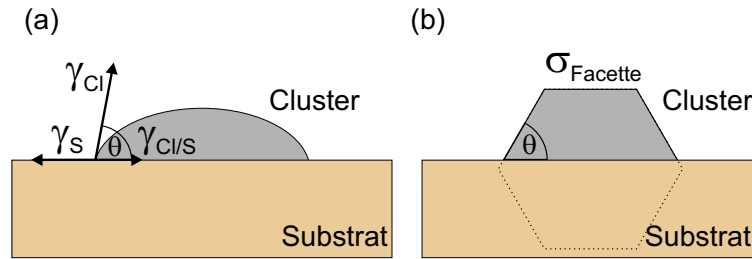


Abbildung 4.13: Modelle eines deponierten Clusters auf einer Oxidoberfläche. (a) Tropfenmodell,  $\gamma_S$ ,  $\gamma_{Cl}$  und  $\gamma_{Cl/S}$  sind die Oberflächenspannungen Substrat/Vakuum, Cluster/Vakuum und Cluster/Substrat. (b) Wulff-Polyeder,  $\sigma_{Facette}$  entspricht der Oberflächenenergie der Facette.

Die Bindungsstärke des Clusters auf dem Oxidfilm wird durch die Adhäsionsenergie  $E_{Adh}$  charakterisiert. Diese muss aufgebracht werden, um das Cluster-Oxid-System in seine Bestandteile zu trennen. Sie setzt sich nach Dupré aus den entsprechenden Termen der Oberflächenenergie zusammen:

$$E_{Adh} = \sigma_S + \sigma_{Cl} - \sigma_{Cl/S}. \quad (4.3)$$

Über die Young-Dupré-Beziehung lässt sich schließlich diese Energie mit dem Kontaktwinkel  $\theta$  in Verbindung bringen:

$$E_{Adh} = \sigma_{Cl}(1 + \cos\theta). \quad (4.4)$$

Hierbei wird angenommen, dass das Verhalten für Oberflächenspannung  $\gamma$  und Oberflächenenergie  $\sigma$  identisch ist [290].

Aus der Gleichung 4.4 ergibt sich eine hohe Adhäsionsenergie bei hoher Oberflächenenergie des Metallclusters und kleinem Kontaktwinkel. Aus der Literatur erhält man für Silber eine niedrigere Oberflächenspannung bzw. Oberflächenenergie als für Gold. Dabei wurden die entsprechenden Werte aus Messungen an Flüssigkeiten [291] bzw. aus Berechnungen für die (111), (110) und (100)-Flächen [292] herangezogen, da eine experimentelle Bestimmung von absoluten Werten für die Oberflächenenergie von Festkörpern äußerst schwierig und fehleranfällig ist. Die rastertunnelmikroskopischen Ergebnisse in dieser Arbeit ergaben andererseits einen größeren Kontaktwinkel für silberreiche Legierungscluster im Vergleich zu goldreichen Clustern. Insgesamt lässt sich hieraus

nach Gleichung 4.4 auf eine geringere Adhäsionsenergie für Silber als für Gold auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  schließen. Die Wechselwirkung von Goldatomen mit dem dünnen Oxidfilm wäre demnach stärker als die von Silberatomen, was auch die geringere Beweglichkeit von Goldatomen auf dem Oxidfilm erklären würde.

Im Gegensatz hierzu ergaben Messungen an flüssigen Metallen auf einer Aluminiumoxidoberfläche einen etwas kleineren Kontaktwinkel und eine höhere Adhäsionsenergie für Silber im Vergleich zu Gold. [289, 293]. Diese Messungen wurden allerdings an einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Volumenkristall und nicht auf dem dünnen Aluminiumoxidfilm auf NiAl(110) durchgeführt. In rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen der Adsorption von Gold auf dem  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ -System konnte kürzlich eine Beteiligung des NiAl-Substrates an der Bindung zwischen Gold und dem Aluminiumoxid eindeutig nachgewiesen werden [294].

Eine weitere mögliche Erklärung für die unterschiedliche Clusterform für beide Edelmetalle liefern Strukturberechnungen für sehr kleine Edelmetallcluster in der Gasphase. Diese zeigen, dass für  $\text{Ag}_7^-$ -Cluster dreidimensionale und für  $\text{Au}_7^-$ -Cluster planare Strukturen energetisch günstig sind [295]. Dieses Ergebnis ist eine direkte Folge der starken relativistischen Effekte in Gold im Vergleich zu Silber.

Neben den unterschiedlichen Formen der Legierungscluster in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung zeigen goldreiche Teilchen die Ausbildung polygonaler Facetten. Die Entstehung wohl definierter Clusterformen liefert einen Hinweis auf eine kristalline Struktur. Zur Beschreibung dieses Phänomens bietet sich die so genannte Wulff-Konstruktion an, bei der der deponierte Cluster, wie in Abbildung 4.13(b) dargestellt, durch einen Polyeder beschrieben wird [21, 296]. Im thermischen Gleichgewicht formt der Cluster wohl definierte Facetten aus, deren kristallographische Orientierung durch die Flächen mit der niedrigsten Oberflächenenergie gegeben ist. Metalle wie Silber, Gold, Palladium und Platin mit flächenzentrierter Kristallstruktur bilden aufgrund der niedrigen Oberflächenenergie bevorzugt (111)-Oberflächen aus. In atomar aufgelösten rastertunnelmikroskopischen Messungen an Palladiumclustern von mindestens 4 nm Größe auf einer  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ -Oberfläche konnte die [111]-Orientierung der Oberfläche der Palladiumteilchen direkt gezeigt werden [297]. Eine molekular-dynamische Simulation von Silber- und Goldteilchen ergab ebenfalls eine bevorzugte Ausbildung von (111)-Oberflächen bei Raumtemperatur [298]. Aus diesen Gründen liegt eine [111]-Orientierung der Topfacetten auch im Fall der hier untersuchten goldreichen Legierungscluster nahe. Diese Vermutung erhält durch die beobachteten dreieckigen bzw. hexagonalen Clusterformen zusätzliches Gewicht. Bei reinen Silberclustern auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  wurden hingegen keine großen, ebenen Facetten beobachtet. Für Silber ist es offensichtlich energetisch günstiger, dreidimensionale Cluster zu bilden. Eine hemisphärische Form minimiert das Verhältnis von Oberfläche zum Volumen, was jedoch durch eine höhere Anzahl von Stufenkanten an der Oberfläche erkauft wird.

### 4.5.2 Wachstumseigenschaften der Silber-Gold-Schalen-Kern-Cluster

Die Abbildungen 4.14(a-d) zeigen eine Übersicht rastertunnelmikroskopischer Aufnahmen von Silber-Gold-Clustern, die durch sukzessives Aufbringen der beiden Edelmetalle auf eine  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ -Oberfläche entstanden sind. In den Aufnahmen 4.14(a-b) wurde zuerst Gold und anschließend Silber aufgebracht, in den Aufnahmen 4.14(c-d) sind die Metalle in umgekehrter Reihenfolge deponiert worden. Bei den rastertunnelmikroskopischen Messungen, in denen erst Silber und dann Gold deponiert wurde, mussten höhere Werte für die Tunnelspannung eingestellt werden. Eine Erhöhung der Tunnelspannung führt zu einer Vergrößerung des Abstandes und folglich zu einer geringeren Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe. Hierdurch konnten stabilere STM-Bilder erzielt werden.

Ähnlich wie bei gleichzeitigem Aufbringen der beiden Edelmetalle nimmt auch bei sukzessivem Deponieren die Clusterdichte mit zunehmendem Silberanteil deutlich ab. Auch die Clusterform ändert sich von flachen, polygonalen Clustern bei hohem Goldanteil zu mehr hemisphärischen Teilchen bei hohem Silberanteil. Ein Vergleich der rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen zeigt zusätzlich, dass auch die Reihenfolge der Materialdeposition das Clusterwachstum beeinflusst: Cluster, bei denen zuerst Gold und dann Silber deponiert wurde, wachsen mit höherer Dichte und polygonaleren Formen als Cluster bei umgekehrter Reihenfolge der Metallabscheidung.

Die sich aus den topographischen Untersuchungen ergebende Abhängigkeit der Clusterdichte und -form von der Reihenfolge der Abscheidung beider Metalle deutet auf die Ausbildung von Schalen-Kern-Strukturen in den einzelnen Clustern hin. Dabei bildet das zuerst deponierte Metall den Kern und bestimmt im Wesentlichen Dichte und Struktur der Silber-Gold-Cluster. Folglich wachsen Cluster mit einem Goldkern flacher und mit höherer Dichte im Vergleich zu Teilchen mit einem Silberkern auf.

In unserer Abteilung wurde vor kurzem das Wachstumsverhalten von Palladium und Cobalt auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  mithilfe von Rastertunnelmikroskopie und Thermischer Desorptionsspektroskopie (TPD) bzw. Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (IRAS) nach CO-Adsorption untersucht [299, 300]. Auch bei diesem System entstehen bei sukzessivem Deponieren der beiden Metalle Schalen-Kern-Strukturen, welche in ihren Wachstumseigenschaften von dem zuerst aufgetragenen Metall bestimmt werden.

In der Gruppe von Goodman wurde das Wachstum von Silber und Gold auf einer  $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche bei einer Temperatur von 300 K mit einem STM untersucht. Auf diesem Substrat wachsen Silbercluster ebenfalls mit einer niedrigeren Dichte und einem größeren Durchmesser als Goldteilchen auf [301]. Es zeigte sich außerdem, dass Goldatome auf einer mit Silber vorbelegten  $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche an den Silberpartikeln nukleierten und dort Silber-Gold-Mischaggregate bildeten. Ob die beiden Metalle in diesen Teilchen legieren oder eine Schalen-Kern-Struktur bilden, konnte nicht vollständig geklärt werden.



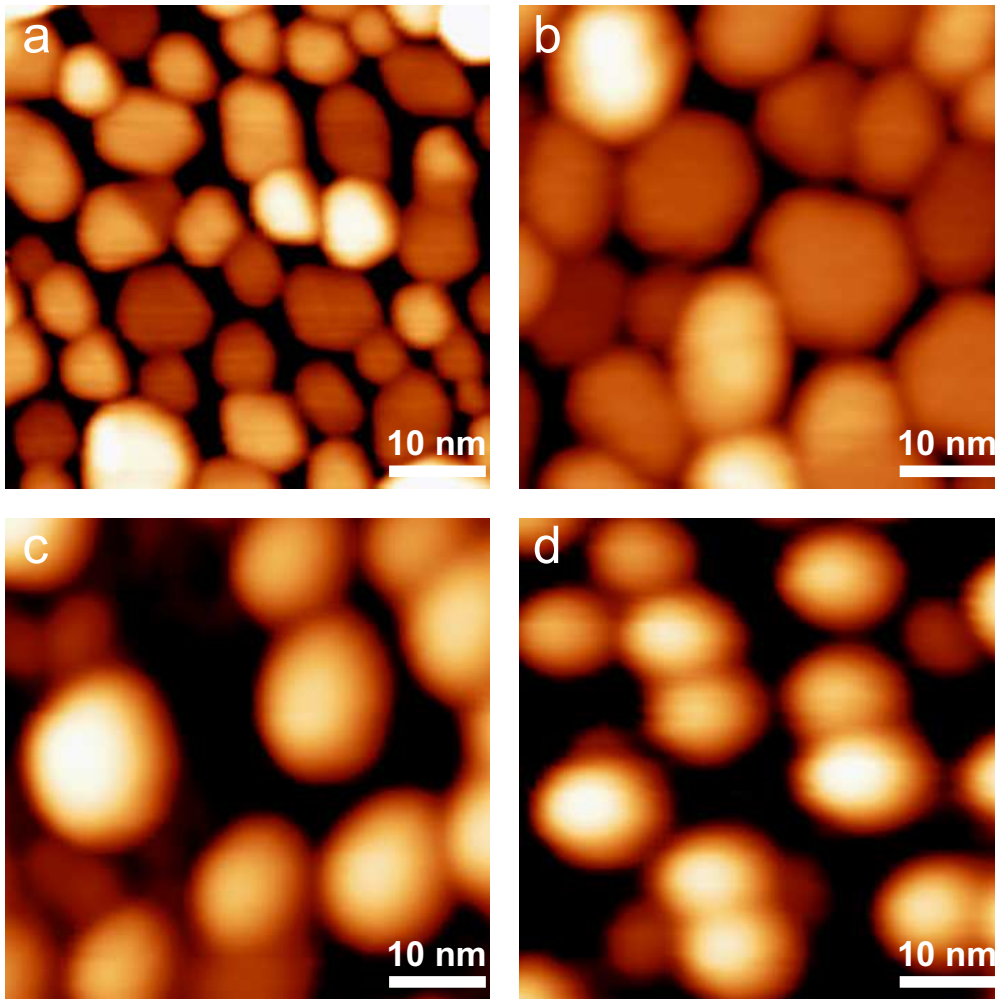


Abbildung 4.14: STM-Bilder von Ag-Schalen-Au-Kern-Clustern in (a-b) und Au-Schalen-Ag-Kern-Clustern in (c-d) auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  bei einer Gesamtbedeckung von 4 ML und  $T=300\text{ K}$ . Die Zusammensetzung der Cluster beträgt 25%Ag-75%Au in (a), 50%Ag-50%Au in (b), 25%Au-75%Ag in (c) und 50%Au-50%Ag in (d). (Bildgrößen:  $50 \times 50\text{ nm}^2$ , (a-b):  $U_{\text{Spitze}}=-1,5\text{ V}$ ,  $I=0,1\text{ nA}$ , (c-d):  $U_{\text{Spitze}}=-14\text{ V}$ ,  $I=2\text{ nA}$ ).

### 4.5.3 Optische Eigenschaften der Silber-Gold-Legierungscluster

Die rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen an den Clustern auf Aluminiumoxidfilm legen die Ausbildung von Legierungsclustern bei gleichzeitigem Aufbringen von Silber und Gold nahe. Für das sukzessive Aufbringen beider Metalle zeigen sich hingegen Anzeichen für die Ausbildung von Schalen-Kern-Clustern. Aus den STM-Bildern alleine lässt sich die Clusterstruktur allerdings noch nicht eindeutig identifizieren, erst die Untersuchung der Lichtemission als Folge von Plasmonenanregungen in den Clustern soll Klarheit über das Wachstumsmodell ergeben.

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse von Photonenemissionsex-

perimenten an einzelnen oxidgetragenen Silber-Gold-Clustern vorgestellt, die durch ein gleichzeitiges Aufbringen der beiden Metalle erzeugt wurden. In dem anschließenden Abschnitt 4.5.4 folgen die Ergebnisse analoger Untersuchungen an Clustern, die durch sukzessives Aufbringen der beiden Edelmetalle entstanden sind.

Die Lichtemission aus der reinen NiAl(110)-Oberfläche im Tunnelkontakt wurde bereits in Abschnitt 4.3 diskutiert. Die bei diesen Untersuchungen gefundene Emissionscharakteristik lässt sich bei den Untersuchungen an Legierungsklustern nicht mehr nachweisen. Der hauptsächliche Grund hierfür ist die hohe angelegte Spannung zwischen Spitze und Probe von mehr als -11 V, die zu einem größeren Spitze-Probe-Abstand und folglich einer schwachen elektromagnetischen Kopplung zwischen beiden Elektroden führt. Die Photonenemission aus dem NiAl-Kristall stellt somit keinen störenden Hintergrund für die Untersuchungen der Emissionseigenschaften der Legierungskluster dar. Zudem bewirkt der dünne Aluminiumoxidfilm auf der NiAl(110)-Oberfläche eine zusätzliche Abschwächung der Lichtemission aus dem PtIr/NiAl-Tunnelkontakt. Der Oxidfilm führt zu einer verringerten elektromagnetischen Kopplung zwischen Spitze und NiAl-Oberfläche aufgrund der Abschirmung des elektrischen Feldes im Dielektrikum.

Zur Durchführung der Photonenemissionsexperimente wird anhand von rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen ein einzelner Silber-Gold-Cluster ausgewählt und die STM-Spitze über diesen Cluster positioniert. Der Durchmesser der hierzu ausgewählten Cluster lag für silberreiche Partikel typischerweise bei 5-10 nm und bei goldreichen Partikeln bei 4-8 nm, wobei ein Korrekturfaktor von 1,5 aufgrund der Faltung zwischen der geometrischen Form der Tunnelspitze und den Clustern angenommen wurde (s.o.). Nach Vergrößerung der Tunnelspannung auf mehr als -11 V wird eine Lichtemission aus den einzelnen Clustern beobachtet. Die Spitze befindet sich dabei auf negativem elektrischem Potenzial, während die Probe auf Massenpotenzial liegt. Kehrt man die Polarität der Spannung um, so wird keine Photonenemission mehr beobachtet. Die Aufnahmezeit für ein Photonenemissionsspektrum lag typischerweise zwischen 5 und 10 Minuten.

Abbildung 4.15 zeigt Photonenemissionsspektren von verschiedenen großen reinen Silber- (Abb. 4.15(a)) bzw. Goldclustern (Abb. 4.15(b)). In der Abbildung sind STM-Bilder des jeweils untersuchten Probengebietes eingefügt, in denen die analysierten Cluster mit Nummern bezeichnet sind. Die Spektren zeigen sowohl für Silber- als auch für Goldcluster einen deutlichen Emissionspeak bei etwa 330 nm bzw. 510 nm. Die Ergebnisse der Photonenemissionsexperimente aus reinen Silber- und Goldclustern, die in dieser Arbeit mit einer PtIr-Spitze durchgeführt wurden, stimmen mit denen von früheren Messungen von Nilius mit einer Wolframspitze überein [34, 35, 265]. Diese Resultate stehen somit im Gegensatz zum Emissionsverhalten der reinen NiAl(110)-Oberfläche, bei dem eine Abhängigkeit vom Spitzenmaterial festgestellt wurde (s. Abschn. 4.3).

Abbildung 4.16(a) zeigt Photonenemissionsspektren von verschiedenen großen

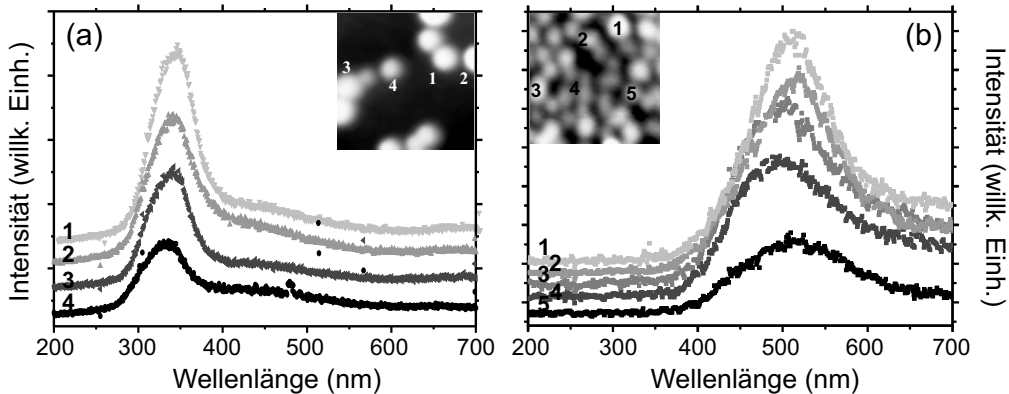


Abbildung 4.15: Photonemissionsspektren von einzelnen (a) Ag- bzw. (b) Au-Clustern auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ . Die einzelnen Spektren wurden von den nummerierten Clustern in den STM-Aufnahmen ( $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ) aufgenommen ((a)  $U_{\text{Spitze}} = -16 \text{ V}$ ,  $I = 5 \text{ nA}$  bzw. (b)  $U_{\text{Spitze}} = -15 \text{ V}$ ,  $I = 4 \text{ nA}$ ).

Silber-Gold-Clustern mit einem Silberanteil von  $(70 \pm 4)\%$  auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ , hergestellt durch gleichzeitiges Aufwachsen beider Metalle. Der relative Fehler

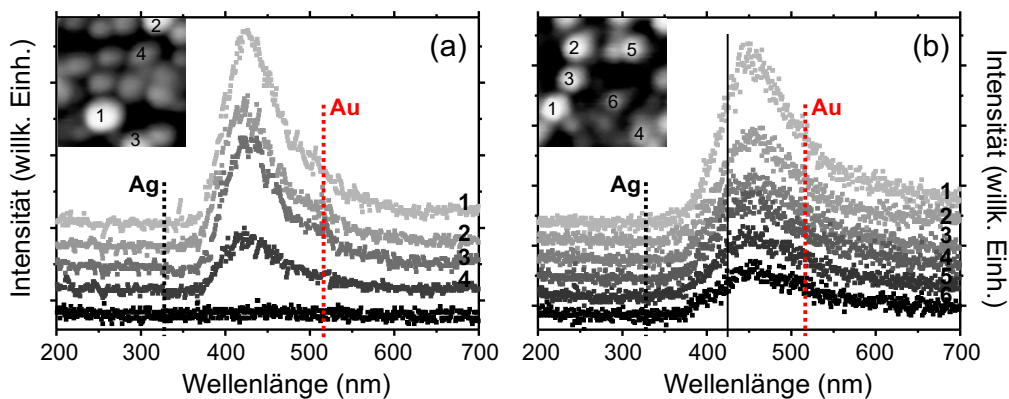


Abbildung 4.16: Photonemissionsspektren von einzelnen AgAu-Legierungsclustern auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  mit einem Silberanteil von (a)  $(70 \pm 4)\%$  und (b)  $(40 \pm 5)\%$ . Die durchgezogene Linie in (b) zeigt die Resonanzposition der Spektren aus (a) an. Die einzelnen Spektren wurden von den nummerierten Clustern in den STM-Aufnahmen ( $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ) aufgenommen. Das unterste Spektrum in (a) zeigt das Emissionsverhalten für eine freie Aluminiumoxidfläche zwischen den Clustern ( $U_{\text{Spitze}} = -14 \text{ V}$  (a) bzw.  $-18 \text{ V}$  (b),  $I = 4 \text{ nA}$ ).

in der Zusammensetzung ergibt sich aus der Unsicherheit in der Bestimmung der deponierten Menge beider Metalle (s. Abschn. 4.4). Die Spektren zeigen einen deutlichen Emissionspeak bei etwa 425 nm, der zwischen den Werten von reinen Silberclustern (330 nm) und Goldclustern (510 nm) liegt. Größere Clus-

ter zeigen höhere Photonenausbeuten im Vergleich zu kleineren. Die Position des Emissionspeaks ist allerdings unabhängig von der Größe der Cluster. Das unterste Spektrum in der Abbildung wurde auf einer Cluster-freien Fläche des Aluminiumoxidfilms aufgenommen. Innerhalb des untersuchten Wellenlängenbereiches wurde bei den hier verwendeten Potenzialdifferenzen zwischen Spitze und Probe keine Lichtemission beobachtet. In der Abbildung 4.16(b) ist eine Serie von Spektren gezeigt, die an Clustern mit einem Silberanteil von  $(40 \pm 5)\%$  aufgenommen wurden. Diese zeigen eine Resonanz bei etwa 460 nm, die somit gegenüber Clustern mit  $(70 \pm 4)\%$  Silberanteil zu höheren Wellenlängen verschoben ist. Des Weiteren ist eine Verbreiterung der Emissionslinien zu erkennen.

Vergleicht man Photonenemissionsspektren für unterschiedliche Clusterzusammensetzungen, so zeigt sich mit zunehmendem Silberanteil in den Clustern eine kontinuierliche Blauverschiebung des Emissionspeaks vom Wert für reine Goldcluster (510 nm) zu dem für reine Silbercluster (330 nm). Dieses Verhalten ist deutlich in Abbildung 4.17 zu erkennen, in der jeweils ein repräsentatives Spektrum für einen einzelnen Cluster mit bestimmter Silber-Gold-Mischverhältnis dargestellt ist. Neben der Verschiebung des Emissionspeaks verringert sich

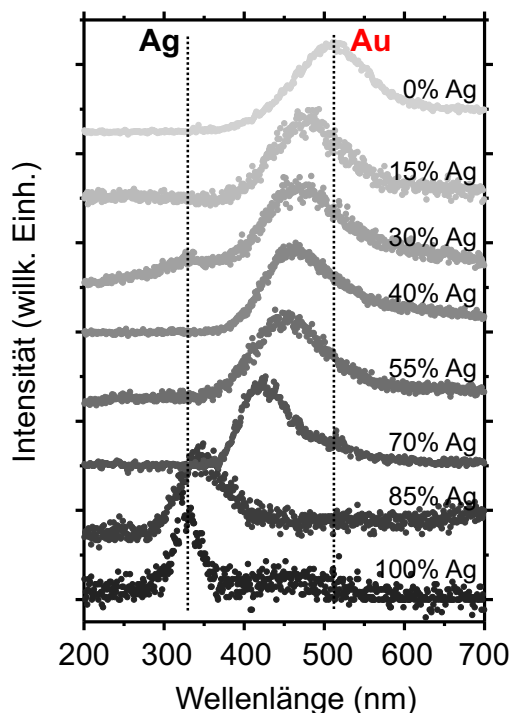


Abbildung 4.17: Photonenemissionsspektren von einzelnen AgAu-Legierungsclustern auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) mit einem ansteigenden Silberanteil von 0% (oben) bis zu 100% (unten) ( $U_{\text{Spitze}} = -13$  bis  $-20$  V,  $I = 3$  -  $4$  nA).

dessen Linienbreite (volle Breite auf halber Höhe (*full width at half maximum*, kurz FWHM)) mit zunehmendem Silberanteil von etwa 115 nm (0,57 eV) für reine Goldcluster bis auf 30 nm (0,35 eV) für reine Silbercluster. Die Photonen-

ausbeute nimmt deutlich von silberreichen zu goldreichen Clustern ähnlicher Größe ab. Ein quantitativer Vergleich ist hierbei allerdings schwierig, da die Intensität der Photonenemission im Experiment von vielen, teilweise unbekanntem Einflüssen abhängt, wie die genaue Form der Spitze oder die Auslenkung des Spitzenendes aus dem Brennpunkt des parabolischen Spiegels. Zur besseren Übersicht sind in der Abbildung 4.17 die Spektren normiert worden.

Die beobachtete Lichtemission bei einer Spannung zwischen Spitze und Probe von mehr als -11 V und die fehlende Emission bei umgekehrter Polarität der angelegten Spannung lässt sich nicht mit einer Photonenemission durch Zerfall von spitzeninduzierten Plasmonen (TIP) erklären, wie sie für den Tunnelkontakt zwischen PtIr-Spitze und NiAl-Substrat beobachtet wurde (siehe Abschn. 4.3). Bei den relativ hohen Tunnelspannungen in diesem Experiment ist der Wirkungsquerschnitt für eine TIP-Anregung deutlich verringert, so dass keine Photonenemission aus diesem Mechanismus mehr zu erwarten ist (s. Abschn. 2.4). Das beobachtete Emissionsverhalten kann vielmehr als Resultat von strahlenden Zerfällen von Mie-Plasmonen interpretiert werden. Um diese Zuordnung abzusichern, wurden Absorptionsspektren von Silber-Gold-Mischclustern mithilfe der Mie-Theorie berechnet (s. Abschn. 2.2.1) und mit den experimentellen Spektren verglichen.

### Berechnungen für kugelförmige Ag-Au-Legierungspartikel

In dem gewählten Modell werden die Cluster als kugelförmige Silber-Gold-Aggregate angenommen (Abb. 4.18). Der folgende Ausdruck beschreibt die dynamische Polarisierbarkeit einer Kugel mit dem Radius  $R$  [32] (s. Abschn. 2.2.1):

$$\alpha(\omega) = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m}. \quad (4.5)$$

$\epsilon_0$  ist hierbei die elektrische Feldkonstante,  $\epsilon(\omega)$  und  $\epsilon_m$  sind die dielektrischen Funktionen der Legierungskluster bzw. ihres umgebenden Mediums. Die di-

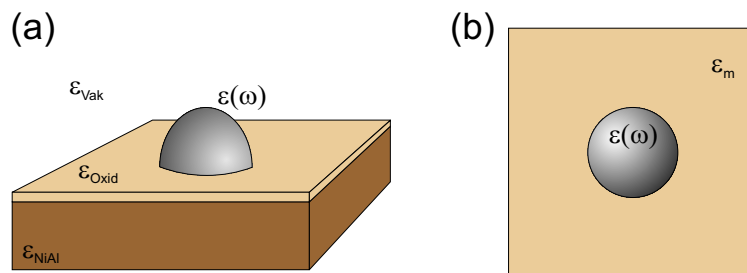


Abbildung 4.18: (a) Modell eines oxidgetragenen Metallclusters und (b) verwendete Modellgeometrie in den Rechnungen.

elektrische Funktion von Silber-Gold-Legierungen wurde der Literatur entnommen, wo sie auf zwei verschiedenen Wegen ermittelt wurden. Einige Autoren approximieren die dielektrische Funktion der Legierungspartikel als gewichtete Mittelung der dielektrischen Funktionen für Silber und Gold entsprechend ihrem Volumenanteil im Cluster [253, 259, 302]. Andere wiederum greifen auf

experimentell bestimmte Werte von Ripken [303] zurück, die an dünnen AgAu-Legierungsfolien gemessen wurden [251, 253, 257]. In dieser Arbeit werden Berechnungen mit beiden Ansätzen durchgeführt und auf ihre Übereinstimmung mit dem Experiment überprüft.

Für die Berechnung wird zunächst eine homogene Umgebung der Cluster angenommen, die zu 70% aus Vakuum ( $\epsilon_{Vak}=1$ ) und zu 30% aus dem unterliegenden Oxidfilm ( $\epsilon_{Al_2O_3}=3,13$ ) [304] besteht, so dass sich für die Umgebung eine gemittelte dielektrische Konstante von  $\epsilon_m=1,64$  ergibt. In ähnlicher Weise wurde die Umgebung von deponierten Metallclustern auch in anderen Gruppen modelliert [34, 73, 78].

Mithilfe der dielektrischen Funktion für die Silber-Gold-Cluster und für die Umgebung lässt sich nach Gleichung 4.5 die Polarisierbarkeit  $\alpha(\omega)$  bestimmen. Der Wirkungsquerschnitt für die Absorption  $\sigma_{Abs}(\omega)$  als Funktion der Clusterzusammensetzung ergibt sich hieraus mit [32] (s. Abschn. 2.2.1):

$$\sigma_{Abs}(\omega) = \frac{\omega\sqrt{\epsilon_m}}{\epsilon_0 c} \Im m(\alpha(\omega)), \quad (4.6)$$

mit  $c$  der Lichtgeschwindigkeit. Bei einem Vergleich der berechneten und gemessenen Spektren muss allerdings beachtet werden, dass der berechnete Absorptionswirkungsquerschnitt für die Cluster Anteile von kollektiven elektronischen Moden und von Einzelelektronenanregungen, wie beispielsweise Interbandübergänge, enthält. Die gemessenen Emissionsspektren hingegen beinhalten fast ausschließlich Informationen über kollektive elektronische Moden, was in ihrer extrem hohen Oszillatorstärke begründet liegt. Für die in dieser Arbeit betrachteten Edelmetallcluster wird die Absorption jedoch eindeutig durch die Anregung von Plasmonen dominiert, so dass in diesem Fall Absorptions- und Emissionsverhalten vergleichbar sind. Die Absorptionswirkungsquerschnittsspektren können somit zu einer qualitativen Interpretation der experimentellen Werte herangezogen werden.

Im ersten betrachteten Modellfall setzt sich die dielektrische Funktion der Legierungscluster wie folgt aus denen des reinen Silber und Gold [281] zusammen:  $\epsilon(\eta) = \eta\epsilon_{Ag} + (1 - \eta)\epsilon_{Au}$ . Hierbei beschreibt  $\eta$  den Volumenanteil von Silber im Cluster. In Abbildung 4.19(a) sind berechnete Absorptionswirkungsquerschnitte für diese vereinfachte dielektrische Funktion für Silber-Gold-Legierungscluster mit unterschiedlichen Zusammensetzungen gezeigt. Die Berechnungen ergeben ein erhöhtes Absorptionsvermögen mit zunehmendem Silberanteil, wobei reine Silbercluster einen zehnfach höheren Wechselwirkungsquerschnitt aufweisen als reine Goldcluster. Zwecks besserer Übersichtlichkeit sind die Spektren in Abbildung 4.19(a) bezüglich ihrer Intensität normiert dargestellt. Die Möglichkeit einer linearen Überlagerung der beiden monometallischen dielektrischen Funktionen in den Legierungsclustern impliziert, dass sich deren Bandstrukturen ebenfalls aus einer linearen Kombination der Bandstrukturen der einzelnen Metalle ergibt. Dabei unterscheiden sich die Bandstrukturen von Silber und Gold merklich voneinander, insbesondere in der Lage der d-Bänder, welche für Silber bei etwa 4 eV, für Gold bei etwa 2,5 eV unterhalb der Fermi-Energie beginnen. Diese Lage der d-Bänder ist auch für den erhöhten Absorptionswirkungsquerschnitt für ein Mie-Plasmon im Fall von

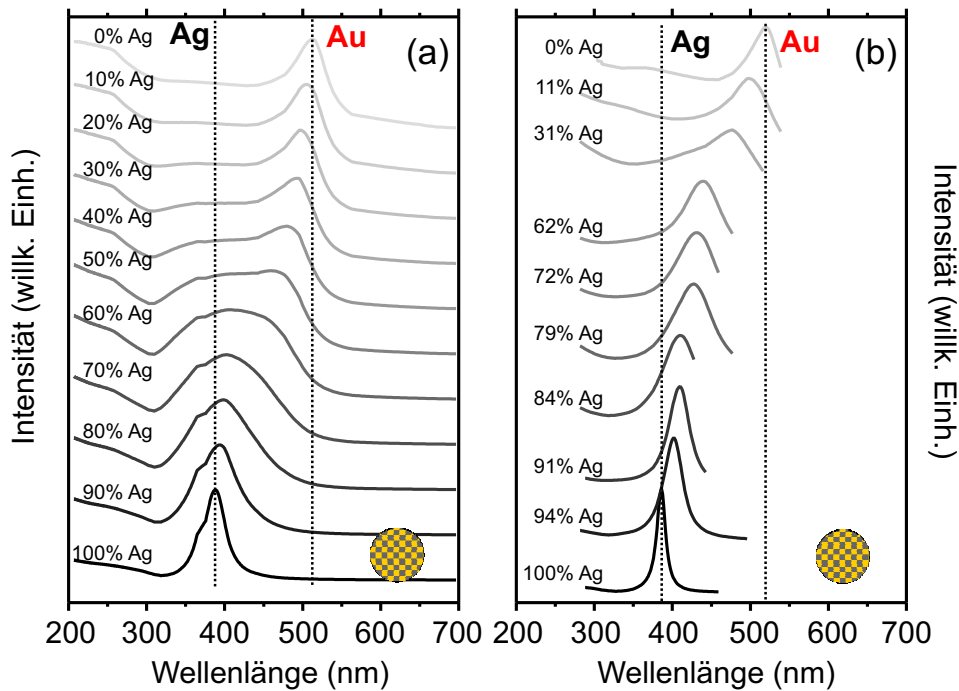


Abbildung 4.19: Berechnete, normierte Absorptionsspektren von AgAu-Legierungsclustern mit einem ansteigenden Silberanteil von 0% (oben) bis zu 100% (unten). Die dielektrischen Funktionen für die Teilchen ergeben sich (a) aus einer gewichteten Mittelung der reinen dielektrischen Funktionen von Silber und Gold [281] bzw. (b) unter Berücksichtigung experimentell bestimmter Werte für AgAu-Legierungsfolien [303]. Die Cluster wurden in den Berechnungen als Kugeln, die Umgebung als Kombination aus 70% Vakuum und 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  angenommen.

Silber- im Vergleich zu Goldclustern verantwortlich. D-Bänder verursachen Interbandübergänge, deren Energie für Silber oberhalb der Plasmonenresonanz liegt, für Gold hingegen in der Nähe der Resonanz beginnt. Die Übergänge verursachen einen deutlichen Anstieg im Imaginärteil der entsprechenden dielektrischen Funktion, was wiederum für Goldcluster zu einer stärkeren Dämpfung der kollektiven elektronischen Oszillation führt (s. Abb.4.20).

Im zweiten Modellansatz zur Berechnung von Absorptionsspektren wird auf experimentell bestimmte dielektrische Funktionen für Silber-Gold-Legierungsfolien von Ripken zurückgegriffen [303]. Dieser hatte die optischen Konstanten von AgAu-Legierungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung an dünnen Schichten von 280 bis 420 Å Dicke durch Transmissions- und Reflexionsmessungen mit Licht bestimmt. Die Schichten wurden jeweils auf Träger aus synthetischem Quarz aufgedampft, und ihr Silber-Gold-Mischverhältnis durch Röntgenfluoreszenzmessungen bestimmt. Auch im zweiten Modellansatz wird von kugelförmigen Teilchen ausgegangen und die Umgebung mit einer Dielektrizitätskonstante beschrieben, die über 70% Vakuum und 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mittelt. Abbildung 4.19(b) zeigt die berechnete Absorptionswirkungsquerschnitte für AgAu-



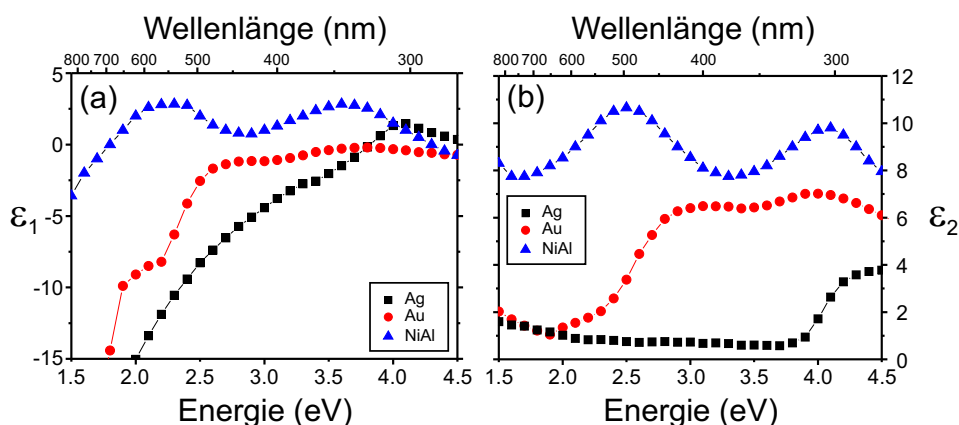


Abbildung 4.20: Experimentell bestimmte Werte des (a) Real- und (b) Imaginärteils der dielektrischen Funktionen von Silber und Gold [281] und von NiAl [280].

Legierungscluster als Funktion ihrer Zusammensetzung. Auch in diesem Modell wachsen die Intensitäten der Absorptionspeaks mit zunehmendem Silberanteil an, bis sich schließlich eine zehnfach höhere Intensität für Silbercluster im Vergleich zu Goldclustern ergibt. Die einzelnen Spektren sind daher auch hier der besseren Übersicht halber bezüglich ihrer Intensität normiert.

Die berechneten Spektren für die beiden betrachteten Modellansätze zeigen, in Analogie zu den gemessenen Spektren, nur einen Photonenemissionspeak, der sich mit zunehmendem Silberanteil in den Clustern zu niedrigeren Wellenlängen verschiebt. Die Resonanzposition in den Spektren korrespondiert mit der Energie des Mie-Plasmons in Silber-Gold-Mischclustern und ist in Abbildung 4.21 zusammen mit den experimentellen Werten als Funktion der Clusterzusammensetzung aufgetragen.

Im ersten Modellansatz verschiebt sich die Resonanzposition für goldreiche Teilchen anfangs nur sehr wenig mit zunehmendem Silberanteil. Bei etwa gleicher Verteilung von Silber und Gold in den Teilchen ist hingegen nur noch eine breite Struktur im Spektrum zu erkennen. Silberreiche Teilchen zeigen in den Berechnungen wieder einen deutlich ausgebildeten Peak, dessen Position sich abermals nur wenig ändert. Dieses Verhalten für Teilchen mit zusammengesetzter dielektrischer Funktion steht jedoch im Widerspruch zu der experimentell beobachteten, kontinuierlichen Verschiebung der Resonanzposition mit zunehmendem Silberanteil. Auch weisen die experimentellen Spektren für sämtliche Clusterzusammensetzungen eine deutlich ausgeprägte Peakstruktur auf. Der Verlauf der experimentell gemessenen Werte wird insgesamt besser durch den zweiten Modellansatz wiedergegeben. Die Beschreibung der dielektrischen Funktionen für die Silber-Gold-Cluster durch experimentell bestimmte Werte unter Verwendung dünner AgAu-Legierungsfolien ist folglich die günstigere Wahl und wird auch in den folgenden, modifizierten Modellansätzen betrachtet.

Die relativ gute Übereinstimmung zwischen berechnetem und experimentellem Verhalten unterstützt die Interpretation der beobachteten Lichtemis-



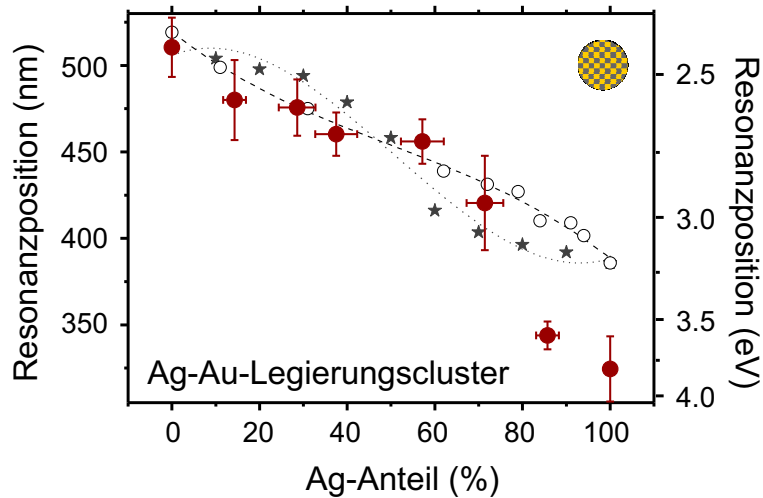


Abbildung 4.21: Gemessene (●) und berechnete Resonanzpositionen für AgAu-Legierungscluster in Abhängigkeit vom Silberanteil. In den Berechnungen werden dielektrische Funktionen benutzt, die sich aus denen der einzelnen Metalle [281] zusammensetzen (★) bzw. auf experimentell bestimmte Werte für AgAu-Legierungsfolien [303] zurückgreifen (○). Die Cluster werden als Kugeln in einer homogenen Umgebung aus 70% Vakuum und 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modelliert. Gestrichelte Linien verdeutlichen die berechneten Verläufe.

sion aus einzelnen Legierungsclustern als einen strahlenden Zerfall von Mie-Plasmonen. Nur für silberreiche Cluster ergeben sich große Abweichungen der berechneten Resonanzposition von den Messwerten. Diese Diskrepanz ist in erster Linie die Folge der angenommenen kugelförmigen Teilchen in den Berechnungen, während die STM-Bilder auf oblate Formen der deponierten Cluster schließen lassen. Wie in Abschnitt 2.2.1 erläutert, kommt es beim Übergang von kugelförmigen zu sphäroidischen Teilchen zu einer Aufspaltung des Plasmons in zwei Moden, die senkrecht (1,0) bzw. parallel (1,1) zur Substratoberfläche orientiert sind. Optische Absorptionsmessungen an auf Quarz deponierten Silberpartikeln mit variierendem Aspektverhältnis zeigen dabei ein entgegengesetztes Verhalten für die Position der (1,0)- bzw. der (1,1)-Plasmonenmode als Funktion der Clusterform [78, 305, 306]. Während sich bei abnehmendem Aspektverhältnis die Resonanzposition für die (1,1)-Mode deutlich zu größeren Wellenlängen verschiebt, zeigt sich für die (1,0)-Mode eine mäßige Verschiebung zu kurzen Wellenlängen. Durch einen Vergleich der (1,0)-Resonanzpositionen mit den hier gemessenen Werten lässt sich die beobachtete Anregung einer (1,0)-Mode zuordnen. Bei der in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Anordnung werden die Elektronen entlang der Oberflächennormalen aus der STM-Spitze in die Cluster injiziert, daher wird hauptsächlich die (1,0)-Mode angeregt. Die Position der (1,0)-Mode sollte sich somit bei Annahme realistischer Clusterformen deutlich zu niedrigeren Wellenlängen verschieben und die Diskrepanz zum Experiment verkleinern.

