

# Untersuchungen zur aktiven und passiven Dispersionskontrolle von Oberflächenplasmon-Polaritonen in Mehrschichtsystemen

vorgelegt von  
Malte Großmann

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Kiel, 2019

Erster Gutachter:	Prof. Dr. Michael Bauer
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Franz Faupel
Tag der mündlichen Prüfung:	16.01.2020

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>III</b>
<b>Abstract</b>	<b>V</b>
<b>I. Einführung</b>	<b>1</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2. Oberflächenplasmon-Polaritonen</b>	<b>5</b>
2.1. Beschreibung von Oberflächenplasmon-Polaritonen . . . . .	6
2.2. Dreischichtsysteme . . . . .	13
2.3. Vierschichtsysteme . . . . .	18
2.4. Numerische Methoden . . . . .	19
<b>3. Aufbau und Messmethoden</b>	<b>23</b>
3.1. UHV-System . . . . .	23
3.2. Lichtquellen . . . . .	24
3.3. PEEM . . . . .	25
3.3.1. Aufbau und Funktionsweise des verwendeten PEEMs . . . . .	26
3.3.2. Längenkalibrierung im PEEM . . . . .	29
3.3.3. Detektion von Plasmonen im PEEM . . . . .	29
3.4. Fertigung von Proben . . . . .	38
3.4.1. Lithografie . . . . .	38
3.4.2. Spin-Coating . . . . .	40
3.5. Charakterisierung von Proben . . . . .	40
3.5.1. Ellipsometrie . . . . .	40
<b>II. Ergebnisse</b>	<b>45</b>
<b>4. Passive Kontrolle der plasmonischen Dispersion</b>	<b>47</b>
4.1. Funktionsweise von dielektrischen plasmonischen Wellenleitern . . . . .	48
4.2. Zusammenfassung des Manuskripts . . . . .	51

<i>Manuskript: Single-Mode to Multi-Mode Crossover in Thin-Load Polymethyl Methacrylate Plasmonic Waveguides</i> . . . . .	51
<b>5. Aktive Kontrolle der plasmonischen Dispersion</b>	<b>61</b>
5.1. Schaltbare Moleküle: Photochromie . . . . .	61
5.2. Zusammenfassung des Manuskripts . . . . .	64
<i>Manuskript: Light-Triggered Control of Plasmonic Refraction and Group Delay by Photochromic Molecular Switches</i> . . . . .	64
5.3. Ergänzungen zum Manuskript . . . . .	71
5.3.1. Schaltvorgang von PS/SPO-Proben . . . . .	71
5.3.2. Potenzieller Einfluss der Polymermatrix auf den Schaltvorgang	73
5.3.3. Quanteneffizienz des Moleküls beim Schalten von Zustand A nach Zustand B . . . . .	77
5.3.4. Zeitkonstante des thermischen Rückschaltens von Zustand B nach Zustand A . . . . .	84
5.3.5. Mögliche Erklärung für die Reduktion der Schaltfähigkeit . . . . .	86
<b>6. Zeitaufgelöste Untersuchung der spektralen Entwicklung eines propagierenden Plasmons</b>	<b>87</b>
6.1. Experimenteller Aufbau zur Herstellung von senkrechtem Lichteinfall	87
6.2. Zeitaufgelöste Messung mit dem PEEM . . . . .	89
6.3. Probencharakterisierung . . . . .	93
6.4. PEEM-Messungen und Datenauswertung . . . . .	98
6.5. Statische Modellierung des Systems mit dem Vierschichtverfahren .	109
6.6. Dynamische Modellierung des Systems mit FDTD . . . . .	116
6.7. Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	119
<b>7. Fazit</b>	<b>121</b>
<b>Danksagung</b>	

# Kurzfassung

Oberflächenplasmon-Polaritonen (kurz: Plasmonen) sind elektromagnetische Wellen, die an der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Dielektrikum propagieren. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der Propagations- und Dispersionseigenschaften von Plasmonen an mehrschichtigen Probensystemen. In solchen Systemen können die Eigenschaften der Plasmonen nicht nur von den dielektrischen Eigenschaften der Metallschicht und des direkt angrenzenden Dielektrikums bestimmt sein, sondern können auch von den Eigenschaften weiterer Super- und Substrate abhängen. Zu diesem Thema werden drei Studien vorgestellt, in denen die plasmonischen Eigenschaften in solchen mehrschichtigen Systemen mit Hilfe von Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM) ausgemessen und anhand von analytischen und numerischen Modellrechnungen interpretiert werden.

Die ersten beiden Studien, die den Hauptteil dieser Arbeit bilden, behandeln die plasmonischen Eigenschaften in Systemen mit einer dielektrischen Polymerdeckschicht. Aus dieser Deckschicht werden in der ersten Studie nachträglich mit Hilfe von Lithografiertechniken Polymerfasern gefertigt, in denen die Plasmonen analog zum Licht in Glasfasern geführt werden können. Durch die Herstellung solcher Polymerfasern können die Dispersionseigenschaften der Plasmonen passiv kontrolliert werden. Es wird dabei gezeigt, dass die geführten Plasmonenmoden mit PEEM ausgemessen und im Zusammenspiel mit Modellrechnungen quantitativ charakterisiert werden können. In der zweiten Studie werden die dielektrischen Eigenschaften einer Polymerdeckschicht durch das Einbringen von photochemisch schaltbaren Molekülen aktiv kontrollierbar gemacht. Es wird gezeigt, dass hierdurch auch eine aktive Kontrolle der Wellenlänge der Plasmonen ermöglicht wird.

Die dritte Studie befasst sich mit einem Probensystem, in dem die Metallschichtdicke so gering ist, dass Einflüsse des Substrats auf die plasmonischen Eigenschaften nicht mehr außer Acht gelassen werden können. Es wird eine zeitaufgelöste PEEM-Messung der Propagation der Plasmonen mit einem experimentellen Aufbau vorgestellt, der den senkrechten Einfall von Licht zulässt. Dabei wird eine Verschiebung der Zentralfrequenz des Plasmons beobachtet. Es wird versucht, diesen Effekt sowohl in einem statischen als auch in einem dynamischen Modell zu erklären. Beide Modelle sagen die beobachtete Verschiebung generell vorher, haben aber zu anderen experimentellen Ergebnissen eine Diskrepanz, die bisher noch nicht schlüssig korrigiert werden konnte.



# Abstract

Surface plasmon polaritons (plasmons) are electromagnetic waves that propagate along the interface between a metal and a dielectric. The present thesis addresses the investigation of the propagation and dispersion properties of plasmons in multilayer sample systems. The properties of plasmons in such systems can not only depend on the dielectric properties of the metal and the directly adjacent dielectric but also on the properties of additional super- and substrates. Three studies on this subject are presented. In these studies, photoemission electron microscopy (PEEM) is used to measure the relevant plasmonic properties in such multilayer systems. These properties are interpreted by using analytic and numeric calculations.

The first two studies, which form the main part of this thesis, focus on the plasmonic properties in systems with a dielectric polymer cover layer. In the first study polymer fibers are produced out of this polymer cover layer by using lithographic techniques. Plasmons can be guided inside of these fibers in the same way as light in fiber optic cables. Through the fabrication of these fibers a passive control can be exerted on the dispersion properties of the plasmons. It is shown that the guided plasmonic modes can be measured and characterised quantitatively using an interplay of PEEM measurements alongside analytic and numeric modeling. In the second study active control of the dielectric properties of a polymer cover layer is enabled through doping of the cover layer with photochemically switchable molecules. It is shown that this also enables an active control of the plasmonic wave length.

The third study addresses a sample system with a metal layer that is sufficiently thin to promote a non-negligible influence of the substrate on the plasmonic properties. A time-resolved PEEM measurement using an experimental setup, which allows the normal incidence of light, is presented. A shift of the plasmonic central frequency is observed in these measurements. An analytic and a numeric model are used in an attempt to interpret this effect. Both models predict the general trend of the observed frequency shift. However, there is a discrepancy between the model predictions and other experimental results. So far, this discrepancy could not be conclusively resolved.





Teil I.  
Einführung



# 1. Einleitung

In dieser Dissertation werden drei Untersuchungen mit Photoemissionselektronenmikroskopie vorgestellt, die sich mit der Dispersion und Propagation von Oberflächenplasmon-Polaritonen (kurz: Plasmonen) befassen. Plasmonen sind elektromagnetische Wellen, die sich entlang von Grenzflächen zwischen Metallen und Dielektrika ausbreiten. Senkrecht zu diesen Grenzflächen können sie nicht propagieren und sind so in dieser Richtung an der Grenzfläche lokalisiert. Während sich Plasmonen sehr ähnlich zu Licht verhalten, haben sie durch diese Lokalisierung eine besondere Eigenschaft, die zu einem großen Interesse an der Erforschung ihrer Eigenschaften geführt hat: Bei gleicher Frequenz haben sie eine kürzere Wellenlänge als das frei in drei Dimensionen propagierende Licht. Die untere Grenze der Bauteilgröße, auf die elektromagnetische Wellen fokussiert werden können, ist durch die Wellenlänge begrenzt. Plasmonen können daher auf kleinere Größenskalen konzentriert werden als Licht. Der photonische Charakter des Lichts wird dabei erhalten. So könnten Plasmonen auf Größenskalen der heutigen Elektronik Informationsbandbreiten der heutigen Photonik transportieren. Die Untersuchung von Plasmonen mit dem Ziel derartiger Anwendungen wird in Anlehnung an Elektronik und Photonik Plasmonik genannt [1–3].

Plasmonen sind zudem sehr empfindlich auf die dielektrischen Eigenschaften in der näheren Umgebung der Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Änderung der Eigenschaften von Plasmonen bei Änderung dieser dielektrischen Eigenschaften. Dabei ist von Interesse, wie die Eigenschaften der Plasmonen gezielt so verändert werden können, dass sie für die Anwendung nützlich sind. Hierfür werden verschiedene Probensystemen mit unterschiedlichen Umgebungen der Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum betrachtet. Die einfachsten Probensysteme, an denen Plasmonen erforscht werden, bestehen aus einer Grenzfläche zwischen Vakuum und einem Metall. Solche Probensysteme werden in der vorliegenden Arbeit sowohl durch das Aufbringen von dünnen dielektrischen Deckschichten als auch durch Reduktion der Metallfilmdicke auf solche Größenordnungen modifiziert, in denen Effekte durch die Metall-Substrat-Grenzfläche nicht mehr außer Acht gelassen werden können. Es werden hierfür typische Fertigungstechniken wie Spin-Coating für die Erstellung dünner dielektrischer Schichten [4] und UV- und Elektronenstrahlolithografie [5] für die nachträgliche Strukturierung dieser Schichten verwendet. Die Eigenschaften der Plasmonen in diesen Systemen werden dann untersucht und mit analytischen und

numerischen Rechnungen verglichen. Die Kombination aus Messung und Rechnung erlaubt es, ein Verständnis der Veränderungen der Eigenschaften der Plasmonen in den modifizierten Probensystemen zu erlangen.

In den Kapiteln 2 und 3 werden zuerst die nötigen generellen Grundlagen vorgestellt. Es werden Berechnungsmethoden vorgestellt, mit denen die Dispersionsrelation der Plasmonen berechnet werden kann. Die Dispersionsrelation, die den Zusammenhang von Energie und Wellenvektor der Plasmonen, beinhaltet alle relevanten Informationen über die Plasmonen und kann besonders bei Probensystemen aus mehreren dünnen Schichten auf komplexe Weise von der Probengeometrie abhängen. Die Berechnungsmethode muss daher je nach Komplexität des Probensystems ausgewählt werden, um ein Optimum aus Berechnungsaufwand und Genauigkeit des Ergebnisses zu gewährleisten. Weiterhin wird auf die verwendete Messmethode, die Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM), eingegangen. Zuletzt werden die benutzten Verfahren zur Probenherstellung, Spin-Coating und Lithografie, sowie die Methoden zur Probencharakterisierung, die Licht-, die Rasterelektronen- und die Rasterkraftmikroskopie sowie die Ellipsometrie, eingegangen.

Danach werden die Ergebnisse der Untersuchungen vorgestellt. Der Hauptteil der Arbeit mit zwei der drei vorgestellten Studien wurde im Rahmen des SFB 677 „Funktion durch Schalten“ durchgeführt und ist in den Kapiteln 4 und 5 beschrieben. Es werden zuerst faserartige Polymerwellenleiter betrachtet, die durch nachträgliche Strukturierung aus geschlossenen Polymerdeckschichten hergestellt werden und die Dispersion passiv kontrollieren. Die Ergebnisse dieser Studie sind in Kapitel 4 zusammengefasst. Im Anschluss werden Polymerschichten untersucht, die durch das Einbringen von schaltbaren Molekülen schaltbare optische Eigenschaften aufweisen und eine aktive Kontrolle der Dispersion ermöglichen. Dieses Projekt wird in Kapitel 5 diskutiert.

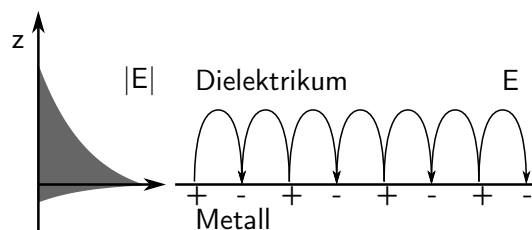
Die dritte und letzte Studie wird in Kapitel 6 behandelt. Mit Hilfe der zeitaufgelösten Photoemissionselektronenmikroskopie wurde die dynamische spektrale Entwicklung eines propagierenden Plasmonenpulses untersucht. Da hier anders als in Kapiteln 4 und 5 eine dynamische, zeitaufgelöste Messung vorgestellt wird, wird zunächst die Methode erläutert, die es gestattet, mit PEEM eine derartige Messung aufzunehmen. Zudem wurde eine Änderung des Messaufbaus vorgenommen, die anders als in den Kapiteln 4 und 5 einen Einfallswinkel des Laserlichts senkrecht zur Oberfläche ermöglicht. Auf die Bedeutung dieses abgewandelten Messaufbaus wird ebenfalls in diesem Kapitel eingegangen. Es werden die aufgenommenen Daten und ihre Auswertung vorgestellt und erläutert.