Zum anderen ist die Beschreibung der Clusterumgebung als homogenes Medium aus Vakuum und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristall zu einfach. Bei diesem Ansatz wird

der Einfluss des NiAl-Substrats unterhalb des 0,5 nm dicken Oxidfilms vernachlässigt. Die Anwesenheit des Metalls führt aber zu einer Wechselwirkung zwischen der Plasmonenoszillation im Cluster und ihrem Bilddipol im NiAl-Kristall (s. Abschn. 2.2.1). Die starke Polarisierbarkeit des NiAl's verstärkt somit das Dipolmoment in vertikaler Richtung, was zu einer Rotverschiebung der Resonanzposition führt. Gleichzeitig bewirkt das große Dissipationspotenzial von Metallen im Vergleich zu Oxiden eine Verbreiterung der Resonanzmoden.

### Berechnungen für sphäroidische AgAu-Legierungspartikel

Um die oben diskutierten Einflüsse in den Berechnungen zu berücksichtigen, wurde einerseits die Clusterform im Modell an realistische Formen angenähert, d.h. kugelförmige Teilchen durch oblate Rotationssphäroide ersetzt. Diese Form beschreibt einen entlang der Achse senkrecht zur Oberfläche rotationssymmetrischen Ellipsoiden, bei dem die beiden Halbachsen in der Oberflächenebene die gleiche Länge haben, während die Halbachse senkrecht zur Ebene hiervon abweicht (s. Abschn. 2.2.1). Nur für ellipsoidische Formen ergeben sich neben der Kugel relativ einfache analytische Lösungen für die Berechnung der Polarisierbarkeit. Andererseits wurde der Einfluss des metallischen Substrates auf die Clusterumgebung berücksichtigt, die nun als homogenes Medium, bestehend aus 70% Vakuum, 15% Aluminiumoxid und 15% NiAl, beschrieben wird. Der Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion von NiAl wurde der Literatur entnommen [280]. Bei dieser Betrachtung muss berücksichtigt werden, dass die Einbettung eines Clusters in ein Medium mit teilweise absorbierenden Eigenschaften nicht den allgemeinen Gültigkeitsbedingungen der Mie-Theorie entspricht (s. Abschn. 2.2.1). Die Einführung eines 15%igen NiAl-Anteils in die gemittelte dielektrische Funktion der Umgebung kann daher nur qualitativ den Einfluss der metallischen Unterlage auf die Emissionsspektren beschreiben.

Zur Modellierung der Absorptionsspektren wird die Polarisierbarkeit entlang der z-Achse, d.h. entlang der Oberflächennormalen, berechnet, was aufgrund der verringerten Symmetrie im Vergleich zur Kugel aufwendiger wird. Anstelle der Gleichung 4.5 gilt nun der folgende Zusammenhang [33] (s. Abschn. 2.2.1):

$$\alpha(\omega)_{(1,0)} = 4\pi abc \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m(\omega)}{3\epsilon_m(\omega) + 3L_{\perp}(\epsilon(\omega) - \epsilon_m(\omega))}. \quad (4.7)$$

Wie vorher sind  $\epsilon(\omega)$  und  $\epsilon_m(\omega)$  die dielektrischen Funktionen der Legierungscluster bzw. des umgebenden Mediums. a, b und c sind die Halbachsen des Sphäroiden entlang der x-, y- bzw. z-Achse.  $L_{\perp}$  ist der so genannte geometrische Faktor bezüglich der Oberflächennormalen, d.h. die relevante Größe für eine Bestimmung der (1,0)-Polarisierbarkeit. Dieser Faktor  $L_{\perp}$  für die Legierungscluster wurde hier aus dem Aspektverhältnis der reinen Silber- und Goldcluster errechnet (s. Abschn. 2.2.1), wobei ein linearer Zusammenhang zwischen dem Aspektverhältnis und dem Silberanteil in den Legierungsclustern angenommen wird.

Die Abbildungen 4.22((a) und (b)) zeigen berechnete Absorptionsspektren für Silber-Gold-Legierungscluster unterschiedlicher Zusammensetzung unter Be-

rücksichtigung einer sphäroidischen Partikelform. Die Umgebung der Teilchen

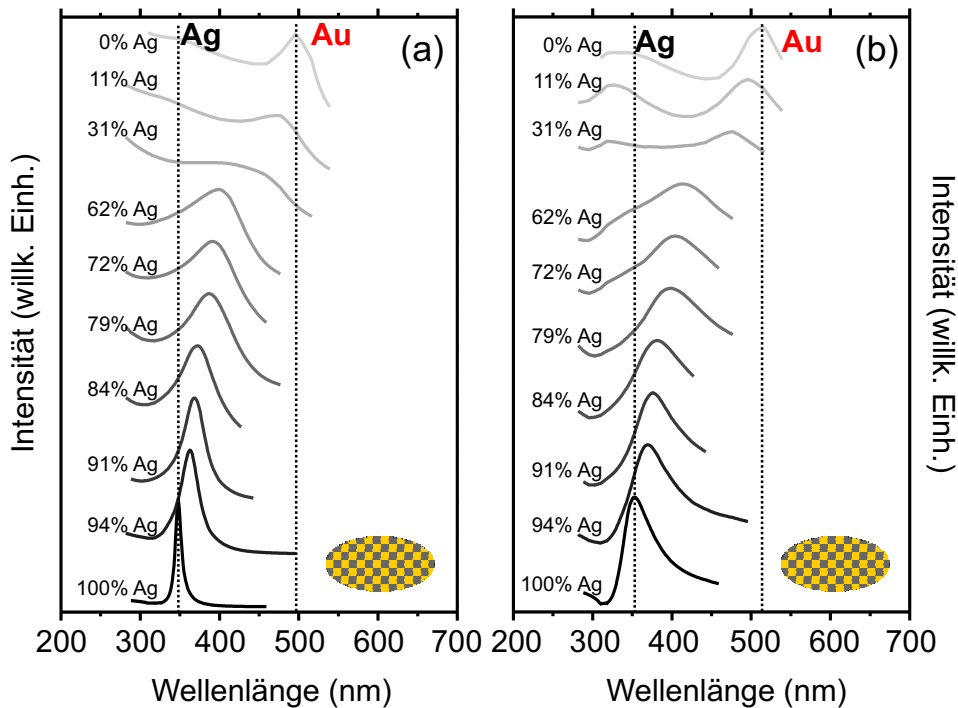


Abbildung 4.22: Berechnete, normierte Absorptionsspektren von AgAu-Legierungsclustern. Die Cluster werden als Sphäroide in einer Umgebung von (a) 70% Vakuum und 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw. (b) 70% Vakuum, 15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 15% NiAl angenommen. Der Silberanteil steigt von 0% (oben) bis zu 100% (unten) unter Berücksichtigung einer experimentell bestimmten dielektrischen Funktion für AgAu-Legierungsfolien [303].

wurde in Abb. 4.22(a) als Kombination von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Vakuum angenommen, während in Abb. 4.22(b) der Einfluss des NiAl-Substrats berücksichtigt wurde. In beiden Rechnungen steigt die Intensität der Absorptionspeaks mit wachsendem Silberanteil an und übertrifft bei Berücksichtigung des NiAl-Einflusses in der Teilchenumgebung die Intensität des reinen Goldpeaks noch um einen Faktor 5. Zur besseren Übersicht sind die Spektren wieder bezüglich ihrer Intensität normiert dargestellt. Durch den Übergang von kugelförmigen zu sphäroidischen Teilchen kommt es, insbesondere für silberreiche Cluster, zu einer deutlichen Verschiebung der Resonanzposition der (1,0)-Plasmonenmode zu kürzeren Wellenlängen. Bei zusätzlicher Berücksichtigung des NiAl-Substrats in der Teilchenumgebung wird eine starke Verbreiterung der berechneten Absorptionslinie beobachtet. In der Abbildung 4.23 sind die neu ermittelten Positionen der Plasmonenresonanz zusammen mit den experimentellen Werten dargestellt. Ein Vergleich mit dem vorherigen Modell für kugelförmige Teilchen zeigt, dass durch die Verwendung realistischerer Clusterformen eine deutlich reduzierte Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Resonanzpositionen für silberreiche Teilchen erreicht wurde. Der Einfluss des NiAl-Substrats bewirkt besonders für goldreiche Teilchen eine Verschiebung der Resonanzposition zu

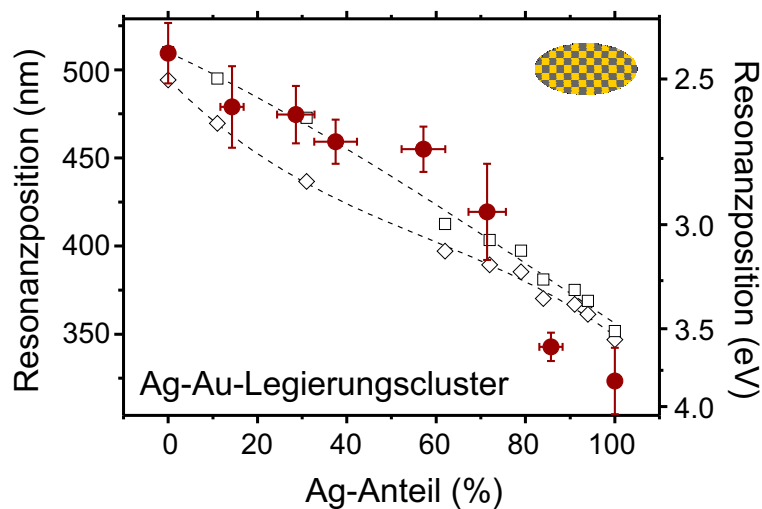


Abbildung 4.23: Gemessene (●) und berechnete Resonanzpositionen für AgAu-Legierungscluster in Abhängigkeit vom Silberanteil. In den Berechnungen werden dielektrische Funktionen benutzt, die auf experimentell bestimmte Werte für AgAu-Legierungsfolien [303] zurückgreifen. Die Cluster werden als Sphäroide in einer Umgebung von 70% Vakuum und 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\diamond$ ) bzw. 70% Vakuum, 15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 15% NiAl ( $\square$ ) modelliert. Gestrichelte Linien verdeutlichen die berechneten Verläufe.

größeren Wellenlängen und verbessert auch für diese Clusterzusammensetzung die Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Diese Verschiebung wird weniger durch die Realteile der dielektrischen Funktionen von NiAl und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestimmt, sondern vielmehr durch den Imaginärteil des NiAls. Das starke Absorptionsvermögen des Metalls, besonders im Bereich um 500 nm, ist somit für die Rotverschiebung verantwortlich.

Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den vorgestellten Rechnungen muss aufgrund vielfältiger Vereinfachungen und Einschränkungen bei der Modellierung auf einem qualitativen Niveau bleiben. Das verwendete Modell kann nur den Trend in den Verschiebungen der Resonanzposition als Funktion der Zusammensetzung der Legierungscluster klären. Ein verfeinertes Modell muss zusätzliche Effekte berücksichtigen, wie eine weiter verbesserte Clusterform und die Inhomogenität der Clusterumgebung, um der experimentellen Situation von getragenen Clustern auf einem dünnen Oxidfilm vollkommen gerecht zu werden. Des Weiteren sollten auch die elektromagnetischen Kopplungen zwischen benachbarten Clustern auf der Oberfläche in ein verfeinertes Modell einfließen.

Silber-Gold-Teilchenensemble sind bereits vorher in der Literatur beschrieben worden. In der Gruppe von Kreibitz wurden kolloidale Ensembles von Legierungspartikeln in Glasmatrizen untersucht [257,258]. Die Extinktionsmessungen zeigten dabei ebenfalls das Auftreten einer einzigen Plasmonenresonanz, die mit zunehmendem Silberanteil kontinuierlich vom Wert für reine Goldkolloide

(510 nm) zu dem von reinen Silberkolloiden (410 nm) wandert. Die Ergebnisse meiner Arbeit an einzelnen oxidgetragenen Clustern zeigen ein Verhalten, welches dem von Kolloidensembeln sehr ähnlich ist. Diese Übereinstimmung macht deutlich, dass die durch eine STM-Spitze induzierte Lichtemission nicht primär durch die Eigenschaften der Spitze-Probe-Geometrie dominiert wird, sondern vielmehr die optischen Eigenschaften der einzelnen Legierungscluster wiedergibt. Die Abweichungen in den Resonanzpositionen zwischen den Ensemblemessungen der Kreibig-Gruppe und den Ergebnissen meiner Arbeit sind hauptsächlich auf die unterschiedliche Form und Umgebung der Teilchen in der Glas-Matrix zurückzuführen.

### Größenabhängigkeit der Plasmonenresonanz

Bei einem Vergleich der Stärke der Plasmonenresonanz in Abhängigkeit von der Clustergröße muss beachtet werden, dass die experimentell beobachtete Lichtemissionsausbeute sehr empfindlich von der Justierung des optischen Systems und von der Form der STM-Spitze abhängt. So bewirkt beispielsweise eine flachere Spitze eine größere Abschattung des aus den Clustern emittierten Lichts. Ein Vergleich der Lichtemissionsausbeute als Funktion der Clustergröße ist daher nur für aufeinander folgende Messungen unter konstanten experimentellen Bedingungen möglich. Dabei ergaben die Experimente an einzelnen Silber-Gold-Legierungsclustern eine Größenabhängigkeit in der Intensität der Photonemission: mit zunehmender Clustergröße steigt die Photonenausbeute. Dieses Verhalten spiegelt die zunehmende Anzahl an Elektronen wider, die an der Plasmonenoszillation teilnehmen.

Eine Größenabhängigkeit der Resonanzposition konnte für die Legierungscluster, im Gegensatz zu reinen Silberclustern, nicht festgestellt werden. Messungen an Silberclustern auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  zeigten für kleiner werdende Cluster eine Blauverschiebung der Resonanzposition der (1,0)-Plasmonenmode [34]. Dieses Verhalten wurde durch eine verringerte Abschirmung der oszillierenden 5s-Elektronen durch die 4d-Elektronen mit abnehmender Clustergröße erklärt. Die 4d-Elektronen sind im Gegensatz zu den 5s-Elektronen viel stärker lokalisiert und führen zu einem Depolarisationsfeld im Inneren des Clusters. An der Clusteroberfläche ist die Schwächung der 5s-Plasmonenoszillation durch die 4d-Elektronen gering. Da mit abnehmender Größe der Cluster sich das Verhältnis von Oberfläche zum Volumen erhöht, kommt es zu einer reduzierten Abschirmung und folglich zu einer Blauverschiebung der Plasmonenresonanz in kleinen Partikeln [55].

Für reine Goldcluster wurde keine Größenabhängigkeit der Resonanzposition mit dem STM gefunden [265], obwohl Messungen an Ensembles von Goldteilchen in einer Glasmatrix [65] bzw. einer wässrigen Lösung [307] eine deutliche Blauverschiebung mit abnehmender Teilchengröße zeigten. Bei Erklärung der Diskrepanz könnte der Einfluss des NiAl-Substrats eine wichtige Rolle spielen. Wie weiter unten im Text näher erläutert, führt die starke Energiedissipation von NiAl im Wellenlängenbereich der Goldplasmonen zu einer deutlichen Reduzierung der Lebensdauer der Plasmonenanregung in Goldclustern und zu einer Verbreiterung der Emissionspeaks. Diese intrinsisch großen Linienbreiten

sowie auch die im Vergleich zu Silberclustern deutlich reduzierte Photonenausbeute könnten eine eventuelle Größenabhängigkeit der Plasmonenanregung in deponierten Goldclustern überdecken.

Auch für die in dieser Arbeit untersuchten Silber-Gold-Legierungscluster wurde keine Abhängigkeit der Resonanzposition der Plasmonen von der Clustergröße festgestellt. Eine Größenabhängigkeit der Plasmonenenergie könnte hier durch die möglicherweise unterschiedliche Zusammensetzung von Legierungsclustern verschiedener Größen überdeckt werden, da letztere einen zusätzlichen Einfluss auf die Position der Emissionspeaks ausübt. Es ist beispielsweise vorstellbar, dass innerhalb einer Präparation größere Cluster silberreicher als kleinere Cluster sind, da Silberatome vor dem Thermalisieren längere Diffusionswege zurücklegen können. Eine solche größenabhängige Verschiebung der Zusammensetzung würde einer Blauverschiebung der Plasmonenresonanz mit abnehmender Clustergröße entgegenwirken und zur beobachteten konstanten Plasmonenenergie als Funktion der Clustergröße führen.

### Linienbreite der Plasmonenresonanz

Da mithilfe des Photon-STMs optische Eigenschaften von *einzelnen* Teilchen untersucht werden können, ist auch der Einfluss des Legierungsprozesses auf die homogene Linienbreite der Emissionspeaks dem Experiment zugänglich. Durch die Beschränkung auf einzelne Teilchen kommt es dabei nicht zu einer inhomogenen Linienverbreiterung durch die Größen- oder Formverteilung von Clustern, wie dies in optischen Untersuchungen an Teilchenensembeln der Fall ist.

Die Abhängigkeit der Linienbreite (FWHM) von der Zusammensetzung der Legierungscluster ist für gemessene und berechnete Emissionslinien in Abbildung 4.24 dargestellt. Die Linienbreiten werden durch Fitten der Resonanz mit einer Gaußfunktion ermittelt. Aus den experimentellen Spektren ergibt sich eine Verbreiterung des Emissionspeaks, sobald reinen Silberclustern Gold beige-mischt wird. Die Halbwertsbreite nimmt dabei von 0,35 eV für reine Silber- auf etwa 0,5 eV für die Legierungscluster zu. Die Emissionspeaks aus reinen Goldclustern zeigen schließlich eine Breite von 0,57 eV. Der deutlich erhöhte Wert für Legierungscluster mit 85% Silberanteil wurde einer systematischen Linienverbreiterung zugeschrieben, welche vermutlich durch einen ungewöhnlich starken Einfluss der Spitze auf das Emissionsverhalten ausgelöst wurde.

Die experimentellen Daten wurden mit Linienbreiten verglichen, die sich aus den drei zuletzt betrachteten Modellrechnungen ergaben. Hierbei wurde für die dielektrische Funktion der Silber-Gold-Cluster experimentell bestimmte Werte für AgAu-Legierungsfolien verwendet [303]. In den drei Modellrechnungen wurden die Cluster modelliert als (1) kugelförmige Teilchen in einer homogenen Umgebung aus 70% Vakuum und 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\epsilon_{m1} = 0,7 \cdot \epsilon_{\text{Vak}} + 0,3 \cdot \epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ), als sphäroidische Teilchen in (2) derselben Umgebung ( $\epsilon_{m1}$ ) und (3) einer Umgebung aus 70% Vakuum, 15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 15% NiAl ( $\epsilon_{m2}(\omega) = 0,7 \cdot \epsilon_{\text{Vak}} + 0,15 \cdot \epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0,15 \cdot \epsilon_{\text{NiAl}}(\omega)$ ).

Ausgehend von reinen Silberclustern ergeben die Berechnungen für alle drei Modelle zunächst eine Linienverbreiterung mit abnehmendem Silberanteil in den Clustern. Die Modellspektren zeigen allerdings eine maximale Linienbreite

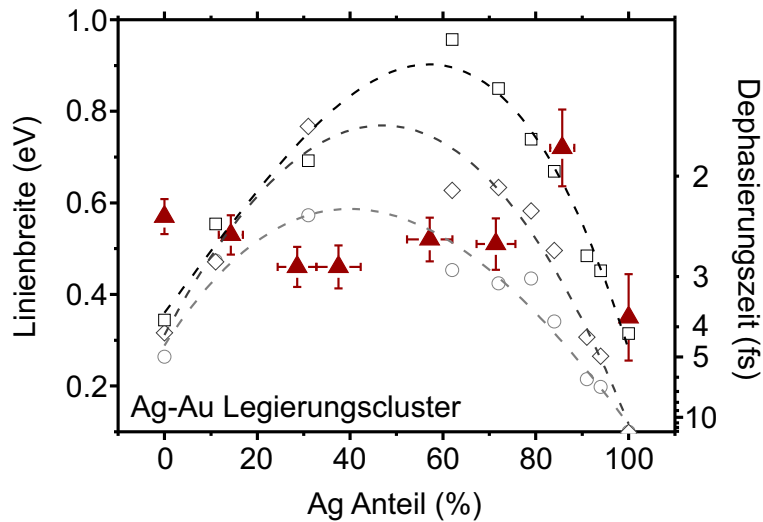


Abbildung 4.24: Gemessene (Dreiecke) und berechnete Linienbreiten der Emissionspeaks in Abhängigkeit vom Silberanteil in AgAu-Legierungsclustern. Die Cluster werden im Modell als kugelförmige Teilchen in einer homogenen Umgebung aus 70% Vakuum und 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\circ$ ) und als Sphäroide in derselben Umgebung ( $\diamond$ ) bzw. in einer Umgebung aus 70% Vakuum, 15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 15% NiAl ( $\square$ ) beschrieben. Gestrichelte Linien verdeutlichen die berechneten Verläufe. Die aus der Linienbreite bestimmte Dephasierungszeit ist auf der rechten Achse dargestellt (s.u.)

bei etwa gleichem Anteil von Silber und Gold in den Legierungsclustern, gefolgt von einer erneuten Verringerung der FWHM für goldreiche Legierungscluster. Ein entsprechendes Verhalten wird nicht im Experiment beobachtet. Ein Vergleich der Modelle zeigt eine Zunahme der Linienbreiten beim Übergang von kugelförmigen zu sphäroidischen Teilchen unter Beibehaltung der Clusterumgebung. Wird zusätzlich der Einfluss des NiAls berücksichtigt, so ergibt sich eine weitere Erhöhung der Linienbreite verbunden mit einer wachsenden Diskrepanz zu den experimentellen Werten. Bei der Interpretation muss berücksichtigt werden, dass das benutzte Modell eine starke Vereinfachung der tatsächlichen Bedingungen darstellt. Insbesondere die Beschreibung der Clusterumgebung mit einer gemittelten dielektrischen Funktion gibt nur recht grob die experimentelle Situation wieder. Während im Modell das Teilchen in eine homogene Umgebung eingebettet ist, befindet es sich im Experiment auf dem dünnen Aluminiumoxidfilm und wechselwirkt demzufolge nur indirekt mit dem NiAl-Substrat (s. Abb. 4.18). Der Einfluss des Metalls auf die Linienbreite des Plasmons wird dadurch in der Modellierung überbewertet und dielektrische Umgebungen ohne NiAl-Anteil spiegeln die experimentelle Befunde besser wider.

Eine Erklärung für die experimentell beobachtete Verbreiterung des Resonanzpeaks für goldreiche Cluster lässt sich in der Wechselwirkung der Plasmonenresonanz mit intrinsischen Interbandübergängen innerhalb der Cluster finden. Ab einer Energie von etwa 2,5 eV (500 nm) setzten Übergänge aus den d-Bändern von Gold in Zustände oberhalb der Fermienergie ein, was einen starken

Anstieg des Imaginärteils der dielektrischen Funktion verursacht (s. Abb. 4.20). Im Silber hingegen beginnen die d-Bänder erst etwa 3,9 eV unterhalb der Fermienergie, so dass die (1,0)-Plasmonenmode nicht mit Interbandübergängen wechselwirkt. Eine Beimischung von wenigen Prozent Gold zu Silber führt aber bereits zu einer deutlichen Verschiebung der d-Bänder zu niedrigeren Energien, was sich in einer Rotverschiebung der Absorptionskante in den dielektrischen Funktionen widerspiegelt [303]. Mit zunehmendem Goldanteil kommt es zusätzlich zu einer deutlichen Verbreiterung der d-Bandkante, ausgelöst durch die Bildung von gemeinsamen Silber-Gold-Elektronenbändern [303, 308]. Die Plasmonenanregungen zerfallen aufgrund des energetisch unscharfen d-Bandeinsatzes und des resultierenden großen Imaginärteils in der dielektrischen Funktion deutlich effizienter in Silber-Gold-Legierungsclustern als in den reinen Metallclustern. Dieser Effekt wird in der Verbreiterung der Emissionslinien für Cluster mit 40% - 80% Silberanteil beobachtet.

Eine Ursache für die in den Berechnungen zu niedrig ausfallenden Linienbreiten für goldreiche Cluster könnte in der höheren Nukleationsdichte von Gold auf dem Oxidfilm begründet liegen, wie sie aus rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen ermittelt wurde (s. Abb. 4.12). Eine hohe Clusterdichte führt zu einer verstärkten Cluster-Cluster-Wechselwirkung auf der Oberfläche, welche wiederum einen weiteren Beitrag zur Linienverbreiterung liefern kann und nicht in der Mie-Theorie berücksichtigt wird. Eine experimentelle Überprüfung ist unter den gegebenen Präparationsbedingungen nicht möglich, da im vorliegenden Falle von heterogener Nukleation die Clusterdichte auf der Oberfläche nicht wesentlich geändert werden kann.

Eine weitere Begründung für die beobachtete Diskrepanz zwischen experimentellen und berechneten Daten für goldreiche Teilchen könnte in der im Modell nicht berücksichtigten Wechselwirkung des Plasmons mit elektronischen Übergängen im NiAl-Substrat liegen, wie dies bereits für das Emissionsverhalten reiner Goldcluster auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  beschrieben wurde [35]. Bei etwa 500 nm, und damit in der Nähe der Plasmonenresonanz für Goldcluster, besitzt NiAl ein starkes Absorptionsmaximum. Dieses Maximum zeigt sich auch im Imaginärteil seiner dielektrischen Funktion (s. Abb. 4.20) und lässt sich auf Interbandübergänge aus besetzten d-Bändern des NiAl in unbesetzte s- und p-Niveaus oberhalb des Fermi-Niveaus zurückführen [280, 309]. Diese Übergänge öffnen einen zusätzlichen Zerfallskanal des Plasmons und reduzieren somit seine Lebensdauer. Die experimentell beobachtete Linienverbreiterung für goldreiche Teilchen spiegelt diese verstärkte Kopplung zum Substrat wider und überdeckt die in Rechnungen vorhergesagten schmalen Absorptionspeaks. Mit zunehmendem Silberanteil in den Legierungsclustern entfernt sich die Resonanzenergie der Plasmonen von dem ausgeprägten Absorptionsmaximum im NiAl und fällt schließlich für reine Silbercluster mit einem Absorptionsminimum im NiAl zusammen (s. Abb. 4.20). Der alternative Zerfallskanal durch Wechselwirkung mit dem NiAl-Substrat schwächt sich daher mit zunehmender Resonanzenergie ab, was sich in einer reduzierten Linienbreite zeigt.

Die generellen Abweichungen der berechneten Linienbreiten von den experimentellen Daten für Silber-Gold-Cluster mit verschiedener Zusammensetzung zeigen die Grenzen des gewählten Modells auf. Während Abweichungen in der



Resonanzposition des Plasmons noch gering waren, wirkt sich insbesondere die Annahme einer homogenen Clusterumgebung negativ auf die Genauigkeit der modellierten Linienbreiten aus. Das Modell erlaubt hier nur eine Wiedergabe qualitativer Trends als Funktion der Clusterzusammensetzung. Zusätzlich muss erwähnt werden, dass der Einfluss der Tunnelspitze auf die Polarisierbarkeit des Gesamtsystems in der Modellierung vernachlässigt wurde, dieser aber zu einer Veränderung von Position und Lebensdauer der Plasmonenmoden führen könnte.

### Größenabhängigkeit der Linienbreite

Für Legierungscluster auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  wurde keine Größenabhängigkeit der Linienbreiten festgestellt, im Unterschied zu Messungen an reinen Silberclustern [34] und Goldteilchenensembeln in wässriger Lösung [310]. In früheren Experimenten an Silberclustern auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  führten kleinere Clusterdurchmesser zu einer Verbreiterung der Emissionspeaks [34]. Dieses Verhalten wurde hauptsächlich mit einer erhöhten Streurrate der Elektronen an der Clusteroberfläche und einem daraus resultierenden Verlust der Phasenkohärenz der kollektiven elektronischen Anregung erklärt.

Im Gegensatz hierzu wird die Linienbreite der Emissionspeaks in reinen Goldclustern auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  von größenunabhängigen Dämpfungsprozessen dominiert [265]. Die Dominanz größenunabhängiger Zerfallskanäle wird auch für die beobachtete Abwesenheit von größenabhängigen Linienbreiten für die Silber-Gold-Cluster verantwortlich gemacht.

Zusätzlich muss die bereits diskutierte Überdeckung einer möglichen Größenabhängigkeit der Plasmoneneigenschaften durch eine Variation der Zusammensetzung als Funktion der Größe in einzelnen Legierungsclustern berücksichtigt werden.

### Bestimmung von Plasmonendephasierungszeiten

Aufgrund der Untersuchung einzelner Cluster vermeidet man eine inhomogene Verbreiterung der Emissionslinie durch Größen- oder Formverteilung der Teilchen im Ensemble. Wie in Abschnitt 2.3 erläutert, lässt sich mithilfe einer Fouriertransformation aus den experimentell bestimmten homogenen Linienbreiten der Emissionspeaks  $\Gamma$  die totale Dephasierungszeit  $T_2$  gewinnen [121]:

$$T_2 = 2\hbar/\Gamma. \quad (4.8)$$

In der Abbildung 4.24 sind neben der Linienbreite der Emissionspeaks auch die daraus resultierenden totalen Dephasierungszeiten  $T_2$  der Plasmonen dargestellt. Diese setzt sich aus der elastischen reinen Dephasierungszeit  $T_2^*$  und der inelastischen Relaxationszeit  $T_1$  zusammen (s. Abschn. 2.3):

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*}. \quad (4.9)$$

Optische Untersuchungen an kleinen deponierten Goldteilchen ergaben, dass der Anteil von  $T_2^*$  für Plasmonenanregungen vernachlässigt werden kann [124].

Somit erhält man für die Relaxationszeit  $T_1$  bzw. die Plasmonenlebensdauer  $\tau$  folgenden Zusammenhang:

$$\tau \equiv T_1 = T_2/2. \quad (4.10)$$

Die Lebensdauer von Plasmonen in kleinen Teilchen wird neben dem strahlenden Zerfall vor allem durch Übergänge in Elektron-Loch-Paar-Anregungen dominiert (s. Abschn. 2.3). Im Vergleich zu Untersuchungen der Aussenegg-Gruppe an lithographisch hergestellten Silber- und Goldclustern sind die hier ermittelten Lebensdauern von 1-2 fs deutlich kürzer. Diese Untersuchungen wurden mit SHG-Spektroskopie durchgeführt und ergaben für Silbercluster Zerfallsdauern von 7-10 fs [130, 133] und für Goldcluster 6 fs [134, 311]. Die dort untersuchten Cluster waren mit 100 bis 200 nm allerdings deutlich größer als in unseren Messungen. In diesem Größenbereich kann die Oberflächenstreuung des Plasmons als Zerfallskanal weitgehend ausgeschlossen werden, während dieser Zerfallskanal eine große Bedeutung bei den etwa 5-10 nm großen Silber-Gold-Legierungsclustern in unserem Experiment besitzt.

In der Gruppe um Träger und Stietz wurde die Dephasierungszeit von Plasmonen in kleinen Saphir-deponierten Silber- und Goldclustern bestimmt. Dazu verwendeten sie die Methode des spektralen Lochbrennens, bei der mittels intensiver ns-Laserpulse Atome von resonant angeregten Clustern abgedampft werden. Das Verfahren ändert gezielt die geometrischen Eigenschaften von Teilchen mit definierten Größenverhältnissen im Ensemble [127, 153] (s. Abschn. 2.3). Aus der Differenz von optischen Absorptionsspektren vor und nach diesem Prozess gewinnt man die homogene Linienbreite und hieraus die Dephasierungszeit bzw. die Lebensdauer. Untersuchungen an 8-25 nm großen Silberclustern [128, 312] bzw. an 6-13 nm großen Goldclustern [129], jeweils deponiert auf Saphir, ergaben Dephasierungszeiten  $T_2$  von 6-15 fs für Silber und 9-15 fs für Gold, entsprechend einer Lebensdauer von 3-7,5 fs bzw. 4,5-7,5 fs. Die Messungen wurden allerdings für die (1,1)-Mode des Plasmons durchgeführt, die im Vergleich zu den in unseren Experimenten untersuchte (1,0)-Mode zu niedrigeren Energien verschoben ist. Insbesondere bei Gold liegt die (1,1)-Mode mit 1,8 eV deutlich unterhalb der Interbandübergänge, wodurch dieser mögliche Zerfallskanal des Plasmons entfällt. Darüber hinaus beeinflusst ein oxidischer Träger, wie Quarz oder Saphir, die Lebensdauer der Plasmonen in deutlich geringerem Maße als ein metallisches Substrat, wie NiAl mit seinem breitbandigem Absorptionsverhalten (s. Abb. 4.20). Elektronische Anregungen im NiAl können mit den Plasmonen in den Silber-Gold-Legierungsclustern wechselwirken und führen zu deren beschleunigten Zerfall.

### Bestimmung des Gütefaktors

Im Fall einer schwachen Dämpfung der kollektiven Oszillation der Leitungselektronen, wie sie für Edelmetallteilchen gegeben ist, ergibt sich aus der Dephasierungszeit  $T_2$  bzw. aus der homogenen Linienbreite  $\Gamma$  eine zusätzliche wichtige Größe: der Gütefaktor. Für schwache Dämpfung entspricht die Resonanzfrequenz  $\omega_{res}$  einer harmonischen Schwingung ungefähr der Eigenfrequenz  $\omega_0$  der ungedämpften Oszillation und die maximale Amplitude dieser Schwingung lässt sich als Produkt aus dem Gütefaktor  $Q$  und der Amplitude des anregenden

Feldes darstellen. Der Gütefaktor beschreibt also die Verstärkung des lokalen elektrischen Feldes. Er verhält sich proportional zur Dephasierungszeit und ergibt sich aus  $Q = \hbar\omega_{res}/\Gamma = \frac{1}{2}\omega_{res}T_2$ . Diese Verstärkung des lokalen elektrischen Feldes im Inneren und in der unmittelbaren Umgebung der Teilchen spielt eine wichtige Rolle für viele nichtlineare optische Prozesse, wie die Mehr-Photonen-Photoemission [232, 313–315], die Frequenzverdopplung (SHG) [134, 316] oder die oberflächenverstärkte Ramanstreuung (SERS) [51, 113, 317–319]. Bei der SERS beispielsweise wird die lokale Feldverstärkung zur Erklärung der um viele Größenordnungen erhöhten Raman-Signale von Molekülen auf Metallpartikeln herangezogen, wobei sich der Verstärkungsfaktor der Ramanstreuung proportional zur dritten Potenz des Gütefaktors verhalten soll [320, 321].

Für unterschiedliche Zusammensetzungen der Silber-Gold-Legierungscluster zeigt Tabelle 4.1 Gütefaktoren, die aus der hier gemessenen Resonanzposition und der homogenen Linienbreite abgeleitet wurden. Reine Silbercluster weisen

Ag-Anteil	100%	85%	70%	55%	40%	30%	15%	0%
Gütefaktor	10,8	5,0	5,8	5,2	5,8	5,6	4,8	4,2

Tabelle 4.1: Gütefaktor für AgAu-Legierungscluster unterschiedlicher Zusammensetzung

dabei einen relativ hohen Wert auf, weswegen raue Silberfilme und nanostrukturierte Silberteilchenensembles auch häufig zur Untersuchung nichtlinear optischer Prozesse herangezogen werden. Interessant ist die Tatsache, dass bereits kleine Anteile von Gold in den Silberpartikeln zu einer deutlichen Verringerung der Güte führen, die sich dann für eine breite Verteilung der Clusterzusammensetzung nicht mehr stark ändert. Erst für goldreiche Cluster reduziert sich dieser Wert nochmals.

Optische spektroskopische Untersuchungen in der Feldmann-Gruppe an einzelnen, reinen Silber- bzw. Goldkolloiden ergaben ebenfalls einen höheren Gütefaktor von 10-11 für reine Silberpartikel im Vergleich zu 7-8 für reine Goldpartikel [322]. Die 20-40 nm großen Partikel waren dabei in Immersionsöl eingebettet und wurden durch Lichtstreuung mithilfe eines Dunkelfeldmikroskops untersucht.

#### 4.5.4 Optische Eigenschaften der Silber-Gold-Schalen-Kern-Cluster

Die in Abschnitt 4.5.2 vorgestellten rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen von Silber-Gold-Clustern, die durch ein nacheinander folgendes Aufbringen der beiden Metalle entstanden sind, zeigen einen deutlichen Unterschied in Form und Dichte im Vergleich zu den vorher behandelten Legierungsclustern. Die STM-Bilder legen die Ausbildung von Clustern mit einer Schalen-Kern-Struktur nahe, wobei eine eindeutige Zuordnung aufgrund der topographischen Unterschiede nicht möglich ist. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse von Photonenemissionsexperimenten an einzelnen Silber-Gold-Clustern vorgestellt, die durch sukzessives Aufbringen beider Metalle auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  erzeugt wurden. Mit ihrer Hilfe wird es möglich, die Struktur der einzelnen Cluster zu

klären.

Die Abbildungen 4.25((a) und (b)) zeigen Photonenemissionsspektren unterschiedlich großer Silber-Gold-Cluster auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ , die sich nach vorangehender Gold- und anschließender Silberdeposition gebildet haben. In 4.25(a) wurden gleiche Mengen Silber und Gold auf das Substrat aufgebracht, während in 4.25(b) die beiden Metalle in einem Silber-zu-Gold-Verhältnis von 25% zu 75% deponiert wurden. Der Einsatz in den Abbildungen zeigt jeweils raster-

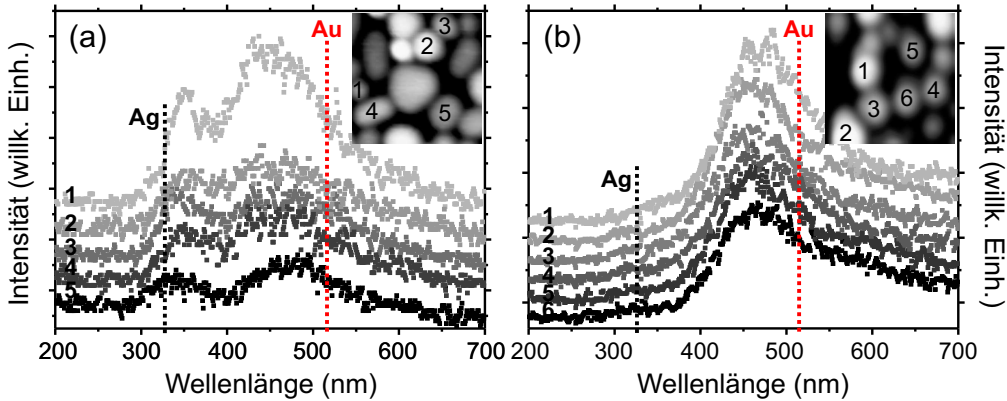


Abbildung 4.25: Photonenemissionsspektren von einzelnen Ag-Schalen-Au-Kern-Clustern auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  mit einem Anteil der deponierten Metalle von 50% Ag zu 50% Au in (a) bzw. 25% Ag zu 75% Au in (b). Die nummerierten Spektren wurden von den ausgewählten Clustern in den STM-Bildern aufgenommen ((a)  $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ,  $U_{\text{Spitze}} = -11 \text{ V}$ ,  $I = 4 \text{ nA}$ ,  $t = 600 \text{ s}$  bzw. (b)  $35 \times 35 \text{ nm}^2$ ,  $U_{\text{Spitze}} = -15 \text{ V}$ ,  $I = 4 \text{ nA}$ ,  $t = 500 \text{ s}$ ).

tunnelmikroskopische Aufnahmen der untersuchten Probe und bezeichnen die spektroskopierten Cluster. Die Emissionsspektren in Abbildung 4.25(a) unterscheiden sich deutlich von denen der Silber-Gold-Legierungscluster, die im vorhergehenden Abschnitt vorgestellt wurden. Bei gleichem Anteil von Silber und Gold zeigen die Spektren zwei ausgeprägte Maxima. Der Peak bei kürzerer Wellenlänge befindet sich in der Nähe der Plasmonenenergie in Silberclustern, der Peak bei größerer Wellenlänge hingegen im Bereich der Plasmonenresonanz für reine Goldcluster. Wenn man das Volumenverhältnis des zuletzt aufgebrachtten Metalls im Vergleich zum zuerst deponierten verringert, führt dies zu einer Reduzierung der Intensität des entsprechenden Emissionspeaks. Im Fall von sehr kleinen Silbermengen auf vorher deponiertem Gold zum Beispiel ist der entsprechende Silberpeak nur noch als Schulter auf dem breiten Goldpeak nachweisbar (s. Abb. 4.25(b)).

Photonenemissionsspektren für die umgekehrte Reihenfolge beider Deposition sind in den Abbildungen 4.26((a) und (b)) gezeigt. In diesen Untersuchungen wurde zunächst Silber und dann Gold auf den Oxidfilm aufgebracht, wobei in Abbildung 4.26(a) Messungen mit gleichen Silber- und Goldmengen und in Abbildung 4.26(b) Spektren für ein Verhältnis von Gold zu Silber von 25% zu 75% dargestellt sind. Diese Emissionsspektren unterscheiden sich ebenfalls deutlich

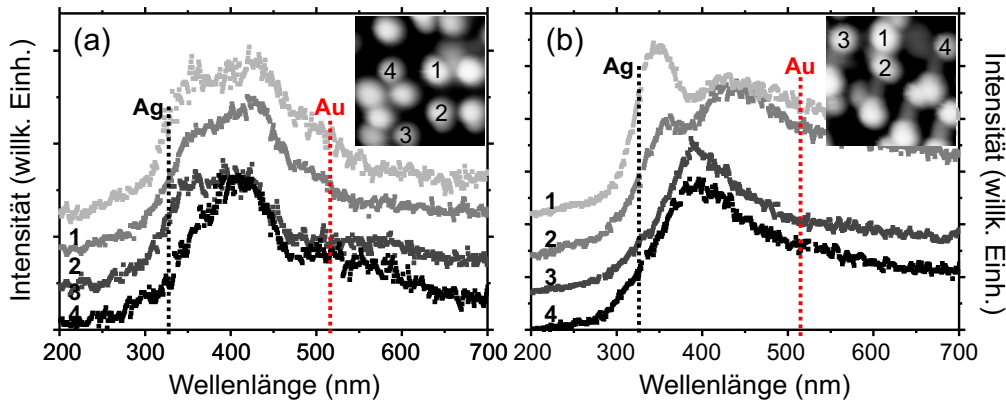


Abbildung 4.26: Photonenemissionsspektren von einzelnen Au-Schalen-Ag-Kern-Clustern auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  mit einem Anteil der deponierten Metalle von 50% Au zu 50% Ag in (a) bzw. 25% Au zu 75% Ag in (b). Die nummerierten Spektren wurden von den ausgewählten Clustern in den STM-Aufnahmen aufgenommen ((a)  $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ,  $U_{\text{Spitze}} = -14 \text{ V}$ ,  $I = 4 \text{ nA}$ ,  $t = 300 \text{ s}$  bzw. (b)  $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ,  $U_{\text{Spitze}} = -14 \text{ V}$ ,  $I = 4 \text{ nA}$ ,  $t = 600 \text{ s}$ ).

von denen für Silber-Gold-Legierungscluster und zeigen die Ausbildung von zwei Emissionspeaks, die allerdings weniger deutlich voneinander getrennt sind. Der Abstand zwischen den beiden Emissionspeaks ist generell größer für Präparationen, in denen zuerst Gold und dann Silber aufgebracht wurde. Für beide Depositionssequenzen wurde eine Vergrößerung des Abstandes der Resonanzpositionen mit abnehmendem Volumenanteil des zuletzt deponierten Metalls beobachtet. Der Silberpeak schiebt dabei zu kürzeren Wellenlängen, während der Goldpeak zu längeren Werten wandert. Die Linienbreite der beiden Emissionspeaks unterscheidet sich deutlich voneinander: Der Goldpeak zeigt eine Halbwertsbreite von ungefähr  $0,80 \text{ eV}$  im Vergleich zu  $0,55 \text{ eV}$  für den Silberpeak. Zusätzlich zu den hier beschriebenen Photonenemissionsspektren mit zwei ausgeprägten Maxima, werden auch Spektren von einzelnen Clustern beobachtet, die nur ein Maximum aufweisen. Die typische Position dieser Emissionspeaks liegt zwischen den Werten für reine Silber- und Goldresonanzen, das Emissionsverhalten ähnelt damit jenem von Legierungsclustern.

Die Beobachtung von Photonenemissionsspektren mit zwei Maxima stützt die Annahme, dass sich bei sukzessivem Deponieren beider Metalle Silber-Gold-Cluster mit einer Schalen-Kern-Struktur ausbilden. Die beiden Peaks deuten auf eine Anregung von zwei Mie-Plasmonen hin, wovon eine im Kern, die andere in der Schale der Cluster lokalisiert ist. Der Emissionspeak bei kürzeren Wellenlängen kann einer Silberresonanz und der bei längeren Wellenlängen einer Goldresonanz zugeordnet werden. Diese Interpretation liefert auch eine einfache Erklärung für die beobachtete Verringerung der Intensität der Photonenemission aus der Schale bei abnehmendem Anteil des zuletzt deponierten Metalls. In einer dünneren Schale stehen weniger freie Elektronen für eine kollektive Anregung zur Verfügung, wodurch sich die Oszillatorstärke des Plasmons reduziert.

### Berechnungen für Ag-Au-Schalen-Kern-Partikel

Um die Zuordnung der beiden beobachteten Emissionspeaks zu Plasmonen in einer Schalen-Kern-Struktur zu unterstützen, wurden die experimentellen Ergebnisse mit Modellrechnungen auf der Basis der Mie-Theorie verglichen (s. Abschn. 2.2.1). In Analogie zu den Legierungsclustern wurden dazu Berechnungen für kugelförmige und sphäroidische Cluster durchgeführt, wobei die Modellcluster jeweils aus einem Kern und einer umgebenden Schale bestehen. Eine Modellierung der Clusterstruktur auf dem  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ -Substrat durch einen Kern mit umhüllender Kappe anstatt durch ein Schalen-Kern-Modell würde zwar der Realität näher kommen, lässt sich allerdings nicht mit einem einfachen analytischen Modell beschreiben. Das angewandte Schalen-Kern-Modell ermöglicht jedoch allgemeine Aussagen über die Abhängigkeit der optischen Spektren der untersuchten Cluster von der Silber-Gold-Zusammensetzung.

Der Absorptionswirkungsquerschnitt für Schalen-Kern-Cluster wird analog zu den Legierungsclustern aus der Polarisierbarkeit  $\alpha_{(1,0)}$  entlang der Oberflächennormalen bestimmt, wobei die allgemeinere Formel für einen beliebigen Rotations sphäroiden angewendet wurde [32, 33] (s. Abschnitt 2.2.1):

$$\alpha_{(1,0)}(\omega) = V \frac{(\epsilon_s - \epsilon_m)[\epsilon_s + (\epsilon_k - \epsilon_s)(L_k^\perp - fL_s^\perp)] + f\epsilon_s(\epsilon_k - \epsilon_s)}{[\epsilon_s + (\epsilon_k - \epsilon_s)(L_k^\perp - fL_s^\perp)][\epsilon_m + (\epsilon_s - \epsilon_m)L_s^\perp] + fL_s^\perp\epsilon_s(\epsilon_k - \epsilon_s)}. \quad (4.11)$$

In Gleichung 4.11 sind  $V$  das Gesamtvolumen des Clusters,  $\epsilon_s(\omega)$ ,  $\epsilon_k(\omega)$  und  $\epsilon_m(\omega)$  die dielektrischen Funktionen des Schalen- und Kern-Metalls bzw. der Umgebung des Clusters. Die Clusterumgebung wird wie bei den Legierungsclustern mit zwei Ansätzen beschrieben. Im ersten Fall setzt sich die dielektrische Funktion  $\epsilon_m$  aus 70% Vakuum und 30% Oxid zusammen ( $\epsilon_{m1} = 0,7 \cdot \epsilon_{\text{Vak}} + 0,3 \cdot \epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ). Im anderen Fall wird die Umgebung mit 70% Vakuum, 15% Oxid und 15% NiAl angenommen ( $\epsilon_{m2}(\omega) = 0,7 \cdot \epsilon_{\text{Vak}} + 0,15 \cdot \epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0,15 \cdot \epsilon_{\text{NiAl}}(\omega)$ ).  $L_k^\perp$  und  $L_s^\perp$  entsprechen dem geometrischen Faktor für den Kern bzw. die Schale entlang der Oberflächennormalen und werden als identisch angenommen. Für eine Kugel beträgt dieser Wert genau  $\frac{1}{3}$ , wodurch sich die Formel erheblich vereinfacht. Für einen Sphäroiden wurde ihr Wert in analoger Weise zu den Legierungsclustern aus dem gemessenen Aspektverhältnis von Silber- und Goldclustern bestimmt, wobei wiederum ein linearer Zusammenhang zwischen Aspektverhältnis und Silberanteil in den Clustern angenommen wurde (s. Abschnitte 4.5.3 und 2.2.1). Der Wert  $f$  entspricht dem Verhältnis von Kernvolumen zum Gesamtvolumen des Clusters:  $f = (V_{\text{Kern}}/V)$ .

Die Abbildungen 4.27(a) und (b) zeigen zwei Serien von berechneten Absorptionsspektren für oblate Ag-Au-Schalen-Kern-Rotationssphäroiden mit variierendem Silberanteil in einer Umgebung aus 70% Vakuum, 15% Oxid und 15% NiAl ( $\epsilon_{m2}$ ). Die Spektren in Abbildung 4.27(a) wurden für Sphäroide mit einem Goldkern und einer Silberschale berechnet, wohingegen sie in Abbildung 4.27(b) aus einem Silberkern und einer Goldschale bestehen. Die berechneten Spektren zeigen, dass für beide Konfigurationen mit zunehmender Schalendicke der Resonanzpeak des Kernmaterials an Intensität verliert, während ein neuer Peak an der Resonanzposition des Schalenmaterials herauswächst. Um den Verlauf der beiden Resonanzpositionen besser darzustellen, sind die

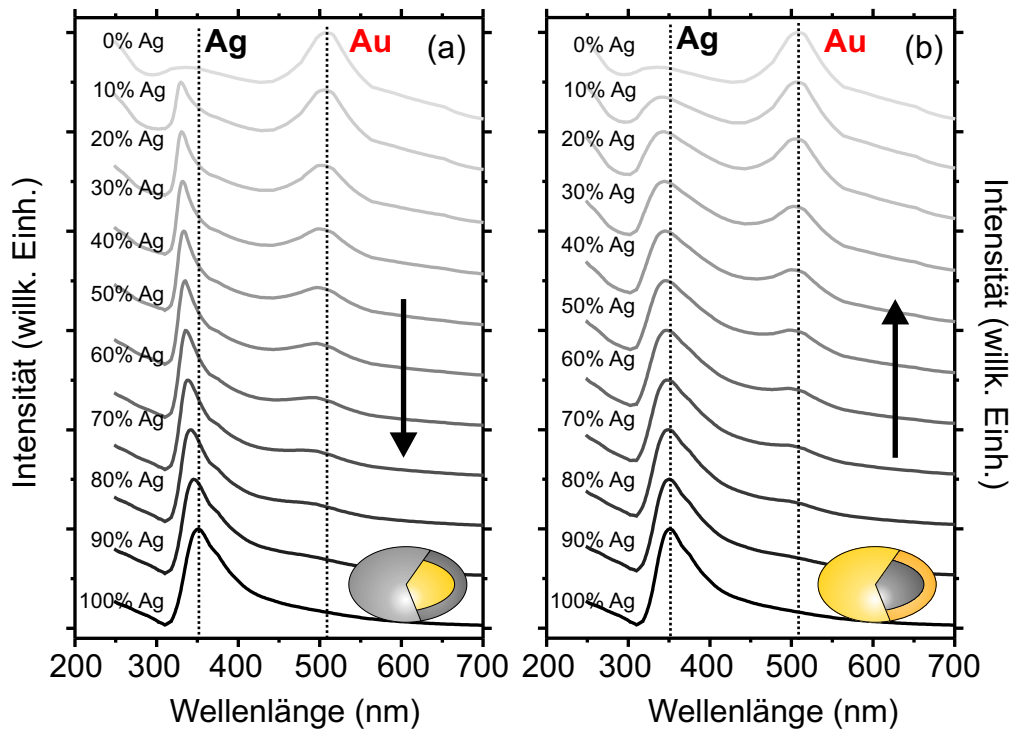


Abbildung 4.27: Berechnete, normierte Absorptionsspektren von sphäroidischen (a) Ag-Schalen-Au-Kern- und (b) Au-Schalen-Ag-Kern-Clustern mit einem ansteigenden Silberanteil von 0% (oben) auf 100% (unten). Die Umgebung wurde mit 70% Vakuum, 15% Oxid und 15% NiAl ( $\epsilon_{m2}$ ) angenommen. Die Pfeile zeigen in Richtung zunehmender Schalendicke der Cluster.

berechneten Spektren bezüglich der Intensität des maximalen Peaks normiert worden.

Einen Vergleich von berechneten und gemessenen Ergebnissen für die Ag-Au-Schalen-Kern-Cluster erlauben die Abbildungen 4.28((a) und (b)), welche die aus den Spektren ermittelten Positionen der Plasmonenresonanz in Abhängigkeit vom Silberanteil in den Clustern zeigen. In diesen Abbildungen sind die Ergebnisse aus Rechnungen mit drei verschiedenen Modellen dargestellt. Im ersten Modell werden die Berechnungen für kugelförmige Teilchen mit einer Umgebung aus 70% Vakuum und 30% Oxid ( $\epsilon_{m1}$ ) durchgeführt. Im zweiten Modell wird bei unveränderter Umgebung die Form der Teilchen von einer Kugel zu oblaten Sphäroiden variiert. Im dritten Modell wird schließlich die Clusterumgebung mit einer Kombination aus 70% Vakuum, 15% Oxid und 15% NiAl ( $\epsilon_{m2}$ ) beschrieben.

Im Fall der Ag-Schalen-Au-Kern-Cluster (Abb. 4.28(a)) zeigt sich, dass der experimentelle Verlauf durch alle drei modellierten dielektrischen Umgebungen wiedergegeben wird. Mit zunehmender Schalendicke schiebt das Silber-Schalenplasmon zu höheren Wellenlängen, während für das Gold-Kernplasmon eine Blauverschiebung beobachtet wird. Dabei führt eine Änderung der Teilchenform von einer Kugel zu einem Sphäroiden zu einer besseren Überein-

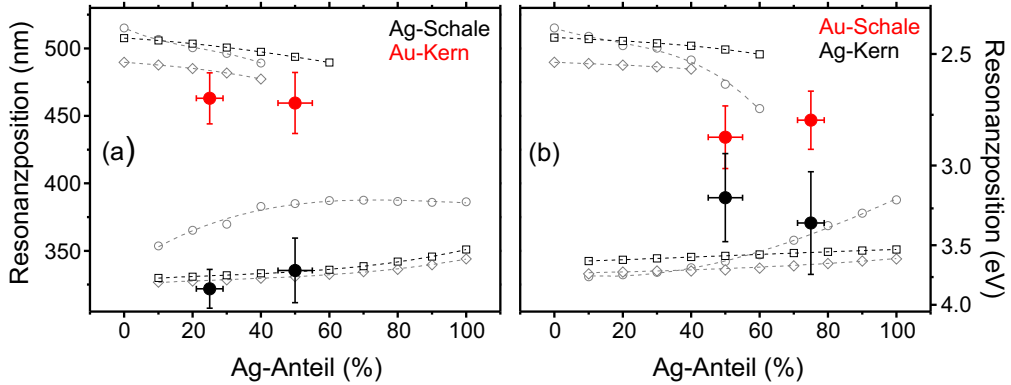


Abbildung 4.28: Resonanzposition von Plasmonen in (a) Ag-Schalen-Au-Kern-Clustern und (b) Au-Schalen-Ag-Kern-Clustern in Abhängigkeit vom Silberanteil. Schwarz ausgefüllte Kreise sind gemessene Daten, während offene Symbole die mittels der Mie-Theorie bestimmten Werte angeben. Die Cluster werden als kugelförmige Teilchen in einer Umgebung aus 70% Vakuum und 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\epsilon_{m1}, \circ$ ) sowie als Sphäroide in derselben Umgebung ( $\epsilon_{m1}, \diamond$ ) bzw. 70% Vakuum, 15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 15% NiAl ( $\epsilon_{m2}, \square$ ) angenommen. Die gestrichelten Linien verdeutlichen die berechneten Verläufe.

stimmung von berechneten und experimentellen Werten. Wenn man zusätzlich den Einfluss des NiAls berücksichtigt (Modell 3), ergibt sich nur eine geringe Änderung in der Resonanzposition in der Silberschale, wohingegen sie im Goldkern deutlich zu höheren Wellenlängen schiebt. Insgesamt zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und berechneten Resonanzpositionen für Plasmonenanregungen in Ag-Schalen-Au-Kern-Clustern. Aus der guten Reproduzierbarkeit der experimentellen Befunde kann eine starke Vermischung der Metalle zwischen Schale und Kern ausgeschlossen werden. Die Schalen-Kern-Grenzfläche ist relativ scharf ausgeprägt und Plasmonen in beiden Bereichen behalten ihre elementspezifischen Eigenschaften.

Bei Clustern mit einer Goldschale und einem Silberkern zeigt sich hingegen eine starke Abweichung der berechneten von den gemessenen Werten (Abb. 4.28(b)). Der Verlauf der berechneten Resonanzpositionen verhält sich mit zunehmendem Silberanteil prinzipiell ähnlich zur umgekehrten Clusterkonfiguration der Ag-Schalen-Au-Kern-Cluster. Während der Silberpeak mit zunehmendem Silberanteil eine leichte Verschiebung zu höheren Wellenlängen erfährt, durchläuft der Goldpeak eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen. Auch der Abstand zwischen den beiden Resonanzpositionen ist für beide Konfigurationen ähnlich. Die experimentellen Resultate für Au-Schalen-Ag-Kern-Cluster zeigen jedoch ein deutlich abweichendes Verhalten. Während die Trennung der beiden Resonanzen im Fall von Ag-Schalen-Au-Kern-Clustern noch deutlich ausgeprägt war und durch die Rechnungen wiedergegeben wird, beobachtet man im Fall von Au-Schalen-Ag-Kern-Clustern einen zu kleinen Abstand zwischen beiden Plasmonenresonanzen. Auch die Verschiebung der Resonanzpositionen mit abnehmender Goldschalendicke wird nicht durch das modellierte Verhalten wiedergegeben.



Eine mögliche Interpretation der abweichenden Resultate könnte in der Clusterstruktur liegen, die nicht zwingend einem Schalen-Kern-Aufbau folgen muss. Wird zuerst Silber auf der Oberfläche deponiert, kommt es zum Wachstum reiner Silbercluster mit relativ großem gegenseitigen Abstand als Folge der geringen Nukleationsdichte von Silber. Aufgrund der geringeren Mobilität von Gold auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  erreichen aufgebraute Goldatome nicht immer die Silbercluster, sondern nukleieren auch an Defektstellen zwischen den Silberclustern, wo sie reine Goldcluster bilden. Im umgekehrten Fall einer Deposition von Silber auf einer Gold-vorbelegten Oberfläche erreichen die Silberatome aufgrund ihrer höheren Mobilität in der Regel die prädeponierten Goldcluster und bilden die erwartete Schalen-Kern-Struktur. Des Weiteren ist es im Allgemeinen schwieriger, edlere Metalle auf unedleren zu deponieren als umgekehrt [32]. Im Fall von Silberdeposition gefolgt von Goldabscheidung müsste man deshalb reine Goldcluster zusammen mit Silbercluster finden, die nur von einer dünnen Goldschale umgeben sind. Dieses widerspricht aber den experimentellen Resultaten.

Die Abweichungen der berechneten Werte vom experimentellen Verhalten für Au-Schalen-Ag-Kern-Cluster deuten vielmehr auf eine vermehrte Diffusion von Atomen zwischen Kern und Schale hin, was eine Legierungsbildung an ihrer Grenzfläche nach sich ziehen würde. Eine entsprechende Legierungsbildung zwischen der Goldschale und dem Silberkern würde sich in einer Rotverschiebung des Silberpeaks und in einer Blauverschiebung des Goldpeaks widerspiegeln. Beide Tendenzen wurden experimentell beobachtet und können den Widerspruch zu den Rechnungen aufklären, die von einer scharfen Trennung von Schalen- und Kernmaterial ausgehen.

Die Interdiffusion an der Grenzfläche wird durch mehrere Mechanismen begünstigt. Zum einen wird bei der Bildung von Silber-Gold-Legierungen Bildungswärme frei [36]. Des Weiteren macht die kleinere freie Oberflächenenergie von Ag(111), im Vergleich zu Au(111), eine Diffusion von Silberatomen zur Clusteroberfläche energetisch vorteilhaft [292]. Außerdem zeigen Silberatome generell eine höhere Beweglichkeit in Gold- und Silbermatrizen [323] und auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberflächen im Vergleich zu Goldatomen. Alle genannten Prozesse begünstigen einen Austausch von Silber und Gold an der Grenzfläche der Cluster, wobei speziell der zweite Mechanismus spezifisch auf Au-Schalen-Ag-Kern-Clustern wirkt.

Interdiffusion von Silber und Gold ist in der Literatur ausführlich beschrieben. Mithilfe der Augerelektronenspektroskopie wurde die Diffusion von Silberatomen durch einen Goldfilm bei  $75^\circ\text{C}$  beobachtet [324]. In einer anderen Arbeit wurden Au-Schalen-Ag-Kern-Kolloide mit einem Durchmesser von 10 bis 16 nm durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Elektronenbeugung charakterisiert. Dabei wurde eine Anreicherung von Silberatomen aus dem Kern in der Goldschale beobachtet und auf einen atomaren Austauschprozess in der Zwischenschicht zurückgeführt [325]. Auch Untersuchungen mit oberflächenverstärkter Ramanspektroskopie (SERS) zeigen eine deutliche Anreicherung von Silberatomen an der Oberfläche von 35 nm großen Silber-Gold-Legierungsclustern in wässriger Lösung [326]. In einer Arbeit an silberummantelten Goldteilchen von 2,5 bis 20 nm Durchmessern in wässriger Lösung wurde

mithilfe von Röntgenabsorptions-Feinstruktur-Spektroskopie (XAFS) spontane Legierungsbildung an der Grenzfläche nachgewiesen [256]. Neben den experimentellen Resultaten ergaben dabei Simulationen, dass Leerstellen in der Grenzfläche die Migration von Atomen deutlich verstärken.

In unserer Abteilung ist mithilfe von STM, TPD, XPS und IRAS das Wachstum von CoPd-Clustern auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  untersucht worden [299,300,327]. Sukzessives Aufbringen der beiden Metalle führte dabei ebenfalls zu einer Ausbildung von bimetallic Clustern mit einer Schalen-Kern-Struktur. Im Fall von prädeponierten Palladiumatomen waren deutlich mehr Cobaltatome notwendig, um den Palladiumkern komplett zu ummanteln, als für die umgekehrte Konfiguration. Als Begründung für dieses Verhalten wurde die geringere Mobilität von Cobalt auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  angegeben, was zur Nukleation von Cobaltclustern zwischen den Palladiumclustern führt. Zusätzlich zeigten die Palladiumatome das Bestreben an die Oberfläche der bimetallic Teilchen zu segregieren.

Eine Vielzahl von Arbeiten beschreibt optische Messungen an Ensembles aus Ag-Au-Schalen-Kern-Partikel in Lösungen als Funktion der Zusammensetzung der Kolloide [254, 257, 258]. Das beobachtete Extinktionsverhalten wird dabei ebenfalls von zwei Plasmonenresonanzpeaks dominiert, was auf die Ausbildung einer wohl definierten Schalen-Kern-Struktur hinweist. Die Spektren für Au-Schalen-Ag-Kern-Teilchen zeigen generell breitere, weniger ausgeprägte Maxima in der Extinktion im Vergleich zur inversen Konfiguration, was mit einer verstärkten Durchmischung im Fall von Silberkernen erklärt wurde. Ag-Schalen-Au-Kern-Cluster erwiesen sich als thermodynamisch stabiler.

Im Licht dieser experimentellen Befunde lässt sich die hier beobachtete Diskrepanz zwischen experimentellen Werten und Ergebnissen von Modellrechnungen gut mit einer Durchmischung von Silber und Gold an der Grenzschicht zwischen Goldschale und Silberkern erklären.

Die Beobachtung von Clustern mit nur einem Emissionspeak in meinen Experimenten an Schalen-Kern-Clustern liefert ein weiteres Indiz für den effektiven Legierungsprozess in Schalen-Kern-Clustern bei Raumtemperatur. Durch die hohe Ortsauflösung des Experiments und die Möglichkeit einzelne Cluster zu spektroskopieren, kann eindeutig zwischen vollständig legierten Clustern und solchen mit einer Schalen-Kern-Struktur auf der Oberfläche unterschieden werden.

### Zusammenfassung

Das Legierungsverhalten von Silber und Gold wurde an einzelnen, Aluminiumoxid-getragenen Clustern zunächst mittels rastertunnelmikroskopischer Messungen untersucht. Bei gleichzeitigem Deponieren der beiden Edelmetalle legten die STM-Bilder die Ausbildung von Legierungsclustern nahe. Bringt man die Metalle nacheinander auf die Probenoberfläche auf, so weisen die topographischen Messungen auf die Ausbildung von Clustern mit Schalen-Kern-Strukturen hin. Das zuerst aufgebraute Metall bildet dabei den Kern und das folgende die Schale. Mithilfe der Photonenemissionsspektroskopie von einzelnen Clus-

tern und durch Vergleiche mit Modellrechnungen auf Basis der Mie-Theorie wurde diese Interpretation verifiziert. Bei gleichzeitigem Deponieren von Silber und Gold wurde ausschließlich ein Emissionspeak nachgewiesen, der dem strahlenden Zerfall einer (1,0)-Mie-Plasmonenresonanz zugeordnet wird. Die Resonanzposition wandert mit zunehmendem Silberanteil vom Wert für reine Goldcluster (510 nm) zu dem reiner Silbercluster (330 nm), in Übereinstimmung mit Berechnungen für sphäroidischen Legierungsteilchen. Für Cluster, die durch sukzessives Aufwachsen der beiden Metalle entstanden sind, wurden zwei Emissionspeaks beobachtet, die Mie-Plasmonenanregungen in der Schale und dem Kern zugeordnet wurden. Für Goldschale-Silberkern-Cluster wurde, im Vergleich zur umgekehrten Konfiguration, ein kleinerer Abstand zwischen beiden Resonanzpositionen gemessen. Dies deutet auf eine starke Durchmischung an der Grenzschicht zwischen Silberkern und Goldschale hin. Die experimentellen Ergebnisse für einzelne oxidgetragenen Silber-Gold-Legierungs- und Silber-Gold-Schalen-Kern-Cluster sind mit vergleichbaren Messungen an Kolloidensystemen kompatibel.

Für die Silber-Gold-Mischcluster wurde keine Größenabhängigkeit in Resonanzposition oder Linienbreite der Emissionspeaks nachgewiesen, im Gegensatz zu reinen deponierten Silberclustern. Hierfür könnte eine größenabhängige Clusterzusammensetzung verantwortlich sein, die der erwarteten Verschiebung der Plasmoneneigenschaften entgegenwirkt.

Durch Messungen an einzelnen Clustern konnten die homogenen Linienbreiten der Emissionspeaks bestimmt werden. Für Silber-Gold-Mischcluster ergaben sich hieraus Plasmonenrelaxationszeiten von 1-2 fs. Diese Werte liegen deutlich unterhalb den von reinen Silber- und Goldteilchen auf Quarz. Die stärkere Dämpfung der Plasmonenresonanz lässt sich durch neue Zerfallskanäle des Plasmons erklären, insbesondere durch elektronische Interbandübergänge innerhalb der Legierungscluster, aber auch durch Anregungen im metallischen NiAl-Substrat unterhalb des Aluminiumoxidfilms.

Aus der homogenen Linienbreite lässt sich die Güte der kollektiven elektronischen Oszillation ermitteln. Bei reinen Silberclustern ergibt sich ein Wert von etwa elf, der durch Beimischen geringer Mengen von Gold auf 5-6 reduziert wird. Für goldreiche Legierungscluster wurde ein Gütefaktor von 4-5 bestimmt.



## Kapitel 5

# Photoelektronenemission aus einzelnen Silberpartikeln

Die im vorherigen Kapitel vorgestellte Untersuchungsmethode erlaubte die Bestimmung von Lebensdauern von Mie-Plasmonen in einzelnen oxidgetragenen Silber-Gold-Mischclustern. Das Verhalten der Relaxationsdynamik in den einzelnen Partikeln konnte jedoch mit dieser experimentellen Methode nicht analysiert werden. Die Relaxationsdynamik kann sich dabei zum Teil deutlich von Partikel zu Partikel innerhalb eines Ensembles unterscheiden, was in der jeweiligen Teilchengometrie und der elektromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Teilchen begründet liegt. Die hieraus resultierende ungleichmäßige Verteilung des lokalen elektrischen Feldes spielt eine wichtige Rolle für nichtlineare optische Prozesse, wie beispielsweise bei der oberflächenverstärkten Ramanstreuung (SERS). So ergaben Untersuchungen an Silberkolloiden, dass eine ungleichmäßige Feldverstärkung zu örtlich stark unterschiedlichen SERS-Signalen führt und teilweise nur eine sehr geringe Anzahl (0,01%) der adsorbierten Moleküle zum Messsignal beitragen [109] (s. Abschn. 2.2.2). Darüber hinaus werden nach Berechnungen von Stockman lokal stark unterschiedliche elektrische Felder erwartet, die sich innerhalb einiger Femtosekunden entwickeln und wieder abschwächen, wenn ein zufällig oder fraktal angeordnetes Silberteilchenensemble mit ultrakurzen Laserpulsen angeregt wird [116] (s. Abschn. 2.2.2).

Seit der Entwicklung von Lasersystemen mit Pulsdauern im Femtosekundenbereich Anfang der 1990er Jahre steht mit der Zwei-Photonen-Photoemissionspektroskopie (2PPE) eine experimentelle Methode zur Verfügung, mit der die Dynamik angeregter Elektronen untersucht werden kann. Mit dieser Methode werden Relaxationszeiten elektronischer Zustände *direkt* gemessen, im Gegensatz zur indirekten optischen Bestimmung. Die zu untersuchende Probe wird hierbei mit zwei ultrakurzen Laserpulsen bestrahlt, deren zeitlicher Abstand über eine Anregung-Abfrage-Anordnung (*pump and probe*) variiert werden kann. Die Photonenenergie ist dabei kleiner als die Austrittsarbeit, wodurch gezielt elektronische Zustände zwischen dem Fermi- und dem Vakuumniveau bevölkert werden können. Der Nachweis erfolgt durch die emittierten Elektronen, die Methode ist damit invers zu den Untersuchungen mit dem Photonen-STM. Durch die Entwicklung immer leistungsfähigerer Lasersysteme

ist die 2PPE-Spektroskopie inzwischen zu einer wichtigen experimentellen Methode zur Bestimmung der Relaxationsdynamik von elektronischen Anregungen geworden.

Da mit diesem Verfahren das über die gesamte Probe integrierte Photoelektronensignal detektiert wird, erfordern heterogene Proben mit lokalen Variationen in der elektronischen Relaxationsdynamik eine Ortsauflösung in der Messung. Ein experimenteller Ansatz hierzu ist die Kombination von Rastersondenmikroskopie mit Femtosekunden-Lasertechnik, was seit etwa 10 Jahren versucht wird [328–330]. Bisher wurde jedoch noch keine zufrieden stellende Lösung gefunden, was vor allem an der starken Wechselwirkung des Laserfeldes mit der Sondenspitze lag [118]. Ein alternativer Ansatz ist im Rahmen dieser Arbeit realisiert worden: die zeitaufgelöste Photoemissions-Elektronenmikroskopie (*time-resolved photoemission electron microscopy*, kurz: TR-PEEM). Diese experimentelle Methode ermöglicht eine Echtzeitmessung der Elektronenemission aus einem lokal-definierten Bereich der Probe. Hierbei wird mittels Zwei-Photonen-Photoemission über zwei fs-Laserpulse und eine geeignete Elektronenoptik eine räumliche Abbildung elektronisch angeregter Zustände in der Probe erzeugt. Durch Variation des zeitlichen Abstandes zwischen den beiden Laserpulsen lässt sich eine Serie von PEEM-Bildern zusammenstellen, womit dynamische Informationen über den Zerfall von Eielektronen- oder von kollektiven Elektronenanregungen in einzelnen metallischen Teilchen gewonnen werden können. Die hier vorgestellte experimentelle Methode ist kürzlich auch in anderen Gruppen realisiert worden [238, 239].

Die experimentelle Realisierung der zeitaufgelösten Photoemissions-Elektronenmikroskopie im Rahmen dieser Arbeit wird im folgenden Abschnitt 5.1 vorgestellt, bevor anschließend auf die Herstellung der verwendeten Proben eingegangen wird (Abschnitt 5.2). Als Beispiel für die Untersuchung der Elektronenrelaxationsdynamik einer metallischen Oberfläche wurde der Cu(111)-Kristall ausgewählt, der bereits intensiv mit Zwei-Photonen-Photoelektronenspektroskopie untersucht wurde [123, 210, 331]. Diese Probe wurde auch zur Bestimmung der Laserpulsbreite am Ort der Probe genutzt, deren Kenntnis Informationen über reale Relaxationszeiten angeregter elektronischer Zustände in anderen Proben ermöglicht. Zur Bestimmung der Relaxationsdynamik in einzelnen Edelmetallpartikeln wurde ein nanostrukturiertes, lithographisch hergestelltes, regelmäßig angeordnetes Silberteilchenensemble untersucht.

## 5.1 Experimenteller Aufbau

In diesem Abschnitt wird die experimentelle Verwirklichung der zeitaufgelösten Photoemissions-Elektronenmikroskopie vorgestellt. Hierzu wurde eine vorhandene Vakuumapparatur (s. Abb. 5.1) durch ein Photoemissions-Elektronenmikroskop (A) erweitert. Als Anregungsquelle wurde ein Femtosekunden-Lasersystem eingesetzt und die computergestützte Ansteuerung und Signalverarbeitung des gesamten Experiments eingerichtet. Der Aufbau stellt einen wesentlichen Teil dieser Arbeit dar und wird im Folgenden detailliert erläutert.

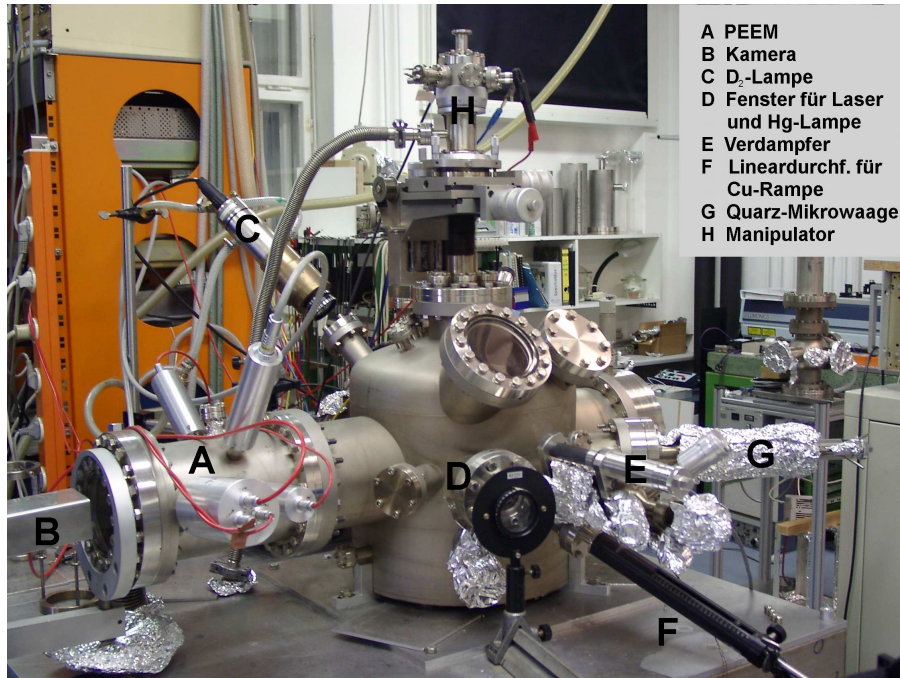


Abbildung 5.1: UHV-Apparatur mit Präparationskammer und PEEM.

### 5.1.1 Experimentierkammer

#### Vakuumsystem

Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen wurden in einem UHV-System (Fa. Vakuum-Anlagebau GmbH) durchgeführt, welches sich aus zwei Kammern zusammensetzt, die durch ein Schieberventil (Fa. VAT, CF-100) voneinander getrennt werden können. In der oberen Kammer, der Experimentierkammer, werden die Proben präpariert und charakterisiert, hier finden auch die zeitaufgelösten Messungen mit dem PEEM statt. Die untere Kammer ist mit verschiedenen Vakuumpumpen verbunden und ermöglicht ein differentielles Pumpen des PEEMs. Ein Schema der gesamten UHV-Apparatur und der verwendeten Vakuumtechnik ist in Abbildung 5.2 gezeigt.

Der Basisdruck in der Apparatur von  $p < 1 \cdot 10^{-10}$  mbar wird durch zwei in Reihe geschaltete Turbomolekularpumpen (Fa. Pfeiffer Balzers, 2301/s bzw. 1701/s) erreicht. Den erforderlichen Vordruck für diese beiden Turbomolekularpumpen liefert eine Drehschieberpumpe (Fa. Edwards,  $8 \text{ m}^3/\text{Std}$ ). Zur Verbesserung des Vakuums befindet sich eine Titansublimationspumpe (Fa. Fisons, SPS6) in der unteren Kammer, mit der insbesondere leichte Gase effektiv entfernt werden können. Der Druck in der Experimentierkammer wird mit einem Ionisationsmanometer bestimmt. Durch Schließen des Schieberventils zwischen oberer und unterer Kammer können die Vakuumpumpen weiter betrieben werden, während die obere Kammer beispielsweise zum Wechsel der Probe geöffnet wird.

An die Experimentierkammer schließt sich ein durch ein Ventil getrenntes

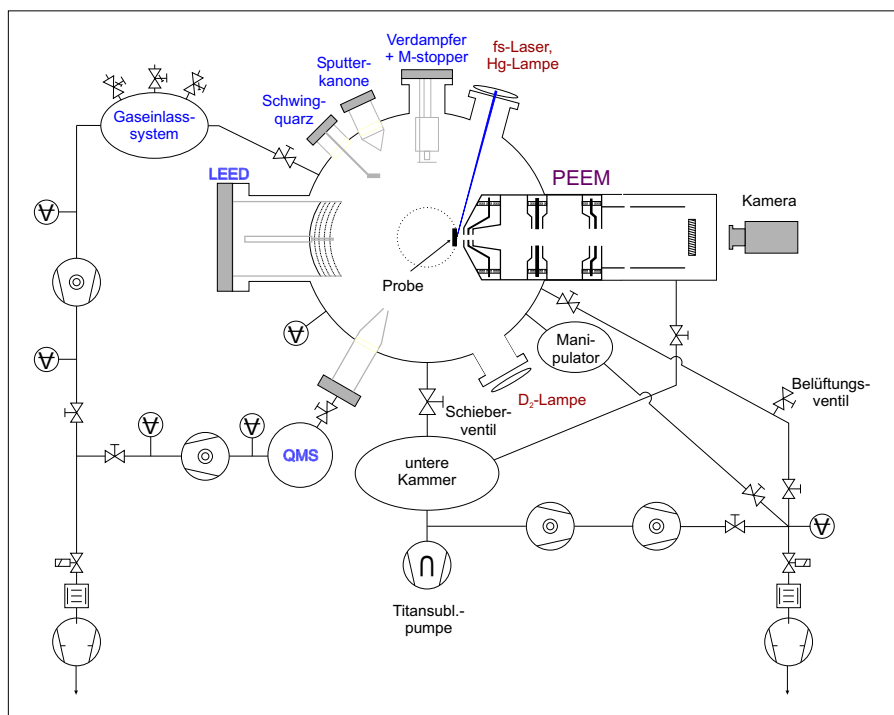


Abbildung 5.2: Skizze der UHV-Apparatur mit Vakuumsystem (Symbole der Vakuumbauteile nach DIN 28 401).

Gaseinlasssystem an, welches die Dosierung verschiedener Gase, wie z.B. Argon oder Sauerstoff, ermöglicht. Das Vakuum im Gaseinlasssystem wird über eine Turbomolekularpumpe (Fa. Pfeiffer Balzers, 2301/s) und eine Drehschieberpumpe (Fa. Edwards, 8 m<sup>3</sup>/Std) erzeugt. Das in die Experimentierkammer eingelassene Gas lässt sich mithilfe eines Quadrupol-Massenspektrometers (Fa. Balzers, QMS 112A) analysieren. Das Massenspektrometer befindet sich in einer gesonderten Kammer, deren Vakuum über eine kleine Turbomolekularpumpe (Fa. Pfeiffer Balzers, 561/s) und eine gemeinsame Drehschieberpumpe mit dem Gaseinlasssystem erzeugt wird. Als Sicherheitsvorkehrung sind zwischen den Drehschieberpumpen und den Turbomolekularpumpen elektrische Rückschlagventile eingebaut, die bei einem Stromausfall schließen und so ein Zurückströmen von Öl aus den Drehschieberpumpen in die UHV-Kammern verhindern.

Die gesamte UHV-Apparatur einschließlich Turbomolekularpumpen wird zur Vibrationsdämpfung von vier pneumatischen Füßen eines Schwingungsdämpfungssystems (Fa. Spindler & Hoyer) getragen. Um ein Einkoppeln mechanischer Schwingungen der Drehschieberpumpen auf die Vakuumkammer und somit auf die Probe zu minimieren, werden die Verbindungsschläuche mit schweren Massen auf dem Fußboden fixiert.



### Probenmanipulator

Die zu untersuchende Probe wird an einem L-förmigen Manipulator angebracht, der aus einem Manipulatorstab (Fa. Fisons) und einem Kupferblock besteht. Die Probe kann somit auf einem Kreis mit 50 mm Radius bewegt werden und an die verschiedenen Positionen für Präparation und Charakterisierung sowie für die Messung gebracht werden (s. Abb. 5.2). Der Manipulatorstab lässt sich in alle drei Raumrichtungen bewegen und azimuthal um die Manipulatorachse drehen. Der Manipulator verfügt zusätzlich über einen Verkippsmechanismus, mit deren Hilfe die Probenoberfläche ein wenig geneigt werden kann.

Die Abbildung 5.3 zeigt den Probenaufbau für den verwendeten Cu(111)-Einkristall (Durchmesser: 10 mm). Da es aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit von Kupfer nicht möglich ist, durch Punktschweißen einen Draht an den Kristall anzubringen, wurde er über einen Tantaldraht an zwei Molybdänstäben befestigt, welche ihrerseits in einer Saphirkeramik im Kupferblock stecken.

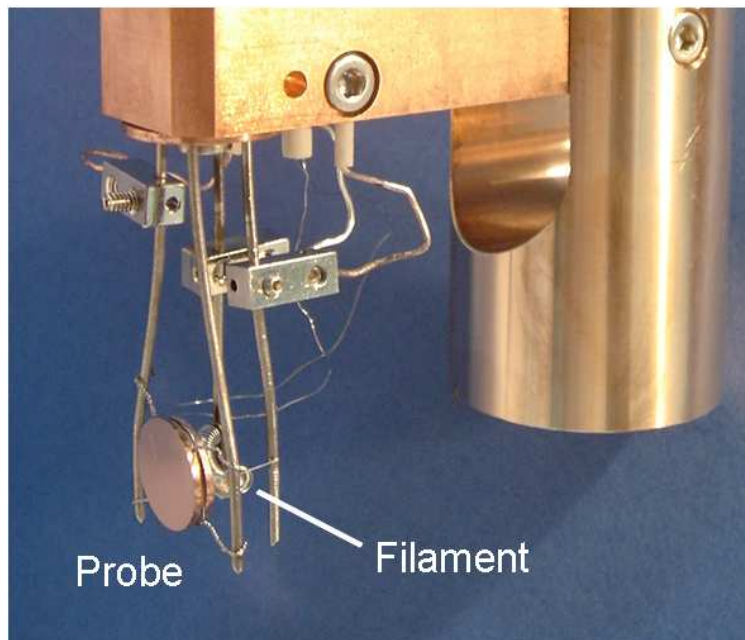


Abbildung 5.3: Foto des Probenaufbaus im Fall des Cu(111)-Kristalls.

Die Probe kann auf 100 K gekühlt werden, wozu das Innere des Manipulatorstabes mit flüssigem Stickstoff gefüllt wird. Der Kupferblock steht in direktem Kontakt mit dem Flüssig-Stickstoff-Reservoir und ermöglicht über den Saphir eine gute thermische Anbindung der Probe. Zum Heizen des Kupferkristalls befindet sich hinter der Probe ein thoriertes Wolframfilament, das ebenfalls durch zwei Molybdänstäbe gehalten wird (s. Abb. 5.3). Die Temperatur der Probe wird über ein Thermoelement Typ E (Chromel/Konstantan) ermittelt.