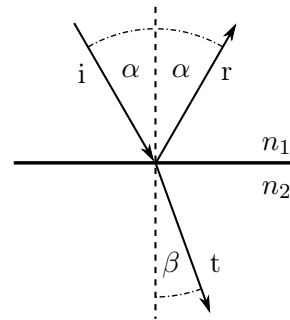
## 2. Oberflächenplasmon-Polaritonen

An einer Grenzschicht zwischen einem Metall und einem Dielektrikum kann es zu einer kollektiven Oszillation der Elektronen im quasi-freien Elektronengas kommen, die an eine elektromagnetische Welle im Dielektrikum gekoppelt ist. Die Quanten einer solchen Anregung sind die Oberflächenplasmon-Polaritonen (kurz: Plasmonen). Die Anregung hat den Charakter einer sogenannten evaneszenten Welle, da sie senkrecht zur Grenzschicht einen exponentiellen Abfall ihrer Feldstärke aufweist. Eine schematische Darstellung der Kopplung aus elektromagnetischer Welle und Ladungsdichteoszillation ist rechts in Abb. 2.1 zu sehen, die linke Seite der Grafik skizziert die Evaneszenz, indem der Verlauf des Betrags des elektrischen Feldes in der Richtung senkrecht zur Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum aufgetragen wurde. Diese Richtung wird hier als  $z$ -Richtung bezeichnet. Da die Plasmonen sich durch ihre Lokalisierung auf Größenordnungen, die kleiner als ihre halbe Wellenlänge ist, direkt an der Grenzschicht befinden, gehören sie zum elektrischen Nahfeld. Als Nahfeld bezeichnet man das Feld direkt an der Oberfläche von Objekten. Anders als das elektrische Fernfeld, das sich in großer Entfernung befindet, kann sich das Nahfeld auf einer Längenskala, die deutlich kleiner als die Wellenlänge ist, stark ändern. Während das Fernfeld mit konventionellen optischen Methoden wie z.B. der Lichtmikroskopie abgebildet werden kann, sind für das Nahfeld besondere Messmethoden erforderlich, die sowohl einen Zugang zu den oberflächennahen Feldern als auch eine Ortsauflösung haben, die es gestattet, Längenskalen unterhalb der Wellenlänge abzubilden. Solche Messmethoden sind z. B. die Rasternahfeldmikroskopie [6] oder die Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM) [7, 8], die in dieser Arbeit verwendet wird.

Es ist in dieser Arbeit mit „Plasmon“ immer das Oberflächenplasmon-Polariton

**Abb. 2.1.:** Schematische Darstellung des Plasmons an einer Dielektrikum-Metall-Grenzschicht. **(links)** Der Betrag des elektrischen Feldes in  $z$ -Richtung. **(rechts)** Die Richtung des elektrischen Feldes im Dielektrikum gebunden an eine angedeutete Ladungsdichteoszillation im Metall zu einem festen Zeitpunkt.





**Abb. 2.2.:** Reflexion an einer Grenzschicht zwischen Medium 1 mit Brechungsindex  $n_1$  und Medium 2 mit Brechungsindex  $n_2$ .

bezeichnet. Andere Arten von Plasmonen wie das sogenannte Volumenplasmon, das im Volumen eines Plasmas auftritt [9], und das lokalisierte Oberflächenplasmonen an kleinen Metallpartikeln [10] werden in dieser Arbeit nicht betrachtet.

## 2.1. Beschreibung von Oberflächenplasmon-Polaritonen

Die Eigenschaften der Plasmonen können mit Hilfe ihrer Dispersionsrelation bestimmt werden. Die Dispersionsrelation gibt den Zusammenhang zwischen der Kreisfrequenz  $\omega$  bzw. der Energie  $\hbar\omega$  und dem Wellenvektor  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  einer elektromagnetischen Welle an. Mit  $\lambda$  ist dabei die Wellenlänge der Welle bezeichnet. Es ist anzumerken, dass  $k$  hier präziser gesagt den Betrag des Wellenvektors bezeichnet. Wir sind in dieser Arbeit zumeist nur am Betrag interessiert und bezeichnen daher der Einfachheit halber mit „Wellenvektor“ in den meisten Fällen den Betrag des jeweiligen Vektors. An den wenigen Stellen, an denen die Richtung von Bedeutung ist, wird dies explizit erwähnt und ein Vektorpfeil über der entsprechenden Größe verwendet. Die Dispersionsrelation kann durch direktes Lösen der Maxwellgleichungen erhalten werden. Diese Art von Herleitung wird zum Beispiel in *Plasmonics: Fundamentals and Applications* [10] durchgeführt. Hier soll eine andere Herleitung verwendet werden, die zum Beispiel in *Handbook of Surface Plasmon Resonance* [11] und im Anhang von *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings* [12] verwendet wird und zuerst von Cardona [13] erkannt wurde: Der Reflexionskoeffizient für Licht mit einer Polarisierung parallel zur Einfallsebene, der über die Fresnelgleichungen beschrieben werden kann (siehe [14, Kap. 8.4.3]), hat eine Resonanzstelle, an der sein Betrag gegen unendlich geht. Diese Resonanzstelle entspricht einer Existenzbedingung von Oberflächenwellen wie dem Plasmon. Daher kann die Dispersionsrelation auch mit Hilfe der Fresnelgleichungen bestimmt werden. Diese Herleitung wird hier bevorzugt, da sie deutlich einfacher zur Erklärung der in den folgenden Abschnitten betrachteten Mehrschichtfälle erweitert werden kann.

### Resonanzstelle des Reflexionskoeffizienten

Zunächst wollen wir uns näher mit der Resonanzstelle des Reflexionskoeffizienten befassen. Wir betrachten hierfür die Reflexion von einfallendem Licht mit einer Polarisierung parallel zur Einfallsebene, das auch p-polarisiertes Licht genannt wird, an einer Grenzfläche zwischen einem Dielektrikum und einem Metall. Sowohl die Dielektrikums- als auch die Metallschicht sollen dabei so dick sein, sodass die jeweilige der Grenzfläche abgewandte Endfläche keinen Einfluss auf die elektrischen Felder an der Grenzfläche hat. Die Situation ist in Abb. 2.2 skizziert. Der Reflexionskoeffizient für p-polarisiertes Licht aus den Fresnelgleichungen lautet

$$r^p = \frac{n_2 \cos \alpha - n_1 \cos \beta}{n_2 \cos \alpha + n_1 \cos \beta} \quad (2.1)$$

mit dem Winkel des einfallenden (gebrochenen) Strahls  $\alpha$  ( $\beta$ ) und dem Brechungsindex  $n_1$  ( $n_2$ ) von Medium 1 (2). Wir betrachten in dieser Arbeit nur nicht magnetische Materialien, sodass die dielektrischen Eigenschaften der Medien vollständig durch ihre Permittivitäten  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  beschrieben werden können. Die Brechungsindices ergeben sich dann zu  $n_1 = \sqrt{\varepsilon_1}$  und  $n_2 = \sqrt{\varepsilon_2}$ . Permittivitäten sind im Allgemeinen komplexwertig mit einem Imaginärteil, der ein Maß für die Absorption im Material ist [15]. Wir wollen die Absorption hier zunächst vernachlässigen und betrachten daher nur den Realteil der Permittivitäten.

Mit Hilfe des Snelliusschen Brechungsgesetz  $n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta$  erkennt man, dass für die Winkelsummen  $\alpha + \beta = \pi/2$  und  $\alpha - \beta = \pi/2$  Spezialfälle von Gleichung (2.1) auftreten. Im ersten Fall verschwindet der Zähler in Gleichung (2.1) und der Reflexionskoeffizient wird null. Dies entspricht dem bekannten Brewster-Winkel, für den die Reflexion von p-polarisiertem Licht verschwindet [14, Kap. 8.4.5].

Der zweite Fall lässt den Nenner in Gleichung (2.1) null werden. Geht die Winkelsumme also gegen  $\alpha - \beta = \pi/2$ , geht der Reflexionskoeffizient gegen unendlich. Dies entspricht einer Resonanzbedingung, die nach Cardona [13] eine Existenzbedingung für Plasmonen darstellt. Wir setzen uns jetzt fest an die Stelle dieser Resonanz, indem wir uns auf die Winkel  $\alpha = \alpha_R$  und  $\beta = \beta_R$  mit  $\alpha_R - \beta_R = \pi/2$  beschränken. An dieser Stelle ist der Nenners von Gleichung (2.1) gleich null:

$$n_2 \cos \alpha_R + n_1 \cos \beta_R = 0. \quad (2.2)$$

Weiterhin teilen wir den Wellenvektor  $\vec{k}_1$  des einfallenden Lichts in Medium 1 in seine Komponenten senkrecht und parallel zur Grenzfläche  $k_\perp$  und  $k_\parallel$  auf. Der Betrag des Wellenvektors  $k_1 = \sqrt{k_\perp^2 + k_\parallel^2}$  kann auch mit Hilfe des Betrags des Wellenvektors des einfallenden Lichts im Vakuum  $k_0 = \omega/c$  und des Brechungsindex  $n_1$  von Medium 1 bestimmt werden. Es ergibt sich  $k_1 = \omega/c \cdot n_1$ . Wir erhalten mit Gleichung (2.2) und dem Betrag des Wellenvektors  $k_1$  so auf die folgenden zwei Gleichungen:

$$\tan \alpha_R = -\frac{n_2}{n_1}, \quad (2.3)$$

$$k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \cdot n_1^2. \quad (2.4)$$

Den Einfallswinkel  $\alpha_R$  kann man hier nicht im Allgemeinen als Winkel im geometrischen Sinne interpretieren. Das Medium 2 ist in dem hier beschriebenen Fall Metall. Metalle haben einen negativen Realteil der Permittivität. Da wir den Imaginärteil der Permittivität zunächst vernachlässigen wollen, wird der Brechungsindex des Mediums 2  $n_2 = \sqrt{\varepsilon_2}$  somit rein imaginär. Die Brechungsindices von Dielektrika sind im Allgemeinen im hier relevanten Wellenlängenbereich, d. h. dem sichtbaren und nahen infraroten Bereich, rein reell [15, Kap. 1.4]. Daher wird das Verhältnis der Brechungsindices in Gleichung (2.3) auch rein imaginär und der Winkel  $\alpha_R$  nimmt komplexe Werte an. Betrachtet man aber die senkrechte und parallele Komponente eines Wellenvektors  $k$  mit beliebigem Einfallswinkel  $\alpha$ , so gilt

$$\begin{aligned} k_{\parallel} &= |k| \sin \alpha, \\ k_{\perp} &= |k| \cos \alpha, \\ \frac{k_{\parallel}}{k_{\perp}} &= \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} = \tan \alpha. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Nun erkennt man, dass  $\tan \alpha$  als Verhältnis der senkrechten und parallelen Komponente aufgefasst werden kann. Mit einem imaginären Verhältnis der Brechungsindices muss also auch das Verhältnis der Komponenten imaginär sein. Wir werden im Folgenden bei der Betrachtung der Bedeutung komplexer Wellenvektoren erkennen, dass ein rein oder zumindest hauptsächlich imaginäres  $k_{\perp}$  notwendig für die Existenz des Plasmons ist.

### Dispersionsrelation der Plasmonen

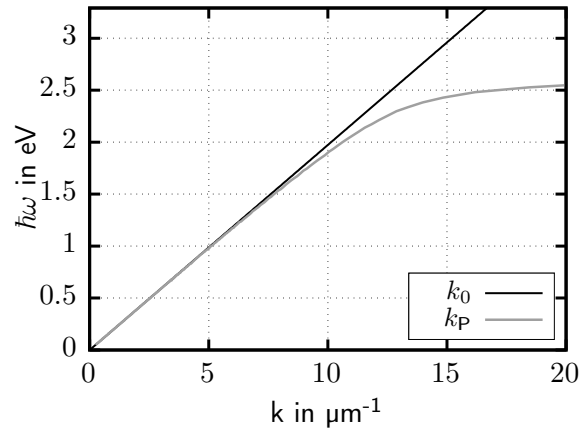
Die Lösung des Gleichungssystems aus Gleichung (2.3), Gleichung (2.4) und Gleichung (2.5) führt mit  $n_1^2 = \varepsilon_1$  und  $n_2^2 = \varepsilon_2$  auf

$$\boxed{k_{\parallel} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}}. \quad (2.6)$$

Dies ist die Dispersionsrelation der Plasmonen für eine einfache Grenzschicht zwischen Metall und Dielektrikum. Da der parallele Anteil  $k_{\parallel}$  die Propagationseigenschaften des Plasmons definierend beschreibt, wird er als Wellenvektor des Plasmons  $k_P$  bezeichnet. Wellenvektoren in Medien lassen sich als Produkt des



**Abb. 2.3.:** Berechnete Dispersionsrelation des Wellenvektors des Plasmons  $k_P$  und des Lichts  $k_0$  ohne Berücksichtigung des Imaginärteils der Permittivität. Die Permittivität von Gold für die Berechnung stammt aus [16].



Betrags des Wellenvektors im Vakuum  $k_0 = \omega/c$  und des entsprechenden Brechungsindex beschreiben. So ist z. B. der Wellenvektor in Medium 1  $k_1 = \omega/c \cdot n_1$ . Daher erkennt man, dass der Wurzelterm in Gleichung (2.6) einem Brechungsindex entspricht. Dieser Brechungsindex beschreibt ein einzelnes, homogenes Medium. Licht, das in diesem Medium propagiert, ist identisch mit dem Plasmon. Da dieses Medium in der Realität nicht homogen ist, sondern aus den Medien auf den beiden Seiten der Grenzfläche besteht, wird es als effektives Medium bezeichnet. Der Brechungsindex dieses Mediums

$$\frac{k_{\parallel}}{k_0} = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} = n_{\text{eff}} \quad (2.7)$$

wird effektiver Brechungsindex  $n_{\text{eff}}$  genannt. Der effektive Brechungsindex ist eine gleichwertige alternative Darstellung der Dispersion. Sie findet z. B. in Abschnitt 4.1 dieser Arbeit Anwendung, um die Funktionsweise von plasmonischen Wellenleitern intuitiver zu erläutern, als dies mit der Wellenvektordarstellung aus Gleichung (2.6) möglich wäre.

### Unterschied zwischen rein reellen und komplexen Wellenvektoren

Die Dispersion des Plasmons an einer Vakuum-Gold-Grenzfläche im Vergleich mit der Dispersion des Lichts ist als Beispiel in Abb. 2.3 zu sehen. Der Imaginärteil der Permittivität des Goldes wurde hier vernachlässigt. Dadurch ist der Wellenvektor des Plasmons  $k_P$  im gesamten gezeigten Bereich rein reell. Im Folgenden wollen wir die Plasmonen allgemeiner betrachten und komplexe Permittivitäten zulassen.

Wir gehen zunächst generell auf die Bedeutung von komplexen Wellenvektoren ein. Diese können wir am Einfachsten veranschaulichen, indem wir komplexe Wellenvektoren in den Ausdruck für eine ebene Welle einsetzen. Betrachten wir

also eine ebene Welle mit Amplitude  $\tilde{E}$  und harmonischer Zeitabhängigkeit  $i\omega t$  mit der Kreisfrequenz  $\omega$ . Das Koordinatensystem soll dabei eine x-Richtung, die der Richtung von  $k_P$  entspricht, und eine z-Richtung, die der Richtung von  $k_\perp$  entspricht, haben:

$$E(x, z, t) = \tilde{E} \cdot e^{i(k_P x + k_\perp z - \omega t)} . \quad (2.8)$$

Jetzt setzen wir komplexe Wellenvektoren der Form  $k_P = \text{Re}(k_P) + i \cdot \text{Im}(k_P)$  und  $k_\perp = \text{Re}(k_\perp) + i \cdot \text{Im}(k_\perp)$  ein und erhalten:

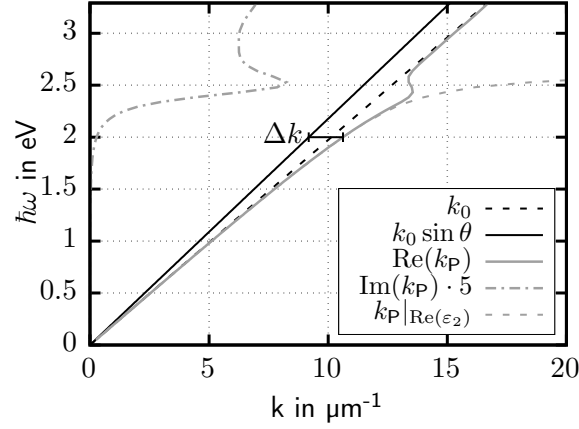
$$E(x, z, t) = \tilde{E} \cdot e^{i(\text{Re}(k_P)x + \text{Re}(k_\perp)z - \omega t)} \quad (2.9a)$$

$$\cdot e^{-\text{Im}(k_P)x} \cdot e^{-\text{Im}(k_\perp)z} . \quad (2.9b)$$

Die Faktoren der resultierenden ebenen Welle wurden in Gleichung (2.9) je nachdem, ob sie Real- oder Imaginärteil der Wellenvektorkomponenten beinhalten, in zwei Terme separiert. Term (2.9a) enthält die Realteile der Wellenvektoren. Er beschreibt die Oszillation der Welle. Die Imaginärteile erzeugen hingegen einen exponentiellen Abfall entlang ihrer Richtung. Dies ist in Term (2.9b) gezeigt. Komplexe Wellenvektoren beschreiben also gedämpfte Wellen. Da das Plasmon eine evaneszente Welle ist, gibt es keine Propagation und Oszillation in z-Richtung sondern nur ein exponentielles Abklingen des elektrischen Feldes. Daher muss die senkrechte Komponente  $k_\perp$  überwiegend imaginär sein. Wir erkennen weiter, dass die Verwendung der komplexen Permittivität in Gleichung (2.6) auch zu einem komplexen Wellenvektor  $k_P$  des Plasmons führt. Damit wird ein exponentieller Abfall des elektrischen Feldes auch in Ausbreitungsrichtung des Plasmons erwartet. Die im Imaginärteil der Permittivität berücksichtigten Absorptionseigenschaften der Materialien [15] führen also zu einer Dämpfung der Plasmonen. In Abb. 2.4 ist die Dispersion des Plasmons an einer Vakuum-Gold-Grenzschicht unter Berücksichtigung dieser Dämpfung dargestellt. Real- und Imaginärteil des Wellenvektors  $k_P$  sind dabei separat aufgetragen. Zum Vergleich ist auch der Verlauf aus Abb. 2.3, hier  $k_P|_{\text{Re}(\epsilon_2)}$  genannt, mit einer gestrichelten Linie mit eingezeichnet. Man erkennt, dass es bei ca. 2.5 eV zu einem Zurückklappen der Dispersionsrelation von  $\text{Re}(k_P)$  in Richtung der ebenfalls eingezeichneten Dispersionslinie des Lichts kommt. Dies ist verbunden mit einer starken Erhöhung des Imaginärteils bzw. der Dämpfung des Plasmons. Der hohe Energieverlust der Plasmonen ab dieser Energie lässt sich durch das Einsetzen der Interbandanregung in den d-Bändern im Gold erklären [16].

### Wellenvektorunterschied zwischen Licht und Plasmon

Aus der Tatsache, dass  $k_\perp$  überwiegend imaginär sein muss, ergibt sich mit Gleichung (2.4) folgende Konsequenz: Die rechte Seite von Gleichung (2.4) entspricht dem Betragsquadrat des Wellenvektors des Lichts, die linke Seite ist das Betragsquadrat der Komponenten des Plasmons. Da aber die senkrechte Komponente des



**Abb. 2.4.:** Berechnete Dispersionsrelation des Realteils  $\text{Re}(k_{\text{P}})$  und des Imaginärteils  $\text{Im}(k_{\text{P}})$  (fünffach vergrößert) des Wellenvektors des Plasmons, des Plasmons ohne Dämpfung  $k_{\text{P}}|_{\text{Re}(\varepsilon_2)}$  analog zu Abb. 2.3, des Lichts  $k_0$  und des oberflächenparallelen Anteils des Lichts  $k_0 \sin \theta$ , hier mit  $\theta = 65^\circ$ . Der Wellenvektorunterschied  $\Delta k$  zwischen Licht und Plasmon ist eingezeichnet. Die Permittivität von Gold für die Berechnung stammt aus [16].

Plasmons hauptsächlich imaginär ist und ihr Quadrat daher negativ wird, muss der Wellenvektor des Plasmons  $k_{\text{P}}$  zwingend größer als der Wellenvektor des Lichts  $k_0$  sein. Durch diesen Wellenvektorunterschied

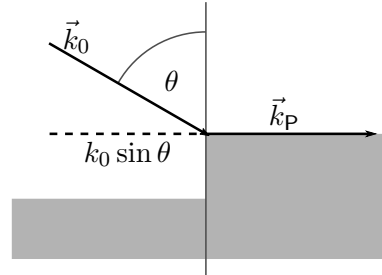
$$\Delta k_{\min} = k_{\text{P}} - k_0, \quad (2.10)$$

den wir hier aufgrund des im Folgenden erläuterten Umstands  $\Delta k_{\min}$  nennen, ist eine direkte Kopplung von Plasmon und Licht nicht möglich. Wenn wir jetzt noch berücksichtigen, dass die Wellenvektoren nicht nur im Betrag sondern auch in der Richtung übereinstimmen müssen, um eine Kopplung zu gestatten, kann dieser Unterschied auch größer werden:  $\vec{k}_{\text{P}}$  ist immer parallel zur Oberfläche. Wir möchten alle Einfallswinkel des Lichts zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  zulassen und betrachten dafür die in Abb. 2.5 skizzierte typische Anregungsgeometrie mit einem willkürlichen Einfallswinkel  $\theta$ . Der Betrag des Anteils des Wellenvektors des Lichts  $\vec{k}_0$ , der parallel zum Plasmon  $\vec{k}_{\text{P}}$  ist, ist  $k_0 \sin \theta$ . Damit können Gleichung 2.10 verallgemeinern und erhalten

$$\Delta k = k_{\text{P}} - k_0 \sin \theta. \quad (2.11)$$

Die Dispersion des oberflächenparallelen Anteils des Lichts  $k_0 \sin \theta$  mit einem Einfallswinkel  $\theta = 65^\circ$ , der in dieser Arbeit verwendet wird, ist in Abb. 2.3 als durchgezogene schwarze Linie eingetragen. Der Wellenvektorunterschied  $\Delta k$  ist

**Abb. 2.5.:** Schematische Darstellung der typischen Anregungsgeometrie von Plasmonen. Der Wellenvektor des Lichts  $\vec{k}_0$  mit dem Einfallswinkel  $\theta$  trifft auf eine Stufenkante in der Metalloberfläche (hellgrau). Ein Plasmon mit Wellenvektor  $\vec{k}_P$  wird angeregt. Der zu  $\vec{k}_P$  parallele Anteil von  $\vec{k}_0$  mit Betrag  $k_0 \sin \theta$  ist eingezeichnet (gestrichelte Linie).



dort gut als Abstand dieser Linie zur Dispersion des Plasmons bei einer festen Energie zu erkennen. Zusätzlich ist er für eine willkürlich ausgewählte Energie von  $\hbar\omega = 2 \text{ eV}$  beispielhaft eingezeichnet.

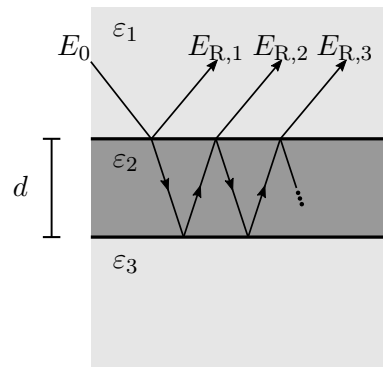
### Kopplung von Licht und Plasmon

In Abb. 2.5 wurde bereits eine Stufenkante in der Metalloberfläche eingezeichnet. Stufenkanten dieser Art werden in der vorliegenden Arbeit genutzt, um Licht und Plasmon zu koppeln und das Plasmon mit Hilfe von Laserlicht anregen zu können. Die Stufenkante wirkt dabei analog zu einem Gitterkoppler: Das Licht kann beim Einfall auf eine solche Struktur einen zusätzlichen Beitrag in Form eines Vielfachen des Gittervektors  $g$  aufnehmen [12, Kap. 2.2]. Wenn dieser Beitrag exakt dem benötigten Wellenvektorunterschied  $\Delta k$  entspricht, ist eine Kopplung möglich. Bei Gitterkopplern wird dieser Beitrag durch ihre Periodizität im Ortsraum hervorgerufen. Stufenkanten sind hingegen im Ort sehr scharf lokalisiert. Daher folgt ihr Beitrag aus der Orts-Wellenvektor-Unschärfe und hat nicht die Form eines definierten  $g$ , sondern deckt einen breiten Bereich  $\Delta g$  ab. Stufenkanten erlauben also die Koppelung von Licht und Plasmon innerhalb einer großen Bandbreite. Eine systematische Untersuchung der Einkoppelung an Stufenkanten wurde in [17] durchgeführt.

### Eigenschaften des Plasmons an einer Vakuum-Gold-Grenzfläche

Zuletzt betrachten wir beispielhaft die Eigenschaften des Plasmons an einer Vakuum-Gold-Grenzfläche bei einer Anregungswellenlänge von 800 nm, was in etwa der typischen in dieser Arbeit verwendeten Anregungswellenlänge entspricht. Wir verwenden die Gleichungen (2.6) und (2.4) mit den entsprechenden Permittivitäten<sup>1</sup> und erhalten einen Wellenvektor  $k_P$  von  $(8,015 + i0,008) \mu\text{m}^{-1}$ , eine senkrechte Komponente im Vakuum  $k_{\perp, \text{Vakuum}} = (-0,041 + i1,600) \mu\text{m}^{-1}$  und eine senkrechte Komponente im Gold von  $k_{\perp, \text{Gold}} = (-0,956 - i40,11) \mu\text{m}^{-1}$ . Damit hat das

<sup>1</sup>Dies entspricht  $\epsilon_1 = \epsilon_{\text{Vakuum}} = 1, \epsilon_2 = \epsilon_{\text{Au}} = -25,025 + i1,245$  [16]



**Abb. 2.6.:** Mehrfache Reflexion an einem Dreischichtsystem mit den Medien 1 mit Permittivität  $\varepsilon_1$ , Medium 2 mit Permittivität  $\varepsilon_2$  und Medium 3 mit Permittivität  $\varepsilon_3$ .

Plasmon mit  $2\pi/\text{Re}(k_P) = 783,9 \text{ nm}$  eine Wellenlänge, die wie erwartet kleiner als die Anregungswellenlänge des Lichts ist. Um ein Verständnis für die räumliche Ausdehnung des Plasmons zu erlangen, betrachtet man die Abklinglänge der Intensität  $1/(2 \cdot \text{Im}(k_P))$  in Ausbreitungsrichtung und  $1/(2 \cdot \text{Im}(k_\perp))$  in senkrechter Richtung. Innerhalb einer Abklinglänge fällt die Intensität  $I$  auf  $1/e \cdot I \approx 0,37 \cdot I$  ab. Wir erhalten hier eine Abklinglänge von  $62,5 \mu\text{m}$  in Ausbreitungsrichtung, von  $312,5 \text{ nm}$  im Vakuum und von  $12,47 \text{ nm}$  im Gold. Man erkennt, dass das Plasmon in senkrechter Richtung auf Distanzen unterhalb der halben Wellenlänge an der Grenzfläche lokalisiert ist und deshalb, wie am Anfang des Kapitels angemerkt, zum elektrischen Nahfeld gehört. Es ist auch ersichtlich, dass die Dämpfung in Ausbreitungsrichtung signifikant ist.

Wenn man Metall- und Dielektrikumsschichten betrachten möchte, deren Dicken in der Größenordnung der Abklinglänge oder darunter liegen, müssen die angrenzenden Medien wie z. B. das Substrat, das die Metallschicht trägt, oder Superstrate oberhalb der dielektrischen Deckschicht berücksichtigt werden. Um Gleichung (2.6) herzuleiten, wurden solche Einflüsse explizit vernachlässigt. Die bisherige Betrachtung verliert also ihre Gültigkeit, wenn wir sehr dünne Metall- oder Dielektrikumsschichten betrachten wollen. Daher gehen wir jetzt auf Methoden ein, die die Berechnung der Dispersionsrelation in solchen Fällen erlauben. Zunächst betrachten wir Sonderfälle, in denen eine Herleitung über die Fresnelgleichungen möglich ist. Danach werden Methoden erläutert, die auch auf beliebige Probengeometrien angewandt werden können.