Da im Fall von lithographisch hergestellten Silberteilchenensembles dünne Siliziumwafer als Unterlage verwendet wurden, mussten spezielle Probenhalter konstruiert werden. Hierzu wurden aus dünnen Molybdänblechen runde Taschen mit einem Schlitz angefertigt (s. Abb. 5.4), in welche die Probe von oben

eingeführt wird. Der eingelassene Schlitz verhindert dabei die Zerstörung der

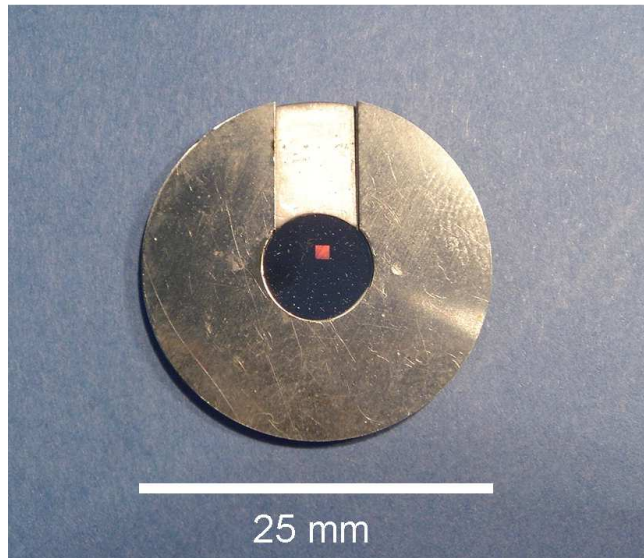


Abbildung 5.4: Foto der Probe mit einem Silberteilchenensemble zusammen mit dem Molybdänprobenhalter. Das Ensemble ist als rötlich schimmerndes Rechteck mit dem bloßen Auge zu erkennen.

Probenoberfläche, er wird anschließend durch einen Molybdänblechstreifen geschlossen. Die gesamte Anordnung wird schließlich analog zur Cu(111)-Probe an Molybdänstäben befestigt und in die Saphirkeramik gesteckt.

### Präparation und Charakterisierung der Proben

Zur Präparation und Charakterisierung der Proben stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Die Reinigung der Kristalloberflächen erfolgt durch Ionenbeschuss (Ionenkanone Fa. Leiboldt), wobei das hierzu erforderliche Edelgas über das Gaseinlasssystem in die Kammer geleitet wird. Zum Ausheilen der Oberfläche kann die Temperatur der Probe bis auf 1300 K erhöht werden. Hierzu wird eine positive elektrische Spannung von bis zu 1000 V zwischen Probe und Wolframfilament angelegt, so dass thermisch erzeugte Elektronen aus dem Filament zum Kristall beschleunigt werden und diesen aufheizen. Der Ordnungsgrad und die Reinheit der Kristalloberflächen wird durch eine LEED/AES-Einheit (Fa. VSI, ErLEED3000-D) überprüft. Zum Aufbringen von Atomen auf die Probe steht ein Elektronenstrahlverdampfer (Fa. Focus) zur Verfügung, die Kalibrierung der Aufdampftrate erfolgt mithilfe einer Quarzmikrowaage, die hierzu über eine lineare Schiebedurchführung vor die Verdampferöffnung gebracht wird.

### Photoemissions-Elektronenmikroskop

Zur Abbildung der Probenoberfläche dient ein Photoemissions-Elektronenmikroskop, deren Funktionsweise in Abschnitt 3.2.3 näher erläutert ist. Das in

dieser Arbeit verwendete Mikroskop basiert auf einer Anfang der 1990er Jahre von Kordesch und Engel am Fritz-Haber-Institut entwickelten Version und besteht aus einem rein elektrostatischen Linsensystem [217]. Dieses Instrument wurde seinerzeit entwickelt, um die Wechselwirkung von Metalloberflächen mit Adsorbaten, wie Sauerstoff oder Kohlenmonoxid, zu untersuchen. Auf diese Weise konnten Oszillationen in der katalytischen Oxidation von CO auf einer Pt(110)-Oberfläche als Funktion der Reaktionsbedingungen in Echtzeit sichtbar gemacht und Reaktionsfronten beobachtet werden [332–334]. Dieses Instrument ermöglicht mikroskopische Aufnahmen mit einem Gesichtsfeld von etwa  $50\ \mu\text{m}$  bis  $500\ \mu\text{m}$  bei einer lateralen Auflösung von etwa  $100\text{--}200\ \text{nm}$  [217].

Mithilfe des drehbaren Manipulators kann die Probe direkt vor die Öffnung des PEEMs positioniert und auf den idealen Abstand von  $4\ \text{mm}$  eingestellt werden. Das Licht zur Anregung der Elektronen fällt von der Seite unter einem flachen Winkel auf die Probenoberfläche. Um eine starke Ablenkung der langsamen Photoelektronen durch störende magnetische Felder zu verhindern, wurde bei den Bauteilen für den Probenhalter auf die Verwendung nicht magnetischer Materialien geachtet. Der Einfluss des Erdmagnetfeldes auf den Bereich der Probe wurde durch eine Hülle aus  $\mu$ -Metall verringert, einer speziellen NiFe-Legierung mit sehr hoher magnetischer Permeabilität. Der Zugang des anregenden Lichts zur Probe wird durch kleine Öffnungen in dieser  $\mu$ -Metallabschirmung ermöglicht.

Das Abbild der Probe mittels emittierter Photoelektronen wird durch das Linsensystem des PEEMs vergrößert, über eine Vielkanalplatte auf einem Leuchtschirm dargestellt und mit einer analogen Videokamera aufgenommen. Am Anfang wurde das Videosignal mit einem Hi8-Videorekorder gespeichert und die einzelnen Bilder mithilfe eines Computerprogramms Bild für Bild digitalisiert. Dieses aufwendige Verfahren wurde später durch direkte Digitalisierung des analogen Videosignals und anschließender Datenspeicherung vereinfacht (s. Abschn. 5.1.3).

Zur Bestimmung des integralen Photoelektronenstroms wird der gesamte auf den Fluoreszenzschirm treffende Elektronenstrom über einen Strom-Spannungs- und einen Spannungs-Frequenz-Wandler in ein Frequenzsignal umgewandelt. Dieses Signal besteht aus logischen Pulsen, die mit einem Vielkanalanalysator (Fa. Tracor Northern, TN-7200) über den MCS-Modus (*multichannel scaling*) gemessen und vom Computersystem ausgelesen werden (s. Abschn. 5.1.3). Die kürzeste einstellbare Haltezeit (*dwell time*) in diesem Modus beträgt  $200\ \mu\text{s}$  bei einer experimentell bestimmten Totzeit (*dead time*) von  $23\ \mu\text{s}$ .

Beim Betrieb des PEEMs stellte sich heraus, dass trotz aller erwähnten Maßnahmen zur Entkopplung der Probe, mechanische Störungen zu unscharfen Abbildungen führten. Als Hauptursache hierfür ergab sich dabei der lange Hebel des Manipulatorstabes. Es wurde daher eine Vorrichtung konstruiert, mit der dieser Stab während der Untersuchungen arretiert werden konnte. Hierzu wurde ein Teflonblock auf eine lineare Durchführung montiert und so lange über eine Kupferrampe an den Manipulatorstab herangeführt, bis dieser fixiert war (s. Abb. 5.5).

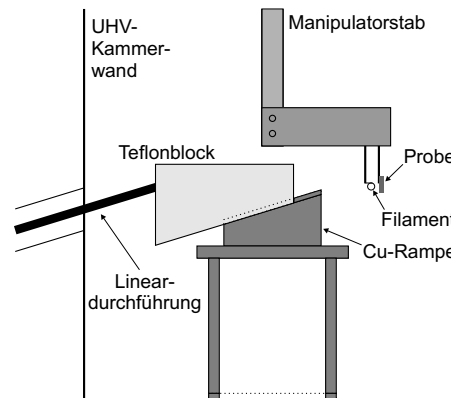


Abbildung 5.5: Schema der Kupferrampe, auf der ein Teflonblock zur Arretierung des Manipulatorstabes bewegt werden kann.

Aufgrund der hohen elektrischen Feldstärke zwischen den einzelnen Elektroden des Linsensystems des PEEMs sowie zwischen der ersten Elektrode und der Probe führen schon kleine Metallspitzen auf den elektronenoptischen Elementen durch Feldemission zu elektrischen Strömen, welche die Abbildungseigenschaften des PEEMs deutlich verschlechtern. Die Ströme können schließlich so groß werden, dass die Hochspannungsversorgungen der einzelnen Elektroden die Potenzialdifferenz nicht mehr aufrecht erhalten können und eine Abbildung der Probe unmöglich wird. In diesem Fall werden die Spitzen durch Ionenbeschuss beseitigt. Hierzu wird eine geerdete Metalloberfläche, z.B. die flache Seite des Manipulatorkopfes, direkt gegenüber der PEEM-Öffnung positioniert und die Detektoreinheit und alle Elektroden, bis auf die betroffene, geerdet. Anschließend wird über das Gaseinlasssystem etwa  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar Argon eingelassen und eine positive Hochspannung an der betroffenen Elektrode angelegt. Durch Feldemission werden die Argonatome ionisiert und zu den Metallspitzen hin beschleunigt, die dadurch zerstäubt werden. Alternativ zu Argon kann  $10^{-6}$  mbar Sauerstoff oder Luft verwendet werden, was die Spitzen deutlich effektiver beseitigt [335].

### 5.1.2 Photonenquellen

Zur Abbildung der Proben wurden alternativ starke UV-Lampen und Femtosekunden-Laserpulse verwendet, um Ein- bzw. Zwei-Photonen-Photoemissionsmessungen zu ermöglichen. In dieser Arbeit wurden für die Ein-Photonenanregung eine Deuterium-Entladungslampe und eine Quecksilber-Hochdruckdampflampe eingesetzt. Zur Durchführung der zeitaufgelösten 2PPE-Messungen diente ein Femtosekunden-Lasersystem, deren Photonenenergie im Bereich der erwarteten Plasmonenresonanz liegt.

#### Deuteriumlampe

Die elektrodenangeregte Deuterium-Entladungslampe (Fa. Heraeus Noblelight, D 200F) ist so angeordnet, dass ihr Licht unter einem Azimutwinkel von

$\varphi = 22^\circ$  relativ zur Probenoberfläche und einem Polarwinkel von  $\theta = 46^\circ$  relativ zur Manipulatorachse auf die Probe fällt (C in Abb. 5.1). Die Lampe wird bei einer Leistung von 200 W betrieben und ist wassergekühlt, ihr Kolben besteht aus synthetischem Quarzglas. Das erzeugte Licht zeigt eine linienfreie spektrale Verteilung zwischen 160 nm (7,7 eV) und 350 nm (3,5 eV), mit einem breiten Intensitätsmaximum bei 220 nm (5,6 eV) [336]. Durch die starke Absorption des Luftsauerstoffs wird das Licht der Lampe im hochenergetischen Teil abgeschnitten. Mithilfe einer Quarzlinse ( $f = 160$  mm) wird das Licht über ein Saphirfenster in der Experimentierkammer auf die Probe fokussiert.

### Quecksilber-Hochdruckdampfampe

Das Licht der Quecksilber-Hochdruckdampfampe (Fa. LOT Oriol) fällt unter einen flachen Winkel  $\varphi$  von  $17^\circ$  zur Oberfläche auf die Probe. Auch diese Lampe verfügt über eine Leistung von 200 W und wird luftgekühlt. Das Spektrum des erzeugten Lichts zeigt deutlich verbreiterte Linien zwischen 250 nm (5,0 eV) und 580 nm (2,1 eV). Das Licht wird über eine Quarzlinse ( $f = 300$  mm) und ein Quarzfenster (D in Abb. 5.1) auf die Probe fokussiert.

### Femtosekunden-Lasersystem

Die Femtosekunden-Laserpulse werden über dieselbe Linse und dasselbe Fenster in die UHV-Apparatur eingekoppelt wie das Licht der Quecksilber-Hochdruckdampfampe. Das Femtosekunden-Lasersystem besteht aus einem modengekoppelten Ti:Saphir-Oszillator, der von einem diodengepumpten und frequenzverdoppelten Nd:YVO<sub>4</sub>-Festkörperlaser gepumpt wird. Dieser Pumplaser (Millenia der Fa. Spektra-Physics) liefert zeitlich kontinuierliches Licht mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer maximalen Leistung von 5 W. Die Kühlung der Dioden und des Laserkristalls erfolgt über einen geschlossenen Wasserkreislauf. In Abbildung 5.6 ist das fs-Lasersystem schematisch dargestellt.

Die fs-Laserpulse werden durch den Ti:Saphir-Oszillator (Tsunami, Modell 3950-M1S, der Fa. Spektra-Physics) erzeugt. Hierzu werden einzelne Moden des Resonators miteinander gekoppelt, die dann mit konstanter Phase zueinander schwingen. Die einzelnen Moden interferieren in einem kleinen Bereich des Oszillators konstruktiv und löschen sich im Rest des Oszillators aus. Dies führt zu einer Verbreiterung des Spektrums und damit zu einer Verkürzung der Pulse. Das fs-Lasersystem erzeugt linear polarisierte Pulse bei einer Wellenlänge von 780 nm (1,6 eV) und einer Halbwertsbreite von 60 fs. Die Wiederholungsrate der Pulse liegt bei 82 MHz bei einer mittleren Leistung von etwa 0,7 W. Die Kühlung des Laserkristalls erfolgt ebenfalls über einen geschlossenen Wasserkühlkreislauf. Um die Stabilität eines fs-Lasersystems aufrecht zu halten, sind besondere Maßnahmen zur Reinheit und Temperaturstabilität erforderlich. Aus diesem Grund befindet sich das gesamte fs-Lasersystem in einer Reinraumkabine mit Lamina-Flow-Filterung in einem separaten Raum.

Der in dieser Arbeit verwendete fs-Laser wurde zeitgleich von Christoph Rakete für Photodesorptionsuntersuchungen eingesetzt und ist in seiner Doktorarbeit detailliert beschrieben [212]. Um zwischen seiner und der in dieser

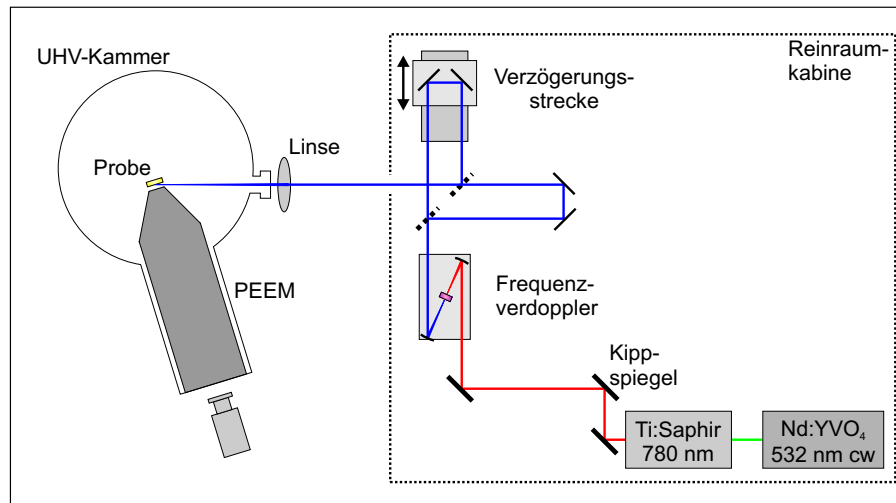


Abbildung 5.6: Schema der zeitaufgelösten Photoemissions-Elektronenmikroskopie (TR-PEEM). Auf der rechten Seite ist das fs-Lasersystem dargestellt, das sich in einer Reinraumkabine befindet. Der linke Teil zeigt die Probe mit dem PEEM in der UHV-Kammer.

Arbeit verwendeten Anordnung ohne größere Umbaumaßnahmen wechseln zu können, wurde ein Kippspiegel verwendet, mit dem sich das Laserlicht für beide Experimente nutzen ließ (s. Abb. 5.6).

Um die notwendige Photonenenergie für Plasmonenexperimente von 3,15 eV ( $\lambda = 390$  nm) zu erreichen, wird die Frequenz der Primärstrahlung in einem nichtlinearen BBO-Kristall Typ I ( $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ) verdoppelt. Der Kristall ist  $5 \times 3$  mm<sup>2</sup> groß und 0,3 mm dick und mit einer Schutzschicht gegen Feuchtigkeit (p-coating) versehen. Die Dicke des Kristalls wurde so gewählt, dass eine hohe Konversionseffizienz erreicht wird und gleichzeitig die Pulsverbreiterung aufgrund der Gruppengeschwindigkeitsdispersion im Kristall gering gehalten wird. Für den BBO-Kristall wurde eine Justiereinheit aufgebaut, die in Abbildung 5.7 dargestellt ist. Hierbei werden zur Fokussierung kugelförmige Hohlspiegel anstelle von Linsen benutzt, um die Dispersion zu minimieren [123]. Ein Hohlspiegel ( $R = 100$  mm) fokussiert das Licht auf den Kristall, in welchem die Umwandlung der Laserwellenlänge von 780 nm zu 390 nm stattfindet. Ein zweiter Hohlspiegel parallelisiert das nun blaue Licht. Astigmatismus und eine damit verbundene Verbreiterung der Laserpulse werden verringert, indem das Licht so dicht wie möglich zur Spiegelachse fokussiert wird. Aus diesem Grund wurden die beiden Hohlspiegel auf fein einstellbare Verschiebeschlitten montiert.

Zur Durchführung von zeitaufgelösten Messungen mit Anregungs- und Nachweispulsen (*pump and probe*) wird der frequenzverdoppelte fs-Laserstrahl mithilfe eines halbdurchlässigen Spiegels in zwei Strahlen aufgeteilt (s. Abb. 5.6). Ein Teilstrahl durchläuft eine computergesteuerte Verzögerungseinheit mit Linearverschiebung (Fa. PI, M-515.22). Der Abstand zwischen den beiden Pulsen kann mit einer Schrittweite von  $0,1 \mu\text{m}$  eingestellt werden, was einem zeitlichen Abstand von etwa 0,7 fs entspricht. Die beiden Teilstrahlen treffen anschlie-



Abbildung 5.7: Foto der Frequenzverdopplereinheit.

hend auf einen zweiten Strahlteiler, so dass jeder Teilstrahl dieselbe Strecke in optischen Materialien durchlaufen hat (Mach-Zehner-Anordnung). Um interferometrische Effekte der beiden Strahlen zu verhindern, werden diese nicht kollinear zusammengeführt, sondern unabhängig voneinander über Spiegelsysteme zur Experimentierkammer geleitet. Über eine Quarzlinse ( $f=300\text{ nm}$ ) werden sie schließlich unter einem Winkel von  $17\pm 2^\circ$  zur Probenoberfläche auf dieselbe Stelle auf der Probe fokussiert.

Die Richtung des elektrischen Feldvektors der fs-Laserpulse verläuft senkrecht zur Einfallsebene, die durch den einfallenden Laserstrahl und die Normalen der Probenoberflächen, welche mit der optischen Achse des Elektronenmikroskops übereinstimmt, aufgespannt wird. Die Polarisationsrichtung der fs-Laserpulse wurde mit einem Polarisator verifiziert. Durch die Verwendung eines  $\lambda/2$ -Kristall kann die Polarisationsrichtung stufenlos zwischen s- und p-polarisiertem Licht variiert werden.

Zur Vermeidung möglicher Raumladungseffekte am Ort der Probe, wurden geringe Photonendichten bei hoher Laserpulsrate verwendet. Das Laserlicht besitzt am Probenort eine Pulsenergie von etwa  $0,1\text{ nJ}$  und eine Pulsleistung von  $1,5\text{ kW}$ . Mithilfe von PEEM-Bildern lässt sich die Größe des Leuchtflecks auf der Probe bestimmen. Aufgrund des schrägen Lichteinfalls beobachtet man einen elliptischen Leuchtfleck der Dimension  $60 \times 250\ \mu\text{m}^2$ , woraus sich eine Energiedichte von etwa  $0,1\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$  bzw. eine Leistungsdichte von etwa  $1 \cdot 10^7\ \text{W}/\text{cm}^2$  ergibt.

Prinzipiell ist es mit dem vorhandenen Lasersystem möglich, die Wellenlänge des Lichts in engen Grenzen zu ändern. Dazu muss allerdings die ideale Einstellung für den Tsunami-Laser verlassen werden, was eine neue Justierung des



optischen Weges nach sich zieht. Außerdem führt eine leichte Änderung am modengekoppelten Lasersystem von der idealen Wellenlänge von 780 nm zu einer Abschwächung der ohnehin geringen Intensität und zu einer schlechteren Stabilität des Lasersystems. Die Verwendung eines Verstärkersystems kam nicht in Frage, da dies zum einen zu einer deutlichen Verbreiterung der Laserpulse führt und es zum anderen äußerst schwierig ist, Pulse gleicher Qualität für verschiedene Wellenlängen zu produzieren [212]. Mit einer Variation der Energie des Laserlichts kommt es üblicherweise zu einer Veränderung der Pulsbreiten und der räumlichen Intensitätsverteilung der einzelnen Pulse, was einen zusätzlichen, meist unbekanntem Einfluss auf das Photoelektronensignal hat. Aus diesen Gründen wurden die Experimente in dieser Arbeit nur mit Laserlicht einer Wellenlänge durchgeführt.

### 5.1.3 Experimentansteuerung und Laserjustage

Die Ansteuerung und Signalverarbeitung der kombinierten experimentellen Methode aus PEEM und fs-Lasersystem wird von einem VME-Bus basierten Mehrprozessor-Computersystem übernommen. Ein Unixrechner dient als zentrale Einheit zur Durchführung der Messungen, die Kommunikation unter den einzelnen Prozessoren erfolgt über das Ethernet. Dieses System ermöglicht die Ansteuerung der Verzögerungseinheit, synchronisiert mit der Datenaufnahme einzelner PEEM-Bilder. Auf diese Weise können ganze Serien von Abbildungen in Abhängigkeit vom zeitlichen Abstand zwischen den beiden Laserpulsen erstellt werden. Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses kann über mehrere Bilder integriert werden. Hierbei können, bedingt durch das Videosignal, bis zu 25 Bilder/s verarbeitet werden.

Vor der Durchführung einer Messreihe muss die Probe relativ zum Elektronenmikroskop orientiert und die beiden Laserpulse auf der Probe überlagert werden. Hierzu wird in einem ersten Schritt die Probenoberfläche parallel zur Öffnung des PEEMs ausgerichtet, als Anregungsquelle dient die Deuterium- oder Quecksilberlampe. Die Probe wird mithilfe des Manipulators solange in den drei Raumrichtungen bewegt bzw. um die azimuthale und polare Achse gedreht, bis das defokussierte Abbild der Probe möglichst hell und punktsymmetrisch auf dem Leuchtschirm erscheint [337]. Durch Variation der Zwischen- und Objektivlinsenspannung des PEEMs lässt sich ein scharfes Abbild erzeugen. Anschließend wird zur Unterdrückung mechanischer Schwingungen des Manipulators der Teflonblock auf der Kupferrampe hinauf geführt, bis das Abbild der Probe im PEEM nicht mehr vibriert.

Wenn sich die Probe in der richtigen Position gegenüber der PEEM-Öffnung befindet und fixiert ist, werden die beiden Laserstrahlen mithilfe fein einstellbarer Spiegel unabhängig voneinander über die Probe bewegt, bis sie im PEEM-Bild erscheinen. Zur Unterstützung hierzu wird der in ein Frequenzsignal konvertierte Elektronenstrom des Fluoreszenzschirms über einen Zähler (*ratemeter*) in ein akustisches Signal gewandelt. Die beiden Laserstrahlen werden dann auf denselben Probenort fokussiert.

Sobald die beiden fs-Laserpulse räumlich überlappen, wird der zeitliche Ab-



stand zwischen den beiden Pulsen variiert. Hierzu wird die Verzögerungseinheit solange verschoben, bis die zeitliche Korrelation der beiden Pulse in einem heller werdenden Abbild der Probe sichtbar wird. Der zeitliche Laserpulsabstand mit der höchsten Intensität wird für die folgenden Messungen als zeitliche Referenznull festgelegt. Das akustische Signal des integralen Elektronenstroms unterstützt auch diesen Vorgang.

Die einmal gefundene optimale Justage der Laserpulse kann sich jedoch mit der Zeit verändern. So führen unterschiedliche Temperaturen im Labor zu leichten Veränderungen der physikalischen Eigenschaften der optischen Elemente. Dieses kann sich, aufgrund der langen Wegstrecke des Laserlichts von der Laserquelle bis zur Probe, deutlich bemerkbar machen. Es ist daher vor Beginn jeder Messreihe erforderlich, die beschriebene Justierung erneut durchzuführen.

## 5.2 Herstellung der Proben

Untersuchungen zur Relaxation von elektronischen Anregungen fanden an einer Cu(111)-Oberfläche und an einem regelmäßig angeordneten Silberpartikelensemble statt. In diesem Abschnitt wird die Präparation bzw. Herstellung dieser Proben dargestellt. Vor den eigentlichen PEEM-Untersuchungen wurde die Qualität der Präparation des Kupferkristalls mithilfe von LEED untersucht, während für das Silberpartikelensemble Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) verwendet wurde.

### 5.2.1 Präparation der Cu(111)-Oberfläche

Die Präparation der Cu(111)-Oberfläche erfolgt in ähnlicher Weise wie die des NiAl(110)-Kristalls aus Kapitel 4. Zunächst wird die Oberfläche durch mehrere Zyklen von Argonionenbeschuss ( $1 \cdot 10^{-4}$  mbar, Ionenenergie= 1 keV, Ionenstrom= 2-3  $\mu$ A, 30 min.) mit anschließendem Ausheilen bei erhöhter Temperatur gereinigt. Die Temperatur wird bei jedem Zyklus schrittweise erhöht, bis sie etwa 750 K erreicht. Der letzte Schritt des Präparationsverfahrens wird so lange wiederholt, bis LEED-Beugungsmuster scharfe und wohldefinierte Cu(111)-Reflexe zeigen.

### 5.2.2 Herstellung des Silberpartikelensembles

Die Präparation der nanostrukturierten Silberpartikelensembles erfolgte mithilfe der Elektronenstrahlolithographie, da sie die kontrollierte Anordnung von Silberpartikeln auf einem Substrat erlaubt. Silber wurde ausgewählt, da es unter allen Metallen die geringste optische Dämpfung aufweist, chemisch stabil ist und einfach verdampft werden kann. Diese Proben wurden im Rahmen einer Kooperation in der Gruppe von Bengt Kasemo an der Chalmers Universität in Göteborg, Schweden, gefertigt. Das Verfahren ist in [338] ausführlich beschrieben, weswegen im Folgenden nur eine Zusammenfassung der einzelnen Prozessabläufe wiedergegeben wird.

Als Unterlage für die Silberpartikel dient ein 0,25 mm dicker Si(100)-Wafer, der mit einer natürlichen Siliziumoxidschicht von 20-30 Å Dicke bedeckt ist. Da

für den Herstellungsprozess eine bestimmte Leitfähigkeit erforderlich ist, sind die Siliziumwafer mit Phosphor n-dotiert und haben eine Ladungsträgerdichte von  $2 \cdot 10^{-14} - 2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^{-3}$ . Die Unterlage wird durch Spin-Coating mit einem Photolack überzogen und das regelmäßige Muster für die Silberteile durch Elektronenstrahlolithographie erzeugt. Die Größe eines Teilchenensembles liegt bei  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ . Die Stellen mit belichtetem Lack werden mit einem Entwickler entfernt und anschließend wird Silber aufgedampft. Im letzten Prozessschritt wird der nicht belichtete Lack aufgelöst, wodurch schließlich Silberteile der gewählten Anordnung auf dem Siliziumwafer zurückbleiben.

Die Proben wurden nach der Präparation ans Fritz-Haber-Institut geschickt und mit Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Im Anschluss hieran wurden sie in die UHV-Kammer eingebaut oder in einem Exsikkator zwischengelagert.

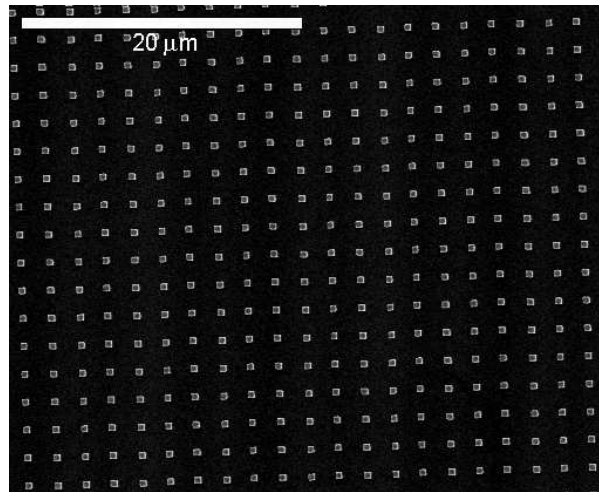


Abbildung 5.8: SEM-Aufnahmen geordneter Silberteile auf einem Siliziumwafer bei 1500-facher Vergrößerung ( $U_B = 25 \text{ kV}$ ).

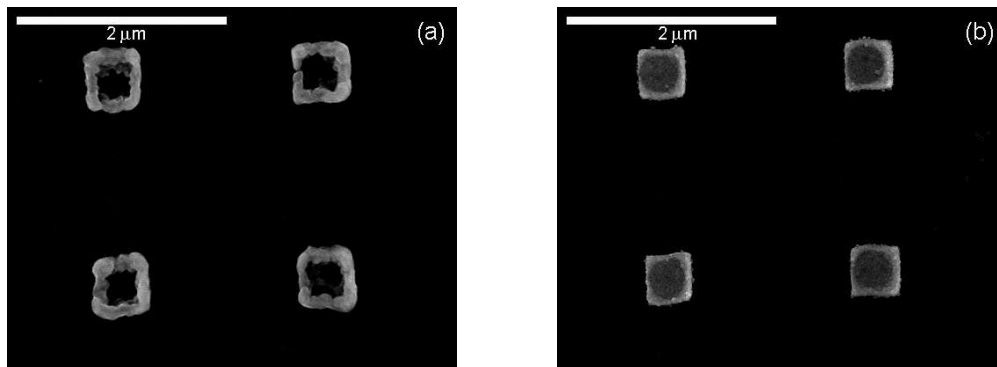


Abbildung 5.9: SEM-Aufnahmen derselben Probe am Rand (a) bzw. in der Mitte (b) des Ensembles bei 15000-facher Vergrößerung ( $U_B = 25 \text{ kV}$ ).

Die SEM-Aufnahme in Abbildung 5.8 zeigt einen Ausschnitt aus dem En-

semble von geordneten quadratischen Silberteilen mit einer Kantenlänge von 500 nm, einer Höhe von 100 nm und einem gegenseitigen Abstand (Zentrum-zu-Zentrum) von  $2\ \mu\text{m}$ . Das Teilchenensemble ist sehr regelmäßig angeordnet mit weniger als 1% Fehlstellen, die sich vor allem am Rand des Ensembles befinden. Eine nähere Untersuchung der einzelnen Teilchen mit dem SEM ergab allerdings, dass in allen Proben die Teilchen zum Rand hin dicker als in der Mitte waren (s. Abb. 5.9). Am Ensemblerand zeigten die Teilchen zum Teil sogar Löcher im Inneren (s. Abb. 5.9 (a)), während die Teilchen in der Ensemblemitte eine homogenere Struktur aufwiesen (s. Abb. 5.9 (b)). Die ungleiche Struktur innerhalb der einzelnen Teilchen deutet auf Diffusion und Adhäsion während des Herstellungsprozesses hin. Die Präsenz von Löchern in den Teilchen am Ensemblerand lässt vermuten, dass beim Aufdampfen zu wenig Silber zum Randbereich des Ensembles gelangte und sich daher dort eine inhomogene Teilchenstruktur ausbildete.

In den Teilchen am Ensemblerand wurde zudem mittels EDX-Messungen ein erhöhter Anteil an Schwefel registriert; mehr zur Mitte des Ensembles hin war kein Schwefel in den Silberteilen nachweisbar. An Luft ausgesetztes Silber geht sehr leicht eine Verbindung mit Schwefel ein ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Um den experimentellen Aufwand gering zu halten, ist in diesen ersten Messungen auf eine Reduzierung der Teilchen im UHV verzichtet worden. Bei der TR-PEEM-Untersuchung wurde nur die Mitte der Teilchenensembles beleuchtet, da hier keine Spuren von Schwefel gefunden wurden.

### 5.3 Cu(111)-Oberfläche

Im Folgenden werden die experimentellen Ergebnisse zur elektronischen Relaxationsdynamik einer Cu(111)-Oberfläche vorgestellt und diskutiert. Mithilfe dieser Resultate lassen sich die Laserpulse am Ort der Probe charakterisieren. Nach Verlassen des Femtosekunden-Lasers erfahren die Laserpulse eine Verbreiterung durch Reflexion an Spiegeln und bei Transmission durch Fenster, Linsen sowie dem Verdopplerkristall. Die Kenntnis der Laserpulsbreite direkt am Probenort ist daher erforderlich, bevor Aussagen über das Relaxationsverhalten angeregter elektronischer Zustände und möglicher Relaxationskanäle in den deponierten Silberpartikeln getroffen werden können.

Die Cu(111)-Oberfläche zeichnet sich, im Vergleich zu anderen Metallen, durch eine relativ einfache elektronische Struktur aus. Sie hat eine Austrittsarbeit von  $\Phi=4,9\ \text{eV}$  und eine sp-Bandlücke von 4 eV bei  $k_{\parallel}=0$  [339]. Die Bandlücke führt zur Ausbildung eines besetzten Oberflächenzustands, wie dies auch bei den anderen Edelmetallen beobachtet wurde [340, 341]. In der Gruppe um Wolf wurde durch einen nichtresonanten Zwei-Photonenübergang aus diesem besetzten Oberflächenzustand heraus die Form und Breite der Laserpulse am Ort der Probe charakterisiert [210]. Diese Zwei-Photonenanregung ist schematisch in Abbildung 5.10 dargestellt (nach [142]). Das Experiment in der Gruppe von Wolf zeigte die Möglichkeit der 2PPE-Spektroskopie auf, neben der Untersuchung unbesetzter elektronischer Zustände oberhalb des Fermi-

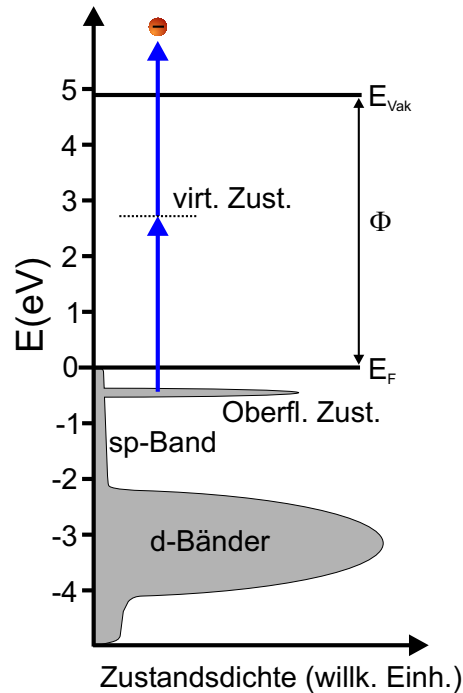


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung eines direkten Zwei-Photonenübergangs aus dem Oberflächenzustand von Cu(111) für  $k_{\parallel} = 0$  (nach [142]).

veaus  $E_F$  auch scharf ausgebildete Anfangszustände unterhalb von  $E_F$  durch Zwei-Photonenübergänge über so genannte virtuelle Zwischenzustände zu analysieren.

Im Vergleich zur üblichen 2PPE-Spektroskopie verfügt das in dieser Arbeit verwendete PEEM über keine Energie- oder Impulsselektion, was in der hohen angelegten Spannung von bis zu 20 kV zwischen Probe und Mikroskopsäule begründet liegt. Im Folgenden soll diskutiert werden, inwieweit die beobachtete Photoelektronenemission eine Charakterisierung der Laserpulse am Probenort zulässt.

Zur Durchführung der Untersuchungen wurden der Cu(111)-Kristall mit zwei Laserpulsen einer Wellenlänge von 390 nm (3,15 eV) bestrahlt. Die Zeitverzögerung zwischen den beiden Pulsen wurde in Schritten von etwa 0,7 fs variiert. Um Raumladungseinflüsse zu vermeiden, wurde ein niedriger Photonenfluss auf die Probe verwendet, die Energiedichte pro Puls betrug etwa  $0,1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ . Der Polarisationsvektor des eingestrahlteten Laserlichts wird stufenlos zwischen s- und p-polarisiertem Licht variiert. Bei s-polarisiertem Licht schwingt der elektrische Feldvektor parallel zur Oberfläche, bei p-Polarisation gibt es eine dominierende senkrechte Feldkomponente (s. Abb. 3.4, Abschn. 3.2.1).

Die Abbildungen 5.11 zeigen PEEM-Aufnahmen der Cu(111)-Oberfläche bei s- und p-polarisiertem fs-Laserlicht. Der helle, elliptische Fleck gibt die laterale Verteilung der Photoelektronenemissionsausbeute wieder. Bei der geringen Vergrößerung des PEEMs in diesen Aufnahmen lassen sich die Umrisse der beiden überlappten Laserpulse erkennen. Die elliptische Form liegt im schrägen Ein-

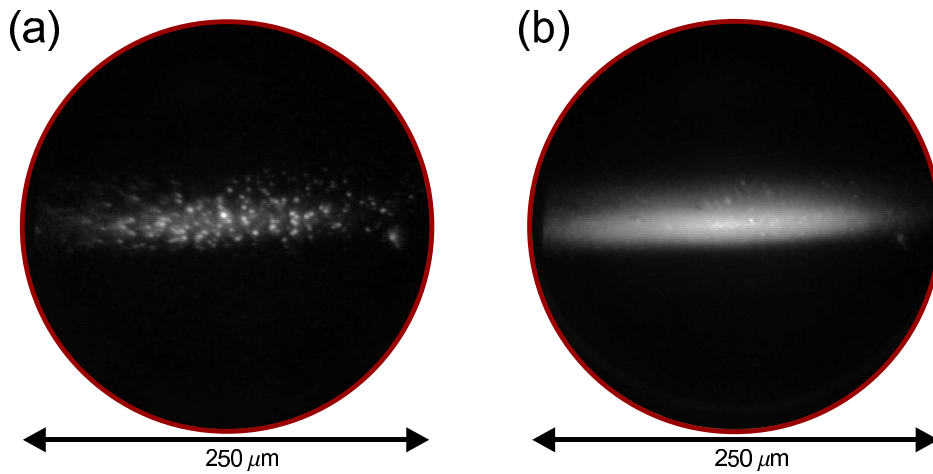


Abbildung 5.11: PEEM-Aufnahme der Cu(111)-Oberfläche für (a) s- und (b) p-polarisiertes Laserlicht. Die Verstärkung der Vielkanalplatte ist in (a) deutlich höher im Vergleich zu (b).

fall des Laserlichts auf die Probe begründet. Die PEEM-Aufnahmen ergaben eine hohe Photoelektronenausbeute für p-polarisiertes Licht bei einem relativ homogen verteilten Photoemissionssignal (Abb. 5.11 (b)). Bei Verwendung von s-polarisiertem Licht schwächt sich die Helligkeit in den PEEM-Bildern deutlich ab. In der Abbildung 5.11 (a) wurde dies durch eine Erhöhung der Versorgungsspannung für die Vielkanalplatte ausgeglichen, woraus eine höhere Verstärkung resultiert. Diese PEEM-Abbildung weist für s-polarisiertes Licht unregelmäßig verteilte Photoemissionszentren auf, eine Erklärung hierfür wird weiter unten gegeben.

Der deutliche Unterschied in der Photoemissionsausbeute in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung der Laserpulse zeigt sich auch in Messungen des integralen Emissionsstroms. In Abbildung 5.12 ist der auf den Fluoreszenzschirm auftreffende Photoelektronenstrom als Funktion des Polarisationswinkels des  $\lambda/2$ -Kristalls dargestellt. Das Verhältnis des integralen Photoelektronenstroms für p- zu s-polarisiertem Laserlicht wird zu  $14 \pm 1$  bestimmt.

Die deutlich ausgeprägte Polarisationsabhängigkeit der Photoelektronenemission wirft die Frage nach der Ursache dieses Verhaltens auf. Eine mögliche Erklärung könnte die unterschiedliche optische Absorption von Kupfer bei Bestrahlung mit linear-polarisiertem Laserlicht unterschiedlicher Polarisierung liefern. Dieser Betrag kann mithilfe der tabellierten optischen Konstanten von Kupfer abgeschätzt werden. Bei der Wechselwirkung von linear-polarisiertem Licht mit einer metallischen Oberfläche erhält man das Absorptionsvermögen  $A_\varphi$  in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung  $\varphi$  aus

$$A_\varphi = A_p \sin^2(\varphi) + A_s \cos^2(\varphi), \quad (5.1)$$

mit  $A_p = (1 - |r_p|^2)$  und  $A_s = (1 - |r_s|^2)$  den Absorptionskoeffizienten des

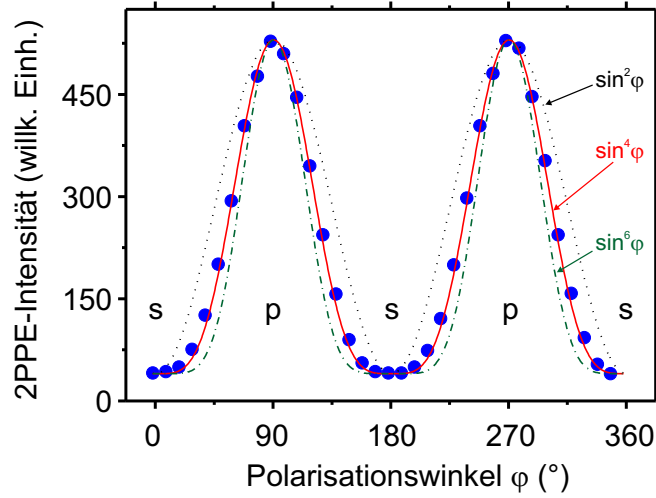


Abbildung 5.12: Integraler Photoelektronenstrom für die Cu(111)-Oberfläche in Abhängigkeit vom Polarisationswinkel  $\varphi$ ;  $0^\circ$  entspricht s- und  $90^\circ$  p-Polarisation der Laserpulse. Gezeigt sind außerdem Werte von fit-Funktionen für  $\sin^{2n}(\varphi)$ -Abhängigkeiten.