## 2.2. Dreischichtsysteme

Der Sonderfall sogenannter Dreischichtsysteme kann ebenfalls mit Hilfe der Fresnelgleichungen beschrieben werden. Als Dreischichtsysteme bezeichnen wir idealisierte Probensysteme, die aus einer unendlichen dicken Schicht, einer Zwischenschicht

mit endlicher Dicke und einer abschließenden, unendlich dicken Schicht bestehen. In Abb. 2.6 ist ein solches System schematisch dargestellt. Es besteht aus den Medien 1 mit Permittivität  $\varepsilon_1$ , Medium 2 mit Permittivität  $\varepsilon_2$  und Medium 3 mit Permittivität  $\varepsilon_3$ . In Systemen dieser Art kommt es, wie in Abb. 2.6 dargestellt, zu einer Mehrfachreflexion: Zunächst wird der einfallende Strahl  $E_0$  an der Grenzfläche zwischen den Medien 1 und 2 reflektiert, was in Strahl  $E_{R,1}$  resultiert. Da im Allgemeinen nur ein Teil des einfallenden Lichts reflektiert wird, tritt ein transmittierter Strahl im Medium 2 auf, der dann an der Grenzfläche zwischen den Medien 2 und 3 reflektiert wird. Dieser Strahl  $E_{R,2}$  wird allerdings an der Grenzfläche zwischen den Medien 2 und 1 auf dem Weg aus dem System hinaus erneut teilweise reflektiert. Daher tritt eine zweite Reflexion an der Grenzfläche zwischen den Medien 2 und 3 auf, die im Strahl  $E_{R,3}$  resultiert. Diese Mehrfachreflexion setzt sich unendlich oft fort. Es ist anzumerken, dass es im Allgemeinen natürlich auch zur Transmission von Medium 2 in Medium 3 hinein kommt. Es existiert im Dreischichtsystem aber keine weitere Grenzschicht unterhalb von Medium 3, die diese transmittierten Strahlen erneut reflektieren könnte. Daher liefern sie keinen Beitrag zum Reflexionskoeffizienten des Systems und sind auch in Abb. 2.6 nicht mit eingezeichnet. Um den Reflexionskoeffizienten für p-polarisiertes Licht für das gesamte Dreischichtsystem  $r_{123}^p$  zu erhalten, müssen wir das Verhältnis der Summe der elektrischen Felder aller reflektierten Strahlen  $E_{R,\text{tot}}$  zum elektrischen Feld des einfallenden Strahl  $E_0$  betrachten:

$$r_{123}^p = \frac{E_{R,1} + E_{R,2} + E_{R,3} + \dots}{E_0} = \frac{E_{R,\text{tot}}}{E_0}. \quad (2.12)$$

Wir können hier die Reflexionskoeffizienten  $r_{ij}$  analog zu Gleichung (2.1) und die Transmissionskoeffizienten  $t_{ij} = 1 + r_{ij}$  verwenden, die jeweils an den einzelnen Grenzflächen zwischen den Medien  $i$  und  $j$  auftreten, um die Summanden des reflektierten Lichts in Gleichung (2.12) zu bestimmen. Es ist anzumerken, dass diese Koeffizienten die Koeffizienten für p-polarisiertes Licht  $r_{ij} = r_{ij}^p$  und  $t_{ij} = t_{ij}^p$  sind. Da wir hier lediglich p-polarisiertes Licht betrachten, wird der Index p im Folgenden nicht mehr explizit aufgeschrieben.  $E_{R,1}$  entsteht durch eine einfache Reflexion an der Grenzschicht zwischen den Medien 1 und 2. Daher gilt:

$$E_{R,1} = E_0 \cdot r_{12}. \quad (2.13)$$

Für  $E_{R,2}$  müssen wir den an der Grenzfläche zwischen den Medien 1 und Medium 2 mit dem Koeffizienten  $t_{12}$  transmittierten Strahl betrachten. Dieser Strahl durchquert das Medium 2 mit der Schichtdicke  $d$ , wird an der Grenzfläche zwischen den Medien 2 und 3 mit dem Koeffizienten  $r_{23}$  reflektiert und durchquert dann erneut das Medium 2. Beim zweimaligen Durchqueren des Mediums erhält die Lichtwelle eine zusätzliche Phase und kann Absorption erfahren. Zuletzt wird der Strahl aus

dem Medium 2 in das Medium 1 transmittiert. Für diese Transmission gilt der Koeffizient  $t_{21}$ . Es ergibt sich:

$$E_{R,2} = E_0 \cdot t_{12} \cdot r_{23} \cdot e^{i2k_2d} \cdot t_{21} \quad (2.14)$$

mit dem Phasen- und Absorptionsterm  $e^{i2k_2d}$  und dem mit Hilfe von Gleichung (2.4) bestimmten senkrechten Anteil des Wellenvektors in Medium 2

$$k_2 = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - k_p^2}. \quad (2.15)$$

$E_{R,3}$  folgt analog zu  $E_{R,2}$ , erfährt allerdings vor der abschließenden Transmission ins Medium 1 zusätzlich eine weitere Reflexion an der Grenzfläche zwischen den Medien 2 und 1 mit Koeffizient  $r_{21}$ , eine weitere Reflexion an der Grenzfläche zwischen den Medien 2 und 3 mit Koeffizient  $r_{23}$  und durchquert das Medium 2 erneut zweimal, sodass ein weiterer Phasenterm entsteht. Damit ergibt sich:

$$E_{R,3} = E_0 \cdot t_{12} \cdot r_{23} \cdot e^{i2k_2d} \cdot r_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{i2k_2d} \cdot t_{21}. \quad (2.16)$$

Alle weiteren reflektierten Strahlen unterscheiden sich von Gleichung (2.16) nur durch je einen weiteren Faktor  $r_{21}r_{23}e^{i2k_2d}$ . Wir können die Summe aller reflektierten Strahlen aus Gleichung (2.12) durch Einsetzen der Gleichungen (2.13), (2.14), (2.16) und aller weiteren Terme daher auch wie folgt darstellen:

$$\begin{aligned} E_{R,\text{tot.}} &= E_{R,1} + E_{R,2} + E_{R,3} + \dots \\ &= E_0 \cdot \left( r_{12} + t_{12}t_{21}r_{23}e^{i2k_2d} + t_{12}t_{21}r_{23}e^{i2k_2d}r_{21}r_{23}e^{i2k_2d} + \dots \right) \\ &= E_0 \cdot \left( r_{12} + t_{12}t_{21}r_{23}e^{i2k_2d} \sum_{l=0}^{\infty} \left( r_{21}r_{23}e^{i2k_2d} \right)^l \right). \end{aligned} \quad (2.17)$$

Die unendliche Summe in Gleichung (2.17) ist eine unendliche geometrische Reihe. Da der Betrag der Reflexionskoeffizienten immer kleiner oder gleich eins ist, ist diese Reihe konvergent und die Summe kann ausgeführt werden [18, S. 386]. Zusätzlich verwenden wir hier die Stokes'schen Relationen  $r_{ij} = -r_{ji}$  und  $r_{ij}^2 + t_{ij}t_{ji} = 1$  (siehe [19, Kap. 4.10]) und teilen durch  $E_0$ . Damit erhalten wir den in Gleichung (2.12) eingeführten Reflexionskoeffizienten des Gesamtsystems:

$$\begin{aligned} r_{123} &= r_{12} + t_{12}t_{21}r_{23}e^{i2k_2d} \sum_{l=0}^{\infty} \left( r_{21}r_{23}e^{i2k_2d} \right)^l \\ &= r_{12} + (1 - r_{12}^2) \cdot r_{23}e^{i2k_2d} \cdot \left( \frac{1}{1 - r_{21}r_{23}e^{i2k_2d}} \right) \\ &= \frac{r_{12} + r_{23}e^{i2k_2d} + r_{12}^2r_{23}e^{i2k_2d} - r_{12}^2r_{23}e^{i2k_2d}}{1 + r_{12}r_{23}e^{i2k_2d}} \\ &= \frac{r_{12} + r_{23}e^{i2k_2d}}{1 + r_{12}r_{23}e^{i2k_2d}}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

### Bestimmung der Dispersionsrelation aus dem Reflexionskoeffizienten

Die Nullstellen des Nenners des Reflexionskoeffizienten aus Gleichung (2.18) können jetzt wie in Abschnitt 2.1 verwendet werden, um die Dispersionsrelation der Plasmonen zu berechnen. Die Reflexionskoeffizienten  $r_{12}$  und  $r_{23}$  sind beide von der in Gleichung (2.1) angegebenen Form mit entsprechend der Medien 1,2 bzw. 2,3 angepassten Größen. Sie lassen sich mit Hilfe des Zusammenhangs, der in Gleichung (2.5) festgehalten ist, mit  $k_i = k_0 \cdot n_i$  und mit  $n_i^2 = \varepsilon_i$  auch wie folgt darstellen:

$$r_{12} = \frac{n_2 \cos \alpha - n_1 \cos \beta}{n_2 \cos \alpha + n_1 \cos \beta} = \frac{\frac{k_1}{\varepsilon_1} - \frac{k_2}{\varepsilon_2}}{\frac{k_1}{\varepsilon_1} + \frac{k_2}{\varepsilon_2}}. \quad (2.19)$$

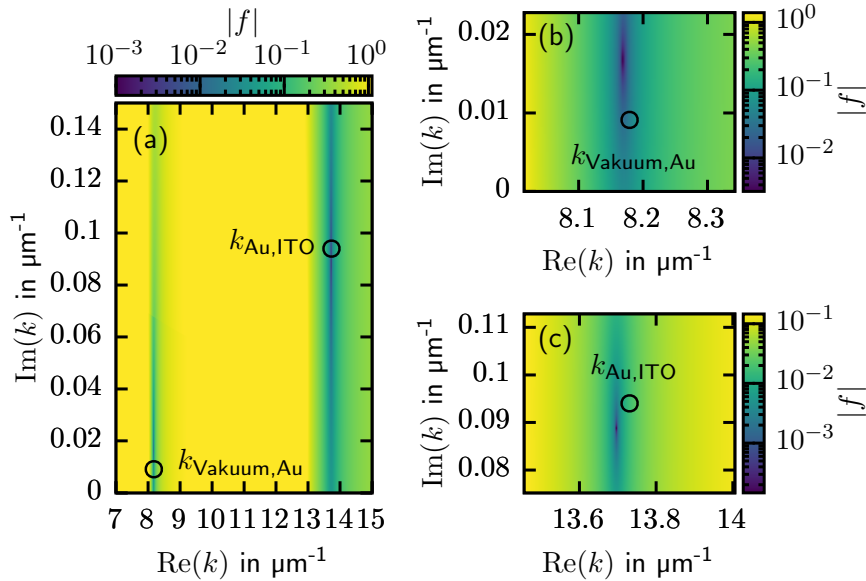
$k_1$  und  $k_2$  sind hier wieder die senkrechten Wellenvektoren nach Gleichung (2.15) mit entsprechend dem jeweiligen Medium angepasster Permittivität. Die Reflexionskoeffizienten dieser Form werden jetzt in den Nenner von Gleichung (2.18) eingesetzt. Man erhält:

$$1 + \frac{\left(\frac{k_1}{\varepsilon_1} - \frac{k_2}{\varepsilon_2}\right) \left(\frac{k_2}{\varepsilon_2} - \frac{k_3}{\varepsilon_3}\right)}{\left(\frac{k_1}{\varepsilon_1} + \frac{k_2}{\varepsilon_2}\right) \left(\frac{k_2}{\varepsilon_2} + \frac{k_3}{\varepsilon_3}\right)} \cdot e^{i2k_2d} = 0. \quad (2.20)$$

Dies ist die sogenannte implizite Dispersionsrelation. Der Grund für diese Bezeichnung ist der Folgende: Wie man an Gleichung (2.15) erkennt, ist die gesuchte Größe, der Wellenvektor des Plasmons  $k_P$ , in den einzelnen senkrechten Komponenten  $k_1$ ,  $k_2$  und  $k_3$  zu finden und so also nur implizit in der Dispersionsrelation enthalten. Eine weitere analytische Lösung von Gleichung (2.20) ist nicht möglich, sofern die Dicke der Zwischenschicht  $d$  nicht gegen unendlich geht. In diesem Fall erhält man wieder den einfachen Fall aus dem vorherigen Abschnitt, der in Gleichung (2.6) festgehalten ist. Es sind für diese Arbeit besonders zwei Fälle interessant: Ein Schichtsystem der Form Dielektrikum-Dielektrikum-Metall, in dem das Plasmon ein Mischdielektrikum spürt, und ein System der Form Dielektrikum-Metall-Dielektrikum, wo es je eine Plasmonenmode auf beiden Seiten der Metallschicht geben kann.

Die komplexen Wellenvektoren, für die Gleichung (2.20) bei festgehaltener Anregungsfrequenz  $\omega$  erfüllt ist, stellen die Wellenvektoren  $k_P$  der Plasmonenmoden da. Diese Wellenvektoren können nur numerisch gefunden werden, indem man z. B. für einen Bereich von Wellenvektoren in der komplexen Ebene die linke Seite von Gleichung (2.20) löst und nach Nullstellen im Betrag sucht. Dies ist für ein Vakuum-Gold-ITO-System bei einer Anregungsfrequenz  $\omega = 2.4 \text{ fs}^{-1}$  mit einer Goldschichtdicke von 50 nm in Abb. 2.7 dargestellt. Es wurde hier auf einem Bereich für  $k$  von  $(7 + i0) \mu\text{m}^{-1}$  bis  $(15 + i0.15) \mu\text{m}^{-1}$  gerechnet, der mit  $2000 \cdot 1500$  Punkten diskretisiert wurde. Für die Berechnung wurden die optischen Eigenschaften von





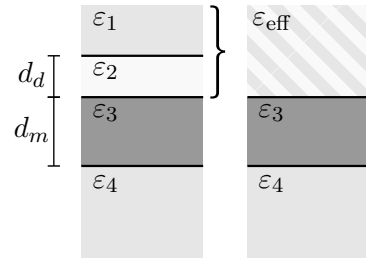
**Abb. 2.7.:** (a) Betrag der Lösung der linken Seite von Gleichung 2.20, hier mit  $|f|$  bezeichnet, für einen Bereich von  $k$ . (b) Ausschnitt von (a), der das linke Minimum vergrößert darstellt. (c) Ausschnitt von (a), der das rechte Minimum vergrößert darstellt.

Gold aus [16] und von ITO aus [20] verwendet. Der Betrag dieser Lösung, den wir hier  $|f|$  nennen, ist in Farbkodierung logarithmisch aufgetragen. Zur Orientierung sind auch noch die Lösungen nach Gleichung (2.6) für Vakuum-Gold bzw. Gold-ITO mit Markierungen eingetragen. In Abb. 2.7(a) ist der gesamte Berechnungsbereich gezeigt. Es ist zu erkennen, dass der Betrag in der Nähe der Markierungen gegen null geht. Die Diskretisierung des Suchbereichs ist jedoch nicht fein genug gewählt, um Werte unterhalb von etwa  $3 \cdot 10^{-3}$  für das linke Minimum und etwa  $1 \cdot 10^{-4}$  für das rechte Minimum zu erreichen. In Abb. 2.7(b) und (c) ist jeweils ein vergrößerter Ausschnitt um das linke bzw. um das rechte Minimum des Betrages gezeigt. In diesen Ausschnitten ist zu erkennen, dass die Positionen der Minima von  $|f|$  nicht mit den Markierungen, die die nach Gleichung (2.6) berechneten Werte angeben, übereinstimmen. Dieser Unterschied zwischen den Positionen der Minima der Berechnung und den markierten Werten belegt den Einfluss der dünnen Goldschichtdicke.

### Abschließende Anmerkungen

Einige Anmerkungen sind an dieser Stelle sinnvoll: Gleichung (2.20) findet sich in der Literatur in einer Vielzahl von Formen. Dabei wird häufig der folgende

**Abb. 2.8.:** Näherungsweise Beschreibung eines Vierschichtsystems (**links**) bestehend aus vier Medien mit den Permittivitäten  $\varepsilon_1$  bis  $\varepsilon_4$  über ein effektives Dreischichtsystem (**rechts**) bestehend aus drei Medien mit den Permittivitäten  $\varepsilon_{\text{eff}}$ ,  $\varepsilon_3$  und  $\varepsilon_4$ .



Umrechnungsschritt verwendet:

$$k_2^* = ik_2 = i\sqrt{\frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon_2 - k_P} = \sqrt{k_P - \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon_2} \quad (2.21)$$

Mit dieser Definition geht der Phasen- und Absorptionsterm  $e^{i2k_2d}$  in  $e^{2k_2^*d}$  über. Dies findet sich zum Beispiel in [10] und [21]. Es ist wichtig, zu identifizieren, welche Form des Phasenterms verwendet wurde, um grob falsche Ergebnisse bei der Berechnung zu vermeiden. Weiterhin ist anzumerken, dass die senkrechten Komponenten des Wellenvektors nach Gleichung (2.15) nur bis auf das Vorzeichen definiert sind. Sie müssen in den einzelnen Medien immer den physikalisch gegebenen exponentiellen Abfall der Intensität des Plasmons sicherstellen, der von der Grenzschicht zwischen Metall und Dielektrikum hinweg verläuft. Dies kann es unter Umständen, je nach Wahl des Koordinatensystems, erforderlich machen, Vorzeichen anzupassen.

### 2.3. Vierschichtsysteme

Für den besonderen Fall eines idealisierten Vierschichtsystems ist es ebenfalls möglich die Dispersionsrelation mit Hilfe der impliziten Lösung näherungsweise zu bestimmen. Als Vierschichtsystem bezeichnen wir ein System, das aus einer unendlich dicken Dielektrikumsschicht, einer endlichen Dielektrikumsschicht mit Dicke  $d_d$ , einer endlichen Metallschicht mit Dicke  $d_m$  und einer weiteren unendlich dicken Dielektrikumsschicht besteht. Ein solches System ist schematisch auf der linken Seite von Abb. 2.8 dargestellt. Hierzu betrachtet man zuerst ein Dreischichtsystem der Form Dielektrikum-Dielektrikum-Metall, das aus den ersten beiden Dielektrika mit Permittivitäten  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  und aus dem gleichen Metall mit Permittivität  $\varepsilon_3$  wie das Vierschichtsystem besteht. Dabei wird die Metallschicht zunächst als unendlich dick angenähert. Dann wird mit Hilfe der Nullstellen von (2.20) die Dispersionsrelation an diesen System bestimmt. Nun macht man die Annahme, dass diese Dispersion näherungsweise auch mit Gleichung (2.6) beschrieben werden kann, wenn man die beiden Dielektrika nicht mehr mit je ihren eigenen optischen Eigenschaften beschreibt, sondern die beiden Schichten zusammen als ein effektives Dielektrikum

auffasst, dessen optische Eigenschaften über eine effektive Permittivität  $\varepsilon_{\text{eff}}$  definiert sind. Man erhält mit diesen Annahmen die effektive Permittivität als

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{\frac{c^2 k_{\text{P}}^2}{\omega^2} \varepsilon_3}{\varepsilon_3 - \frac{c^2 k_{\text{P}}^2}{\omega^2}}, \quad (2.22)$$

wobei  $k_{\text{P}}$  hier der aus der impliziten Dispersionsrelation [Gleichung (2.20)] erhaltene Wellenvektor und  $\varepsilon_3$  die Permittivität des Metalls ist. Diese effektive Permittivität kann dann verwendet werden, um erneut ein Dreischichtsystem aufzustellen, das diesmal von der Form Dielektrikum-Metall-Dielektrikum ist. Hier ist die erste Dielektrikumsschicht die Schicht, die durch die effektive Permittivität beschrieben wird. Dieses effektive Dreischichtsystem ist auf der rechten Seite von Abb. 2.8 dargestellt. Die Lösungen der impliziten Dispersionsrelation dieses effektiven Systems sind nun gleichzeitig eine Näherungslösung für das gesamte Vierschichtsystem.

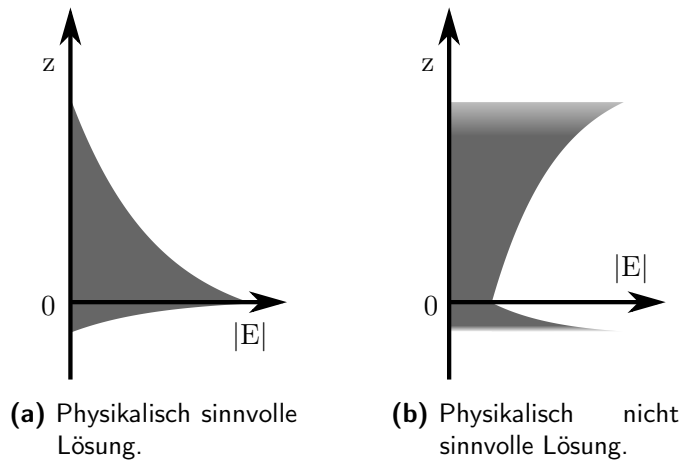
## 2.4. Numerische Methoden

Soll die plasmonische Dispersionsrelation für Systeme aus einer Vielzahl von Schichten oder für komplexe Geometrien in zwei oder drei Dimensionen berechnet werden, so sind die Grenzen der teilanalytischen Rechnung, wie sie bisher an den Drei- und Vierschichtsystemen durchgeführt wurde, erreicht. Daher sind vollnumerische Methoden unumgänglich, die in der Lage sind, auch für komplizierte Geometrien die Dispersionsrelation näherungsweise zu berechnen. Die gängigsten vollnumerischen Methoden sind die Methode der finiten Elemente (engl. „finite element method“, kurz „FEM“) und die Methode der finiten Differenzen in der Zeitdomäne (engl. „finite difference time domain“, kurz „FDTD“).

Für das Verständnis dieser Arbeit ist eine tiefe Kenntnis der Methoden nicht erforderlich. Sie werden daher im Folgenden nur kurz vorgestellt. Der interessierte Leser kann eine weitergehende Einführung zur Numerik von elektromagnetischen Problemen im *EMI/EMC Computational Modeling Handbook* [22] finden. Eine weiterführende Quelle zur FEM speziell findet sich in *Fundamentals of finite element analysis* [23]. In Abschnitt 1.2.2 von *Fundamentals of finite element analysis* wird auch auf den Unterschied FEM zu FDTD noch einmal eingegangen. Die FDTD für elektromagnetischen Felder ist ursprünglich von K. Yee in *Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media* [24] beschrieben worden.

### Wesentliche Merkmale von FEM und FDTD

Das zu lösende Problem ist für FEM und FDTD gleich. Die Maxwellgleichungen müssen auf den genannten komplizierten Geometrien gelöst werden, um schließen zu



**Abb. 2.9.:** Einfluss der mathematisch richtigen Lösungen von  $k_{\perp}$ .

können, welche Feldverteilung und damit Wellenvektoren  $k_{\parallel}$  und  $k_{\perp}$  das Plasmon bei einer gegebenen Anregungsfrequenz  $\omega$  aufweist. Eine analytische Lösung für den gesamten Bereich existiert aber nicht. Der erste Schritt beider Methoden ist daher die Aufteilung des Gesamtbereichs in ein Gitter aus kleinen Unterbereichen, ein sogenanntes „Mesh“, auf denen jeweils eine Lösung gefunden werden kann.

Der Hauptunterschied zwischen den beiden Methoden ist, dass der Fokus der FEM auf der statischen Betrachtung von Systemen ähnlich zu den oben angegebenen Rechnungen zu Zwei-, Drei- und Vierschichtsystemen liegt. Das Ergebnis ist dabei eine statische Beschreibung des Gesamtsystems durch Interpolation von Lösungen an den Gitterpunkten. Die Betrachtung der zeitlichen Entwicklung von Feldern im System ist nicht vorgesehen. Das Mittel der Wahl hierfür ist die FDTD, da diese Methode, wie ihr Name besagt, intrinsisch in der Zeitdomäne abläuft. Sie betrachtet allerdings das System ausschließlich an den Gitterpunkten und führt keine Interpolation durch. Dadurch ist FEM für eine statische Betrachtung der Feldverteilungen die bessere Wahl.

### Entstehung von nicht physikalischen Lösungen

Beide Methoden können auf Lösungen führen, die zwar mathematisch die Maxwellgleichungen unter den entsprechenden Randbedingungen und mit der geforderten Toleranz lösen, physikalisch aber nicht notwendigerweise sinnvoll sind. Eine kritische Betrachtung jeder Lösung ist daher unbedingt erforderlich. Dieses Problem tritt auch bei den in den Abschnitten 2.1, 2.2 und 2.3 vorgestellten analytischen und teilanalytischen Verfahren bei der Bestimmung der senkrechten Anteile des Plasmons  $k_{\perp}$  nach Gleichung (2.15) auf. Wir können diesen einfacheren Fall des

Problems nutzen, um zu verdeutlichen, wie es zu mathematisch korrekten aber nicht physikalischen Lösungen kommen kann: Wir betrachten hierfür das Plasmon an einer Vakuum-Gold-Grenzschicht. Es gilt analog zu Gleichung (2.15)

$$k_{\perp,i} = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_i - k_{\text{p}}^2} \quad (2.23)$$

im Medium  $i$  mit  $i \in \{1, 2\}$ . Medium 1 soll Vakuum und Medium 2 soll Gold sein. Wir setzen den Nullpunkt der  $z$ -Ache auf die Oberfläche des Goldes. Die Richtung ins Vakuum sei in positiver  $z$ -Richtung  $z_+ \in \mathbb{R}_{\geq 0}$  und die Richtung ins Gold in negativer  $z$ -Richtung  $z_- \in \mathbb{R}_{< 0}$ . Der Radikand der Quadratwurzel in Gleichung (2.23) ist komplexwertig. Die Wurzel hat damit immer zwei Lösungen, die sich im Vorzeichen von Real- und Imaginärteil unterscheiden [18, Seite 227]. Wir müssen die Lösung, die physikalisch richtig ist, auswählen. Wie wir aus Gleichung (2.9b) wissen, entsteht durch den komplexen Wellenvektor eine Exponentialfunktion  $\exp(-\text{Im}(k_{\perp})z)$ . Da das Plasmon eine evaneszente Welle ist, muss dieser exponentielle Abfall in  $z$ -Richtung in beide Medien hinein gegeben sein. Nun betrachten wir die bereits in Abschnitt 2.1 vorgestellten senkrechten Anteile  $k_{\perp,\text{Vakuum}} = (-0,041 + i1,600) \mu\text{m}^{-1}$  im Vakuum und  $k_{\perp,\text{Gold}} = (-0,956 - i40,11) \mu\text{m}^{-1}$  im Gold und erhalten so  $\exp(-1,6 \mu\text{m}^{-1} \cdot z_+)$  im Vakuum und  $\exp(40,11 \mu\text{m}^{-1} \cdot z_-)$ . Da alle  $z_+$  positiv oder null und alle  $z_-$  negativ oder null sind, erkennt man, dass hier der exponentielle Abfall von der Grenzfläche aus in beide Richtungen physikalisch richtig wiedergegeben wird. Dies ist in Abb. 2.9(a) schematisch dargestellt. Die jeweils andere Lösung der senkrechten Anteile führt durch die umgekehrten Vorzeichen der Imaginärteile auf  $\exp(1,6 \mu\text{m}^{-1} \cdot z_+)$  und  $\exp(-40,11 \mu\text{m}^{-1} \cdot z_-)$ . So entsteht ein exponentieller Anstieg ins Vakuum bzw. ins Gold, der nicht den physikalischen, messbaren Gegebenheiten entspricht. Diese Situation ist Abb. 2.9(b) skizziert. Die zweite Lösung ist aber eine mathematisch richtige Lösung der Gleichungen. Dieses Beispiel verdeutlicht, dass die Untersuchung von berechneten Lösungen auf ihre physikalische Stimmigkeit zwingend nötig ist.

### Numerische Berechnungen in dieser Arbeit

In dieser Arbeit wurde FEM für die Berechnung der Dispersion in plasmonischen Wellenleitern verwendet. Eine detaillierte Erklärung der Berechnung ist im Manuskript in Kapitel 4 zu finden. FDTD wird in Kapitel 6 genutzt, um die Propagation der Plasmonen in einem Probensystem zu berechnen. Die eigentliche Berechnung und Erstellung des Modells wurde von Prof. Jost Adam der Universität von Süddänemark durchgeführt. Eine detailliertere Beschreibung ist Abschnitt 6.6 zu finden.



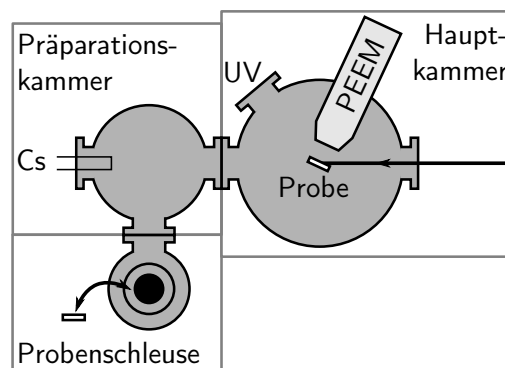
## 3. Aufbau und Messmethoden

In diesem Kapitel wird der in dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau vorgestellt. Es wird auf die essentiellen Teile und die damit verbundene Mess- und Auswertungsmethodik eingegangen. Der Aufbau besteht im Wesentlichen aus einem Ultrahochvakuumsystem (kurz „UHV-System“), das auch das PEEM beinhaltet, und einem Lasersystem, das die nötigen Laserpulse für die Photoemission und die Anregung der Plasmonen liefert.