Substrats für p- bzw. s-polarisiertes Licht.  $r_p$  und  $r_s$  sind die entsprechenden komplexen Fresnel-Reflexionskoeffizienten [342], die vom Einfallswinkel  $\alpha$  und vom komplexen Brechungsindex  $n + ik$  des Substrats abhängen und mithilfe der Fresnelschen Formeln bestimmt werden können [343, 344]. In Analogie zur Mie-Theorie für kugelförmige Partikel beschreiben die Fresnelschen Formeln die Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen mit glatten Oberflächen. Bei einer Wellenlänge von 390 nm und einem Einfallswinkel von  $\alpha = 73^\circ$  gegenüber der Oberflächennormalen ergeben sich für Kupfer Reflexionskoeffizienten für s- bzw. p-polarisiertes Licht von  $r_s = -0,882 + 0,185i$  und  $r_p = 0,243 + 0,505i$  [345]. Die Intensität der Absorption bestimmt sich wiederum bei reinen Zwei-Photonenprozessen aus dem Quadrat der entsprechenden Absorptionskoeffizienten, womit sich rechnerisch für Kupfer ein Intensitätsverhältnis  $I_p/I_s$  von 13,3 ergibt. Aufgrund des recht flachen Winkels der eingestrahelten Photonen zur Probenoberfläche ist dieser Wert deutlich höher als bei Messungen mit gewöhnlicher Photoelektronenspektroskopie, bei denen Licht unter senkrechtem Einfall oder bei Winkeln von  $45^\circ$  eingestrahlt wird.

Das experimentell ermittelte Intensitätsverhältnis  $I_p/I_s$  beträgt  $14 \pm 1$  und stimmt damit innerhalb der Fehlergrenzen mit dem berechneten Wert überein. Hierbei muss allerdings beachtet werden, dass bei diesem makroskopischen Ansatz die Absorptionskoeffizienten aus den Brechungsindizes des Festkörpers berechnet wurden, die besondere Eigenschaften der Cu(111)-Oberfläche nicht beinhalten. Die PEEM-Bilder in der Abbildung 5.11 für s-polarisiertes Laserlicht zeigen jedoch mehrere helle Flecken vor dunklem Hintergrund, während die Aufnahmen unter Einstrahlung von p-polarisiertem Licht eine homogenere Intensitätsverteilung der emittierten Elektronen zeigen. Elektronenspektroskopische Untersuchungen an Cu(110) [148] und PEEM-Untersuchungen an polykristallinem Kupfer [241, 346], jeweils angeregt mit fs-Laserlicht, ergaben

ebenfalls eine deutlich erhöhte Photoelektronenemission aus einzelnen kleinen Bereichen auf der Probe im Vergleich zur Umgebung, die auf Unebenheiten an diesen Stellen zurückgeführt wurden. Aus 2PPE-Experimenten an Cu(110) und Cu(100) ist bekannt, dass die Erzeugung von lokalen Defekten durch Ionenbeschuss (Sputtern) oder Oxidation der Oberfläche die Photoemissionsausbeute deutlich vergrößert [347].

Die beobachteten Flecken in den PEEM-Aufnahmen bei s-polarisiertem Licht können daher auf Unebenheiten oder Kratzer auf der Kristalloberfläche zurückgeführt werden, die mithilfe der PEEM-Bilder sichtbar werden. Berücksichtigt man diesen zusätzlichen Untergrund in der Photoelektronenemission aus der Cu(111)-Oberfläche und vergleicht tatsächlich nur die homogen verteilte Emission aus PEEM-Bildern für beide Polarisationsrichtungen des fs-Lasers, so erhält man ein Intensitätsverhältnis von  $30 \pm 5$  für p- zu s-polarisiertem Licht. Dieses Verhältnis lässt sich nicht mehr allein durch das unterschiedliche Absorptionsverhalten erklären, wie es aus den Fresnelschen Formeln folgt. Zum vollen Verständnis der Elektronenemissionsausbeuten für s- bzw. p-polarisiertes Licht müssen neben den makroskopischen Absorptionsquerschnitten auch mikroskopische Anregungswahrscheinlichkeiten für elektronische Übergänge berücksichtigt werden. Die Wahrscheinlichkeit für solche Übergänge hängt dabei vom Anregungsprozess selbst und den beteiligten elektronischen Zuständen ab. Hierbei könnte insbesondere der Oberflächenzustand von Cu(111) mit seiner hohen Zustandsdichte 0,4 eV unterhalb des Fermi-niveaus [339, 348, 349] eine bedeutende Rolle für die beobachtete Photoemission spielen, zumal sich dieser Zustand aufgrund seiner Symmetrie nur mit p-polarisiertem Licht anregen lässt. Im Folgenden soll daher anhand des beobachteten Photoemissionsverhaltens geklärt werden, welche Anregungsprozesse und elektronischen Zustände einen bedeutenden Beitrag zum Photoemissionssignal liefern.

### Anregungsprozess

Informationen über mögliche Anregungsprozesse lassen sich aus der Abhängigkeit der Photoelektronenemission vom Polarisationswinkel des linear-polarisierten Laserlichts gewinnen (s. Abschnitt. 3.2.1). Hierzu wurden verschiedene  $\sin^{2n}(\varphi)$ -Kurven (mit  $n=1, 2, 3$ ) an die experimentellen Daten in Abbildung 5.12 angepasst.

Für Ein-Photonenanregungen mit dominanten Dipolübergängen zeigt das Photoelektronensignal eine  $\sin^2(\varphi)$ -Abhängigkeit vom Polarisationswinkel  $\varphi$  (s. Abschn. 3.2.1). Dieser Prozess kann allerdings für diese Untersuchungen ausgeschlossen werden, da die Energie der verwendeten Laserstrahlung kleiner als die Austrittsarbeit der Cu(111)-Oberfläche ist. Auch zeigt das polarisationsabhängige Verhalten der Photoemission eine deutliche Abweichung von einem  $\sin^2(\varphi)$ -Verlauf.

Eine bessere Übereinstimmung ergibt sich durch die Anpassung mit einer  $\sin^4(\varphi)$ -Funktion, die Zwei-Photonenprozesse beschreibt, bei der beide Photonen durch eine senkrecht zur Oberfläche stehende Dipolresonanz absorbiert werden. Bei diesem Prozess geht ein Elektron durch Absorption zweier Photonen ins Vakuumniveau über.

Eine Drei-Photonenanregung lässt sich schließlich durch eine  $\sin^6(\varphi)$ -Abhängigkeit beschreiben. Die deutliche Abweichung des experimentellen Verlaufs von einer solchen Funktion schließt Photonenanregungen unter Beteiligung von drei oder mehreren Photonen aus. Insgesamt weisen die polarisationsabhängigen Messungen des Photoelektronenstroms somit auf einen dominierenden Anteil von Zwei-Photonenprozessen für die beobachtete Photoemission hin.

### Elektronische Zustände

Nachdem der vorliegende Anregungsmechanismus bestimmt werden konnte, stellt sich nun die Frage nach den elektronischen Zuständen, die an den Zwei-Photonenübergängen beteiligt sind. Die elektronische Bandstruktur von Cu(111) zeigt besonders hohe Zustandsdichten für d-Zustände, die sich bei etwa 2-4 eV unterhalb der Fermienergie befinden und von den voll besetzten 3d-Niveaus der Kupferatome herrühren [141,350] (s. Abb. 5.10). Nach einer Anregung von Elektronen durch Licht aus diesen Zuständen in unbesetzte sp-Zustände oberhalb des Fermienergielevels kommt es zur Bildung von so genannten „heißen Elektronen“, die nach Absorption eines zweiten Laserpulses ausreichender Energie das Potenzial des Kupfers verlassen könnten. Bei Laserenergien von 4,75 eV wird die Photoemissionsausbeute aufgrund der hohen Zustandsdichte der d-Bänder in der Tat von diesen „heißen Elektronen“ dominiert [142]. Für die in dieser Arbeit verwendete Laserwellenlänge von 390 nm (3,15 eV) reicht hingegen die Energie zweier Photonen nicht aus, um Elektronen aus einem d-Zustand ins Vakuumniveau zu überführen. Der Anfangszustand des Elektrons darf höchstens 1,4 eV unterhalb von  $E_F$  liegen, um durch Absorption von zwei Photonen die Austrittsarbeit von 4,9 eV zu überwinden. Da die polarisationsabhängigen Messungen des Photoelektronenstroms keine Anzeichen für eine Drei-Photonenanregung ergaben, können somit Übergänge aus den d-Bändern nicht zur beobachteten Photoemission beitragen.

Neben den d-Bändern mit hohen Zustandsdichten zeigt Cu(111) auch ein besetztes sp-Band unterhalb des Fermienergielevels. Elektronen aus diesen Zuständen haben nach der Absorption eines ersten Photons eine Energie von maximal 3,15 eV und können somit durch Absorption eines zweiten Photons direkt ins Vakuum übergehen. Neben direkten Zwei-Photonenprozessen können die angeregten Elektronen auch Streuungen mit Elektronen am oder leicht unterhalb des Fermienergielevels erfahren, bevor sie ein zweites Photon absorbieren. Solche Streuprozesse finden für Elektronen einer Energie von 3,15 eV oberhalb von  $E_F$  aufgrund des großen möglichen Phasenraums innerhalb weniger Femtosekunden statt [41,351]. Dabei geben sie im Mittel die Hälfte ihrer Energie ab [146,147], so dass nur noch wenige Elektronen genügend Energie für eine Emission nach Absorption eines zweiten Photons besitzen und im PEEM nachgewiesen werden können. Aus energetischen Betrachtungen wären demnach elektronische Anregungen aus den sp-Festkörperzuständen durch Absorption zweier Photonen möglich. Ein solcher Prozess kann jedoch das beobachtete polarisationsabhängige Verhalten der Photoelektronenausbeute nicht erklären: Für Festkörperzustände werden in 2PPE-Spektren Photoemission für beide Polarisationsrichtungen des Lasers beobachtet, während Zustände in der Oberfläche aus



Symmetriebetrachtungen hauptsächlich bei p-polarisiertem Licht angeregt werden [211]. Elektronische Übergänge aus den sp-Bändern können daher nur zu einem geringeren Anteil zum beobachteten Photoelektronensignal beitragen.

Das polarisationsabhängige Verhalten der Photoemission deutet vielmehr auf einen dominanten Anteil des besetzten Oberflächenzustands in Cu(111) als Ausgangspunkt für einen direkten Zwei-Photonenübergang hin. Der Anregungsprozess ins Vakuum verläuft dann über ein virtuelles Niveau. In energieaufgelösten 2PPE-Messungen an Cu(111) von Christoph Rakete in unserer Gruppe unter Verwendung desselben Lasersystems wurde die dominierende Photoelektronenemission aus dem Cu(111)-Oberflächenzustand bestätigt [212]. Hierbei wurde das Licht unter einem Winkel von  $45^\circ$  auf die Probe eingestrahlt, so dass die Anregung des Oberflächenzustands sogar weniger selektiv erfolgte als in meinem Experiment.

Zusammenfassend bestimmen 2PPE-Übergänge aus dem Oberflächenzustand, die praktisch unmittelbar ohne Beteiligung realer Zwischenzustände ablaufen, die Photoemission. Zusätzlich müssen in dieser Arbeit zu einem geringen Anteil auch Übergänge aus sp-artigen Festkörperzuständen berücksichtigt werden, da diese energetisch nicht vom Oberflächenzustand getrennt werden können. Elektronen aus diesen Zuständen erreichen dabei im Mittel ebenfalls innerhalb weniger Femtosekunden das Vakuumniveau. Hierdurch kommt es zu keiner wesentlichen Verbreiterung der Autokorrelationskurve, die sich als integraler Photoelektronenstrom in Abhängigkeit der Zeitverzögerung zwischen beiden Laserpulsen ergibt. Die Autokorrelationskurve in diesem Beispiel ist folglich durch die intrinsischen Eigenschaften der beiden Laserpulse bestimmt, so dass die 2PPE-Elektronenausbeute aus der Cu(111)-Oberfläche zur Charakterisierung der Laserpulse am Probenort herangezogen werden kann [210].

### Bestimmung der Laserpulsbreite am Probenort

Abbildung 5.13 zeigt die Autokorrelationskurve für s- und p-polarisiertes Laserlicht. Da die Laserpulse jeweils gleiche Photonenenergien und Polarisierungen besitzen, erstreckt sich die Autokorrelationskurve symmetrisch um den Zeitnullpunkt. Zum besseren Vergleich sind die Kurven für die beiden unterschiedlichen Polarisationsrichtungen in der Abbildung auf den Wert eins normiert. Die Breite eines Laserpulses wird durch Fitten einer Funktion, die sich aus der Faltung der Intensitätsfunktionen der beiden Laserpulse ergibt, an die experimentelle Autokorrelationskurve bestimmt. Dabei ließen sich die hier gemessenen Autokorrelationskurven durch eine so genannte Autokorrelationsfunktion anpassen, bei der die Intensitätsfunktion der Laserpulse durch das Quadrat einer Secans-Hyperbolicus-Funktion beschrieben wird. Aus den im Anpassungsprozess gewonnenen Parametern für die Linienbreite der Autokorrelationsfunktion lässt sich schließlich die Laserpulsbreite bestimmen (s. Glg. 3.17, Abschn. 3.2.1). Für s-polarisiertes Laserlicht erhält man einen Wert von  $83 \pm 2$  fs und für p-polarisiertes Licht einen Wert von  $86 \pm 2$  fs. Dieses Ergebnis kann als Hinweis auf eine leicht geringere Lebensdauer von Zuständen gewertet werden, die mit s-polarisiertem im Vergleich zu p-polarisiertem Licht angeregt werden. Aus diesem Grund wurde für die intrinsische Laserpulsbreite am Probenort ein Wert

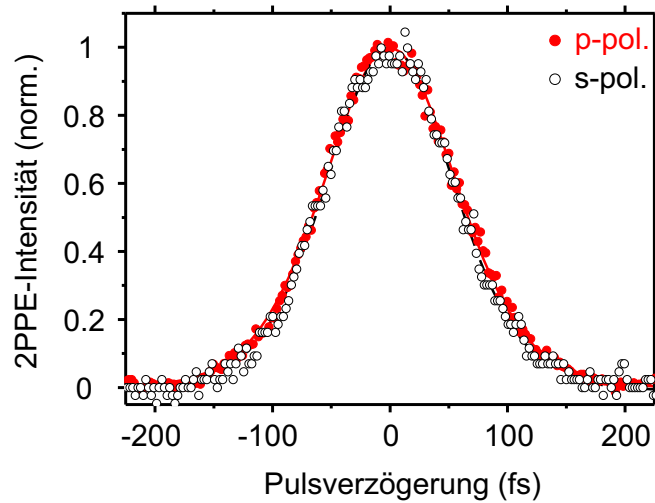


Abbildung 5.13: Normierte Autokorrelationskurven für die Cu(111)-Oberfläche für s- und p-polarisiertes Laserlicht ( $h\nu = 3,15$  eV).

von  $T_{Laser} = 83 \pm 2$  fs angenommen.

### Zusammenfassung

Durch polarisationsabhängige Messungen der Photoelektronenausbeute konnte die beobachtete Elektronenemission aus einer Cu(111)-Oberfläche einem Zwei-Photonenprozess zugeordnet werden. PEEM-Aufnahmen bei unterschiedlicher Orientierung des elektrischen Feldvektors der Laserpulse zeigten darüber hinaus eine dominierende Photoelektronenemission bei Anregung mit p-polarisiertes Laserlicht, was auf elektronische Übergänge aus einem Oberflächenzustand ins Vakuum unter Beteiligung eines virtuellen Zwischenzustands zurückgeführt wurde. Zusätzlich spielen Übergänge aus sp-Bändern eine Rolle, die ebenfalls sehr kurze Zerfallszeiten im Zwischenzustand aufweisen. Mithilfe zeitabhängiger Untersuchungen der Photoelektronenausbeute aus Cu(111) konnte die Intensitätsfunktion der einzelnen Laserpulse durch eine quadrierte Secans-Hyperbolicus-Funktion charakterisiert und daraus auf eine Pulsbreite von  $83 \pm 2$  fs geschlossen werden.

## 5.4 Silberpartikel auf einem Siliziumwafer

Nachdem die Laserpulse am Probenort durch Messungen an einer Cu(111)-Oberfläche charakterisiert werden konnten, sollen im Folgenden die Untersuchungen zur Relaxationsdynamik in Silberpartikeln in einem nanostrukturierten, regelmäßig angeordneten Teilchenensemble vorgestellt und analysiert werden. Die Anregung eines einzelnen Teilchens durch s- bzw. p-polarisiertes fs-Laserlicht ist schematisch in Abbildung 5.14 dargestellt. Die Partikel haben eine Größe von  $500 \times 500$  nm<sup>2</sup> bei einer Höhe von 100 nm und ihre Zentren sind jeweils  $2 \mu\text{m}$  voneinander entfernt (s. Abschn. 5.2.2). Es wurde das gleiche

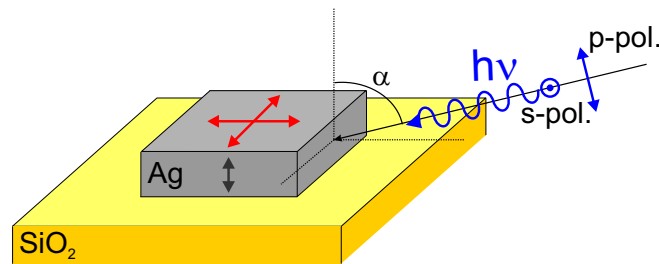


Abbildung 5.14: Schema zur Anregung eines Siliziumoxid-getragenen Silberteilchens mit s- bzw. p-polarisiertem Laserlicht.

Laserlicht verwendet wie bei der Untersuchung von Cu(111), also Licht einer Wellenlänge von 390 nm, entsprechend einer Energie von 3,15 eV.

Die Abbildungen 5.15((a) und (b)) zeigen PEEM-Aufnahmen des Silberteilchenensembles bei verschiedener Vergrößerung nach Anregung durch fs-Laserpulse. Diese Bilder wurden ohne Verwendung des  $\lambda/2$ -Kristalls aufgenommen,

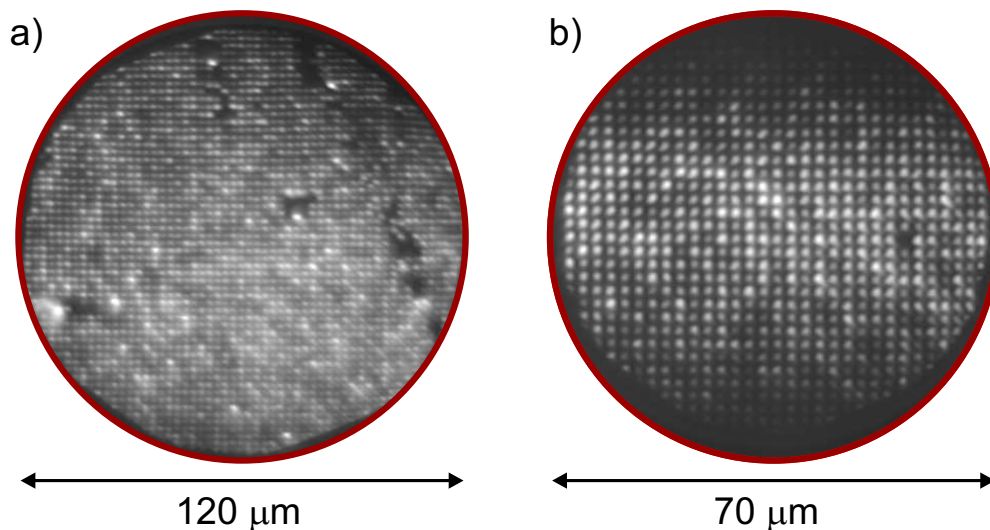


Abbildung 5.15: PEEM-Aufnahmen eines Ensembles gleichmäßig angeordneter Silberteilchen für s-polarisiertes Laserlicht bei verschiedenen Vergrößerungen.

die Polarisationsrichtung des Laserlichts liegt also parallel zur Probenoberfläche (s-Polarisation, s. Abb. 5.14). Aus Abbildung 5.15 ist zu entnehmen, dass selbst bei höchst möglicher Vergrößerung des PEEMs eine starke Photoelektronenemissionsausbeute aus den einzelnen, quadratischen Silberpartikeln vorliegt, während die Emission von Photoelektronen aus dem Substrat äußerst gering ist: Der Kontrast zwischen den Silberteilchen und dem Siliziumwafersubstrat ist deutlich ausgeprägt. Messungen am reinen Substrat zeigten praktisch keine Photoemission, die entsprechenden PEEM-Bilder sind dunkel. Die 500 nm großen, dreidimensionalen Teilchen erscheinen in den PEEM-Abbildungen aufgrund der elektronenoptischen Eigenschaften der Kathodenlinse des PEEMs

etwa dreifach vergrößert [352]. Aus elektronenmikroskopischen Experimenten ist bekannt, dass es möglich ist, sogar deutlich kleinere Teilchen sichtbar zu machen, sofern sie eine genügend hohe Photoelektronenemission zeigen [353]. Die geometrische Struktur des Ensembles wird recht gut durch das Elektronenmikroskop wiedergegeben. In Abbildung 5.15(a) sind einige dunkle Flecken im Ensemble zu erkennen, die vermutlich zum Teil auf fehlende Silberpartikel zurückzuführen sind. Des Weiteren zeigen die Aufnahmen eine unterschiedliche Photoemissionsausbeute aus einzelnen Partikeln des gleichmäßig angeordneten Ensembles. Bei Verwendung der Quecksilber-Hochdruckdampfampe als Anregungsquelle wurde ebenfalls eine erhöhte Photoemissionsausbeute für das Teilchenensemble bei verringerter Vergrößerung beobachtet. Die Photonendichte reichte allerdings nicht aus, um bei höherer Vergrößerung die einzelnen Teilchen erkennen zu können.

Anhand der PEEM-Bilder ist ersichtlich, dass die Photoelektronen fast ausschließlich aus Silberpartikeln emittieren, während die Emissionsrate aus dem Siliziumwafer vernachlässigbar gering ist. Messungen [354, 355] und Berechnungen [356] der Zustandsdichte von  $\text{SiO}_2$  zeigen, dass sich die Oberkante des Valenzbandes 10,6 eV unterhalb der Vakuumenergie befindet. Das Valenzband des  $\text{SiO}_2$  hat damit keinen Einfluss auf den im PEEM beobachteten Emissionsprozess und wird daher nicht weiter berücksichtigt.

Der hohe Photoemissionsstrom aus einzelnen Silberpartikeln auf Siliziumoxid lässt in Analogie zu den Experimenten an auf Aluminiumoxid deponierten AgAu-Legierungscluster im Kapitel 4 die Anregung von Plasmonen vermuten. Aus Untersuchungen anderer Gruppen und Vorhersagen von auf der Mie-Theorie basierenden Modellrechnungen ist bekannt, dass die Absorption von Licht in oxidgetragenen Silbernanopartikeln hauptsächlich durch Anregungen von Plasmonen dominiert ist [32, 67, 78, 305, 306, 357, 358], während Inter- und Intradbandübergänge das Absorptionsverhalten in metallischen Festkörpern bestimmen [359]. So zeigte sich durch die Anregung von Plasmonen in kleinen Silberpartikeln eine Verstärkung des Absorptionsvermögens um mehrere Größenordnungen [32, 360]. Auch in PEEM-Untersuchungen in der Gruppe von Schönhense von Palladiumclustern auf Si(111) wurde nach Anregung durch fs-Laserpulse mit 3,1 eV Energie eine verstärkte Photoelektronenemission beobachtet und auf die Anregung von Plasmonen in den Clustern zurückgeführt [232]. Die Größe der Cluster wurde dabei anhand der PEEM-Bilder auf 500 nm abgeschätzt, ihre Bestimmung weist aber aufgrund der elektronenoptischen Eigenschaften des PEEMs einen beträchtliche Fehler auf.

Nach Einbau des  $\lambda/2$ -Kristalls wurden polarisationsabhängige Messungen an den Silberpartiklenensembles durchgeführt, wobei sich eine stärkere Photoemissionsausbeute bei Verwendung von p-polarisiertem im Vergleich zu s-polarisiertem Licht zeigte (s. Abb. 5.16((a) und (b))). Um ein ausreichendes Photoemissionssignal zu erzielen, wurde für s-polarisiertes Licht die Empfindlichkeit des Detektors durch Erhöhung der Spannung an der Vielkanalplatte deutlich vergrößert. Ein Vergleich des Emissionsverhaltens von einzelnen Silberpartikeln innerhalb des Ensembles erscheint hingegen in Anbetracht der beiden Bilder 5.16((a) und (b)) nicht einfach. In den Abbildungen ist zwar die geo-

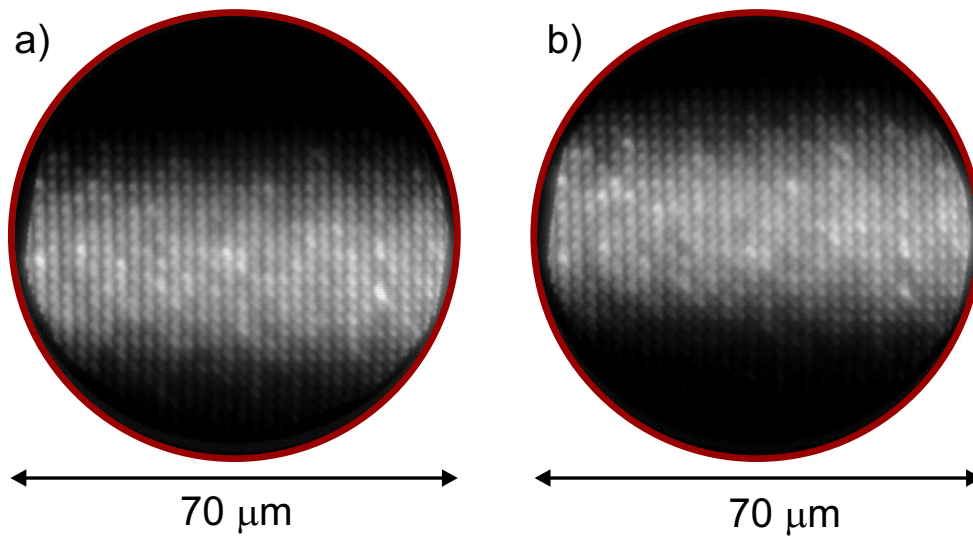


Abbildung 5.16: PEEM-Aufnahmen für ein Ensemble von gleichmäßig angeordneten Silberpartikeln für (a) s- und (b) p-polarisiertes Licht. Die Empfindlichkeit des Detektors wurde bei der PEEM-Abbildung mit s-polarisiertem Licht (a) deutlich erhöht.

metrische Struktur des Ensembles zu erkennen, im Vergleich zu den vorherigen Aufnahmen erscheinen die Teilchen jedoch unschärfer. Das örtliche Auflösungsvermögen früherer Messungen ohne  $\lambda/2$ -Kristall wurde nicht mehr erreicht, was vermutlich in zunehmenden Leckströmen zwischen einzelnen Elektroden des PEEMs und der Probe begründet liegt. Die durch die hohen Potenzialdifferenzen erzeugten Metallspitzen führten gelegentlich zu Entladungen, welche auch durch die in Abschnitt 5.1.1 vorgestellten Methoden nicht vollständig unterdrückt werden konnten. Zusätzlich führte der Einbau des  $\lambda/2$ -Kristalls zu einer Verringerung der Photonendichte, weshalb der Laserstrahl stärker fokussiert werden musste. Deswegen sind Aussagen zum polarisationsabhängigen Verhalten einzelner Teilchen innerhalb des Ensembles schwierig, gleichwohl lässt der Vergleich der Abbildungen 5.16((a) und (b)) neben einer deutlich erhöhten Photoemissionsausbeute bei p-polarisiertem Licht zusätzliche Unterschiede erkennen.

Die beobachtete erhöhte Photoemissionsausbeute mit p-polarisiertem Licht weist dabei im Fall einer Plasmonenanregung auf eine bevorzugte Anregung von Resonanzmoden senkrecht zur Substratoberfläche hin. Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben und in Abbildung 5.14 skizziert können durch die Verwendung von linear-polarisiertem Laserlicht selektiv Plasmonenmoden senkrecht bzw. parallel zur Substratoberfläche angeregt werden. In den oben erwähnten PEEM-Untersuchungen aus der Schönhense-Gruppe an Palladiumclustern auf Si(111) zeigten polarisationsabhängige Messungen ebenfalls deutlich stärkere Photoemissionsströme bei Verwendung p-polarisierter Laserstrahlung, was auch auf eine bevorzugte Anregung einer Plasmonenmode senkrecht zur Oberfläche zurückgeführt wurde [232].

Bei der Interpretation der beobachteten Photoemission aus einzelnen Silberpartikeln als Folge einer Plasmonenanregung muss allerdings berücksichtigt werden, dass neben kollektiven elektronischen Anregungen auch Ein-Elektronenanregungen zur beobachteten Photoemission beitragen können. So würden neben einer Plasmonenanregung auch eine bevorzugte Anregung von Elektronen aus Oberflächenzuständen, wie im Fall der Cu(111)-Oberfläche, zu einer verstärkten Photoemission bei Verwendung von p-polarisiertem Laserlicht führen. Um den Anteil der Ein-Elektronenanregungen an der gesamten Elektronenemission abzuschätzen, wurde der integrale Photoelektronenstrom auf dem Fluoreszenzschirm in Abhängigkeit von der Zeitverzögerung und der Polarisationsrichtung der beiden Laserpulse näher untersucht.

Abbildung 5.17 zeigt die integrale Photoelektronenausbeute aus dem Silberpartikelenensemble aufgetragen über die Pulsverzögerung für s- und p-polarisiertes Laserlicht. In die Abbildung ist zudem die Autokorrelationsfunktion der beiden überlappenden Laserpulse als gepunktete Kurve eingezeichnet, wie sie aus Messungen an der Cu(111)-Oberfläche ermittelt wurde. Ein Vergleich dieser

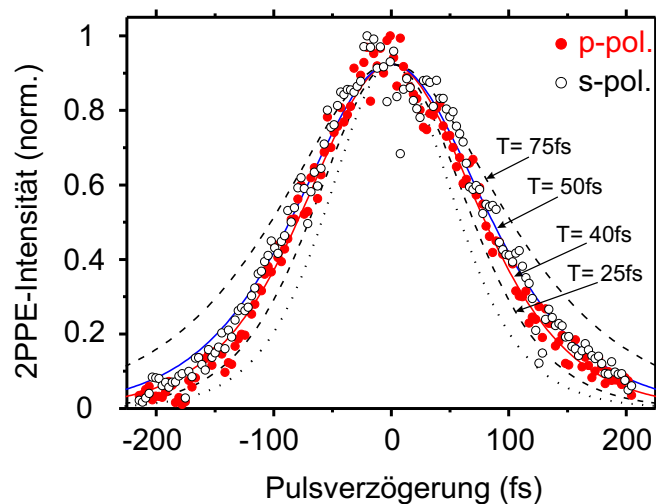


Abbildung 5.17: Integrale normierte Photoelektronenausbeute aus einem regelmäßig angeordneten Silberpartikelenensemble für p- und s-polarisiertes Laserlicht ( $\bullet$  und  $\circ$ ). Die Autokorrelationsfunktion der beiden überlappenden Laserpulse wird durch die gepunktete Kurve wiedergegeben. Eine Faltung dieser Funktion mit einer Zerfallsfunktion ist für unterschiedliche Lebensdauern dargestellt. Die beiden gestrichelten Linien sind für  $T=25$  fs bzw.  $T=75$  fs berechnet, während für die durchgezogenen Linien  $T=40$  fs bzw.  $T=50$  fs gelten.

Funktion mit dem Anregungs-Abfrage-Photoemissionssignal (Autokorrelationskurve) für das Silberpartikelenensemble zeigt eine deutliche Verbreiterung. Bei der Wechselwirkung des Laserlichts mit den Silberpartikeln kommt es offensichtlich zu einer Anregung von *realen* Zwischenzuständen mit endlichen Lebensdauern, im Gegensatz zu den *virtuellen* Zwischenzuständen im Fall der Cu(111)-Oberfläche. Die gemessene Autokorrelationskurve für das Partikelen-

semble enthält einen exponentiellen Zerfallsanteil, der durch die Lebensdauer bevölkerter Zwischenzustände bestimmt ist [358]. Um aus den Messungen die gemittelte Relaxationszeit zu erhalten, wurde die gemessene Autokorrelationskurve mit Modellfunktionen gefittet. Bei diesen Funktionen handelt es sich um eine Faltung der Autokorrelationsfunktion für die Überlagerung der beiden Laserpulse (gepunktete Kurve in Abb. 5.17) und einer exponentiell abfallenden Zerfallsfunktion, die als Parameter die Lebensdauer des Zwischenzustands enthält (s. Abschn. 3.2.1). In Abbildung 5.17 sind Autokorrelationsfunktionen mit unterschiedlichen Lebensdauern dargestellt. Durch geeignetes Anpassen an die experimentellen Werte konnte die Zerfallsdauer für elektronische Zustände im Silberteilchenensemble mit  $T_s = 50 \pm 15$  fs und  $T_p = 40 \pm 15$  fs für s- bzw. p-polarisierte Laserpulse ermittelt werden. Die entsprechenden Autokorrelationsfunktionen sind als durchgezogene Linien in der Abbildung eingetragen. Um die Ursache für die beobachteten Zerfallsdauern zu klären, wurde zusätzlich das Verhalten der Photoelektronenausbeute in Abhängigkeit vom Polarisationswinkel der Laserstrahlung bestimmt. Aus dieser Information lassen sich Rückschlüsse auf mögliche Anregungsprozesse und dabei beteiligte elektronische Zustände ziehen.

### Anregungsprozess

Abbildung 5.18 gibt den integralen Photoelektronenstrom auf dem Fluoreszenzschirm als Funktion des Polarisationswinkels wieder. Diese Abbildung zeigt auch die um fast eine Größenordnung höhere 2PPE-Intensität bei Anregung mit p-polarisiertem im Vergleich zu s-polarisiertem Laserlicht. Das genaue Verhältnis von  $I_p$  zu  $I_s$  wurde zu  $9 \pm 1$  ermittelt.

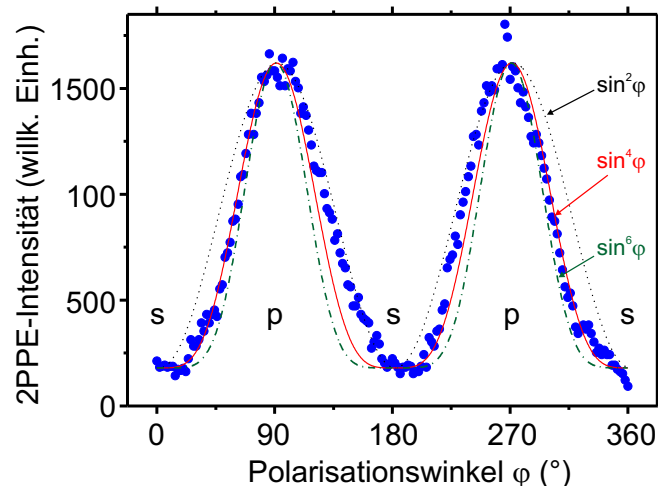


Abbildung 5.18: Integrale Photoelektronenausbeute für das Silberteilchenensemble in Abhängigkeit vom Polarisationswinkel  $\varphi$ . Gezeigt sind außerdem an die gemessenen Werte angefittete  $\sin^{2n}(\varphi)$ -Funktionen.

Um Aufschluss über mögliche Anregungsprozesse zu erhalten, wurden in Analogie zu den Betrachtungen für die Cu(111)-Oberfläche unterschiedliche

$\sin^{2n}(\varphi)$ -Funktionen ( $n = 1, 2, 3$ ) an die experimentellen Ergebnisse für die polarisationsabhängige Photoelektronenausbeute angefügt (s. Abb. 5.18). Hierbei zeigt die deutliche Abweichung der experimentellen Werte von einer  $\sin^2(\varphi)$ -Abhängigkeit, dass Ein-Photonenprozesse zur Modellierung des Polarisationsverhaltens nicht in Frage kommen. Offensichtlich reicht die Energie der Photonen nicht aus, um die Austrittsarbeit der Silberpartikel zu überwinden, obwohl diese für deponierte Partikel niedriger als für homogene Oberflächen ist. Die Austrittsarbeit für die in dieser Arbeit untersuchten Silberteilchen wurde durch Werte für einen Silberfilm ( $\Phi_{Ag} = 4,32 \text{ eV}$ ) [361] und für 10-50 nm große Silberpartikel auf einem oxidierten Aluminiumsubstrat ( $\Phi_{Ag} = 4,15 \text{ eV}$ ) [315] abgeschätzt. Das polarisationsabhängige Verhalten der Photoemission lässt sich offenbar besser einer Zwei-Photonenanregung mit einer  $\sin^4(\varphi)$ -Abhängigkeit zuschreiben. Anregungsprozesse, an denen drei ( $\sin^6(\varphi)$ ) oder mehr Photonen beteiligt sind, lassen sich nicht mit den experimentellen Daten in Einklang bringen und können im Wesentlichen ausgeschlossen werden.

Aus dem polarisationsabhängigen Verhalten der Photoemission ergibt sich somit insgesamt, dass nur Zwei-Photonenprozesse wesentlich zum beobachteten Elektronensignal beitragen. Im Folgenden werden daher nur elektronische Übergänge betrachtet, an denen zwei Photonen beteiligt sind.

### Ein-Elektronenanregung

Als nächstes stellt sich die Frage, welche elektronische Zustände an den Zwei-Photonenprozessen beteiligt sind. Die elektronische Struktur von Silber ist, ähnlich der von Kupfer, durch die hohe Zustandsdichte seiner d-Bänder bestimmt. Diese Bänder setzen bei Silber aber erst etwa 4 eV unterhalb der Fermienergie ein [362, 363]. Da die Austrittsarbeit der Silberteilchen oberhalb von 4 eV liegt [315, 361], reicht die Energie zweier Photonen von je 3,15 eV nicht aus, um Elektronen aus diesen Zuständen in das Vakuum zu überführen. Übergänge aus den 4d-Niveaus können also nicht zum Photoelektronensignal beitragen.

Analog zur Cu(111)-Oberfläche sind allerdings elektronische Übergänge aus den sp-Bändern energetisch möglich. Die Silberpartikel zeigen allerdings im Vergleich zur Cu(111)-Oberfläche trotz ihrer geringeren Flächenbedeckung eine deutlich höhere integrale Photoemissionsausbeute. Die sp-Bänder können daher aufgrund ihrer relativ geringen Zustandsdichte, insbesondere im Vergleich zu den tiefer liegenden 4d-Niveaus, die beobachtete hohe Photoelektronenemission nicht erklären. Zudem zeigen die elektronischen sp-Festkörperzustände nur ein schwaches polarisationsabhängiges Verhalten, im Widerspruch zur beobachteten Photoelektronenemission.

In Analogie zu Cu(111) könnte auch ein direkter Zwei-Photonenübergang aus dem Ag(111)-Oberflächenzustand heraus Ausgangspunkt des Photoelektronensignals sein. Dieser Oberflächenzustand liegt jedoch für  $k_{\parallel} = 0$  nur 67 meV unterhalb von  $E_F$  [364] und wird nur von wenigen Elektronen bevölkert. Eine Anregung aus einem Oberflächenzustand würde zwar die beobachtete stärkere Intensität der Photoelektronenemission für p-polarisiertes Laserlicht erklären, steht allerdings im Widerspruch zur beobachteten Verbreiterung der Autokorrelationsfunktion, da die Anregung über einen virtuellen Zwischenzustand erfol-



gen würde. Die SEM-Untersuchungen der Silberpartikel zeigten außerdem, dass diese Teilchen keine ebene Facetten besitzen, was die Ausbildung eines Oberflächenzustands eher unwahrscheinlich macht (s. Abschn. 5.2.2). Der Übergang aus einem Oberflächenzustand sollte daher ebenfalls nicht wesentlich zum Photoelektronenstrom beitragen.

Anhand der oben zusammengetragenen Argumente können somit Ein-Elektronenanregungen aus d- und sp-artigen Festkörperzuständen nicht zur Erklärung der starken Photoelektronenausbeute aus den Silberteilchen herangezogen werden.

### Plasmonen

Im Folgenden sollen nun plasmonische Elektronenanregungen diskutiert werden, die aufgrund der speziellen Partikelgeometrie zustande kommen. Bei Untersuchungen von Silberpartikeln in anderen Gruppen zeigte sich eine effektive Wechselwirkung von Laserlicht und Plasmonen, die zu einer deutlichen Steigerung der Photoemissionsausbeute im Vergleich zu Silberoberflächen führte [118,358]. Dies demonstrieren insbesondere PEEM-Untersuchungen aus der Gruppe von Schönhense an einer Si(111)-Oberfläche, die teils mit Silberclustern und teilweise mit einem 100 nm dicken Silberfilm bedeckt war [365]. Nach Anregung dieser Probe durch fs-Laserlicht mit 3,1 eV Photonenenergie blieben die durch den Silberfilm bedeckten Bereiche im PEEM-Bild dunkel, während eine intensive Elektronenemission aus dem mit Clustern bedeckten Bereich beobachtet wurde. Der Unterschied wurde auf die resonante Anregung von Plasmonen in den Clustern zurückgeführt.

Diese Ergebnisse anderer Gruppen lassen einen dominierenden Anteil einer plasmonischen Anregung als Erklärung für die beobachtete starke Photoemission aus den Silberpartikeln auch in dieser Arbeit vermuten. Hierbei stellt sich zunächst die Frage, bei welcher Energie die deponierten Silberteilchen resonant angeregt werden. In einer ersten, einfachen Überlegung lassen sich die Silberpartikel im Rahmen der Mie-Theorie als kugelförmige Teilchen beschreiben, die in einer homogenen Umgebung eingebettet sind. In Analogie zu den Betrachtungen für die deponierten Silber-Gold-Legierungscluster in Abschnitt 4.5.3 wird für die Berechnung eine Umgebung angenommen, die zu 70% aus Vakuum und 30% dem unterliegenden Substrat besteht. Die Siliziumwaferunterlage der Silberpartikel ist von einer 20-30 Å dicken natürlichen Siliziumoxidschicht bedeckt, so dass für diese erste Abschätzung die dielektrische Konstante von  $\text{SiO}_2$  genommen wurde ( $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 4,55$  [285]). Hiermit erhält man für die Dipolmode der Plasmonenresonanz einen Wert von etwa 3,1 eV.

Absorptionsmessungen an etwa 2 nm großen Silberclustern auf  $\text{SiO}_2$  aus der Gruppe von Kreibitz zeigten tatsächlich einen 0,7 eV breiten Resonanzpeak bei etwa 3,1 eV [67]. Die Resonanzposition ist damit gegenüber dem im vorherigen Kapitel 4 verwendeten System leicht zu niedrigeren Energien verschoben, was den dielektrischen Einfluss der Umgebung auf die Resonanzeigenschaften der Plasmonen aufzeigt. Während allerdings Silbercluster dieser Größe noch annähernd als kugelförmig mit nur einer Plasmonenresonanz angenommen werden können, kommt es für größere Teilchen, aufgrund der gebrochenen Kugel-

symmetrie, zu einer Aufspaltung der Plasmonenresonanz in Moden parallel und senkrecht zur Oberfläche. Für Silbercluster auf Quarz mit 2-10 nm Durchmesser wurden Resonanzpositionen bei 2,6-3,2 eV bzw. bei 3,3-3,6 eV beobachtet, in Abhängigkeit von Größe und Form der Teilchen [78, 306, 357]. Messungen an 50 nm großen oblaten Silberclustern auf Quarz zeigten breite Resonanzpeaks mit einem Maximum von 2,8 eV und 3,6 eV für Anregungen der parallelen bzw. senkrechten Plasmonenmode [305]. Betrachtet man in den oben durchgeführten Berechnungen im Rahmen der Mie-Theorie anstelle der kugelförmigen Silberpartikel nun Teilchen mit einer oblaten Form bei einem Aspektverhältnis von 0,2 (100 nm Höhe zu 500 nm Breite), dann erhält man für die parallel bzw. senkrechte Mode Resonanzpositionen von 2,0 eV bzw. 3,7 eV für die Dipolanregung.