Die Photoemission und die Erzeugung von ultrakurzen Lichtpulsen sind keine trivialen Thematiken. Eine tiefgehende Kenntnis dieser Thematiken ist aber für das Verständnis dieser Arbeit nicht erforderlich. Es wird daher weitgehend auf entsprechende Abschnitte verzichtet. Der interessierte Leser kann in *Surface Microscopy with Low Energy Electrons* [25] und *Photoelectron Spectroscopy* [26] eine Einführung in die Grundlagen der Photoemission finden. In [25] finden sich auch Informationen und weitere Grundlagen zum PEEM, u. a. zu weiteren Anwendungsmöglichkeiten. Die Grundlagen zur Erzeugung und Beschreibung von ultrakurzen Laserpulsen sind in Kapitel 12 von *Springer Handbook of Lasers and Optics* [27] ausführlich beschrieben.

### 3.1. UHV-System

Das verwendete UHV-System ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt. Die Kammer ist in drei Teile aufgeteilt. Der kleinste Teil ist die *Probenschleuse*. Die Probenschleuse



**Abb. 3.1.:** Schematische Darstellung des UHV-Systems. Eingezeichnet sind das PEEM, die Probe, das Eintrittsfenster für Laserlicht (schwarzer Pfeil), das Eintrittsfenster für UV-Licht (UV), die Cäsiumquelle (Cs) und die Probenschleuse.

ist bewusst als kleine Kammer konzipiert, um schnelles Belüften und Abpumpen zu ermöglichen. Es wird hier ein Enddruck von  $10^{-8}$  mbar erreicht. Der zweite Teil ist die *Präparationskammer*, die eine Quelle für Cäsium beinhaltet. Das Aufdampfen von geringen Mengen ( $\ll 1$  Monolage) von Cäsium verringert die Austrittsarbeit der Proben [28]. Der letzte und größte Teil des UHV-Systems wird von der *Hauptkammer* gebildet, die das PEEM beinhaltet, das in Abschnitt 3.3 erläutert wird. Durch ein Quarzglasfenster ist die Einkoppelung von Laserlicht möglich. Ein weiteres Fenster dient zur Einkoppelung von UV-Licht. Beide Lichtquellen treffen unter einem Winkel von  $65^\circ$  auf der Probe auf. Haupt- und Präparationskammer weisen beide einen Enddruck in der Größenordnung von  $10^{-10}$  mbar auf.

## 3.2. Lichtquellen

In dieser Arbeit werden zwei Arten von Lichtquellen verwendet: Lichtquellen, die Auslösung von Elektronen aus dem Probenmaterial mit Hilfe von Photoemission und zur Anregung der Plasmonen dienen, und Lichtquellen, die den Schaltstimulus für die in Kapitel 5 verwendeten schaltenden Moleküle liefern. Es wird erst auf die Lichtquellen für die Photoemission eingegangen.

Es stehen in dieser Arbeit zwei Lasersysteme mit ultrakurzen Pulsen zur Verfügung. Beide sind sogenannte Titan-Saphir-Oszillatoren und werden mit dem Pumplaser *Millenia* der Firma *Spectra-Physics* gepumpt.

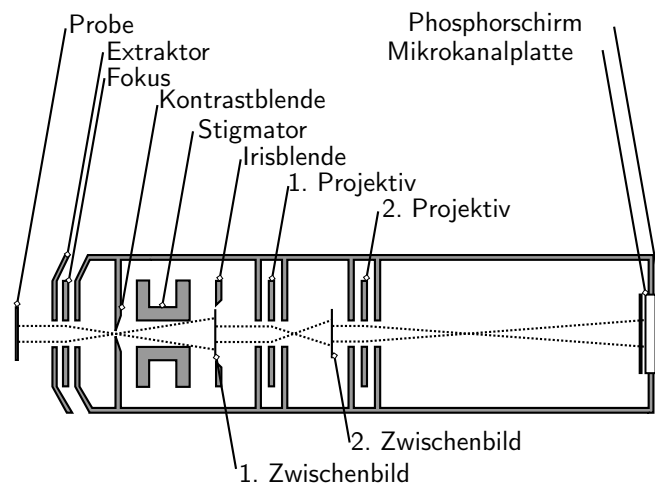
Das erste System, der *Tsunami* ebenfalls von der Firma *Spectra-Physics* [29], erlaubt auf dem Bereich zwischen etwa 720 und 890 nm das Durchstimmen seiner Zentralwellenlänge. Die vom System gelieferte Repetitionsrate beträgt 80 MHz bei einer maximalen Leistung von 1,4 W. Die Pulsdauer dieses Systems liegt bei etwa 50-100 fs. Es wird für die Experimente, die in Kapitel 4 und Kapitel 5 vorgestellt werden, ausschließlich der *Tsunami* verwendet.

Das zweite System ist der *Model TS „Griffin“* der Firma *Kapteyn-Murnane-Laboratories* [30]. Die Pulslänge dieses Systems kann Längen von unterhalb von 15 fs erreichen, bei einer Repetitionsrate von etwa 95 MHz und Leistungen von etwa 800 mW. Die Zentralwellenlänge des System liegt bei etwa 790 nm und ist nicht durchstimmbar. Dieses System wird in Kapitel 6 für die zeitaufgelöste Messung verwendet.

Die in dieser Arbeit verwendete Quecksilberdampfampe erzeugt UV-Licht mit einer Wellenlänge von 254 nm. Sie wird zur Betrachtung der Probenstruktur und zur Identifizierung von Anregungsgeometrien für Plasmonen genutzt.

Die Lichtquellen, die zur Schaltung der Moleküle verwendet werden, sind ein monochromatischer grüner Dauerstrichlaser mit Modellbezeichnung *MGL-III-532* der Firma *Changchun New Industries Optoelectronics Tech. Co., Ltd.* mit einer Wellenlänge von 532 nm sowie eine Leistungs-LED-Lampe vom Typ *LEDMOD365.140.OEM*





**Abb. 3.2.:** Schematische Darstellung des PEEMs. Relevante Teile des Aufbaus sind beschriftet, die gepunkteten schwarzen Linien deuten den Verlauf der Elektronenbahnen an.

der Firma *Omicron Laserage* mit einer Wellenlänge von 365 nm. Der Laser hat eine Maximalleistung von etwa 185 mW, wird aber zum Schalten auf 150 mW abgeschwächt. Die LED-Lampe liefert im Probenabstand eine Leistung von etwa 130 mW. Der Dauerstrichlaser kann gleichzeitig mit den oben beschriebenen Lasersystemen in die Vakuumkammer eingekoppelt werden. Die Leistungs-LED-Lampe und die Quecksilberdampfampe können nur abwechselnd verwendet werden.

### 3.3. PEEM

Im PEEM werden Elektronen analog zu den Photonen des Lichts in der Lichtmikroskopie zur Bildgebung verwendet. Das ist von Vorteil, da die Wellenlänge der Elektronen, gegeben durch ihre de-Broglie-Wellenlänge (siehe [31, Kap. 3.2.1]), deutlich kleiner ist als die Wellenlänge von Licht in den hier relevanten sichtbaren und nah-infraroten Bereichen [32, 33]. Um die optischen Elemente eines Lichtmikroskops wie z. B. Linsen für Elektronenmikroskope zu realisieren, wird die Ablenkung der Elektronen durch elektrische oder magnetische Felder ausgenutzt. Das in dieser Arbeit verwendete PEEM nutzt ein elektrostatisches Linsensystem. Im Gegensatz zu Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie existiert beim PEEM keine separate Elektronenquelle. Vielmehr wird die Probe selber als Elektronenquelle verwendet: Sie wird mit Licht bestrahlt, wodurch es zur Emission von Photoelek-

tronen kommt. Diese Elektronen dienen dem Mikroskop zur Bildgebung. Die Probe selbst ist also integraler funktionaler Bestandteil des Mikroskops.

Proben, die im PEEM untersucht werden sollen, müssen zumindest begrenzt leitfähig sein, um den Ladungsträgerverlust auszugleichen, der durch Photoemission auftritt. Aufladungen der Probe verzerren die Elektronenbahnen und führen zu Bildstörungen. Zudem kann es zu kurzzeitigen Überschlägen bzw. Bogenentladungen zwischen Probe und Eintrittslinse kommen. Diese Entladungen können die Proben sehr schnell stark beschädigen. Es ist anzumerken, dass es trotz dieser Einschränkungen unter Umständen möglich sein kann, sehr schlechte Leiter wie  $\text{SiO}_2$  mit dem PEEM zu untersuchen [34].

Die Funktionsweise des PEEMs wird anhand seines in Abb. 3.2 gezeigten Aufbaus im Unterabschnitt 3.3.1 erläutert. Dabei wird auf eine im Rahmen dieser Arbeit betreute Bachelorarbeit eingegangen, in der der Bachelorkandidat Tim Jacobsen die am PEEM einstellbaren Parameter in einem bestimmten Bildmodus untersucht hat und so die Einstellmöglichkeiten am PEEM erweitert hat. Danach wird in Unterabschnitt 3.3.2 auf Besonderheiten der Längskalibrierung im PEEM eingegangen. Zu diesem Thema wird eine weitere im Rahmen dieser Arbeit betreute Bachelorarbeit vorgestellt, in der sich der Bachelorkandidat Knud Schröter mit der Verbesserung der Längskalibrierung befasst hat. Zuletzt wird in Unterabschnitt 3.3.3 die Detektion von Plasmonen mit PEEM erläutert.

#### 3.3.1. Aufbau und Funktionsweise des verwendeten PEEMs

Das in dieser Arbeit verwendete PEEM ist ein *IS-PEEM* der Firma *Focus GmbH*. Dabei steht IS für „integrated sample stage“, integrierte Probenbühne. Dies bezieht sich auf die Tatsache, dass Probenbühne und Mikroskop fest miteinander verbunden sind, was Schwingungen von Probenbühne und Mikroskop gegeneinander minimiert. Ein schematischer Aufbau des PEEMs ist in Abb. 3.2 gezeigt. Der Übersicht halber wurde die Probenbühne dort nicht eingezeichnet. Es besteht im Wesentlichen aus einem elektrostatischen Linsensystem mit den Linsen *Extraktor*, *Fokus*, *1. Projektiv* und *2. Projektiv*, zwei Blenden, einer bildgebenden Einheit aus *Mikrokanalplatte* und *Phosphorschirm* und der Probe selbst als Elektronenquelle. Die in Abb. 3.2 angedeuteten Elektronenbahnen stellen die Bahnen im später erläuterten Dreilinsenmodus des PEEMs da. In diesem Modus erreicht das Mikroskop eine höchste Auflösung von bis zu 40 nm.

#### Eintrittslinse

Die Eintrittslinse des Mikroskops wird durch *Extraktor* und *Fokus* gebildet. Der *Extraktor* erzeugt eine Hochspannung zur Probe, die die an der Probe austretenden Elektronen in das Mikroskop beschleunigt. Der *Fokus* fokussiert die Elektronen

und erzeugt das 1. *Zwischenbild*. Typische Arbeitsspannungen betragen 12,5 kV für den Extraktor und 1700 V für den Fokus.

### **Kontrastblende**

Die *Kontrastblende* sitzt im Beugungsbild der Eintrittslinse. Bildfehler im PEEM skalieren vor allem mit dem Austrittswinkel der Elektronen aus der Probe [32, 35]. Im Beugungsbild laufen Elektronenstrahlen nicht nach ihrem Austrittsort auf der Probe sondern nach ihrem Austrittswinkel in Punkten zusammen. Je größer der Austrittswinkel, desto weiter entfernt liegt der entstehende Beugungspunkt von der optischen Achse. Indem an dieser Stelle eine Blende verwendet wird, kann der erlaubte Austrittswinkel limitiert werden. Dies geschieht allerdings auf Kosten der Bildhelligkeit, da ein Teil der eintretenden Elektronen verloren geht. Es stehen 5 Kontrastblenden mit verschiedenen Durchmessern zu Verfügung, sodass hier flexibel ein optimaler Arbeitspunkt für Bildhelligkeit und Auflösung gewählt werden kann.

### **Stigmator**

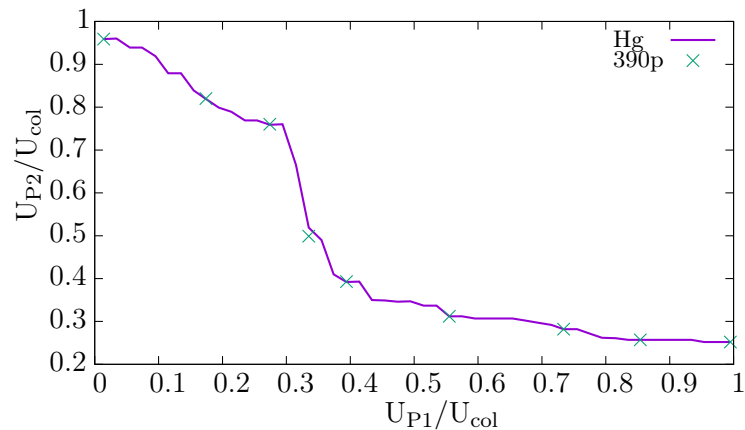
Der *Stigmator* ist ein Oktupol, der astigmatische Fehler der Abbildung im PEEM teilweise korrigieren kann.

### **Irisblende**

Die *Irisblende* kann den sichtbaren Bildausschnitt begrenzen. Dies kann hilfreich sein, um interessante Bereiche in anderen Bildhelligkeiten aufzunehmen.

### **Bildgebende Einheit**

Die *Mikrokanalplatte* und der *Phosphorschirm* bilden zusammen die bildgebende Einheit. Die Mikrokanalplatte ist eine Anordnung aus einer Vielzahl von kleinen Kanälen, von denen jeder ein Elektronenvervielfacher ist. So kann ein einfallender, breiter Elektronenstrahl orts aufgelöst und damit bilderhaltend verstärkt werden. Die verstärkten Strahlen regen dann auf dem Phosphorschirm Lumineszenz an, die mit einer CCD-Kamera aufgenommen und an einen Computer weitergeleitet wird. Die Kamera ist der Übersicht halber in Abb. 3.2 nicht eingezeichnet. Typische Aufnahmezeiten liegen bei 333 ms für einen Vorschaumodus und 30 s bis 180 s für die Aufnahme der Messdaten. Es wird trotz der Verstärkung durch die Mikrokanalplatte und der Signalumwandlung durch die CCD-Kamera davon ausgegangen, dass die resultierenden Zählraten der Kamera proportional zur Rate der auftreffenden Elektronen sind.



**Abb. 3.3.:** Projektivkennlinie des PEEMs, gemessen mit der Quecksilberdampfampe *Hg* (blaue Linie) und frequenzverdoppeltem, p-polarisiertem Laserlicht bei 390 nm Wellenlänge (grüne Kreuze).  $U_{P1}$  und  $U_{P2}$  sind die Spannungen der Projektive bezogen auf die Säulenspannung  $U_{col} = 1000 V$ . Zentrales Ergebnis aus [36].

### Projektive und Betriebsmodi des PEEMs

Das *erste* und *zweite Projektiv* definieren durch Erstellung weiterer Zwischenbilder und deren Vergrößerung den Betriebsmodus des PEEMs. Im Einlinienmodus sind die Projektive abgeschaltet und nur die Eintrittslinse wirkt auf die Elektronenbahnen. In diesem Fall liegt das in Abb. 3.2 eingezeichnete *erste Zwischenbild* als endgültiges Bild auf der bildgebenden Einheit und wird aufgenommen. In diesem Modus ist die Vergrößerung am kleinsten und der Bildausschnitt am größten.

Im Zweilinsenmodus sind die Projektive so eingestellt, dass sie zusammen als eine Linse wirken. In diesem Fall wäre das *zweite Zwischenbild* das endgültige Bild. Die Vergrößerung wird so erhöht. Sie kann zudem im Zweilinsenmodus prinzipiell stufenlos variiert werden. Die Spannungen der Projektivlinsen müssen hierfür jedoch nach einer bestimmten Kennlinie eingestellt werden, die angibt, welches Spannungsverhältnis der Projektivlinsen zueinander für welche Vergrößerung erforderlich ist. Wird das Verhältnis nicht korrekt gewählt, treten Bildverzerrungen auf. Der Verlauf dieser Kennlinie ist im Zweilinsenmodus nicht trivial und war für das verwendete PEEM unbekannt. Der Bachelorstudent Tim Jacobsen hat in seiner im Rahmen der vorliegenden Arbeit betreuten Bachelorarbeit [36] durch eine systematische Untersuchung die Kennlinie ausgemessen und so die stufenlose Einstellung des Zweilinsenmodus möglich gemacht. Die gemessene Kennlinie ist in Abb. 3.3 gezeigt. Die Spannungen des ersten und zweiten Projektivs,  $U_{P1}$  und  $U_{P2}$ , sind hier auf die Säulenspannung  $U_{col}$  von 1000 V bezogen. Die Säule ist das Gehäuse der optischen Elemente des PEEMs und Elemente, die auf Säulenspannung liegen, haben keinen

ablenkenden Einfluss auf die Elektronen. Die Kennlinie wurde sowohl mit der Quecksilberdampfampe als auch mit frequenzverdoppeltem, p-polarisiertem Laserlicht des *Tsunami*-Lasersystems bei einer Wellenlänge von 390 nm aufgenommen. Informationen zur Frequenzverdoppelung (engl. „second-harmonic generation“) sind in [27, Kapitel 4] zu finden.

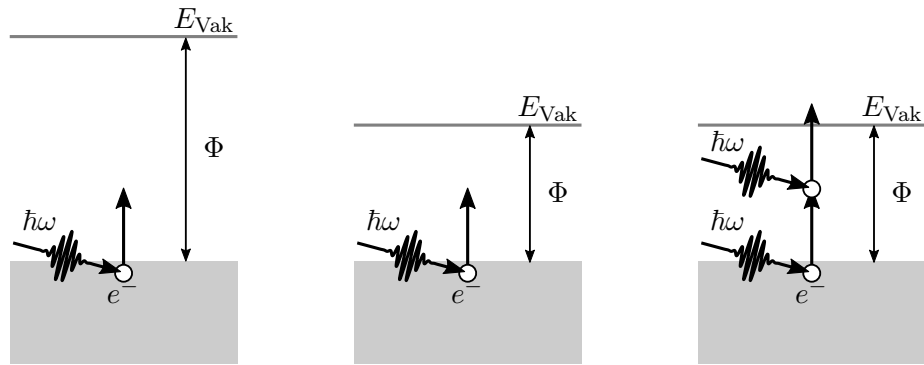
Der Dreilinsenmodus verwendet die Projektive als zwei getrennte Linsen. Der Verlauf der Elektronenstrahlen ist dann der in Abb. 3.2 dargestellte Verlauf. Dieser Modus weist die höchste Vergrößerung auf. Wie im Zweilinsenmodus kann die Vergrößerung hier stufenlos durchgestimmt werden. Die Kennlinie des Dreilinsenmodus ist allerdings trivial und bekannt: Das erste Projektiv muss die vierfache Spannung des zweiten Projektivs tragen.

### 3.3.2. Längenkalibrierung im PEEM

Da die Probe die Elektronenquelle des PEEMs ist, haben die Elektronenbahnen für jede Probe einen anderen Ursprung und Verlauf. Die Einstellungen der in Unterabschnitt 3.3.1 geschilderten Elemente müssen daher für jede Probe so angepasst werden, dass eine optimale Bildgebung vorliegt. Dies führt dazu, dass die Einstellungen dieser Elemente nicht für jede Probe den gleichen Einfluss haben. Die Spannungswerte der elektrostatischen Elektronenoptiken können daher nicht in eine generelle Vergrößerung umgerechnet werden. Darum müssen auf jeder Probe Strukturen mit bekannter Größe existieren, die zur Längenkalibrierung herangezogen werden können. Fehlerhafte Längenkalibrierungen können zu großen systematischen Fehlern bei der Bestimmung von Plasmonenwellenlängen führen. Zu diesem Thema wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Bachelorarbeit betreut, in der sich der Bachelorkandidat Knud Schröter mit Verbesserungen der Kalibrierungsstrukturen systematisch befasst hat [37]. Er konnte zeigen, dass die neuartigen Strukturen über alle Vergrößerungsstufen eine Längenkalibrierung mit einem systematischen Fehler unterhalb von 3% zulassen. Dies ist eine deutliche Verbesserung gegenüber dem vorherigen Verfahren, bei dem der Fehler zur größten Vergrößerungsstufe hin bis auf etwa 10% anstieg.

### 3.3.3. Detektion von Plasmonen im PEEM

Damit die Detektion von Plasmonen im PEEM möglich ist, müssen drei Bedingungen erfüllt sein. Das einfallende Licht muss eine ausreichend hohe Photonenenergie haben, um Photoelektronen aus der betrachteten Metallgrenzschicht auszulösen. Dies ist eine generelle Bedingung für die Bildgebung im PEEM. Weiterhin muss die Photonenenergie in einem Bereich liegen, in dem Plasmonen angeregt werden können. Zuletzt muss das angeregte Plasmon mit einer anderen elektromagnetischen Welle interferieren. In dieser Arbeit interferiert das Plasmon immer mit dem einfallenden



- (a) Absorption eines Photons ohne Cäsiumdeposition. Das gebundene Elektron  $e^-$  kann nicht photoemittiert werden. (b) Absorption eines Photons nach Cäsiumdeposition. Das gebundene Elektron  $e^-$  kann nicht photoemittiert werden. (c) Absorption von zwei Photonen nach Cäsiumdeposition. Das gebundene Elektron  $e^-$  kann hier photoemittiert werden.

**Abb. 3.4.:** Schematische Darstellung der Photoemission in dieser Arbeit.  $E_{\text{Vak}}$  ist die Vakuumentenergie und  $\Phi$  die Austrittsarbeit. Der graue Bereich stellt durch Elektronen besetzte Zustände dar.

Laserlicht. Eine Interferenz mit anderen Plasmonen ist aber ebenfalls möglich [38]. Wir betrachten hier zunächst die Photonenenergie und erklären dann, warum die auftretende Interferenz zwischen Plasmon und einfallendem Licht nötig ist [39].

### Betrachtung der Photonenenergien

Die in dieser Arbeit zur Anregung von Plasmonen verwendeten Laser haben durch ihre Wellenlängen Photonenenergien  $\hbar\omega$  zwischen 1,4 und 1,7 eV für den durchstimmbaren Laser *Tsunami* und von 1,6 eV für den *Griffin*. An Abb. 2.4 kann man erkennen, dass diese Energie sich in einem optimalen Bereich befindet, um Plasmonen in Gold anzuregen. Allerdings ist die Austrittsarbeit  $\Phi$  von Gold je nach Oberflächenbeschaffenheit des Goldes in der Literatur mit 4.7 bis über 5 eV angegeben [40–43]. Die Austrittsarbeit gibt die Energie an, die benötigt wird, um Elektronen aus den höchsten besetzten Zuständen über die Vakuumentenergie  $E_{\text{Vak}}$  zu heben und sie so aus dem Festkörper zu lösen. Dies ist Abb. 3.4(a) schematisch dargestellt und es ist ersichtlich, dass die Elektronen die Vakuumentenergie durch Absorption eines Photons nicht überwinden können. Daher wird die Oberfläche des Metalls erst mit einer geringen Menge Cäsium von sehr viel weniger als einer Monolage bedampft. Dies reduziert die Austrittsarbeit des Goldes [28] ohne die Eigenschaften der Plasmonen zu beeinflussen und führt auf die in Abb. 3.4(b) skizzierte Situation. Zusätzlich wird die hohe Spitzenintensität der Laserpulse

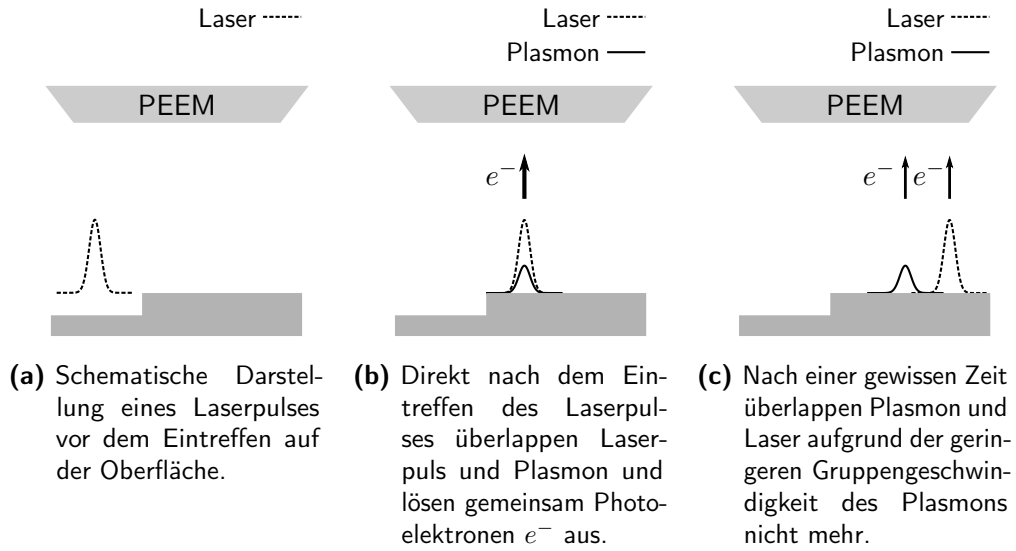
ausgenutzt, die es gestattet, nicht-lineare Prozesse hervorzurufen: Es ist möglich, dass ein Elektron zwei Photonen gleichzeitig absorbiert. Bei dieser sogenannten Zwei-Photon-Photoemission [44, 45] steht also die doppelte Photonenenergie zur Verfügung. Zusammen mit der Cäsiumdeposition reicht diese Photonenenergie aus, um Elektronen aus dem Gold auszulösen. Dies ist in Abb. 3.4(c) dargestellt.

Bei Verwendung der Quecksilberdampfampe steht Licht mit einer Photonenenergie von etwa 4.9 eV zur Verfügung. Dies reicht in dieser Arbeit in den meisten Fällen aus, um Photoemission in den betrachteten Materialien auch ohne Deposition von Cäsium hervorzurufen. Da diese Energie aber oberhalb des Einsetzens der Interbandanregung im Gold liegt, ist die Dämpfung der Plasmonen hier sehr stark: das Plasmon weist Propagationslängen von etwa 170 nm auf<sup>1</sup>. Diese Propagationslänge ist kleiner als die Wellenlänge des Plasmons von etwa 250 nm bei gleicher Energie<sup>1</sup>, sodass die Intensität des Plasmons innerhalb einer Periode schon auf unter ein Viertel der Anfangsintensität abfällt. Daher ist eine Detektion des Plasmons schwierig. Die Quecksilberdampfampe wird in dieser Arbeit ausschließlich zur Betrachtung der Probenstruktur und zur Identifizierung von Anregungsgeometrien für Plasmonen genutzt. Tatsächlich wurde am gegebenen experimentellen Aufbau nach Kenntnisstand des Autors bisher nur einmal die Anregung einer Welle mit der Quecksilberdampfampe beobachtet: Klick et al. konnten so eine in SiO<sub>2</sub> propagierende Lichtmode aufnehmen [34, FIG. 1.(c)].

### Betrachtung der Interferenz zwischen dem Plasmon und dem einfallenden Licht

Jetzt gehen wir auf Notwendigkeit der Interferenz des Plasmons mit dem einfallenden Licht ein. Die Ausbeute an photoemittierten Elektronen ist bei der einfachen Photoemission von der Intensität der elektromagnetischen Wellen an der Oberfläche und bei der Zwei-Photonen-Photoemission vom Intensitätsquadrat der Wellen an der Oberfläche abhängig. Wie wir im Folgenden sehen werden, ist es an dieser Stelle jedoch ausreichend, die einfache Photoemission und damit die Intensität zu betrachten, um die Notwendigkeit der Interferenz zu erklären. Die Intensität ist das zeitliche Mittel des Quadrats des elektrischen Feldes:  $I \propto \langle E^2 \rangle$ . Wir betrachten jetzt den Einfall eines Laserpulses auf eine Stufenkante. Wir stellen den Puls schematisch als Gaußsche Glockenkurve da und lassen ihn parallel zur Oberfläche propagieren. Die Situation direkt vor dem Einfall ist in Abb. 3.5(a) dargestellt. Es wurde noch kein Plasmon angeregt und es findet keine Photoemission statt. Direkt nach dem Auftreffen des Laserpulses auf der Stufenkante und der Anregung eines Plasmons, das durch die Anregung mit einem Laserpuls selbst auch die Form eines

<sup>1</sup> $1/(2\text{Im}(k_P)) \approx 159\text{ nm}$  mit den Daten aus [46] und  $\approx 181\text{ nm}$  mit den Daten aus [47].  
 $2\pi/\text{Re}(k_P) \approx 253\text{ nm}$  mit den Daten aus [46] und  $\approx 252\text{ nm}$  mit den Daten aus [47].  $k_P$  wurde mit Gleichung (2.6) berechnet.