Mit zunehmender Größe der Silberteilchen schieben die Resonanzpositionen der Dipolmoden allerdings deutlich zu niedrigeren Energien bei gleichzeitiger Verbreiterung der Resonanzpeaks, wie Untersuchungen an bis zu 140 nm großen Silberteilchen auf Quarz ergaben [366]. Außerdem zeigte sich in diesen Untersuchungen ab einer Teilchengröße von 110 nm die Ausbildung einer Quadrupolmode bei etwa 3,4 eV in den Absorptionsspektren. Diese Mode gewann für größer werdende Partikel zunehmend an Bedeutung und ihre Resonanzposition schob ebenfalls zu niedrigeren Energien. Für noch größere Teilchen verliert die Dipolmode der Plasmonenanregung nach und nach an Bedeutung und Moden höherer Ordnungen dominieren das Absorptionsspektrum [32, 73, 367]. Berechnungen für 500 nm große, kugelförmige Natriumcluster zeigten beispielsweise, dass Moden bis zur vierten Ordnung zur Dämpfung beitragen [368]. Für größere Cluster spielen des Weiteren Retardierungseffekte eine zunehmend wichtige Rolle.

Neben der Teilchengröße zeigt auch die Unterlage einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Silberteilchen. Hierbei macht sich die Wechselwirkung des induzierten Bildladungsdipols im Substrat mit der anregenden kollektiven Oszillation im Teilchen durch eine Verschiebung und eine Dämpfung der Plasmonenresonanz bemerkbar. Wie in Abschnitt 2.2.1 erläutert, induziert ein senkrecht zur Oberfläche orientierter (1,0)-Plasmondipol einen in Phase schwingenden Bilddipol im Substrat, wodurch sich die Resonanzenergie leicht zu niedrigeren Energien verschiebt. Andererseits wird durch einen parallel orientierten (1,1)-Dipol ein gegenphasiger Bilddipol induziert, was in einer Verschiebung zu einer höheren Resonanzenergie führt. Zusätzlich ergibt sich eine stärkere Dämpfung der (1,1)-Mode durch das Substrat im Vergleich zur (1,0)-Mode, wie Untersuchungen an 5-10 nm großen Silberpartikeln auf Gold- und HOPG-Substraten zeigten [313, 369]. Da es sich bei der in meiner Arbeit verwendeten Probe allerdings um eine nicht leitende Oxidschicht handelt, sollte dieser Einfluss des Substrats nur untergeordnete Bedeutung haben.

Die bisherigen Betrachtungen zeigten den Einfluss der Teilchengröße und der Unterlage auf die optischen Eigenschaften einzelner Teilchen. Bei der untersuchten Probe handelt es sich jedoch um ein Ensemble von Teilchen, so dass auch elektrodynamische Wechselwirkungen zwischen den Teilchen eine Rolle spielen. Berechnungen für regelmäßig angeordnete Ensembles von Silberpartikeln zeigten eine kopplungsinduzierte Blauverschiebung der Resonanzenergie für Plasmonenanregungen senkrecht zur Oberfläche [79]. Im Fall einer Plasmonen-

anregung parallel zur Oberfläche wurde hingegen eine Abnahme der Resonanzenergie berechnet (s. Abschn. 2.2.2). Allerdings ist der gegenseitige Abstand der Teilchen in dem in dieser Arbeit verwendeten Ensemble mit dem Vierfachen der Teilchenkantenlänge recht groß, so dass die Beeinflussung der Resonanzposition eher gering ausfallen wird.

Unter Berücksichtigung der bisherigen Überlegungen und der experimentellen Ergebnisse anderer Gruppen lässt sich folgendes zusammenfassen: Die in dieser Arbeit beobachtete starke Photoemissionsausbeute aus dem Silberpartikelensemble lässt sich im Wesentlichen auf die Anregung von Plasmonen in den einzelnen Partikeln zurückführen. Da die Größe der hier untersuchten Silberpartikel von 500 nm allerdings bereits in der Größenordnung des verwendeten Laserlichts liegt, ist eine einfache Beschreibung ihrer optischen Eigenschaften im Rahmen der Dipolnäherung der Mie-Theorie nicht möglich. Für die Anregung von Plasmonen in den einzelnen Silberpartikeln müssen neben Dipolmoden auch Quadrupolmoden und Moden höherer Ordnung berücksichtigt werden. Zudem werden die Resonanzpositionen dieser einzelnen Moden im Vergleich zu kleineren Teilchen deutlich zu niedrigeren Energien verschoben und es kommt zu einer erheblichen Verbreiterung der einzelnen Resonanzstrukturen.

Die senkrecht zur Oberfläche orientierten Plasmonenmoden lassen sich mit p-polarisiertem Laserlicht anregen. Hierbei wird in den 100 nm hohen Silberclustern die Plasmonenanregung hauptsächlich durch die elektrischen Dipol- und Quadrupolmoden bestimmt, Anteile höherer Moden werden aber bereits einen Einfluss zeigen. Die Resonanzposition dieser beiden dominierenden Moden wird vermutlich ungefähr bei 3 eV liegen (s.o.). Bei Verwendung von p-polarisiertem Licht wird es aufgrund des schrägen Lichteinfalls auf die Probe neben der Anregung von senkrechten Plasmonenmoden auch zur Anregungen von Parallelmoden kommen (s. Abb. 5.14). Bei einem Einfallswinkel von  $17^\circ$  liegt ihr Anteil an der Gesamtanregung ungefähr bei einem Viertel.

Bei Verwendung von s-polarisiertem Licht werden hingegen ausschließlich Plasmonenmoden parallel zur Oberfläche angeregt. Sollte die kollektive elektronische Anregung über das gesamte Teilchen stattfinden, so würden Dipolmoden aufgrund der Dimension der Teilchen kaum mehr eine Rolle spielen. Die Anregung wäre vielmehr von Quadrupolmoden und Moden höherer Ordnung dominiert. Darüber hinaus wäre die Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen mit Teilchen dieser Größe fast ausschließlich durch Streuprozesse dominiert und die Absorption spielte nur noch eine verschwindend geringe Rolle [32]. Ein nennenswerter Beitrag der (1,1)-Plasmonenmode zur Elektronenemission aus den Silberpartikeln wäre demnach unwahrscheinlich. Untersuchungen der in dieser Arbeit verwendeten Proben mit einem Rasterelektronenmikroskop ergaben zusätzlich, dass die einzelnen Silberpartikel keine glatten Oberflächen aufwiesen, sondern zur Mitte hin deutlich dünner werden (s. Abschn. 5.2.2). Hierdurch erscheint es möglich, dass sich Plasmonen nur in Teilbereichen der einzelnen Partikel ausbilden. Diese würden wiederum durch Plasmonenmoden niedriger Ordnung dominiert und besäßen folglich eine deutlich höhere Anregungswahrscheinlichkeit als die Moden des gesamten Teilchens. Eine solche räumlich begrenzte Plasmonenanregung in den einzelnen Teilchen wurde aufgrund des gerin-

gen Auflösungsvermögens des Elektronenmikroskops nicht beobachtet. In einer kürzlich veröffentlichten PEEM-Untersuchung der Schönhense-Gruppe zeigten höher aufgelöste PEEM-Bilder eines mit fs-Laserpulsen angeregten 100 nm dicken Silberfilms, dass sich die beobachtete Zwei-Photonen-Photoemission nicht homogen über den Film verteilt, sondern tatsächlich auf einzelne Bereiche der Oberfläche konzentriert ist [346].

Für die Silberpartikel des Teilchenensembles wird es daher aufgrund der Größe der einzelnen Teilchen zu einer Überlagerung mehrerer Resonanzmoden kommen, was sich in Absorptionsmessungen in einer breiten Intensitätsverteilung der emittierten Elektronen zeigen würde. Die verschiedenen Moden werden hierbei entweder resonant oder nicht-resonant angeregt. Der deutlich höhere Elektronenemissionsstrom bei Verwendung von p-polarisiertem im Vergleich zu s-polarisiertem Laserlicht lässt daher den Schluss zu, dass eine Anregung von Plasmonenmoden senkrecht zur Substratoberfläche überwiegend resonant erfolgt, während die parallelen Moden weniger resonant angeregt werden.

### Relaxationszeiten

Nachdem sich die Anregung von Plasmonen als der dominante Prozess für die Elektronenemission herausgestellt hat, sollen in diesem Absatz nun die verschiedenen Relaxationskanäle der Plasmonen betrachtet und mit den experimentell bestimmten Lebensdauern verglichen werden. In Abschnitt 2.3 wurden mögliche Relaxationsprozesse vorgestellt, die nach einer Plasmonenanregung ablaufen können. Im Folgenden soll abgeschätzt werden, welche dieser Prozesse im hier untersuchten System in Betracht gezogen werden müssen, um die Verbreiterung im zeitaufgelösten Photoelektronensignal zu erklären. Berechnungen von Liebsch sagen voraus, dass Dämpfungen der Plasmonenoszillation durch Streuung an Elektronen und Phononen nahezu unabhängig davon verlaufen, ob ein Mie-Plasmon resonant oder nicht-resonant angeregt wurde [358]. Die Vorgeschichte der Plasmonenanregung muss also nicht für die Zerfallsprozesse berücksichtigt werden.

Zunächst wird der Fall der *reinen* Dephasierung eines Plasmons betrachtet, bei der die kollektive Anregung ihre Phasenkohärenz durch elastische Streuprozesse an der Teilchenoberfläche oder durch elastisches Tunneln in Oberflächenzustände der Teilchen bzw. in Orbitale benachbarter Moleküle verliert [67–69, 370]. Die mittlere freie Weglänge von Elektronen in Silberfestkörpern liegt bei 52 nm [62], so dass elastische Streuprozesse erst bei Teilchengrößen unterhalb von 10 nm eine wichtige Rolle spielen [118]. Sie können daher für die in dieser Arbeit verwendeten Silberpartikel vernachlässigt werden. Ein elastisches Tunneln einzelner Elektronen in elektronische Zustände der Umgebung wird vor allem bei Teilchen in Matrizen oder in Lösungen beobachtet, bei denen die Teilchenoberfläche in direktem Kontakt mit adsorbierten Molekülen oder Liganden steht [59, 65, 67, 74, 371, 372]. Für Plasmonenanregungen in deponierten Partikeln im Ultrahochvakuum wird dieser Anteil an der reinen Dephasierung hingegen als gering angesehen und häufig vernachlässigt [122, 124].

Neben der elastischen Dephasierung kann ein Plasmon auch inelastisch, ent-

weder strahlend oder nicht-strahlend, zerfallen. Beim strahlenden Zerfall wird die Energie der kollektiven Anregung durch Emission eines Photons abgegeben [368]. Dieser Prozess ist in den Untersuchungen von deponierten Silber-Gold-Clustern im Kapitel 4 genutzt worden, um Aussagen über die Resonanzenergie und Halbwertsbreite bzw. Dephasierungszeit der Plasmonenanregung zu treffen. Für kleine Teilchen ist die Wahrscheinlichkeit für einen strahlenden Zerfall im Vergleich zu nicht-strahlenden Relaxationsprozessen allerdings gering und liegt für 20 nm großen Silberteilchen bei etwa 2% [32]. Ab einer Teilchengröße von ca. 50 nm gewinnt der strahlende Zerfall von Plasmonen schnell an Bedeutung [373]. Die Lebensdauer strahlender Übergänge liegt für 20 nm große, kugelförmige Silberteilchen bei einigen 100 fs, nimmt aber mit zunehmendem Radius deutlich ab ( $\tau_r \propto 1/R^3$ ) [121, 374]. Bei den Silberpartikeln des Teilchenensembles spielt der strahlende Zerfall daher eine wichtige Rolle und bildet einen konkurrierenden Plasmonen-Zerfallskanal zur elektronischen Relaxation.

Bei der alternativ zum strahlenden Zerfall stattfindenden elektronischen Relaxation muss eine Kette sequentieller Relaxationsprozesse berücksichtigt werden, die auf verschiedenen physikalischen Wechselwirkungen beruhen und sich auf unterschiedlichen Zeitmaßstäben abspielen [117]. Diese Prozesse folgen dem Übergang der Plasmonenoszillation in eine Elektron-Loch-Paar-Anregung, was im allgemeinen durch die Landau-Dämpfung beschrieben wird (s. Abschn. 2.3).

Die Lebensdauer eines Plasmons in Silberpartikeln wurde in der Gruppe um Aussenegg und Leitner mithilfe zeitaufgelöster frequenzverdoppelter Spektroskopie (*second harmonic generation*, kurz SHG) bestimmt. Dabei wurde zum einen die spektrale Charakteristik einer Plasmonenanregung und zum anderen die außergewöhnliche Verstärkung des elektrischen Nahfeldes um die angeregten Partikel genutzt, um nichtlineare optische Prozesse auszulösen. Erste SHG-Untersuchungen wurden an etwa 10 nm großen Silberclustern auf Indium-Zinkoxid (ITO) durchgeführt [375]. Als Lebensdauer dieses Ensembles zufällig verteilter polydisperser Silberteilchen wurde  $40 \pm 7$  fs angegeben. In späteren Untersuchungen derselben Gruppe an gleichmäßig angeordneten, lithographisch hergestellten Ensembles von 200 nm großen Silberpartikeln wurde hingegen eine Lebensdauer von  $7\text{-}10 \pm 1$  fs ermittelt [130, 133]. Hierbei muss beachtet werden, dass die Silberteilchen in einer Matrix und nicht in UHV eingebettet waren, wodurch sich die Lebensdauer verkürzt [376]. Zudem ist in diesen SHG-Experimenten nicht berücksichtigt worden, dass aufgrund der Größenverteilung der Teilchen und der daraus resultierenden Variation der Resonanzposition die unterschiedlichen Frequenzen nicht mehr im vollen Maße konstruktiv interferieren [132]. Das gemessene SHG-Signal ist demnach schwächer zu Beginn und zum Ende der Autokorrelationskurve, was kürzere Lebensdauern suggeriert. Für die in meiner Arbeit untersuchten Silberpartikel werden hiernach Werte für die Lebensdauer einer Plasmonenanregung erwartet, die oberhalb von 10 fs liegen.

Nachdem im Rahmen der Landau-Dämpfung die Plasmonenanregung in eine Elektron-Loch-Paar-Anregung übergegangen ist, besetzen „heiße Elektronen“ Zustände von bis zu 3,15 eV oberhalb des Fermi-niveaus. Elektronen solcher Energie streuen aufgrund des großen möglichen Phasenraums innerhalb weniger Femtosekunden [41, 351] mit Elektronen am oder leicht unterhalb des

Ferminiveaus und geben dabei im Mittel die Hälfte ihrer Energie ab [146, 147]. Die gestreuten Elektronen besitzen demnach eine mittlere Energie von etwa 1,6 eV und können in weiteren Streuprozessen mit Elektronen am Fermienergielevel wechselwirken, wobei sie abermals Energie abgeben. Durch die Abfolge von Elektron-Elektron-Streuprozessen kommt es zur schrittweisen Thermalisierung des Elektronengases. Da mit abnehmender mittlerer Elektronenenergie der zur Verfügung stehende Phasenraum für Streuprozesse kleiner wird, verringert sich die Streurrate der heißen Elektronen und die Zerfallsdauer steigt. Diese wird für Elektron-Elektron-Streuprozesse in Silber sehr gut mit der Landau Theorie der Fermiflüssigkeiten beschrieben, da niedrig liegende 4d-Zustände nicht am Zerfallsmechanismus beteiligt sind. Die Zerfallsdauer in Elektron-Elektron-Streuprozessen verhält sich im Rahmen dieser Theorie umgekehrt proportional zur quadrierten Differenz aus der Energie des heißen Elektrons  $E_i$  und der Fermienergie  $E_F$  [120, 146] (s. Abschn. 2.3):

$$\tau_{ee} = \tau_0 \cdot E_F^2 / (E_i - E_F)^2, \quad (5.2)$$

wobei  $\tau_0$  ein materialabhängiger Proportionalitätsfaktor ist. Unter Berücksichtigung einer Austrittsarbeit der Silberpartikel von 4,15 - 4,32 eV [315, 361] und einer Laserenergie von 3,15 eV können nur Elektronen mit einer Energie ab etwa 1 eV oberhalb der Fermienergie zum Photoemissionssignal beitragen, da diese durch Absorption eines zweiten Photons gerade noch das Vakuumniveau erreichen und nachgewiesen werden können. Für Elektronen einer Energie von 1 eV oberhalb von  $E_F$  ergibt sich eine mittlere Zerfallsdauer von bis zu 40-50 fs [118]. Elektronen, die als Folge mehrerer Kaskadenprozesse eine noch geringere Energie im Vergleich zum Fermienergielevel haben, tragen nicht mehr zum Photoelektronensignal bei. Solche Elektronen nahe der Fermienergie sind aber aufgrund der großen Lebensdauer ihrer Niveaus sehr wichtig für die Elektron-Phonon-Streuung, die somit für die hier gemessenen Zerfallsdauern keine Rolle spielen. Auch wird das Elektronengas in den Silberpartikeln bei den verwendeten niedrigen Photonendichten nicht stark aufgeheizt und phononische Anregungen sind unerheblich. Ähnliche Überlegungen gelten auch für den letzten Relaxationsschritt eines heißen Elektronengases, die Thermalisierung phononischer Anregungen im Teilchen mit seiner Umgebung über Phononenstreuung.

Die bisher betrachteten elektronischen Zerfallsketten verliefen über eine Plasmonenanregung nach Absorption eines Photons und anschließendem Übergang in Elektron-Loch-Paar-Anregungen. Im Gegensatz hierzu wurde in der Gruppe um Gerber die beobachtete Photoelektronenemission in 2PPE-Experimenten mit fs-Laserpulsen an 3 nm großen Silberclustern auf HOPG auf eine kohärente Mehrfachanregung von Plasmonen mit anschließender Elektronenemission zurückgeführt [313, 314]. Das Plasmon wird dabei, wie in einem harmonischen Oszillator, von zwei Photonen in seinen zweiten Anregungszustand gehoben und überträgt anschließend seine gesamte Energie an eine Elektron-Loch-Paar-Anregung. Die Energie des resultierenden heißen Elektrons liegt somit bereits oberhalb des Vakuumniveaus und es kommt zur Photoelektronenemission. Ähnliche Mehrfach-Plasmonenanregungen wurden bisher bei der Fragmentierung und Ionisation von Fullerenen durch starke Laserfelder [377] und in  $\text{Na}_3^+$  Clustern [378] beobachtet. Da in den Experimenten meiner Arbeit an

Silberpartikeln nur sehr geringe Photonendichten eingestrahlt wurden, ist die Bedeutung einer kohärenten mehrfachen Anregung von Plasmonen gering und die sequentielle Absorption zweier Photonen durch das Elektronensystem wird als dominanter Anregungskanal angesehen [315].

Einen weiteren möglichen Einfluss auf die gemessene Zerfallsdauer könnte der so genannte Transporteffekt haben, da die Silberteilchen im Verhältnis zu der mittleren Eindringtiefe von 15 nm für blaues Licht relativ groß sind [41, 43, 351]. Das Phänomen beschreibt die Diffusion der durch den ersten Laserpuls angeregten Elektronen von der Oberfläche der Teilchen ins Innere, wodurch sich ihre Anzahl bei Eintreffen des zweiten Laserpulses verringert. Nach der Matthiessen-Regel setzt sich die gemessene Zerfallsdauer  $\tau_{mess}$  aus dem auf Transporteffekte zurückgehenden Anteil  $\tau_{transp}$ , und dem tatsächlichen Zerfall  $\tau_{intr}$  zusammen:

$$1/\tau_{mess} = 1/\tau_{transp} + 1/\tau_{intr}. \quad (5.3)$$

Die intrinsische Zerfallsdauer für die energetische Relaxation der angeregten Elektronen wäre demnach höher als die gemessene Dauer. Zeit- und energieaufgelöste 2PPE-Messungen an verschieden dicken Silber- und Goldfilmen zeigten auch eine Vergrößerung der gemessenen Zerfallsdauer mit abnehmender Schichtdicke [379]. An räumlich eingeschränkten Systemen, wie z.B. dünne Silberfilme oder kleine Teilchen aufgebracht auf einem Isolator, verringert sich dieser Effekt jedoch oder verschwindet sogar, da die Elektronen nicht den Potenzialtopf verlassen und in den Träger diffundieren können [379]. Da es sich bei Femtosekundenexperimenten allerdings um eine sehr dynamische Anregung des untersuchten Systems handelt, wurde die Existenz des Transporteffektes für solche Experimente von Ekardt und Mitarbeitern in Frage gestellt [380] und wird auch für die Interpretation der hier beschriebenen Resultate als nebensächlich angesehen.

### Plasmonen in einzelnen Silberteilchen

Die bisherigen Überlegungen zur Relaxation von Plasmonen folgten aus der beobachteten Verbreiterung der Photoemissions-Autokorrelationskurve und dem polarisationsabhängigen Verhalten des Photoelektronenstroms für das *gesamte* Silberteilchenensemble. Die experimentelle Methode der zeitaufgelösten Photoemissions-Elektronenmikroskopie erlaubt es jedoch aufgrund der guten lateralen Auflösung, einzelne Silberteilchen bezüglich ihrer Relaxation von Plasmonen zu untersuchen. Hierzu wird die Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfragepuls des Lasers in kleinen Schritten variiert und synchron PEEM-Bilder mit definierter Zeitverzögerung aufgenommen. Um aus solchen Serien von Bildern Zerfallsdauern elektronischer Anregungen in einzelnen Teilchen zu gewinnen, ist es erforderlich, vom Helligkeitswert jedes einzelnen Pixels in den PEEM-Bildern das entsprechende Hintergrundsignal zu subtrahieren, das bei sehr großen Verzögerungszeiten gewonnen wird. Hierdurch ist gewährleistet, dass die Photoelektronenemission tatsächlich aus den einzelnen Silberteilchen stammt und Hintergrundsignale keine Rolle spielen [237].

Abbildung 5.19 zeigt drei PEEM-Aufnahmen aus einer solchen Serie für eine Zeitverzögerung von  $t=0$  fs, 45 fs und 90 fs. Die Messungen sind ohne Verwen-

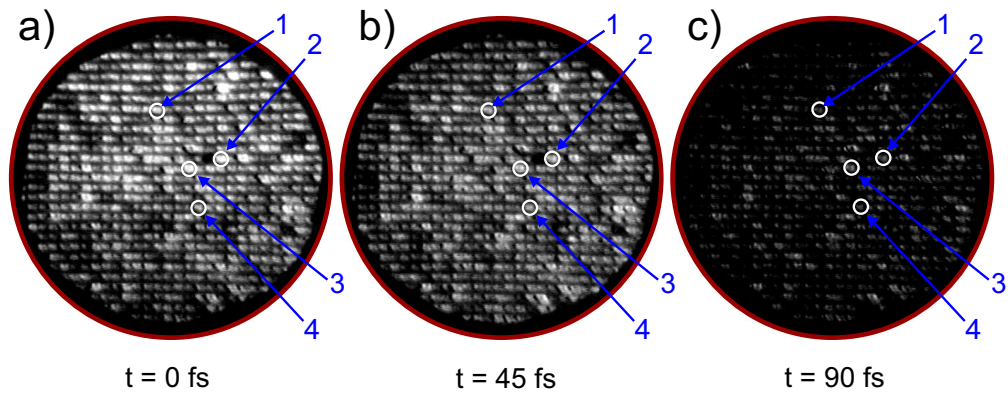


Abbildung 5.19: PEEM-Bilder bei unterschiedlicher Zeitverzögerung für ein Ensemble regelmäßig angeordneter Silberpartikel bei s-polarisiertem Laserlicht.

dung des  $\lambda/2$ -Kristalls durchgeführt worden, also bei s-polarisiertem Licht. Die Serie der PEEM-Aufnahmen macht die abnehmende Photoelektronenemission bei zunehmendem zeitlichem Abstand der beiden Laserpulse sichtbar.

Aus einer solchen Serie von einzelnen PEEM-Bildern wurde für ausgesuchte Silberpartikel die Autokorrelationskurven bestimmt, indem die Lichtintensität für den entsprechenden Bereich aus der digitalisierten Videosequenz ermittelt wurde. Abbildung 5.20 zeigt Autokorrelationskurven für vier einzelne Silber-

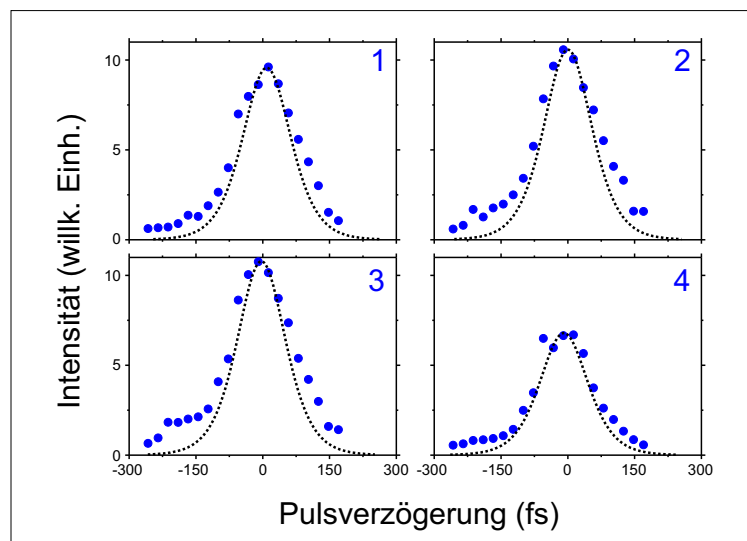


Abbildung 5.20: Zeitaufgelöste Photoelektronenausbeute der in Abbildung 5.19 angezeigten, nummerierten Silberpartikeln.

partikel, welche in der Abbildung 5.19 gezeigt sind. Die gestrichelte Kurve ist jeweils die Autokorrelationsfunktion der beiden überlappenden Laserpulse. Ein Vergleich dieser Funktion mit den experimentellen Werten für die einzelnen Teilchen zeigt eine Verbreiterung der Autokorrelationskurve. Die Zerfallszeiten wurden in Analogie zur Analyse der Photoemission aus dem gesamten Ensemble



bestimmt, indem die mit einer Zerfallsfunktion gefaltete Autokorrelationsfunktion angefitzt wurde. Hieraus ergaben sich leicht variierende Zerfallsdauern in den einzelnen Teilchen im Bereich von 30-40 fs.

In einer regelmäßigen Anordnung von metallischen Teilchen werden die einzelnen, gleichzeitig angeregten Partikel in gleichem Maße von ihren Nachbarn beeinflusst. Es wird also erwartet, dass diese Teilchen ein ähnliches Verhalten in ihrer Zerfallsdynamik zeigen. Die Autokorrelationskurven der einzelnen Teilchen sind tatsächlich gut mit dem Verlauf der Ensemble-Autokorrelationskurve vergleichbar (s. Abb. 5.17). Die PEEM-Aufnahmen zeigen allerdings leicht unterschiedliche Photoelektronenausbeuten aus den einzelnen Silberteilchen, was sich auch in den verschiedenen Bildern einer Serie widerspiegelt. Im Teilchenensemble gibt es also einige Teilchen, die in allen Bildern einer Serie heller erscheinen als ihre benachbarten Teilchen. Darüber hinaus wurden auch leicht variierende Zerfallsdauern der einzelnen Teilchen ermittelt, die jeweils etwas unterhalb der Ensemble-Zerfallsdauer lagen. Eine ähnliche Beobachtung wurde kürzlich in zeitaufgelösten PEEM-Messungen aus einem regelmäßig angeordneten Ensemble von 100 nm großen Silberteilchen gemacht [381].

Das beobachtete unterschiedliche Verhalten der Photoelektronenemission aus den einzelnen Silberpartikeln lässt sich auf die vorhandene Größen- und Formverteilung der Teilchen zurückführen, wie sie bereits in den SEM-Bildern zu erkennen gewesen war (s. Abschn. 5.2.2). Inhomogene Partikelgeometrien innerhalb eines Teilchenensembles führen zu unterschiedlichen Resonanzeigenschaften der Plasmonenanregungen, die sich in einer veränderten Photoelektronenemissionsausbeute und Zerfallsdauer bemerkbar macht (s. Abschn. 2.2.1). Insbesondere bei Anregung mit Laserpulsen, deren elektrischer Feldvektor parallel zur Oberfläche steht, kann es aufgrund der unterschiedlichen geometrischen Struktur der einzelnen Silberteilchen zu einer deutlichen Variation der Resonanzeigenschaften der Plasmonenmoden kommen, was sich im beobachteten, unterschiedlichen Verhalten der Relaxationsdynamik für verschiedene Teilchen widerspiegelt.

Zusammenfassend lässt sich aus den bisherigen Überlegungen für die Relaxation von Plasmonen in einzelnen Silberpartikeln folgendes schließen: Zur Interpretation der beobachteten Verbreiterung der Autokorrelationskurve müssen verschiedene Zerfallsprozesse berücksichtigt werden, die in Konkurrenz zueinander stehen oder nacheinander ablaufen. Nach Anregung eines Plasmons in einem Partikel spielt neben dem strahlenden Zerfall die elektronische Relaxation über Landau-Dämpfung eine wichtige Rolle. Der strahlende Zerfallskanal ist für kleine Teilchen gegenüber dem elektronischen Kanal unbedeutend, nimmt allerdings mit zunehmender Teilchengröße zu und dominiert schließlich ab 100-150 nm Teilchendurchmesser den Zerfallsprozess. Aus der in dieser Arbeit gefundenen starken Photoelektronenemission und den beobachteten Zerfallszeiten lässt sich folgern, dass für die hier untersuchten Teilchen elektronische Zerfallskanäle noch eine bedeutende Rolle spielen. Eine Begründung für dieses Verhalten könnte in der unregelmäßigen Teilchenstruktur liegen. SEM-Untersuchungen hatten ergeben, dass einzelne Silberteilchen eine deutliche Vertiefung zur Teilchenmitte hin aufweisen. Es erscheint daher plausibel, dass sich

die Anregung der Plasmonenmoden nicht über einen ganzen Partikel erstreckt, sondern vielmehr auf bestimmte Bereiche der Teilchen beschränkt ist. Alternativ zum strahlenden Zerfall findet auf einer Skala von etwa 10 fs ein Übergang von Plasmonen zu Elektron-Loch-Paaren statt, an den sich mehrere, nacheinander ablaufende Elektron-Elektronstreuungen anschließen. Bei der abgeschätzten Austrittsarbeit der Silberpartikel von 4,15-4,32 eV [315, 361] müssen für das Photoemissionssignal Elektronen berücksichtigt werden, deren einzelne Kaskadenschritte sich auf Zeitskalen von bis zu 40-50 fs abspielen. Die Berücksichtigung der einzelnen Relaxationsprozesse liefert schließlich eine Erklärung für die beobachteten Zerfallszeiten von 30-40 fs für die einzelnen Silberpartikel im Teilchenensemble.

### Zusammenfassung

Zur Untersuchung der elektronischen Relaxationsdynamik einzelner metallischer Partikel in einem Ensemble ist im Rahmen dieser Arbeit eine neue experimentelle Technik aufgebaut worden, welche auf der zeitaufgelösten Photoemissions-Elektronenmikroskopie basiert. Diese Methode kombiniert zeitaufgelöste Zwei-Photonenemission unter Verwendung von fs-Laserpulsen mit der Photoemissions-Elektronenmikroskopie. Erste Testmessungen wurden an einem Cu(111)-Einkristall durchgeführt, welche gleichzeitig der Charakterisierung der verwendeten Laserpulse am Ort der Probe dienen. Die nach Anregung mit einer Laserstrahlung von 3,15 eV beobachtete Photoelektronenemission lässt sich hier im Wesentlichen auf einen direkten Zwei-Photonenübergang aus dem Oberflächenzustand zurückführen. Die Laserpulsbreite am Probenort ergab sich zu  $T_{\text{Laser}} = 83 \pm 2$  fs.

Ein nanostrukturiertes Silberteilchenensemble mit regelmäßiger Anordnung wurde nach Anregung durch Laserpulse in den PEEM-Aufnahmen sehr gut wiedergegeben, wobei die dreidimensionalen Teilchen aus elektronenoptischen Gründen dreifach vergrößert erschienen. Der Kontrast zwischen den Silberpartikeln und der Siliziumoxidunterlage war deutlich ausgeprägt, da Photoemission nur aus den Silberpartikeln beobachtet wurde. Polarisationsabhängige, zeitaufgelöste Messungen der integralen Photoelektronenausbeute ergaben eine bevorzugte Anregung von Plasmonen. Durch Variation des elektrischen Feldvektors der Laserpulse zwischen s- und p-Polarisation wurden Plasmonenmoden parallel (1,1) bzw. senkrecht (1,0) zur Substratoberfläche angeregt. Die (1,0)-Mode zeigte bei der verwendeten Laserenergie eine um etwa eine Größenordnung höhere Photoemissionsausbeute. Die Messungen ergaben ebenfalls eine kürzere Zerfallsdauer der (1,0)-Mode im Vergleich zur (1,1)-Mode. Dieses Verhalten lässt sich zum einen auf Einflüsse der induzierten Bildladungsdipole im Substrat zurückführen. Zum anderen sorgen Größe, Form und Umgebung der Teilchen für unterschiedliche Resonanzeigenschaften bei Anregungen parallel bzw. senkrecht zur Oberfläche.

Das elektronische Relaxationsverhalten einzelner Silberpartikel des Ensembles konnte mithilfe zeitaufgelöster PEEM-Messungen analysiert werden. Hierbei wurde prinzipiell eine ähnliche Relaxationsdynamik wie im gesamten Ensemble beobachtet, was in der regelmäßigen Anordnung der Teilchen im En-

semble begründet liegt. Die einzelnen Partikel zeigten jedoch unterschiedlich starke Photoelektronenausbeuten und leicht variierende Zerfallsdauern von 30-40 fs. Dieses Verhalten deutet auf den Einfluss der Größen- und Formverteilung der Teilchen auf die jeweiligen Resonanzbedingungen für Plasmonenanregungen hin. Plasmonen in den hier untersuchten 500 nm großen Silberteilchen werden nicht nur Dipolcharakter haben, sondern auch höhere Moden müssen für die Plasmonenanregung berücksichtigt werden.

Die gemessene Zerfallsdauer von 30-40 fs in den einzelnen Silberteilchen setzt sich additiv aus zwei Hauptbestandteilen zusammen: Zunächst zerfällt das Plasmon nach etwa 10 fs zu Elektron-Loch-Paaren, wodurch heiße Elektronen oberhalb der Fermienergie erzeugt werden. Im Anschluss hieran sorgen Elektron-Elektron-Streuungen zu einer schrittweisen Thermalisierung der heißen Elektronen, bevor diese durch einen zweiten Laserpuls ins Vakuum emittiert werden. Die Lebensdauern der heißen Elektronen im untersuchten Energiebereich (1-3 eV oberhalb von  $E_F$ ) kann mit der Theorie der Fermiflüssigkeiten abgeschätzt werden und ist mit der beobachteten Zerfallsdauer des Photoelektronensignals kompatibel.



# Kapitel 6

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden kollektive elektronische Anregungen in kleinen oxidgetragenen Edelmetallpartikeln, so genannte Mie-Plasmonen, untersucht. Als Unterlage dieser Partikel dienten dünne Oxidfilme auf Metall- und dotierten Halbleitersubstraten mit endlicher Leitfähigkeit, die damit die Anwendung der umfangreichen Methodenpalette der experimentellen Oberflächenphysik erlaubten. Mithilfe der Photonenemissionsspektroskopie kombiniert mit Rastertunnelmikroskopie (PSTM) wurde erstmals das Legierungsverhalten von Silber und Gold in *einzelnen* oxidgetragenen Clustern untersucht. Um die Relaxationsdynamik von Plasmonen in einzelnen Silberpartikeln in einem Teilchenensemble zu untersuchen, wurde eine neue experimentelle Methode aufgebaut, die zeitaufgelöste Photoemissions-Elektronenmikroskopie (TR-PEEM).

Um das Legierungsverhalten von Silber und Gold in einzelnen Clustern mit dem PSTM zu untersuchen, wurde der strahlende Zerfall der Plasmonen analysiert. Beide Edelmetalle zeichnen sich durch stark ausgeprägte optische Resonanzen aus, welche auf der Wechselwirkung von Licht und Plasmonen beruhen. Die deponierten Cluster wurden im Experiment anhand von rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen ausgewählt und mit dem Tunnelstrom aus der STM-Spitze elektronisch angeregt. Die resultierende Lichtemission wurde mit einem Spektrographen wellenlängenaufgelöst analysiert. Als Trägersubstrat für die Cluster diente eine NiAl(110)-Oberfläche, auf der durch Oxidation ein dünner, wohlgeordneter Aluminiumoxidfilm präpariert wurde.

Als Vorbereitung für die optischen Untersuchungen der deponierten Mischcluster wurde zunächst die Lichtemission aus der reinen NiAl(110)-Oberfläche im Tunnelkontakt untersucht. Durch Verwendung von STM-Spitzen aus unterschiedlichen Materialien (W, PtIr) konnte ein spitzenabhängiges Verhalten der Emissionscharakteristik festgestellt werden. Ein Vergleich mit Modellrechnungen ergab, dass die beobachtete Lichtemission aus der NiAl(110)-Oberfläche aus dem strahlenden Zerfall von spitzeninduzierten Plasmonenmoden (TIP) in Spitze und Probe resultiert, wobei der Einfluss des Spitzenmaterials über seine dielektrischen Eigenschaften in die Berechnungen eingeht. Die Untersuchungen ergaben, dass eine PtIr-Spitze für die nachfolgenden Messungen an den Silber-Gold-Mischclustern aufgrund der geringeren Dämpfung im Wellenlängenbereich

der erwarteten Resonanzposition die günstigere Wahl darstellt.

Im Anschluss wurden topographische und optische Eigenschaften dünner Silber- und Goldfilme auf der NiAl(110)-Oberfläche untersucht. Dabei zeigte sich, dass beide Edelmetalle auf NiAl(110) in zweidimensionalen Inseln monoatomarer Höhe aufwachsen. Silber bildet Streifen entlang der [001]-Richtung von NiAl(110), welche auch über Stufenkanten hinweg verlaufen. Hierbei wird die Gitterfehlانpassung zwischen Silber und dem NiAl-Substrat durch Relaxation einzelner Silberreihen entlang der [001]-Richtung ins Vakuum hin ausgeglichen. Im Gegensatz hierzu bildet Gold, aufgrund seiner höheren interatomaren Bindungsenergie, Inseln mit unregelmäßigen Formen. Die Ergebnisse der topographischen Untersuchungen an Silber- bzw. Goldfilmen auf NiAl(110) wurden zur Kalibrierung der Metallverdampfer herangezogen. Die optischen Emissionsexperimente an deponierten monoatomaren Silber- und Goldfilmen ergaben ein ähnliches Verhalten wie vorher für die NiAl(110)-Oberfläche beobachtet.

Das Legierungsverhalten von Silber und Gold in einzelnen, oxidgetragenen Clustern wurde anhand topographischer und optischer Messungen untersucht. Die Cluster wurden hierzu auf zwei unterschiedliche Arten präpariert: Zum einen wurden beide Edelmetalle gleichzeitig, zum anderen nacheinander auf den dünnen Aluminiumoxidfilm bei Raumtemperatur aufgedampft. Topographische Untersuchungen legen die Ausbildung von Legierungsclustern bei gleichzeitiger Deposition und von Schalen-Kern-Clustern bei sukzessivem Aufdampfen nahe. Photonenemissionsspektren der bei gleichzeitiger Silber-Gold-Deponierung entstandenen Cluster zeigen generell einen Resonanzpeak, der sich mit zunehmendem Silberanteil von 510 nm, dem Wert für reine Goldcluster, zu 330 nm, dem Wert für Silbercluster, verschob. Für nacheinander deponierte Metalle zeigten Photonenemissionsspektren zwei Emissionspeaks, entsprechend einer plasmonischen Anregung in Schale und Kern der Cluster. Durch einen Vergleich mit Modellrechnungen auf der Basis der Mie-Theorie für sphäroidische AgAu-Teilchen konnte die beobachtete Photonenemission dem strahlenden Zerfall der (1,0)-Mode einer Mie-Plasmonenresonanz zugeordnet werden. Zusammen mit den topographischen Ergebnissen wurde somit gezeigt, dass ein gleichzeitiges Aufbringen von Silber und Gold zur Bildung von Legierungsclustern führt, während nacheinander folgendes Deponieren beider Metalle zu Clustern mit einer Schalen-Kern-Struktur führt. Im Fall der Goldschalen-Silberkern-Konfiguration wurde dabei eine erhebliche Durchmischung an der Silber-Gold-Grenzschicht festgestellt. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit für einzelne oxidgetragene AgAu-Mischcluster sind gut mit Messungen an Kolloidensembeln vergleichbar. Dies macht deutlich, dass die Bildung von Silber-Gold-Legierungsclustern bzw. von Schalen-Kern-Clustern auf der Ebene einzelner Teilchen stattfindet und nicht auf einen Mittelungseffekt durch Verwendung nicht-lokaler optischer Methoden zurückzuführen ist.

Die hier verwendete experimentelle Methode ermöglicht eine Untersuchung einzelner Cluster als Funktion ihrer Größe. Im Gegensatz zu reinen deponierten Silberclustern wurde für die Legierungscluster keine Größenabhängigkeit in der Resonanzposition oder der Linienbreite der Emissionspeaks gemessen. Ursache hierfür könnte eine größenabhängige Zusammensetzung der Cluster innerhalb einer Präparation sein, die einer Verschiebung der Resonanzposition und ei-

ner Linienbreitenänderung entgegenwirkt. Die Spektroskopie einzelner Cluster ermöglicht des Weiteren die Bestimmung der homogenen Linienbreite. Hieraus lassen sich Plasmonenlebensdauern in den Legierungsclustern abschätzen, deren untere Schranke mit 1 - 2 fs bestimmt wurde. Diese Werte liegen deutlich unterhalb der Messergebnisse anderer Gruppen für reine Silber- und Goldteilchen auf Quarzoberflächen. Der Befund lässt sich aber auf einen starken dissipativen Einfluss durch elektronische Interbandübergänge in den Legierungsclustern sowie im metallischen NiAl-Substrat unterhalb des dünnen Oxidfilms zurückführen.

Die Photonenspektroskopie kombiniert mit Rastertunnelmikroskopie ermöglicht über die homogene Linienbreite nur eine indirekte Bestimmung der Dephasierungszeit bzw. der Lebensdauer von Plasmonen in einzelnen deponierten Clustern. Um die Relaxationsdynamik von Plasmonen oder Einzelelektronenanregungen in einzelnen Metallteilchen zu untersuchen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue experimentelle Methode aufgebaut. Diese kombiniert zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemission mit Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM). Mit zwei Femtosekunden-Laserpulsen mit einstellbarem zeitlichen Abstand zueinander lässt sich die Population unbesetzter elektronischer Zustände oberhalb der Fermienergie bestimmen, welche durch das PEEM orts aufgelöst im Sub-Mikrometerbereich abgebildet werden.

Als Beispiel für das Verhalten einer metallischen Oberfläche wurden Messungen an Cu(111) vorgestellt. Das dynamische elektronische Verhalten der beobachteten Photoemission aus der Kupferoberfläche konnte ebenfalls zur Bestimmung der Laserpulsbreite am Probenort herangezogen werden.

In Messungen an einem nanostrukturierten Silberteilchenensemble konnte die regelmäßige Anordnung der Partikel sehr gut wiedergegeben werden, was das gute räumliche Auflösungsvermögen des PEEMs demonstriert. Die 500 nm großen Silberteilchen zeigten einen deutlichen Kontrast gegenüber dem Siliziumwafersubstrat. Zeit- und polarisationsabhängige Untersuchungen ergaben eine Anregung von Plasmonen als bevorzugten Zwischenschritt für die Photoelektronenemission, wobei aufgrund der Teilchengröße neben elektrischen Dipolmoden auch höhere Moden partizipieren.

Durch Variation des elektrischen Feldvektors der Laserpulse zwischen s- und p-Polarisation wurden selektiv Plasmonenmoden parallel bzw. senkrecht zur Substratoberfläche angeregt. Die Anregung von senkrechten Plasmonenmoden führte zu einer stärkeren Photoelektronenemission, die vor allem in der resonanten Anregung dieser Moden begründet liegt.

Mithilfe zeit- und orts aufgelöster Messungen der Photoelektronenemission konnte schließlich die elektronische Relaxationsdynamik in *einzelnen* Silberpartikeln des Teilchenensembles untersucht werden. Die einzelnen Teilchen zeigten ein leicht unterschiedliches Verhalten, das mithilfe von SEM-Untersuchungen auf eine Größen- und Formverteilung der Partikel innerhalb des Ensembles und folglich auf unterschiedliche Resonanzbedingungen für einzelne Teilchen zurückgeführt werden konnte. Dieses Ergebnis demonstriert, wie sensibel die hier verwendete experimentelle Methode auch kleine Inhomogenitäten in der geometrischen Struktur des Ensembles sichtbar macht. Aus den zeitabhängigen Messungen der Photoemissionsausbeute aus einzelnen Silberpartikeln ergaben sich Relaxationszeiten von 30 - 40 fs. Diese Werte unterscheiden sich deutlich

von den Messergebnissen für deponierte Silber- und Goldcluster auf dem Aluminiumoxidfilm, wo deutlich geringere Lebensdauern gemessen wurden. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass wegen der Teilchengröße Streuprozesse der Elektronen mit der Teilchenoberfläche vernachlässigt werden können. Außerdem dämpft die größere Dicke der Siliziumoxidschicht in beträchtlichem Maße den Einfluss des darunter liegenden Siliziumwafers auf die kollektive Oszillation der Elektronen. Wegen der energieintegrierenden Detektion des PEEMs tragen darüber hinaus Elektronen zum Photoemissionssignal bei, die nach Plasmonenzerfall mehrfach an anderen Elektronen gestreut werden. Die gemessene Zerfallsdauer kann damit nicht der Lebensdauer einer plasmonischen Anregung gleichgesetzt werden.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Kombination von Lichtemissionsspektroskopie und Rastertunnelmikroskopie eine geeignete Technik zur Charakterisierung optischer und topographischer Eigenschaften einzelner Legierungsteilchen ist und neue Einsichten in die für viele Forschungsbereiche interessante Gruppe der Legierungsmaterialien liefert. Mithilfe solcher Erkenntnisse lassen sich durch gezielte Änderungen von Größe, Form und chemischer Zusammensetzung die physikalischen und chemischen Eigenschaften von nanoskopischen Metallteilchen gut an technische Anwendungen anpassen, um beispielsweise die katalytische Aktivität zu erhöhen. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigten dabei Möglichkeiten auf, durch wohldefiniertes Vermischen von Silber und Gold, Teilchen mit gewünschten optischen Eigenschaften zu erzeugen. Teilchenensembles mit maßgeschneidertem Absorptionsverhalten sind für viele optische Anwendungen oder für Methoden der oberflächenverstärkten Ramanstreuung (SERS) von großem Interesse. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die hier vorgestellten Experimente durch das ausgeprägte Resonanzverhalten der verwendeten Edelmetalle begünstigt wurden. Es wird daher schwieriger sein, diese Methode zur Untersuchung des Legierungsverhaltens von Metallen anzuwenden, die über weniger ausgeprägte optische Resonanzen verfügen.

Inzwischen wurde die in dieser Arbeit verwendete Anordnung um die Möglichkeit erweitert, parallel zum topographischen Abtasten der Oberfläche die integrale Lichtemission mit einer Photodiode aufzunehmen. Hiermit wird man zukünftig Photonenintensitätsbilder eines bestimmten Gebietes der Probe (*photon mapping*) bei variierenden Tunnelparametern erhalten können.

Die hier vorgestellten ersten Untersuchungen an nanostrukturierten Silberteilchenensembles mit zeitaufgelöster Photoemissions-Elektronenmikroskopie demonstrieren die prinzipielle Möglichkeit, die elektronische Relaxationsdynamik von Plasmonen in einzelnen metallischen Teilchen eines nanostrukturierten Ensembles direkt sichtbar zu machen. Diese neuartige Technik erlaubt dabei die gleichzeitige räumliche und zeitliche Untersuchung von Plasmonen. Die Methode wurde kürzlich in der Gruppe von Petek weiterentwickelt und zur Erforschung der Dynamik von lokalisierten Oberflächenplasmonen in einem nanostrukturierten Silberfilm eingesetzt [239].

Zukünftige Anwendungsgebiete für die zeitaufgelöste Photoemissions-Elektronenmikroskopie sind beispielsweise Experimente an Proben mit lokal stark variierendem SERS-Signal, um die unterschiedlichen elektrischen Nahfelder zu



untersuchen und gezielt auszunutzen. Hierbei spielen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Teilchen eine wichtige Rolle, die häufig zu extremen Feldverstärkungen zwischen den Partikeln führen und sich in optischen Eigenschaften zeigen [79, 91, 92, 94, 382–387]. Auch erscheint die experimentelle Überprüfung eines von Stockman vorhergesagten Verhaltens des lokalen elektrischen Feldes in einem fraktalen Teilchenensemble möglich, welches durch ultrakurze Laserpulse angeregt wird [116]. Nach seinen Überlegungen erwartet man starke zeitliche Fluktuationen des elektrischen Feldes, dessen Amplitudenschwankungen sich über mehrere Größenordnungen erstrecken sollen.

Um derartige Phänomene in Zukunft untersuchen zu können, ergeben sich einige experimentelle Herausforderungen an die verwendete Apparatur. So müsste die laterale Auflösung des PEEMs durch Umbauten deutlich verbessert werden, beispielsweise durch Einbau einer Blende und elektrostatischer sowie magnetischer Korrektorelemente. Die zur Zeit kommerziell erhältlichen PEEMs verfügen über eine laterale Auflösung von etwa 20 nm [221]. Auch das Lasersystem lässt sich weiter verbessern. Eine Verkürzung der Laserpulsbreite wäre durch Kompensation der Gruppengeschwindigkeitsdispersion mithilfe einer Anordnung aus Quarzglas möglich. Eine Verstärkung der Laserintensität könnte darüber hinaus eine Variation der Wellenlänge des Lasers und damit energie-dispersive Messungen ermöglichen.



# Literaturverzeichnis

- [1] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis*, Wiley, Weinheim (1997).
- [2] J.H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysts*, Wiley, London (1983).
- [3] D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Interaction of oxygen with supported Ag-Au alloy catalysts, *J. Catal.* 158, 363 (1996).
- [4] Y.-F. Han, D. Kumar, C. Sivadinarayana, A. Clearfield, D.W. Goodman, The formation of PdC<sub>x</sub> over Pd-based catalysts in vapor-phase vinyl acetate synthesis: does a Pd-Au alloy catalyst resist carbide formation?, *Catal. Lett.* 94, 131 (2004).
- [5] A.M. Molenbroek, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, Structure and reactivity of Ni-Au nanoparticle catalysts, *J. Phys. Chem. B* 105, 5450 (2001).
- [6] J. Schank, Catalytic gold: Applications of elemental gold in heterogeneous catalysis, *Gold Bull.* 16, 103 (1983).
- [7] J. Schwank, Gold in bimetallic catalysts, *Gold Bull.* 18, 2 (1985).
- [8] I.E. Wachs, Research on gold in catalysis, *Gold Bull.* 16, 98 (1983).
- [9] M. Haruta, N. Qamada, T. Kobayashi, S. Iijima, Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide, *J. Catal.* 115, 301 (1989).
- [10] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO<sub>2</sub>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *J. Catal.* 144, 175 (1993).
- [11] M. Ando, T. Kobayashi, M. Haruta, Combined effects of small gold particles on the optical gas sensing by transition metal oxide films, *Catal. Today* 36, 135 (1997).
- [12] T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, Selective vapor-phase epoxidation of propylene over Au/TiO<sub>2</sub> catalysts in the presence of oxygen and hydrogen, *J. Catal.* 178, 566 (1997).
- [13] M. Haruta, Size- and support-dependency in the catalysis of gold, *Catal. Today* 36, 153 (1997).
- [14] M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nanometallic properties, *Science* 281, 1647 (1998).
- [15] M.S. Chen, D.W. Goodman, The structure of catalytically active gold on titania, *Science* 306, 252 (2004).
- [16] C.T. Campbell, The active site in nanoparticle gold catalysis, *Science* 306, 234 (2004).

- [17] Sh.K. Shaikhutdinov, R. Meyer, M. Naschitzki, M. Bäumer, H.-J. Freund, Size and support effects of CO adsorption on gold model catalysts, *Catal. Lett.* 86, 211 (2003).
- [18] J.-C. Daniel, D. Astruc, Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology, *Chem. Rev.* 104, 293 (2004).
- [19] A. Henglein, Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles, *Chem. Rev.* 89, 1861 (1989).
- [20] C.T. Campbell, Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces: structural, electronic and chemisorptive properties, *Surf. Sci. Rep.* 27, 1 (1997).
- [21] C.R. Henry, Surface studies of supported model catalysts, *Surf. Sci. Rep.* 31, 231 (1998).
- [22] H.-J. Freund, Adsorption of gases on complex solid surfaces, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36, 452 (1997).
- [23] M. Frank, S. Andersson, J. Libuda, S. Stempel, A. Sandell, B. Brena, A. Giertz, P. Brühwiler, M. Bumer, N. Mårtensson, H.-J. Freund, Particle size dependent Co dissociation on alumina-supported Rh: a model study, *Chem. Phys. Lett.* 279, 92 (1997).
- [24] M. Bäumer, H.-J. Freund, Metal deposits on well-ordered oxide films, *Prog. Surf. Sci.* 61, 127 (1999).
- [25] D.W. Goodman, Model catalysts: from extended single crystals to supported particles, *Surf. Rev. Lett.* 2, 9 (1995).
- [26] U. Diebold, J.-M. Pan, T.E. Madey, Ultrathin metal film growth on TiO<sub>2</sub>(110): an overview, *Surf. Sci.* 331-333, 845 (1995).
- [27] R. Persaud, T.E. Madey, *Growth and properties of ultrathin epitaxial layers*, Elsevier, Amsterdam (1997).
- [28] M. Bäumer, J. Libuda, H.-J. Freund, *Chemisorption and reactivity on supported clusters and thin films*, NATO ASI series E, Kluwer, Dordrecht (1997).
- [29] D.W. Goodman, Catalysis: from single crystals to the „real world“, *Surf. Sci.* 299-300, 837 (1994).
- [30] M. Faraday, *Philos. Trans.* 147, 145 (1857).
- [31] G. Mie, Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Ann. Phys.* 25, 377 (1908).
- [32] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, volume 25 of Springer Series Materials Science, Springer-Verlag, Berlin (1995).
- [33] C.F. Bohren, D.R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, Wiley, New York (1983).
- [34] N. Nilius, N. Ernst, H.-J. Freund, Photon emission spectroscopy of individual oxide-supported silver clusters in a scanning tunneling microscope, *Phys. Rev. Lett.* 84, 3994 (2000).
- [35] N. Nilius, N. Ernst, H.-J. Freund, Photon emission from individual supported gold clusters: thin film versus bulk oxide, *Surf. Sci.* 478 (2001).

- [36] R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley, *Selected values of the thermodynamics properties of binary alloys*, Am. Soc. for Metals, Metals Park, Ohio (1973).
- [37] W.S. Fann, R. Storz, H.W.K. Tom, J. Bokor, Electron thermalization in gold, *Phys. Rev. B* 46, 13592 (1992).
- [38] C.A. Schmuttenmaer, M. Aeschlimann, H.E. Elsayed-Ali, R.J.D. Miller, Time-resolved two-photon photoemission from Cu(100): Energy dependence of electron relaxation, *Phys. Rev. B* 50, 8957 (1994).
- [39] R. Haight, Electron dynamics at surfaces, *Surf. Sci. Rep.* 21, 275 (1995).
- [40] R.W. Schoenlein, J.G. Fujimoto, G.L. Eesley, T.W. Capehart, Femtosecond studies of image-potential dynamics in metals, *Phys. Rev. Lett.* 61, 2596 (1988).
- [41] M. Aeschlimann, M. Bauer, S. Pawlik, Competing nonradiative channels for hot electron induced surface photo-chemistry, *Chem. Phys.* 205, 127 (1996).
- [42] S. Ogawa, H. Petek, Femtosecond dynamics of hot-electron relaxation in Cu(110) and Cu(100), *Surf. Sci.* 357-358, 585 (1996).
- [43] T. Hertel, E. Knoesel, M. Wolf, G. Ertl, Ultrafast electron dynamics at Cu(111): response of an electron gas to optical excitation, *Phys. Rev. Lett.* 76, 535 (1996).
- [44] J. Cao, Y. Gao, H.E. Elsayed-Ali, R.J.D. Miller, D.A. Mantell, Femtosecond photoemission study of ultrafast electron dynamics in single-crystal Au(111) films, *Phys. Rev. B* 58, 10948 (1998).
- [45] H. Raether, *Excitation of plasmons and interband transitions by electrons*, volume 88 of Springer tracts in modern physics, Springer Verlag, Berlin (1980).
- [46] R.H. Ritchie, Plasma losses by fast electrons in thin films, *Phys. Rev.* 106, 874 (1957).
- [47] C.J. Powell, J.B. Swan, Effect of oxidation on the characteristic loss spectra of aluminum and magnesium, *Phys. Rev.* 118, 640 (1960).
- [48] H. Raether, *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on grating*, Springer tracts in modern physics, Springer Verlag, Berlin (1988).
- [49] K.L. Kliever, R. Fuchs, Optical modes of vibration in an ionic crystal slab including retardation. II. radiative region, *Phys. Rev.* 150, 573 (1966).
- [50] E. Kretschmann, T.A. Callcott, E.T. Arakawa, Theory of emission-spectra from metal-films irradiated by low-energy electrons near normal incidence, *Surf. Sci.* 91, 237 (1980).
- [51] M. Moskovits, Optical constants of the noble metals, *Rev. Mod. Phys.* 57, 783 (1985).
- [52] A. Otto, Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection, *Z. Phys.* 216, 398 (1968).
- [53] E. Kretschmann, Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen, *Z. Phys.* 241, 313 (1971).
- [54] J.R. Krenn, F.R. Aussenegg, Nanooptik mit metallischen Strukturen, *Phys. Journal* 1 (März), 39 (2002).
- [55] A. Liebsch, Surface-plasmon dispersion and size dependence of Mie resonance: Silver versus simple metals, *Phys. Rev. B* 48, 11317 (1993).

- [56] A. Liebsch, *Electronic excitations at metal surfaces*, Plenum Press, New York (1997).
- [57] J.D. Jackson, *Classical electrodynamics*, Wiley, New York (1975).
- [58] C. Voisin, N. Del Fatti, D. Christofilos, F. Vallée, Ultrafast electron dynamics and optical nonlinearities in metal nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 105, 2264 (2001).
- [59] U. Kreibig, C. von Fragstein, The limitation of electron mean free path in small silver particles, *Z. Phys.* 224, 307 (1969).
- [60] R.H. Doremus, Optical properties of small gold particles, *J. Chem. Phys.* 40, 2389 (1964).
- [61] R.H. Doremus, Optical properties of small silver particles, *J. Chem. Phys.* 42, 414 (1965).
- [62] N.W. Ashcroft, N.D. Mernin, *Solid state physics*, Holt, Rinehart and Winston, New York (1976).
- [63] F. Abeles, *Optical properties of solids*, North-Holland, Amsterdam (1972).
- [64] R. Ruppin, Optical absorption of copper colloids in photochromic glasses, *J. Appl. Phys.* 59, 1355 (1986).
- [65] U. Kreibig, L. Genzel, Optical absorption of small metallic particles, *Surf. Sci.* 156, 678 (1985).
- [66] K.-P. Charlé, W. Schulze, B. Winter, The size dependent shift of the surface plasmon absorption band of small spherical metal particles, *Z. Phys. D* 12, 471 (1989).
- [67] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U Kreibig, M. Vollmer, Width of cluster plasmon resonances: bulk dielectric functions and chemical interface damping, *Phys. Rev. B* 48, 18178 (1993).
- [68] T. Brandt, W. Hoheisel, A. Iline, F. Stietz, F. Träger, Influence of molecular absorbate layers on the optical spectra of small metal particles, *Appl. Phys. B* 65, 793 (1997).
- [69] U Kreibig, M. Gartz, A. Hilger, Mie resonance: Sensors for physical and chemical cluster interface properties, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 101, 1593 (1997).
- [70] D. Schmeisser, J.E. Demuth, Ph. Avouris, Metal - molecule charge-transfer excitations on silver films, *Chem. Phys. Lett.* 87, 324 (1982).
- [71] B.N.J. Persson, Polarizability of small spherical metal particles: influence of the matrix environment, *Surf. Sci.* 281, 153 (1993).
- [72] C. Hendrich, J. Bosbach, F. Stietz, F. Hubenthal, T. Vartanyan, F. Träger, Chemical interface damping of surface plasmon excitation in metal nanoparticles: a study by persistent spectral hole burning, *Appl Phys. B* 76, 869 (2003).
- [73] T. Götz, W. Hoheisel, M. Vollmer, F. Träger, Characterization of large supported metal clusters by optical spectroscopy, *Z. Phys. D* 33, 133 (1995).
- [74] K.-P. Charlé, F. Frank, W. Schulze, The optical properties of silver microcrystallites in dependence on size and the influence of the matrix environment, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88, 350 (1984).
- [75] U. Kreibig, G. Bour, A. Hilger, M. Gartz, Optical properties of cluster-matter: influences of interfaces, *phys. stat. sol. (a)* 175, 351 (1999).

- [76] U. Kreibig, Kramers Kronig analysis of the optical properties of small silver particles, *Z. Phys.* 234, 307 (1970).
- [77] S. Norrman, T. Anderson, C.G. Granqvist, O. Hunderi, Optical properties of discontinuous gold films, *Phys. Rev. B* 18, 674 (1978).
- [78] H. Hövel, A. Hilger, I. Nusch, U Kreibig, Experimental determination of deposition induced cluster deformation, *Z. Phys. D* 42, 203 (1997).
- [79] T. Yamaguchi, S. Yoshida, A. Kinbara, Optical effect of the substrate on the anomalous absorption of aggregated silver films, *Thin Solid Films* 21, 173 (1974).
- [80] T. Yamaguchi, S. Yoshida, A. Kinbara, Effect of retarded dipole-dipole interactions between island particles on the optical plasma-resonance absorption of a silver-island film, *J. Opt. Soc Am.* 64, 1563 (1974).
- [81] R. Ruppin, Infrared active modes of dielectric crystallites on a substrate, *Surf. Sci.* 58, 550 (1976).
- [82] V.V. Truong, G.D. Scott, Optical-properties of aggregated noble-metal films, *J. Opt. Soc. Am.* 67, 502 (1977).
- [83] A. Carlan, G. Desrousseaux, Polarizability of metallic grains of a 2-dimensional film in interaction with electric-field on an electromagnetic-wave, *J. Opt. Soc. Am.* 68, 1019 (1978).
- [84] T. Yamaguchi, H. Takahashi, A. Sudoh, Optical behavior of a metal island film, *J. Opt. Soc Am.* 68, 1039 (1978).
- [85] A.L. Aden, M. Kerker, Scattering of electromagnetic waves from two concentric spheres, *J. Appl. Phys.* 22, 1242 (1951).
- [86] A. Güttler, Die Miesche Theorie der Beugung durch dielektrische Kugeln mit absorbierenden Kern und ihre Bedeutung für Probleme der interstellaren Materie und des atmosphärischen Aerosols, *Ann. Phys.* 11, 65 (1952).
- [87] R. Bhandari, Scattering coefficients for a multilayered sphere: analytic expressions and algorithms, *Appl Opt.* 24, 1960 (1985).
- [88] J.R. Krenn, J.C. Weeber, E. Bourillot, J.P. Goudonnet, B. Schider, A. Leitner, F.R. Aussenegg, C. Girard, Direct observation of localized surface plasmon coupling, *Phys. Rev. B* 60, 5029 (1999).
- [89] M. Quinten, U. Kreibig, D. Schönauer, L. Genzel, Optical absorption spectra of pairs of small metal particles, *Surf. Sci.* 156, 741 (1985).
- [90] B.N.J. Persson, A. Liebsch, Optical properties of two-dimensional systems of randomly distributed particles, *Phys. Rev. B* 28, 4247 (1983).
- [91] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J.R. Krenn, B. Lamprecht, F.R. Aussenegg, Optical properties of two interacting gold nanoparticles, *Opt. Comm.* 220, 137 (2003).
- [92] K.-H. Su, Q.-H. Wei, X. Zhang, J.J. Mock, D.R. Smith, S. Schultz, Interparticle coupling effects on plasmon resonances of nanogold particles, *Nano Letters* 3, 1087 (2003).
- [93] L. Gunnarsson, T. Rindzevicius, J. Prikulis, B. Kasemo, M. Käll, S. Zou, G.C. Schatz, Coupling plasmons in nanofabricated single silver particle pairs: experimental observations of strong interparticle interactions, *J. Phys. Chem. B* 109, 1079 (2005).

- [94] U. Kreibig, A. Althoff, H. Pressmann, Veiling of optical single particle properties in many particle systems by effective medium and clustering effects, *Surf. Sci.* 106, 308 (1981).
- [95] J.C. Maxwell Garnett, Colours in metal glasses and in metallic films, *Phil. Trans. Royal Soc. London* 203, 385 (1904).
- [96] J.C. Maxwell Garnett, Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions-II, *Phil. Trans. Royal Soc. London* 205, 237 (1906).
- [97] R. Gans, H. Happel, The optics of colloidal metal solutions, *Ann. Phys.* 29, 277 (1909).
- [98] R. Gans, The shape of ultra microscopic gold particles, *Ann. Phys.* 37, 881 (1912).
- [99] D. Polder, J.H. von Santen, The effective permeability of mixtures of solids, *Physica* 12, 257 (1946).
- [100] O. Wiener, *Abh. der Leipzig. Akad.* 32, 509 (1912).
- [101] G. Niklasson, *Materials science for solar energy conversion systems*, Pergamon, London (1991).
- [102] B.J.N. Persson, A. Liebsch, Optical-properties of inhomogeneous-media, *Solid state Commun.* 44, 1637 (1982).
- [103] D.J. Bergman, Dielectric-constant of a composite-material - problem in classical physics, *Phys. Rep.* 43, 378 (1978).
- [104] D.J. Bergman, *Les méthodes de l'homogénéisation: Théorie et applications en physique*, Kapitel Bulk physical properties of composite media, Edition Eyrolles, Paris (1985).
- [105] J.M. Gérardy, M. Ausloos, Absorption-spectrum of clusters of spheres from the general-solution of Maxwells equation - the long-wavelength limit, *Phys. Rev. B* 22, 4950 (1980).
- [106] J.M. Gérardy, M. Ausloos, Absorption-spectrum of clusters of spheres from the general-solution of Maxwell equation. 2. Optical-properties of aggregated metal spheres, *Phys. Rev. B* 25, 4204 (1982).
- [107] J.M. Gérardy, M. Ausloos, Absorption-spectrum of clusters of spheres from the general-solution of Maxwell equation. 4. Proximity, bulk, surface, and shadow effects (in binary clusters), *Phys. Rev. B* 27, 6446 (1983).
- [108] G.C. Schatz, Electrodynamics of nonspherical noble metal nanoparticles and nanoparticles aggregates, *J. Mol. Struct. Theochem* 573, 73 (2001).
- [109] K. Kneipp, Y. Wang, R.R. Dasari, M.S. Feld, Approach to single-molecule detection using surface-enhanced resonance Raman-scattering (SERRS) - a study using rhodamine 6G on colloidal silver, *Appl. Spectrosc.* 49, 780 (1995).
- [110] V.M. Shalaev, A.K. Sarychev, Nonlinear optics of random metal-dielectric films, *Phys. Rev. B* 57, 13265 (1998).
- [111] V.A. Markel, V.M. Shalaev, P. Zhang, W. Huynh, L. Tay, T.L. Haslett, M. Moskovits, Near-field optical spectroscopy of individual surface-plasmon modes in colloid clusters, *Phys. Rev. B* 59, 10903 (1999).
- [112] S. Nie, S.R. Emory, Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering, *Science* 275, 1102 (1997).



- [113] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L.T. Perelman, I. Itzkan, R.R. Dasari, M.S. Feld, Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS), *Phys. Rev. Lett.* 78, 1667 (1997).
- [114] L. Gunnarsson, E.J. Bjerneld, H. Xu, S. Petronis, B. Kasemo, M. Käll, Interparticle coupling effects in nanofabricated substrates for surface-enhanced Raman scattering, *Appl. Phys. Lett.* 78, 802 (2001).
- [115] Y. Lu, G.L. Liu, L.P. Lee, High-density silver nanoparticle film with temperature-controllable interparticle spacing for a tunable surface enhanced Raman scattering substrate, *Nano Letters* 5, 5 (2005).
- [116] M.I. Stockman, Femtosecond optical responses of disordered clusters, composites, and rough surfaces: „the ninth wave“ effect, *Phys. Rev. Lett.* 84, 1011 (2000).
- [117] J.-Y. Bigot, V. Halté, J.-C. Merle, A. Daunois, Electron dynamics in metallic nanoparticles, *Chem. Phys.* 251, 181 (2000).
- [118] M. Bauer, M. Aeschlimann, Dynamics of excited electrons in metals, thin films and nanostructures, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* 124, 225 (2002).
- [119] D. Pines, Collective energy losses in solids, *Rev. Mod. Phys.* 28, 184 (1956).
- [120] D. Pines, P. Nozieres, *The theory of quantum liquids*, volume 1 (1966).
- [121] E.J. Heilweil, R.M. Hochstrasser, Nonlinear spectroscopy and picosecond transient grating study of colloidal gold, *J. Chem. Phys.* 82, 4762 (1985).
- [122] S. Link, M.A. El-Sayed, Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 54, 331 (2003).
- [123] H. Petek, S. Ogawa, Femtosecond time-resolved two-photon photoemission studies of electron dynamics in metals, *Prog. Surf. Sci.* 56, 239 (1997).
- [124] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, O. Wilson, P. Mulvaney, Drastic reduction of plasmon damping in gold nanorods, *Phys. Rev. Lett.* 88, 077402 (2002).
- [125] T. Klar, M. Perner, S. Grosse, G. von Plessen, W. Spirkl, J. Feldmann, Surface-plasmon resonances in single metallic nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.* 80, 4249 (1998).
- [126] C. Sönnichsen, S. Geier, N.E. Hecker, G. von Plessen, J. Feldmann, H. Ditlbacher, B. Lamprecht, J.R. Krenn, F.R. Aussenegg, V.Z.-H. Chan, J.P. Spatz, M. Möller, Spectroscopy of single metallic nanoparticles using total internal reflection microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 77, 2949 (2000).
- [127] F. Stietz, J. Bosbach, T. Wenzel, T. Vartanyan, A. Goldmann, F. Träger, Decay times of surface plasmon excitation in metal nanoparticles by persistent spectral hole burning, *Phys. Rev. Lett.* 84, 5644 (2000).
- [128] J. Bosbach, C. Hendrich, F. Stierz, T. Vartanyan, F. Träger, Ultrafast dephasing of surface plasmon excitation in silver nanoparticles: influence of particle size, shape, and chemical surrounding, *Phys. Rev. Lett.* 89, 257404 (2002).
- [129] T. Ziegler, C. Hendrich, F. Hubenthal, T. Vartanyan, F. Träger, Dephasing times of surface plasmon excitation in Au nanoparticles determined by persistent spectral hole burning, *Chem. Phys. Lett.* 386, 319 (2004).
- [130] B. Lamprecht, A. Leitner, F.R. Aussenegg, Femtosecond decay-time measurement of electron-plasma oscillation in nanolithographically designed silver particles, *Appl. Phys. B* 64, 269 (1997).

- [131] J.-H. Klein-Wiele, P. Simon, H.-G. Rubahn, Size-dependent plasmon lifetimes and electron-phonon coupling time constants for surface bound Na clusters, *Phys. Rev. Lett.* 80, 45 (1998).
- [132] M. Simon, F. Träger, A. Assion, B. Lang, S. Voll, G. Gerber, Femtosecond time-resolved second-harmonic generation at the surface of alkali metal clusters, *Chem. Phys. Lett.* 296, 579 (1998).
- [133] B. Lamprecht, J.R. Krenn, A. Leitner, F.R. Aussenegg, Resonant and off-resonant light-driven plasmons in metal nanoparticles studied by femtosecond-resolution third-harmonic generation, *Phys. Rev. Lett.* 83, 4421 (1999).
- [134] B. Lamprecht, A. Leitner, F.R. Aussenegg, SHG studies of plasmon dephasing in nanoparticles, *Appl. Phys. B* 68, 419 (1999).
- [135] Y.-H. Liao, A.N. Unterreiner, Q. Chang, N.F. Scherer, Ultrafast dephasing of single nanoparticles studied by two-pulse second-order interferometry, *J. Phys. Chem. B* 105, 2135 (2001).
- [136] M. van Exter, A. Lagendijk, Ultrashort surface-plasmon and phonon dynamics, *Phys. Rev. Lett.* 60, 49 (1988).
- [137] N. Kroo, W. Krieger, Z. Lenkefi, Z. Szentirmay, J.P. Thost, H. Walther, A new optical method for investigation of thin metal films, *Surf. Sci.* 331-333, 1305 (1995).
- [138] W. Wang, M.J. Feldstein, N.F. Scherer, Observation of coherent multiple scattering of surface plasmon polaritons on Ag and Au surfaces, *Chem. Phys. Lett.* 262, 573 (1996).
- [139] W.S. Fann, R. Storz, H.W.K. Tom, J. Bokor, Direct measurement of nonequilibrium electron-energy distributions in subpicosecond laser-heated gold film, *Phys. Rev. Lett.* 68, 2834 (1992).
- [140] R.H.M. Groeneveld, R. Sprik, A. Lagendijk, Effect of a nonthermal electron distribution on the electron-phonon energy relaxation process in noble metals, *Phys. Rev. B* 45, 5079 (1992).
- [141] S. Ogawa, H. Nagano, H. Petek, Hot-electron dynamics at Cu(100), Cu(110), and Cu(111) surface: comparison of experiment with Fermi-liquid theory, *Phys. Rev. B* 55, 10869 (1997).
- [142] E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf, Ultrafast dynamics of hot electrons and holes in copper: excitation, energy relaxation, and transport effects, *Phys. Rev. B* 57, 12812 (1998).
- [143] L.D. Landau, The theory of a Fermi liquid, *Sov Phys. JETP* 3, 920 (1957).
- [144] L.D. Landau, Oscillations in a Fermi liquid, *Sov Phys. JETP* 5, 101 (1957).
- [145] L.D. Landau, On the theory of the Fermi liquid, *Sov Phys. JETP* 8, 70 (1959).
- [146] J.J. Quinn, Range of excited electrons in metals, *Phys. Rev.* 126, 1453 (1962).
- [147] R.H. Ritchie, J.C. Ashley, Interaction of hot electrons with a free electron gas, *J. Phys. Chem. Solid* 26, 1689 (1965).
- [148] M. Aeschlimann, A. Schmuttenmaer, H.E. Elsayed-Ali, R.J.D. Miller, Observation of surface enhanced multiphoton photoemission from metal surfaces in the short pulse limit, *J. Chem. Phys.* 102, 8606 (1995).

- [149] J. Hohlfeld, J.G. Müller, S.S. Wellershoff, E. Matthias, Time-resolved thermoreflectivity of thin gold films and its dependence on film thickness, *Appl. Phys. B* 64, 387 (1997).
- [150] T.W. Roberti, B.A. Smith, J.Z. Zhang, Ultrafast electron dynamics at the liquid-metal interface: Femtosecond studies using surface plasmons in aqueous silver colloid, *J. Chem. Phys.* 102, 3860 (1995).
- [151] J.-Y. Bigot, J.-C. Merle, O. Cregut, A. Daunois, Electron dynamics in copper metallic nanoparticles probed with femtosecond optical pulses, *Phys. Rev. Lett.* 75, 4702 (1995).
- [152] T.S. Ahmadi, S. L. Logunov, M.A. El-Sayed, Picosecond dynamics of colloidal gold nanoparticles, *J. Phys. Chem.* 100, 8053 (1996).
- [153] T. Vartanyan, J. Bosbach, F. Stietz, F. Träger, Theory of spectral hole burning for the study of ultrafast electron dynamics in metal nanoparticles, *Appl. Phys. B* 73, 391 (2001).
- [154] M.S. Chung, T.A. Callcott, E. Kretschmann, E.T. Arakawa, Radiation from silver films bombarded by low-energy electrons, *Surf. Sci.* 91, 245 (1980).
- [155] R. Berndt, J.K. Gimzewski, P. Johansson, Inelastic tunneling excitation of tip-induced plasmon modes on noble-metal surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 67, 3796 (1991).
- [156] J.H. Coombs, J.K. Gimzewski, B. Reihl, J.K. Sass, R.R. Schlittler, Photon-emission experiments with the scanning tunneling microscope, *J. Microsc.* 152, 325 (1988).
- [157] M. Tsukada, T. Schimizu, K. Kobayashi, Microscopic theory of light emission from the scanning tunneling microscope, *Ultramicroscopy* 42, 360 (1992).
- [158] M. Takeuchi, Y. Uehara, S. Ushioda, S. Morita, Prism-coupled light emission from a scanning tunneling microscope, *J. Vac. Sc. Technol. B* 9, 557 (1991).
- [159] R. Berndt, J.K. Gimzewski, P. Johansson, Electromagnetic interaction of metallic objects in nanometer proximity, *Phys. Rev. Lett.* 71, 3493 (1993).
- [160] K. Ito, S. Ohyama, Y. Uehara, S. Ushioda, STM light emission spectroscopy of surface micro-structure on granular Au films, *Surf. Sci.* 324, 282 (1995).
- [161] B.N.J. Persson, A. Baratoff, Theory of photon emission in electron tunneling to metallic particles, *Phys. Rev. Lett.* 68, 3224 (1992).
- [162] J. Kirtley, T.N. Theis, J.C. Tsang, Light emission from tunnel junctions on gratings, *Phys. Rev. B* 24, 5650 (1981).
- [163] J. Kirtley, T.N. Theis, J.C. Tsang, J. Di Maria, Hot-electron picture of light emission from tunnel junctions, *Phys. Rev. B* 27, 4601 (1983).
- [164] P. Johansson, R. Monreal, P. Apell, Theory for light emission from a scanning tunneling microscope, *Phys. Rev. B* 42, 9210 (1990).
- [165] P. Johansson, R. Monreal, Theory for photon-emission from a scanning tunneling microscope, *Z. Phys. B* 84, 269 (1991).
- [166] R. Berndt, *Scanning probe microscopy*, Kapitel Photon emission from the scanning tunneling microscope, Springer series in nanoscience and technology, Springer, Berlin (1998).
- [167] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, L.P. Pitaevskii, *Electrodynamics of continuous media*, 2. Auflage (1984).

- [168] J.M. Pitarke, F. Flores, P.M. Echenique, Tunneling spectroscopy: surface geometry and interface potential effects, *Surf. Sci.* 234, 1 (1990).
- [169] R.W. Rendell, D.J. Scalapino, Surface plasmons confined by microstructures on tunnel junctions, *Phys. Rev. B* 24, 3276 (1981).
- [170] P. Johansson, Light emission from a scanning tunneling microscope: Fully retarded calculation, *Phys. Rev. B* 58, 10823 (1998).
- [171] E. Anisimovas, P. Johansson, Tip-geometry effects in circularly polarized light emission from a scanning tunneling microscope, *Phys. Rev. B* 59, 5126 (1998).
- [172] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Surface studies by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. Lett.* 49, 57 (1982).
- [173] R. Wiesendanger, *Scanning probe microscopy and spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- [174] H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger (Hrsg.), *Scanning tunneling microscopy I-III*, Springer series in surface science, Springer (1992/93).
- [175] J.K. Gimzewski, B. Reihl, J.H. Coombs, R.R. Schlittler, Photon-emission with the scanning tunneling microscope, *Z. Phys. B* 72, 497 (1988).
- [176] J. Bardeen, Tunneling from a many-particle point of view, *Phys. Rev. Lett.* 6, 57 (1961).
- [177] C.J. Chen, *Introduction to scanning tunneling microscopy*, Oxford University Press, New York (1993).
- [178] C.J. Chen, Theory of scanning tunneling spectroscopy, *J. Vac. Sci. Techn. A* 6, 319 (1988).
- [179] J. Tersoff, D.R. Hamann, Theory and application for the scanning tunneling microscope, *Phys. Rev. Lett.* 50, 1998 (1983).
- [180] J. Tersoff, D.R. Hamann, Theory of the scanning tunneling microscope, *Phys. Rev. B* 31, 805 (1985).
- [181] D. Hone, B. Mühlischlegel, D.J. Scalapino, Theory of light-emission from small particle tunnel-junctions, *Appl. Phys. Lett.* 33, 203 (1978).
- [182] R.W. Rendell, D.J. Scalapino, B. Mühlischlegel, Role of local plasmon modes in light-emission from small-particle tunnel-junctions, *Phys. Rev. Lett.* 41, 1746 (1978).
- [183] D.L. Abraham, A. Veider, Ch. Schöneberger, H.P. Meier, D.J. Arent, S.F. Alvarado, Nanometer resolution in luminescence microscopy of III-V heterostructures, *Appl. Phys. Lett.* 56, 1564 (1990).
- [184] R. Berndt, J.K. Gimzewski, R.R. Schlittler, Photon-emission scanning tunneling microscopy, *J. Vac. Sci. Technol. B* 9, 573 (1991).
- [185] K. Besocke, An easily operable scanning tunneling microscope, *Surf. Sci.* 181, 145 (1987).
- [186] R. Berndt, J.K. Gimzewski, R.R. Schlittler, Enhanced photon emission from the STM: a general property of metal surfaces, *Ultramicroscopy* 42, 355 (1992).
- [187] R. Berndt, R. Gaisch, W.D. Schneider, J.K. Gimzewski, B. Reihl, R.R. Schlittler, M. Tschudy, Atomic resolution in photon emission induced by a scanning tunneling microscope, *Phys. Rev. Lett.* 74, 102 (1995).

- [188] S. Ushioda, Y. Uehara, M. Kuwahara, STM light-emission spectroscopy of Au film, *Appl. Surf. Sci.* 60, 448 (1992).
- [189] Y. Uehara, T. Fujita, S. Ushioda, Scanning tunneling microscope light emission spectra of Au(110)-(2x1) with atomic spatial resolution, *Phys. Rev. Lett.* 83, 2445 (1999).
- [190] G. Hoffmann, T. Maroutian, R. Berndt, Color view of atomic highs and lows in tunneling induced light emission, *Phys. Rev. Lett.* 93, 76102 (2004).
- [191] N. Nilius, N. Ernst, H.-J. Freund, P. Johansson, Photon emission spectroscopy of NiAl(110) in the scanning tunneling microscope, *Phys. Rev. B* 61, 12682 (2000).
- [192] S.F. Alvarado, P. Renaud, L. Abraham, C. Schönenberger, D.J. Arent, H.P. Meyer, Luminescence in scanning tunneling microscopy on III-V nanostructures, *J. Vac. Sci. Technol. B* 9, 409 (1991).
- [193] K. Ito, S. Ohyama, S. Ushioda, Visible light emission spectra of individual microstructures of porous Si, *Appl. Phys. Lett.* 67, 2536 (1995).
- [194] A. Downes, M.E. Welland, Photon emission from Si(111)-(7x7) induced by scanning tunneling microscopy: Atomic scale and material contrast, *Phys. Rev. Lett.* 81, 1857 (1998).
- [195] R. Berndt, J.K. Gimzewski, Injection luminescence from CdS(11 $\bar{2}$ 0) studied with scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B* 45, 14095 (1992).
- [196] B. Garni, J. Ma, N. Perkins, J.T. Liu, T.F. Kuech, M.G. Lagally, Scanning tunneling microscopy and tunneling luminescence of the surface of GaN films grown by vapor phase epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 68, 1380 (1996).
- [197] R. Berndt, R. Gaisch, J.K. Gimzewski, B. Reihl, R.R. Schlittler, W.D. Schneider, M. Tschudy, Photon-emission at molecular resolution induced by a scanning tunneling microscope, *Science* 262, 1425 (1993).
- [198] R. Berndt, R. Gaisch, J.K. Gimzewski, B. Reihl, R.R. Schlittler, W.D. Schneider, M. Tschudy, Photon-emission from adsorbed C<sub>60</sub> molecules with subnanometer lateral resolution, *Appl. Phys. A* 57, 513 (1993).
- [199] R. Berndt, R. Gaisch, W.-D. Schneider, J.K. Gimzewski, B. Reihl, R.R. Schlittler, M. Tschudy, Subnanometer lateral resolution in photon-emission from C<sub>60</sub> molecules on Au(110), *Surf. Sci.* 307, 1033 (1994).
- [200] G.E. Poirier, Molecule-dependent quantum yield in photon emission scanning tunneling microscopy of mixed amphiphile monolayers on Au(111), *Phys. Rev. Lett.* 86, 83 (2001).
- [201] N. Nilius, A. Körper, G. Bozdech, N. Ernst, H.-J. Freund, Experiments on individual alumina-supported adatoms and clusters, *Prog. Surf. Sci.* 67, 99 (2001).
- [202] G. Hoffmann, J. Kliewer, R. Berndt, Luminescence from metallic quantum wells in a scanning tunneling microscope, *Phys. Rev. Lett.* 87, 176803 (2001).
- [203] G. Hoffmann, R. Berndt, P. Johansson, Two-electron photon emission from metallic quantum wells, *Phys. Rev. Lett.* 90, 46803 (2003).
- [204] P. Renaud, S.F. Alvarado, Mapping quantum-well energy profiles of III-V heterostructures by scanning-tunneling-microscope-excited luminescence, *Phys. Rev. B* 44, 6340 (1991).
- [205] M. Knoll, E. Ruska, Beitrag zur geometrischen Elektronenoptik I, *Ann. Phys.* 12, 607 (1932).

- [206] M. Knoll, E. Ruska, Beitrag zur geometrischen Elektronenoptik II, *Ann. Phys.* 12, 641 (1932).
- [207] M. Wolf, A. Hotzel, E. Knoesel, D. Velic, Direct and indirect excitation mechanisms in two-photon photoemission spectroscopy of Cu(111) and CO/Cu(111), *Phys. Rev. B* 59, 5926 (1999).
- [208] A. Hotzel, *Femtosekunden-Elektronendynamik der Adsorbat-bedeckten Cu(111)-Oberfläche*, Dissertation, Freie Universität Berlin, Berlin (1999).
- [209] J-C.M. Diels, J.J. Fontaine, I.C. McMichael, F. Simoni, Control and measurement of ultrashort pulse shapes (in amplitude and phase) with femtosecond accuracy, *Appl. Opt.* 24, 1270 (1985).
- [210] E. Knoesel, T. Hertel, M. Wolf, G. Ertl, Femtosecond dynamics of electronic excitations of adsorbates studied by two-photon photoemission pulse correlation: CO/Cu(111), *Chem. Phys. Lett.* 240, 409 (1995).
- [211] E. Knoesel, *Ultrakurzzeit-Dynamik elektronischer Anregungen auf Metalloberflächen*, Dissertation, Freie Universität Berlin, Berlin (1997), Kap. 5.3.2.
- [212] Ch. Rakete, *Photoemission und Photodesorption von NO auf NiO und Silberclustern mit Femtosekunden-Laserpulsen*, Dissertation, Freie Universität Berlin, Berlin (2003).
- [213] J.L. Goldstein, D.E. Newbury, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists*, Plenum press, New York, 2. Auflage (1992).
- [214] L. Reimer, *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*, Springer press, New York, 2. Auflage (1998).
- [215] J. Wintterlin, J. Trost, S. Renisch, R. Schuster, T. Zambelli, G. Ertl, Real-time STM observations of atomic equilibrium fluctuations in an adsorbate system: O/Ru(0001), *Surf. Sci.* 394, 159 (1997).
- [216] E. Brüche, Elektronenmikroskopische Abbildung mit lichtelektrischen Elektronen, *Z. Phys.* 86, 448 (1933).
- [217] W. Engel, M.E. Kordesch, H.H. Rotermund, S. Kubala, A. von Oertzen, A UHV-compatible photoelectron emission microscope for applications in surface science, *Ultramicroscopy* 36, 148 (1991).
- [218] L.H. Venelkassen, The continuing development of low-energy electron microscopy for characterizing surfaces, *Rev. Sci. Instrum.* 63, 5513 (1992).
- [219] A. von Oertzen, Aufbau eines Photoemissions Elektronen Mikroskops zur Untersuchung von dynamischen Prozessen an Oberflächen, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1992.
- [220] A. von Oertzen, *Untersuchung der Diffusion von Adsorbaten mittels Photoemission-Elektronenmikroskopie (PEEM)*, Dissertation, Freie Universität zu Berlin, Berlin (1992).
- [221] W. Swiech, G.H. Fecher, Ch. Ziethen, O. Schmidt, G. Schönhense, K. Grzelakowski, C.M. Schneider, R. Frömter, H.P. Oepen, J. Kirschner, Recent progress in photoemission microscopy with emphasis on chemical and magnetic sensitivity, *J. Elec. Spec. Rel. Phenom.* 84, 171 (1997).
- [222] O. Scherzer, Über einige Fehler von Elektronenlinsen, *Z. Phys.* 101, 593 (1936).

- [223] O. Scherzer, Sphärische und chromatische Korrektur von Elektronen-Linsen, *Optik* 2, 114 (1947).
- [224] G.F. Rempfer, O.H. Griffith, Emission microscopy and related techniques: resolution in photoelectron microscopy, low energy electron microscopy and mirror electron microscopy, *Ultramicroscopy* 47, 35 (1992).
- [225] G.F. Rempfer, D.M. Desloge, W.P. Skoczylas, O.H. Griffith, Simultaneous correction of spherical and chromatic aberrations with an electron mirror: an electron optical achromat, *Microsc. Microanal.* 3, 14 (1997).
- [226] R. Fink, M.R. Weiss, E. Umbach, D. Preikszas, H. Rose, R. Spehr, P. Hartel, W. Engel, R. Degenhardt, R. Wichtendahl, H. Kuhlbeck, W. Erlebach, K. Ihmann, R. Schlögl, H.-J. Freund, A.M. Bradshaw, G. Lilienkamp, Th. Schmidt, E. Bauer, G. Benner, SMART: a planned ultrahigh-resolution spectromicroscope for BESSY II, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* 84, 231 (1997).
- [227] H. Rose, D. Krahl, *Energy-filtering transmission electron microscopy*, Springer, Berlin (1995).
- [228] G.K.L. Marx, V. Gerheim, G. Schönhense, Multipole Wien-filter for a high-resolution X-PEEM, *J. Elec. Spec. Rel. Phenom.* 84, 201 (1997).
- [229] G. Schönhense, H. Spiecker, Correction of chromatic and spherical aberration in electron microscopy utilizing the time structure of pulsed excitation sources, *J. Vacuum Sci. Technol. B* 20, 2526 (2002).
- [230] G. Schönhense, Surface magnetism studied by photoelectron spectromicroscopy with high spatial and time resolution, *J. Elec. Spec. Rel. Phenom.* 137, 769 (2004).
- [231] O. Schmidt, G.H. Fecher, Y. Hwu, G. Schönhense, The spatial distribution of non-linear effects in multi-photon photoemission from metallic adsorbates on Si(111), *Surf. Sci.* 482, 687 (2001).
- [232] G.H. Fecher, O. Schmidt, Y. Hwu, G. Schönhense, Multiphoton photoemission electron microscopy using femtosecond laser radiation, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* 126, 77 (2002).
- [233] O. Schmidt, G.H. Fecher, The lateral variation of solid state reactions at surfaces studied by means of photoemission electron microscopy: formation of titanium silicides, *Surf. Sci.* 482, 335 (2001).
- [234] G. Schönhense, A. Oelsner, O. Schmidt, G.H. Fecher, V. Mergel, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, Time-of-flight photoemission electron microscopy - a new way to chemical surface analysis, *Surf. Sci.* 480, 180 (2001).
- [235] H.A. Dürr, F. Konast, W. Eberhardt, Spin-polarized photoelectron emission microscopy of magnetic nanostructures, *Adv. Solid State Phys.* 41, 557 (2001).
- [236] J. Vogel, W. Kuch, M. Bonfim, J. Camarero, Y. Penec, F. Offi, K. Fukumoto, J. Kirschner, A. Fontaine, S. Pizzini, Time-resolved magnetic domain imaging by x-ray photoemission electron microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 82, 2299 (2003).
- [237] O. Schmidt, M. Bauer, C. Wiemann, R. Porath, M. Scharfe, O. Andreyev, G. Schönhense, M. Aeschlimann, Time-resolved two photon photoemission electron microscopy, *Appl. Phys. B* 74, 223 (2002).
- [238] F.J. Meyer zu Heringdorf, D. Thien, L.I. Cheralaru, O. Heinz, P. Zhuo, D. von der Linde, M. Horn von Hoegen, Ultrafast photoemission microscopy, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Frühjahrstagung Berlin 2005, Vortrag O5.2.

- [239] A. Kubo, K. Onda, H. Petek, Z. Sun, Y.S. Jung, H.K. Kim, Femtosecond imaging of surface plasmon dynamics in a nanostructured silver film, *Nano Letters* 5, 1123 (2005).
- [240] A. Oelsner, O. Schmidt, M. Schicketanz, M. Klais, G. Schönhense, V. Mergel, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, Microspectroscopy and imaging using a delay line detector in time-of-flight photoemission microscopy, *Rev. Sc. Inst.* 72, 3968 (2001).
- [241] M. Cinchetti, A. Oelsner, G.H. Fecher, H.J. Elmeers, G. Schönhense, Observation of Cu surface inhomogeneities by multiphoton photoemission spectromicroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 83, 1503 (2003).
- [242] M. Merkel, M. Escher, J. Settemeyer, D. Funnemann, A. Oelsner, Ch. Ziethen, O. Schmidt, M. Lkasi, G. Schönhense, Microspectroscopy and spectromicroscopy with photoemission electron microscopy using a new kind of imaging energy filter, *Surf. Sci.* 480, 196 (2001).
- [243] K. Grzelakowski, The dual electron emission spectromicroscope: a novel multi-technique instrument for surface analysis, *Surf. Sci.* 566, 869 (2004).
- [244] B.P. Tonner, D. Dunham, T. Droubay, M. Pauli, A photoemission microscope with a hemispherical capacitor energy filter, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* 84, 211 (1997).
- [245] T. Schmidt, S. Heun, J. Slezak, J. Diaz, K.C. Prince, G. Lilienkamp, E. Bauer, SPELEEM: Combining LEEM and spectroscopic imaging, *Surf. Rev. Lett.* 5, 1287 (1998).
- [246] R. Wichtendahl, R. Fink, H. Kuhlenbeck, D. Preikszas, H. Rose, R. Spehr, P. Hartel, W. Engel, R. Schlögl, H.-J. Freund, A.M. Bradshaw, G. Lilienkamp, Th. Schmidt, E. Bauer, G. Benner, E. Umbach, SMART: An aberration-corrected XPEEM/LEEM with energy filter, *Surf. Rev. Lett.* 5, 1249 (1998).
- [247] R. Wichtendahl, *Instrumentierung für BESSY II und Untersuchung der temperaturprogrammierten Desorption von CO, NO, H<sub>2</sub>O von (100)-Einkristallspaltflächen der Metalloxide NiO und MgO*, Dissertation, Freie Universität zu Berlin, Berlin (1999).
- [248] D. Preikszas, H. Rose, Correction properties of electron mirrors, *J. Electron Microsc.* 46, 1 (1997).
- [249] P.B. Johnson, R.W. Christy, Optical constants of the noble metals, *Phys. Rev. B* 6, 4370 (1972).
- [250] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner, Stuttgart, 3 Auflage (1983).
- [251] G.C. Papavassiliou, Surface-plasmons in small Au-Ag alloy particles, *J. Phys. F* 6 (1976).
- [252] P. Mulvaney, M. Giersig, A. Henglein, Electrochemistry of multilayer colloids - preparation and absorption-spectrum of gold-coated silver particles, *J. Phys. Chem.* 97, 7061 (1993).
- [253] S. Link, Z.L. Wang, M.A. El-Sayed, Alloy formation of gold-silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition, *J. Phys. Chem. B* 103, 3529 (1999).
- [254] J.H. Hodak, A. Henglein, M. Giersig, G.V. Hartland, Laser-induced interdiffusion in AuAg core-shell nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 104, 11708 (2000).



- [255] M. Moskovits, I. Srnová-Šloufová, B. Vlčková, Bimetallic Ag-Au nanoparticles: extracting meaningful optical constants from the surface-plasmon extinction spectrum, *J. Chem. Phys.* 116, 10435 (2002).
- [256] T. Shibata, B.A. Bunker, Z.Y. Zhang, D. Meisel, C.F. Vardeman, J.D. Gezelter, Size-dependent spontaneous alloying of Au-Ag nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 11989 (2002).
- [257] J. Sinzig, U. Radtke, M. Quinten, U. Kreibitz, Binary clusters: homogeneous alloys and nucleus-shell structures, *Z. Phys. D* 26, 242 (1993).
- [258] J. Sinzig, M. Quinten, Scattering and absorption by spherical multilayer particles, *Appl. Phys. A* 58, 157 (1994).
- [259] H. Shi, L. Zhang, W. Cai, Composition modulation of optical absorption in  $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}$  alloy nanocrystals in situ formed within pores of mesoporous silica, *J. Appl. Phys.* 87, 1572 (2000).
- [260] M. Gaudry, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, J.-L. Vialle, M. Broyer, B. Prével, M. Treilleux, P. Mélinon, Optical properties of  $(\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x})_n$  clusters embedded in alumina: evolution with size and stoichiometry, *Phys. Rev. B* 64, 085407 (2001).
- [261] R.M. Jaeger, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, M. Wuttig, W. Hoffmann, R. Franchy, H. Ibach, Formation of a well-ordered aluminium oxide overlayer by oxidation of NiAl(110), *Surf. Sci.* 259, 235 (1991).
- [262] J. Libuda, F. Winkelmann, M. Bäumer, H.-J. Freund, Th. Bertrams, H. Neddermeyer, K. Müller, Structure and defects of an ordered alumina film on NiAl(110), *Surf. Sci.* 318, 61 (1994).
- [263] J. Libuda, *Die Strukturen von Trägerkatalysator-Modellsystemen auf geordneten Oxidfilmen*, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Bochum (1996).
- [264] M. Kulawik, N. Nilius, H.-P. Rust, H.-J. Freund, Atomic structure of antiphase domain boundaries of a thin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film on NiAl(110), *Phys. Rev. Lett.* 91, 256101 (2003).
- [265] N. Nilius, *Lichtemission aus einzelnen oxidgetragenen Metallpartikeln im Rastertunnelmikroskop*, Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin (2001).
- [266] M. Hansen, *Constitution of binary alloys*, McGraw-Hill, New York (1958).
- [267] M.H. Kang, E.J. Mele, NiAl(110) surface: First-principles determination of the rippled relaxation, *Phys. Rev. B* 36, 7371 (1987).
- [268] X. Torrelles, F. Wendler, O. Bikondoa, H. Isern, W. Moritz, G.R. Castro, Structure of the clean NiAl(110) surface and the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  interface by measurements of crystal truncation rods, *Surf. Sci.* 487, 97 (2001).
- [269] J.-P. Jacobs, S. Reijne, R.J.M. Elfrink, S.N. Mikhailov, H.H. Brongersma, M. Wuttig, Quantification of the composition of alloy and oxide surfaces using low-energy ion scattering, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12, 2308 (1994).
- [270] H. Isern, G.R. Castro, The initial interaction of oxygen with a NiAl(110) single crystal: a LEED and AES study, *Surf. Sci.* 211, 865 (1989).
- [271] A. Stierle, F. Renner, R. Streitl, H. Dosch, W. Drube, B.C. Cowie, X-ray diffraction study of the ultrathin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer on NiAl(110), *Science* 303, 1652 (2004).

- [272] R.M. Jaeger, J. Libuda, M. Bäumer, K. Homann, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, Vibrational structure of excited states of molecules on oxide surfaces, *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.* 64, 217 (1993).
- [273] E. Napetschnig, G. Kresse, L. Köhler, M. Schmid, P. Varga, Ordered alumina film on NiAl(110): structure and nucleation centers, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Frühjahrstagung Berlin 2005, Vortrag O48.1.
- [274] G. Kresse, M. Schmid, E. Napetschnig, M. Shishkin, L. Köhler, P. Varga, Structure of the ultrathin aluminium oxide film on NiAl(110), *Science* 308, 1440 (2005).
- [275] S.H. Overbury, P.A. Bertrand, G.A. Somorjai, The surface composition of binary systems. Prediction of surface phase diagrams of solid solutions., *Chem. Rev.* 75, 547 (1975).
- [276] M. Zinke-Allmang, L.C. Feldman, M.H. Grabow, Clustering on surfaces, *Surf. Sci. Rep.* 16, 377 (1992).
- [277] J.A. Venables, G.D.T. Spiller, M. Hanbücken, Nucleation and growth of thin films, *Rep. Prog. Phys.* 47, 399 (1984).
- [278] E. Bauer, Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I, *Z. Kristallogr.* 110, 372 (1958).
- [279] A.J. Melmed, The art and science and other aspects of making sharp tips, *J. Vac. Sci. Technol. B* 9, 601 (1991).
- [280] H. Jacobi, R. Stahl, Optical properties of beta-phase NiAl, *Z. Metallkunde* 60, 106 (1969).
- [281] E.D. Palik (Hrsg.), *Handbook of optical constants of solids*, Academic, Orlando (1985).
- [282] N. Ernst, B. Duncombe, G. Bozdech, M. Naschitzki, H.-J. Freund, Field ion microscopy of platinum adatoms deposited on a thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film on NiAl(110), *Ultramicroscopy* 79, 231 (1999).
- [283] J. Bartels, H. Borchers, H. Hausen, K.-H. Hellwege, K.L. Schäfer, E. Schmidt (Hrsg.), *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, volume 2. Band Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen 8. Teil Optische Konstanten of Landolt-Börnstein, 6 Auflage.
- [284] P. Fojtík, K. Perronet, I. Pelant, J. Chval, F. Charra, Photon emission from polycrystalline Ag induced by scanning tunneling microscopy: comparison of different tip materials, *Surf. Sci.* 531, 113 (2003).
- [285] E.G. Dwight (Hrsg.), *American institute of physics handbook*, McGraw-Hill, New York, 3 Auflage (1972).
- [286] N. Nilius, private Mitteilung, (2004).
- [287] Th. Bertrams, A. Brodde, H. Hannemann, C.A. Ventrice Jr., G. Wilhelmi, H. Neddermeyer, STM of manipulated structures: characterization of metal oxide films, *Appl. Surf. Sc.* 75, 125 (1994).
- [288] H. Lüth (Hrsg.), *Surfaces and interfaces of solids*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1. Auflage (1993).
- [289] C. Noguera (Hrsg.), *Physics and chemistry at oxide surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, 1 Auflage (1996).
- [290] A.W. Adamson (Hrsg.), *Physical chemistry of surfaces*, Interscience publishers, New York, 2. Auflage (1967).

- [291] W.R. Tyson, W.A. Miller, Surface free energy of solid metals: estimation from liquid surface tension measurements, *Surf. Sci.* 62, 267 (1977).
- [292] S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw, Embedded atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys, *Phys. Rev. B* 33, 7983 (1986).
- [293] N. Eustathopoulos, B. Drevet, Interfacial bonding, wettability and reactivity in metal/oxide systems, *J. Phys. III (France)* 4, 1865 (1994).
- [294] M. Kulawik, N. Nilius, H.-J. Freund, Influence of the metal substrate on the adsorption properties of thin oxide layers: Au atoms on a thin alumina film on NiAl(110), *Phys. Rev. Lett.* 96, 036103 (2006).
- [295] H. Häkkinen, M. Moseler, U. Landman, Bonding in Cu, Ag, and Au clusters: relativistic effects, trends, and surprises, *Phys. Rev. Lett.* 89, 033401 (2002).
- [296] G. Wulff, On the question of speed of growth and dissolution of crystal surfaces, *Z. für Kristall.* 34, 449 (1901).
- [297] K. Højrup Hansen, T. Worren, S. Stempel, E. Lægsgaard, M. Bäumer, H.-J. Freund, F. Besenbacher, I. Stensgaard, Palladium nanocrystals on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: structure and adhesion energy, *Phys. Rev. Lett.* 83, 4120 (1999).
- [298] F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando, Molecular dynamics simulations of surface diffusion and growth on silver and gold clusters, *Surf. Sci.* 446, 31 (2000).
- [299] M. Heemeier, A.F. Carlsson, M. Naschitzki, M. Schmal, M. Bäumer, H.-J. Freund, Preparation and characterization of a model bimetallic catalyst: Co-Pd nanoparticles supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 4073 (2002).
- [300] A.F. Carlsson, M. Bäumer, T. Risse, H.-J. Freund, Surface structure of Co-Pd bimetallic particles supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films studied using infrared reflection absorption spectroscopy of CO, *J. Chem. Phys.* 119, 10885 (2003).
- [301] A.K. Santra, F. Yang, D.W. Goodman, The growth of Ag-Au bimetallic nanoparticles on TiO<sub>2</sub>(110), *Surf. Sci.* 548, 324 (2004).
- [302] B.K. Teo, K. Keating, Y.H. Kao, Observation of plasmon frequency in the optical spectrum of Au<sub>18</sub>Ag<sub>20</sub> cluster: The beginning of the collective phenomenon characteristic of the bulk?, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 3494 (1987).
- [303] K. Ripken, Optical-constants of Au, Ag and their alloys in energy region from 2.4 to 4.4 eV, *Z. Phys.* 250, 228 (1972).
- [304] K.-H. Hellwege, J. Olsen, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, volume 15b of Landolt-Börnstein, Springer-Verlag, Berlin (1985).
- [305] P. Royer, J.L. Bijeon, J.P. Goudonnet, T. Inagaki, E.T. Arakawa, Optical absorbance of silver oblate particles, *Surf. Sci.* 217, 384 (1989).
- [306] T. Wenzel, J. Bosbach, F. Stietz, F. Träger, In situ determination of the shape of supported silver clusters during growth, *Surf. Sci.* 432, 257 (1999).
- [307] J. Hodak, A. Henglein, G. Hartland, Electron-phonon coupling dynamics in very small (between 2 and 8 nm diameter) Au nanoparticles, *J. Chem. Phys.* 112, 5942 (2000).
- [308] M. Schlüter, Die optischen Eigenschaften von Gold, Silber und Gold-Silber-Legierungen zwischen 2 und 40 eV aus Energieverlustmessungen, *Z. Phys.* 250, 87 (1972).

- [309] K. Schlemper, K.L. Thomas, Optical properties and electronic structure of the intermetallic phases NiAl, CoAl, and FeAl, *Phys. Rev. B* 50, 17802 (1994).
- [310] S. Link, M.A. El-Sayed, Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 103, 4212 (1999).
- [311] B. Lamprecht, J.R. Krenn, A. Leitner, F.R. Aussenegg, Particle-plasmon decay-time determination by measuring the optical near-field's autocorrelation: influence of inhomogeneous line broadening, *Appl. Phys. B* 69, 223 (1999).
- [312] J. Bosbach, C. Hendrich, T. Vartanyan, F. Stierz, F. Träger, Spectral hole burning in absorption profiles of metal nanoparticles prepared by laser assisted growth, *Eur. Phys. J. D* 16, 213 (2001).
- [313] J. Lehmann, M. Merschdorf, W. Pfeiffer, A. Thon, S. Voll, G. Gerber, Surface plasmon dynamics in silver nanoparticles studied by femtosecond time-resolved photoemission, *Phys. Rev. Lett.* 85, 2921 (2000).
- [314] M. Merschdorf, W. Pfeiffer, A. Thon, S. Voll, G. Gerber, Photoemission from multiply excited surface plasmons in Ag nanoparticles, *Appl. Phys. A* 71, 547 (2000).
- [315] P. Monchicourt, M. Raynaud, H. Saringar, J. Kupersztych, Resonant electron emission of silver spheroids induced by laser surface plasmon excitation, *J. Phys. Condens. Matter* 9, 5765 (1997).
- [316] C.K. Chen, A.R.B. de Castro, Y.R. Shen, Surface-enhanced second-harmonic generation, *Phys. Rev. Lett.* 46, 145 (1981).
- [317] R.K. Chang, T.E. Furtak (Hrsg.), *Surface enhanced Raman scattering*, Plenum, New York (1982).
- [318] A. Campion, P. Kambhampati, Surface-enhanced Raman scattering, *Chem. Soc. Rev.* 27, 241 (1998).
- [319] G.C. Schatz, R.P. van Duyne, *Handbook of vibrational spectroscopy*, Wiley, New York (2001).
- [320] V.M. Shalaev, C. Douketis, T. Haslett, T. Stuckless, M. Moskovits, Two-photon electron emission from smooth and rough metal films in the threshold region, *Phys. Rev. B* 53, 11193 (1996).
- [321] M.I. Stockman, V.M. Shalaev, M. Moskovits, R. Botet, T.F. George, Enhanced Raman scattering by fractal clusters: scale-invariant theory, *Phys. Rev. B* 46, 2821 (1992).
- [322] Ch. Sönnichsen, *Plasmons in metal nanostructures*, Dissertation, LMU München, München (2001).
- [323] H. Mehrer, *Diffusion in solid metals and alloys*, volume 26 of Landolt-Börnstein, Springer-Verlag, Berlin (1990).
- [324] A. Bukaluk, M. Rozwadowski, R. Siuda, Determination of the grain-boundary diffusion-coefficient from Ag surface coverage in thin Au-Ag film by Auger-electron spectroscopy, *Appl. Phys. A* 34, 193 (1984).
- [325] I. Srnová-Šloufová, F. Lednický, A. Gemperle, J. Gemperlová, Core-shell (Ag)Au bimetallic nanoparticles: Analysis of transmission electron microscopy images, *Langmuir* 16, 9928 (2000).

- [326] K. Kim, K.L. Kim, S.J. Lee, Surface enrichment of Ag atoms in Au/Ag alloy nanoparticles revealed by surface enhanced Raman scattering spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 403, 77 (2005).
- [327] A.F. Carlsson, M. Naschitzki, M. Bäumer, H.-J. Freund, The structure and reactivity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported cobalt-palladium particles: a CO-TPD, STM, and XPS study, *J. Phys. Chem. B* 107, 778 (2003).
- [328] S. Weiss, D.F. Ogletree, D. Botkin, M. Salmeron, D.S. Chelma, Ultrafast scanning probe microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 63, 2567 (1993).
- [329] M.R. Freeman, G. Nunes Jr., Time-resolved scanning-tunneling-microscopy through tunnel distance modulation, *Appl. Phys. Lett.* 63, 2633 (1993).
- [330] W. Pfeiffer, F. Sattler, S. Vogler, G. Gerber, J.-Y. Grand, R. Möller, Photoelectron emission in femtosecond laser assisted scanning tunneling microscopy, *Appl. Phys. B* 64, 265 (1997).
- [331] T. Fauster, W. Steinmann, *Photonic probes of surfaces*, Kapitel Two-photon photoemission spectroscopy of image states, Elsevier, Amsterdam (1995).
- [332] H.H. Rotermund, W. Engel, M. Kordesch, G. Ertl, Imaging of spatio-temporal pattern evolution during carbon monoxide oxidation on platinum, *Nature* 343, 355 (1990).
- [333] H.H. Rotermund, S. Jakubith, A. von Oertzen, G. Ertl, Solitons in a surface reaction, *Phys. Rev. Lett.* 66, 3083 (1991).
- [334] S. Jakubith, H.H. Rotermund, W. Engel, A. von Oertzen, G. Ertl, Spatiotemporal concentration pattern in a surface reaction: propagating and standing waves, rotating spirals, and turbulence, *Phys. Rev. Lett.* 65, 3013 (1990).
- [335] H. Conrad, private Mitteilung, (2000).
- [336] Heraeus Noblelight GmbH, *Instruction for the deuterium lamp D 200*.
- [337] O. Schaff, Magnetische Information im Photoemissions-Elektronenmikroskop, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1992.
- [338] L. Gunnarsson, S. Petronis, B. Kasemo, H. Xu, J. Bjerneld, M. Käll, Optimizing nanofabricated substrates for surface enhanced Raman scattering, *Nanostruct. Mater.* 12, 783 (1999).
- [339] S.D. Kevan, Evidence for a new broadening mechanism in angle-resolved photoemission from Cu(111), *Phys. Rev. Lett.* 50, 526 (1983).
- [340] W. Shockley, On the surface states associated with a periodic potential, *Phys. Rev.* 56, 317 (1939).
- [341] F. Forstmann, On theory of surface states in nearly free electron systems, *Z. Physik* 235, 69 (1970).
- [342] J.D.E. McIntyre, *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, volume 9, Wiley, New York (1973).
- [343] A. Campion, *Vibrational spectroscopy of molecules on surfaces*, Plenum Press, New York (1987).
- [344] P.W. Atkins, A.D. Wilson, *Solid state surface science*, volume 2, Dekker, New York (1973).
- [345] H. Behrens, G. Ebel (Hrsg.), *Physik Daten*, Fachinformationszentrum, Karlsruhe (1981).

- [346] M. Cinchetti, G. Schönhense, Two-photon photoemission spectromicroscopy of noble metal clusters on surfaces studied using time-of-flight photoemission electron microscopy, *J. Phys.: Condens. Matter* 17, S1319 (2005).
- [347] S. Ogawa, H. Petek, Two-photon photoemission spectroscopy at clean and oxidized Cu(110) and Cu(100) surfaces, *Surf. Sci.* 363, 313 (1996).
- [348] P.O. Gartland, B.J. Slagsvold, Transitions conserving parallel momentum in photoemission from the (111) face of copper, *Phys. Rev. B* 12, 4047 (1975).
- [349] M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler, E.J. Heller, Waves on a metal surface and quantum corrals, *Surf. Rev. Lett.* 2, 127 (1995).
- [350] H. Eckardt, L. Fritsche, J. Noffke, Self-consistent relativistic band structure of the noble metals, *J. Phys. F* 14, 97 (1984).
- [351] E. Knoesel, A. Hotzel, T. Hertel, M. Wolf, G. Ertl, Dynamics of photoexcited electrons in metals studied with time-resolved two-photon photoemission, *Surf. Sci.* 368, 76 (1996).
- [352] S.A. Nepijko, N.N. Sedov, O. Schmidt, G. Schönhense, X. Bao, W. Huang, Imaging of three-dimensional objects in emission electron microscopy, *J. Microsc.* 202, 480 (2001).
- [353] Th. Schmidt, private Mitteilung, (2002).
- [354] T.H. DiStefano, D.E. Eastman, Photoemission measurements of the valence levels of amorphous SiO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. Lett.* 27, 1560 (1971).
- [355] H. Ibach, J.E. Rowe, Electron orbital energies of oxygen adsorbed on silicon surfaces and of silicon dioxide, *Phys. Rev. B* 10, 710 (1974).
- [356] J.R. Chelikowsky, M. Schlüter, Electron-states in alpha-quartz - self-consistent pseudopotential calculation, *Phys. Rev. B* 15, 4020 (1977).
- [357] J. Bosbach, D. Martin, F. Stierz, T. Wenzel, F. Träger, Laser-based method for fabricating monodisperse metallic nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 74, 2605 (1999).
- [358] M. Scharte, R. Porath, T. Ohms, M. Aeschlimann, J.R. Krenn, H. Ditlbacher, F.R. Aussenegg, A. Liebsch, Do Mie plasmons have a longer lifetime on resonance than off resonance?, *Appl. Phys. B* 73, 305 (2001).
- [359] C. Bréchnignac, J.P. Connerade, Giant resonances in free atoms and in clusters, *J. Phys. B* 27, 3795 (1994).
- [360] J.P. Dewitz, W. Hübner, K.H. Bennemann, Theory for nonlinear Mie-scattering from spherical metal clusters, *Z. Phys. D* 37, 75 (1996).
- [361] A. Goldmann, *Thin metal films and gas chemisorption*, Kapitel Photoelectron spectroscopy, Elsevier, Amsterdam (1987).
- [362] G.V. Hansson, S.A. Flodström, Angular-resolved photoemission from low-index crystal faces of silverbulk and surface contributions, *Phys. Rev. B* 17, 473 (1978).
- [363] M.M. Dujardin, M.L. Theye, Investigation of the optical properties of Ag by means of thin semitransparent films, *J. Phys. Chem. Solids* 32, 2033 (1971).
- [364] J. Kliewer, R. Berndt, E.V. Chulkov, V.M. Silkin, P.M. Echenique, S. Crampin, Dimensionality effects in the lifetime of surface states, *Science* 288, 1399 (2000).

- [365] M. Cinchetti, D.A. Valdaitsev, A. Oelsner, S.A. Nepijko, G. Schönhense, Photoemission time-of-flight spectromicroscopy of Ag nanoparticle films on Si(111), *J. Elec. Spec. Rel. Phenom.* 137, 249 (2004).
- [366] B.K. Russell, J.G. Mantovani, V.E. Anderson, R.J. Warmack, T.L. Ferrell, Experimental test of the Mie theory for microlithographically produced silver spheres, *Phys. Rev. B* 35, 2151 (1987).
- [367] U. Kreibig, P. Zacharias, Surface plasma resonances in small spherical silver and gold particles, *Z. Phys.* 231, 128 (1970).
- [368] K. Kolwas, S. Demianiuk, M. Kolwas, Optical excitation of radius-dependent plasmon resonances in large metal clusters, *J. Phys. B* 29, 4761 (1996).
- [369] M. Maillard, P. Monchicourt, M.P. Pileni, Multiphoton photoemission of self-assembled silver nanocrystals, *Chem. Phys. Lett.* 380, 704 (2003).
- [370] A. Otto, Surface-enhanced Raman-scattering of adsorbates, *J. Raman Spectr.* 22, 743 (1992).
- [371] U. Kreibig, Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence, *J. Phys. F* 4, 999 (1974).
- [372] S. Jain, N. Arora, Optical-properties of silver colloidal centers in KCl crystals, *J. Phys. Chem. Solids* 35, 1231 (1974).
- [373] A. Wokaun, J.P. Gordon, P.F. Liao, Radiation damping in surface-enhanced Raman scattering, *Phys. Rev. Lett.* 48, 957 (1982).
- [374] A. Kawabata, R. Kubo, Electronic properties of fine metallic particles. II. plasma resonance absorption, *J. Phys. Soc. Jpn.* 21, 1765 (1966).
- [375] D. Steinmüller-Nethl, R. Höpfl, E. Gornik, A. Leitner, F.R. Aussenegg, Femto-second relaxation of localized plasma excitations in Ag islands, *Phys. Rev. Lett.* 68, 389 (1992).
- [376] T. Vartanyan, M. Simon, F. Träger, Femtosecond optical second harmonic generation by metal clusters: the influence of inhomogeneous line broadening on the dephasing time of surface plasmon excitation, *Appl Phys. B* 68, 425 (1999).
- [377] S. Hunsche, T. Starczewski, A. l'Huillier, A. Persson, C.-G. Wahlström, B. van Linden van den Heuvell, S. Svanberg, Ionization and fragmentation of C<sub>60</sub> via multiphoton-multiplasmon excitation, *Phys. Rev. Lett.* 77, 1966 (1996).
- [378] R. Schlipper, R. Kusche, B. von Issendorff, H. Haberland, Multiple excitation and lifetime of the sodium cluster plasmon resonance, *Phys. Rev. Lett.* 80, 1194 (1998).
- [379] M. Aeschlimann, M. Bauer, S. Pawlik, R. Knorren, G. Bouzerar, K.H. Benne-  
mann, Transport and dynamics of optically excited electrons in metals, *Appl. Phys. A* 71, 485 (2000).
- [380] W. Ekardt, W.-D. Schöne, R. Keyling, The determination of the lifetime of hot electrons in metals by time-resolved two-photon photoemission: the role of transport effects, virtual states, and transient excitons, *Appl. Phys. A* 71, 529 (2000).
- [381] M. Cinchetti, A. Gloskovskii, S. Nepijko, G. Schönhense, M. Kreiter, H. Rochholz, D. Bayer, C. Wiemann, M. Bauer, M. Aeschlimann, PEEM as a tool for the investigation of optical near fields, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Frühjahrstagung Berlin 2005, Vortrag O12.1.

- [382] T. Yamaguchi, M. Ogawa, H. Takahashi, , N. Saito, E. Anno, Optical-absorption of submonolayer silver films - size dependence of epsilon-bound in small island particles, *Surf. Sci.* 129, 232 (1983).
- [383] M. Quinten, D. Schönauer, U. Kreibig, Electronic excitations in many-particles systems: a quantitative analysis, *Z. Phys. D* 12, 521 (1989).
- [384] W. Gotschy, K. Vonmetz, A. Leitner, F.R. Aussenegg, Thin films by regular patterns of metal nanoparticles: tailoring the optical properties by nanodesign, *Appl. Phys. B* 63, 381 (1996).
- [385] B. Lamprecht, G. Schilder, R.T. Lechner, H. Ditlbacher, J.R. Krenn, A. Leitner, F.R. Aussenegg, Metal nanoparticle gratings: Influence of dipolar particle interaction on the plasmon resonance, *Phys. Rev. Lett.* 84, 4721 (2000).
- [386] S. Linden, J. Kuhl, H. Giessen, Controlling the interaction between light and gold nanoparticles: selective suppression of extinction, *Phys. Rev. Lett.* 86, 4688 (2001).
- [387] M. Salerno, N. Felidj, J.R. Krenn, A. Leitner, F.R. Aussenegg, J.C. Weeber, Near-field optical response of a two-dimensional grating of gold nanoparticles, *Phys. Rev. B* 63, 165422 (2001).



# Abkürzungsverzeichnis

2PPE	Zwei-Photonen-Photoemission ( <i>two photon photoemission</i> )
AES	Augerelektronenspektroskopie ( <i>Auger electron spectroscopy</i> )
BESSY	Berliner Elektronenspeicherringgesellschaft für Synchrotronstrahlung
EDX	Energie-dispersive Röntgenspektroskopie ( <i>energy-dispersive x-ray spectroscopy</i> )
EELS	Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie ( <i>electron energy loss spectroscopy</i> )
IRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie ( <i>infrared reflection absorption spectroscopy</i> )
LEED	Niederenergetische Elektronenbeugung ( <i>low-energy electron diffraction</i> )
LEEM	Niederenergetische Elektronenmikroskopie ( <i>low-energy electron microscopy</i> )
MEM	Elektronenspiegelmikroskopie ( <i>mirror electron microscopy</i> )
PEEM	Photoemissions-Elektronenmikroskop/-mikroskopie ( <i>photoemission electron microscope/microscopy</i> )
SEM	Rasterelektronenmikroskopie ( <i>scanning electron microscopy</i> )
SERS	Oberflächenverstärkte Ramanstreuung/-spektroskopie ( <i>surface enhanced Raman scattering/spectroscopy</i> )
SHG	Erzeugung der zweiten Harmonischen ( <i>second harmonic generation</i> )
SMART	Spektromikroskop für alle relevanten Technologien ( <i>spectro-microscope for all relevant techniques</i> )
SNOM	Optisches Rasternahfeldmikroskop ( <i>scanning near-field optical microscope</i> )
STM	Rastertunnelmikroskop/-mikroskopie ( <i>scanning tunneling microscope/microscopy</i> )
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie ( <i>transmission electron microscopy</i> )
TIP	Spitzeninduziertes Plasmon ( <i>tip induced plasmon</i> )
TPD	Thermische Desorptionsspektroskopie ( <i>temperature programmed desorption</i> )
TR-PEEM	Zeitaufgelöste Photoemissions-Elektronenmikroskopie ( <i>time-resolved photoemission electron microscopy</i> )
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie ( <i>ultraviolet photoelectron spectroscopy</i> )
WDX	Wellenlängen-dispersive Röntgenspektroskopie ( <i>wavelength-dispersive x-ray spectroscopy</i> )
XPEEM	Röntgen-Photoemission-Elektronenmikroskopie ( <i>x-ray photoemission electron microscopy</i> )
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie ( <i>x-ray photoelectron spectroscopy</i> )

# Danksagung

Herrn Prof. Dr. Hans-Joachim Freund danke ich für die interessante Aufgabenstellung und dafür, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, diese Arbeit in seiner Abteilung selbständig durchführen zu können.

Herrn Prof. Dr. Mario Dähne von der TU Berlin sei mein Dank für die Bereitschaft ausgesprochen, die vorliegende Arbeit zu begutachten. Auch möchte ich mich bei ihm bedanken, dass ich an den Seminaren seiner Arbeitsgruppe teilnehmen konnte, welche stets in einer offenen und diskussionsfreudigen Atmosphäre stattfanden.

Besonders herzlich bedanke ich mich bei Herrn Dr. Niklas Nilius für die Betreuung dieser Arbeit. Durch seine freundschaftliche, menschliche Art schaffte er eine angenehme Arbeitsatmosphäre, die eine inspirierende, fruchtbare Zusammenarbeit ermöglichte. Herrn Dr. Wolfgang Drachsel und Herrn Dr. Oliver Schaff danke ich für ihre Betreuung der Experimente mit dem zeitaufgelösten Photoemissions-Elektronenmikroskop und für ihre Unterstützung bei experimentellen und technischen Fragestellungen.

Ein großer Dank geht an Herrn Dr. Norbert Ernst, der stets ein offenes Ohr für Diskussionen hatte. Auch möchte ich mich für seine Bereitschaft bedanken, die Arbeit Korrektur gelesen zu haben.

An Herrn Prof. Hrvoje Petek von der Universität Pittsburgh, USA, geht ein besonderer Dank für seine Anregungen zum zeitaufgelösten Photoemissions-Elektronenmikroskopie-Projekt und seine Unterstützung während der experimentellen Verwirklichung.

Für die lithographische Herstellung der Silberteilchenensemble-Proben möchte ich mich bei Frau Dr. Linda Gunnarsson, Herrn Carl Hägglund und Herrn Prof. Dr. Bengt Kasemo von der Universität Göteborg, Schweden, bedanken.

Frau Gisela Weinberg danke ich für die Untersuchung der lithographisch hergestellten Proben mit dem SEM und der EDX.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Frau Carla Tschentscher und Herrn Heinz Junke für die Erstellung der Software und ihre Installation, mit der die computergesteuerte Durchführung der zeitaufgelösten PEEM-Messungen möglich wurden.

Für die Unterstützung im experimentellen Aufbau und der Wartung der Messapparatur des TR-PEEM und für seine Hilfe in der täglichen Laborarbeit möchte ich mich bei Herrn Werner Hänsel-Ziegler bedanken. Meinem „Mitstreiter“ am Femtosekunden-Lasersystem, Herrn Dr. Christoph Rakete, danke ich herzlich für seine Einführung in die Laserphysik und seine Ratschläge zum Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Lasersystems.

Ein ganz großer Dank für die zahlreichen bearbeiteten Aufträge geht an die Mitarbeiter der Feinmechanikwerkstatt unter der Leitung von Herrn Peter Tesky und insbesondere an Herrn Klaus-Peter Vogelgesang. Sie haben die vielfältigen baulichen Veränderungen an den experimentellen Apparaturen möglich gemacht und in dringenden Fällen zügig erledigt.

Auch den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt unter der Leitung von Herrn Georg Heyne, insbesondere Herrn Viktor Plaschkowski, möchte ich für die Entwicklung verschiedener elektronischer Bauteile, wie beispielsweise des neuen Vorverstärkers für das Photon-STM-Projekt, danken.

Den Mitarbeitern der Abteilung „Chemische Physik“ vom „Fritz“ danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und die freundschaftliche Atmosphäre. Hierbei wird mir insbesondere die in unregelmäßigen Abständen stattfindenden Nachmittagskaffeerunden der T-STM Gruppe von Herrn Dr. Hans-Peter Rust und Dr. Niklas Nilus und mit Herrn Dr. Norbert Ernst in der Juristenkantine in guter Erinnerung bleiben.

Meinem Bürokollegen Herrn Dr. Stefan Borowski möchte ich an dieser Stelle für die freundschaftliche Zusammenarbeit herzlich danken und für seine Diskussionsbereitschaft über Physik und andere Themen des Lebens.

Abschließend möchte ich mich bei Frau Undine Backhaus für ihre geduldige Unterstützung während der Entstehung der Arbeit bedanken und dafür, diese Arbeit hinsichtlich Rechtschreibung und Grammatik durchgesehen zu haben.



# Erklärung

Hiermit erkläre ich, diese Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt zu haben.

Berlin, 2. Februar 2006