**Abb. 3.5.:** Schematische Darstellung des Einfalls eines Laserpulses auf einer Stufenkante. Die Laser- und Plasmonenpulse sind als Gaußsche Glockenkurve dargestellt.

Puls hat, überlappen Laserpuls und Plasmonenpuls. Sie interferieren miteinander während sie von der Stufenkante aus nach rechts propagieren. In dieser Situation ist das elektrische Feld an der Oberfläche die Summe aus dem elektrischen Feld des Plasmons  $E_P$  und des Laserlichts  $E_L$  und sie lösen gemeinsam Elektronen  $e^-$  durch Photoemission aus der Metalloberfläche aus. Dies ist in Abb. 3.5(b) dargestellt. Da das Plasmon eine geringere Gruppengeschwindigkeit als das Laserlicht hat, besteht diese Überlappung nur für eine gewisse Zeit. Nach dieser Zeit liegt die Situation vor, die in Abb. 3.5(c) dargestellt ist: Plasmon und Laser rufen getrennt Photoemission hervor. Wir wollen dies vereinfacht betrachten und vernachlässigen zunächst die Dämpfung des Plasmons und den Pulscharakter von Licht und Plasmon. Weiterhin betrachten wir nur den oberflächenparallelen Anteil des Laserlichts. Wir können dann das Laserlicht und das Plasmon als ungedämpfte ebene Wellen beschreiben:

$$E_P(x, t) = E_P \cos(k_P x - \omega t), \quad (3.1)$$

$$E_L(x, t) = E_L \cos(k_L x - \omega t), \quad (3.2)$$

mit  $\omega$  der Kreisfrequenz von Plasmon und Laserlicht,  $k_P$  dem Wellenvektor des Plasmons und  $k_L = k_0 \sin \theta$  dem oberflächenparallelen Anteil des Laserlichts analog zu Gleichung (2.11). Betrachten wir jetzt zunächst die Situation aus Abb. 3.5(c), in der Plasmon und Laser getrennt Photoemission erzeugen. Hierzu betrachten wir



die Intensität  $I \propto \langle E^2 \rangle$  der einzelnen Felder aus Gleichung (3.1) und (3.2):

$$I_P \propto \langle E_P^2 \cos^2(k_P x - \omega t) \rangle = \frac{E_P^2}{2}, \quad (3.3)$$

$$I_L \propto \langle E_L^2 \cos^2(k_L x - \omega t) \rangle = \frac{E_L^2}{2}, \quad (3.4)$$

Wir erkennen an den Ergebnissen von Gleichung (3.3) und (3.4), dass die Intensität und damit auch die Photoemission hier keine Information über den Wellenvektor des Plasmons  $k_P$  mehr enthält sondern im zeitlichen Mittel konstant wird. In diesem Bereich, in dem keine Interferenz zwischen Laser und Plasmon auftritt, ist eine Untersuchung der charakteristischen Eigenschaften des Plasmons also nicht möglich. Betrachten wir jetzt den Bereich aus Abb. 3.5(b) in dem Plasmon und Laser interferieren. Hier ist das elektrische Feld die Summe der Felder aus den Gleichungen (3.1) und (3.2):

$$E_{\text{ges.}}(x, t) = E_P \cos(k_P x - \omega t) + E_L \cos(k_L x - \omega t). \quad (3.5)$$

Die Intensität ist nun das zeitliche Mittel des Quadrats dieses Felds:

$$I \propto \langle E_{\text{ges.}}^2(x, t) \rangle = \langle E_P^2 \cos^2(k_P x - \omega t) + E_L^2 \cos^2(k_L x - \omega t) + 2E_P E_L \cos(k_P x - \omega t) \cos(k_L x - \omega t) \rangle. \quad (3.6)$$

Mit Hilfe von

$$\cos x \cos y = \frac{1}{2} [\cos(x + y) + \cos(x - y)]$$

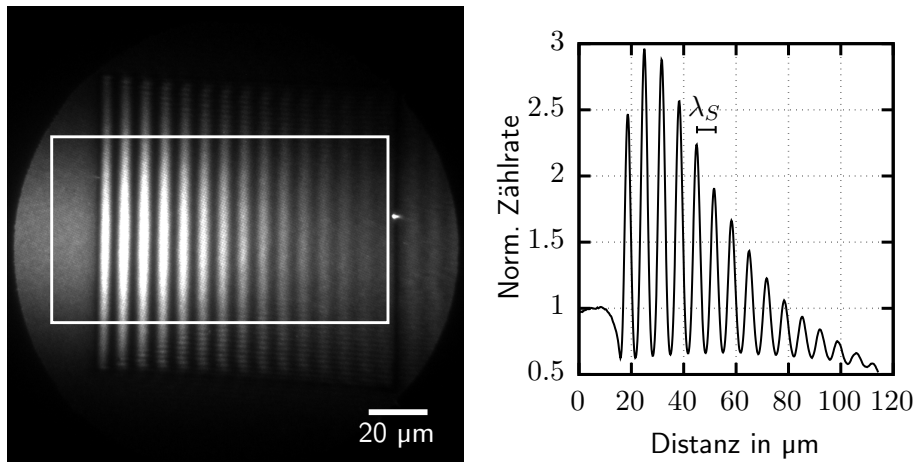
können wir Gleichung (3.6) umformen und erhalten:

$$I \propto \langle E_P^2 \cos^2(k_P x - \omega t) + E_L^2 \cos^2(k_L x - \omega t) + E_P E_L [\cos((k_P + k_L)x - 2\omega t) + \cos((k_P - k_L)x)] \rangle. \quad (3.7)$$

Die Größe  $k_P - k_L = \Delta k$  ist der in Abschnitt 2.1 diskutierte und aus Gleichung (2.11) bekannte Wellenvektorunterschied von Plasmon und Licht, der auch in Abb. 2.4 eingezeichnet ist. Setzen wir  $\Delta k$  in Gleichung (3.7) ein und führen das zeitliche Mittel aus, so erhalten wir die Intensität als

$$I \propto \frac{E_P^2}{2} + \frac{E_L^2}{2} + E_P E_L \cos(\Delta k x). \quad (3.8)$$

Wir erhalten aufgrund der Interferenz der elektrischen Felder von Laser und Plasmon also eine zeitunabhängige Intensitätsmodulation, die wir mit dem PEEM aufnehmen können. Dies ist in Abb. 3.6 anhand der Aufnahme einer Goldplattform auf Goldhintergrund belegt. Die Intensitätsmodulation wird in Anlehnung an eine Lautstärkemodulation durch Überlagerung zweier Wellen mit ähnlicher aber



**Abb. 3.6.:** (links) Eine PEEM-Aufnahme einer Goldplattform auf Goldhintergrund. Die Intensitätsmodulation durch Interferenz von Plasmon und Laser, auch Schwebungsmuster genannt, ist gut zu erkennen. Mit einem weißen Rechteck ist der Integrationsbereich markiert, aus dem das rechts stehende Linienprofil resultiert. (rechts) Das Linienprofil des Schwebungsmusters. Die Wellenlänge  $\lambda_S$  des Musters ist eingezeichnet.

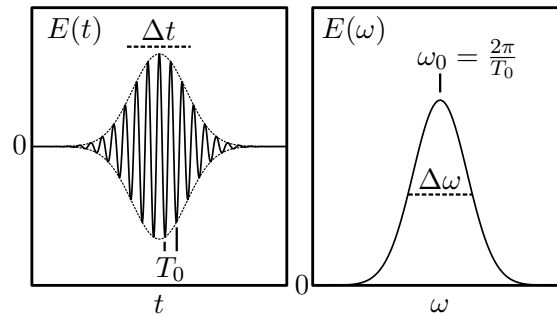
unterschiedlicher Frequenz in der Akustik häufig als „Schwebung“ (engl. „beating“) bezeichnet. Die Wellenlänge des Schwebungsmusters  $\lambda_S = 2\pi/\Delta k$  kann aus dem PEEM-Bild extrahiert werden, wie in Abb. 3.6 gezeigt ist. Hierfür wird im Bild ein Bereich senkrecht zur Ausbreitungsrichtung aufintegriert und als Linienprofil dargestellt. Die Wellenlänge ist im resultierenden Linienprofil gut erkennbar. Aus dieser Wellenlänge kann nun mit Hilfe von Gleichung (2.11) der Wellenvektor des Plasmons  $k_P$  berechnet werden

$$\begin{aligned}\Delta k &= k_P - k_0 \sin \theta, \\ k_P &= \Delta k + k_0 \sin \theta.\end{aligned}\tag{3.9}$$

### Bedeutung des Wellenvektors $k_P$ von Plasmonenpulsen

Wir müssen an dieser Stelle noch präzisieren, was mit  $k_P$  in den Gleichungen in diesem Abschnitt angegeben ist: Wie wir oben in diesem Abschnitt beschrieben und in Abb. 3.5 schematisch dargestellt haben, findet die Anregung der Plasmonen durch Laserpulse statt. In Abb. 3.7 (links) ist das elektrische Feld eines gaußförmigen Laserpulses in Abhängigkeit von der Zeit und (rechts) das Amplitudenspektrum des Laserpulses dargestellt. Jeder Puls hat eine gewisse Halbwertsbreite  $\Delta t$  in der Zeit, die auch Pulslänge genannt wird. Allein aus dieser Tatsache folgt, dass Pulse auch

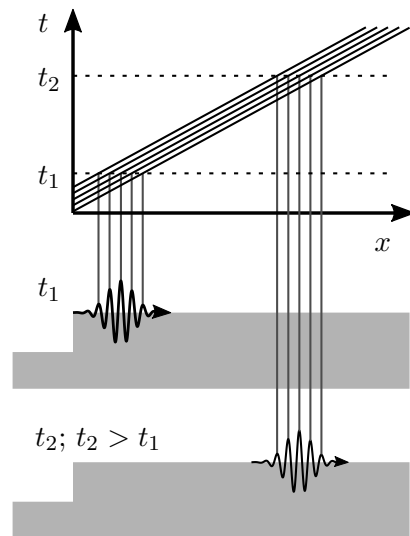
**Abb. 3.7.:** (links) Elektrisches Feld  $E(t)$  eines gaußförmigen Laserpulses in Abhängigkeit von der Zeit. Die Periode  $T_0$  und die Halbwertsbreite  $\Delta t$  sind eingezeichnet. (rechts) Das Spektrum  $E(\omega)$  des Laserpulses. Die spektrale Halbwertsbreite  $\Delta\omega$  und die Zentralfrequenz  $\omega_0 = 2\pi/T_0$  sind eingezeichnet.



immer eine gewisse Halbwertsbreite oder Bandbreite  $\Delta\omega$  in der Frequenz haben müssen, da die Halbwertsbreiten in Zeit- und Frequenzraum über das sogenannte Zeit-Bandbreite-Produkt  $\Delta t \Delta\omega = K$  verknüpft sind.  $K$  ist dabei eine Konstante, die von der Pulsform abhängt. Ein Laserpuls enthält also immer mehr als nur eine Frequenz und ein durch einen Laserpuls angeregter Plasmonenpuls analog immer mehr als nur einen Wellenvektor. Die Periode der sichtbaren Oszillation in der Zeit  $T_0$  links in Abb. 3.7 entspricht der sogenannten Zentralfrequenz  $\omega_0 = 2\pi/T_0$ . Äquivalent hat das elektrische Feld des Laserpulses im Ort die Wellenlänge  $\lambda_0$  und im Wellenvektorraum den Zentralwellenvektor  $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ . Dieser Zentralwellenvektor geht in Gleichung (3.9) ein. Dies gilt analog für das Plasmon. Präzise ausgedrückt ist  $k_p$  also der Zentralwellenvektor des Plasmonenpulses. Wenn in den Kapiteln 4 oder 5 von der Wellenlänge oder dem Wellenvektor des Plasmons gesprochen wird, ist immer die Zentralwellenlänge oder der Zentralwellenvektor des Plasmonenpulses gemeint. In Kapitel 6 ist die Änderung des Spektrums des Plasmons während der Propagation von Interesse. Das Thema des Zentralwellenvektors wird dort erneut aufgegriffen. Es ist noch anzumerken, dass die Periode der Oszillation  $T_0$  bzw.  $\lambda_0$  zeitlich variieren kann. Dies ist z. B. der Fall, wenn der Puls einen sogenannten „chirp“ aufweist. Die genaue Kenntnis dieses Effekts ist aber für das Verständnis dieser Arbeit nicht notwendig und alle in dieser Arbeit verwendeten Pulse haben im Rahmen der Messgenauigkeit keine zeitlich variierende Periode. Alle Begriffe, die an dieser Stelle thematisiert wurden, sind deutlich ausführlicher in [27, Kap. 12.1] erläutert.

### Ursache des Abklingens der Intensitätsmodulation

Es ist zu erkennen, dass die Amplitude der Intensitätsmodulation in Abb. 3.6 von links nach rechts abfällt. Wir sind in Abschnitt 2.1 darauf eingegangen, dass das Plasmon im Allgemeinen auch entlang der Propagationsrichtung gedämpft ist und abklingt. Während dies hier einen Beitrag zum Abklingen der Intensitätsmodu-

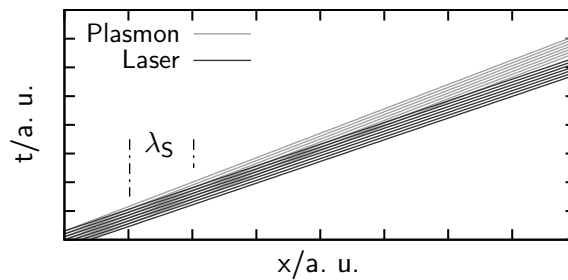


**Abb. 3.8.:** (oben) Phasenfronten eines Pulses in Zeit  $t$  und Ort  $x$ . (unten) Puls an der Oberfläche zu zwei Zeitpunkten  $t_1$  und  $t_2 > t_1$ . Die Punkte gleicher Phase, hier Maxima, die zu den Linien im oberen Bild an  $t_1$  und  $t_2$  gehören, sind markiert.

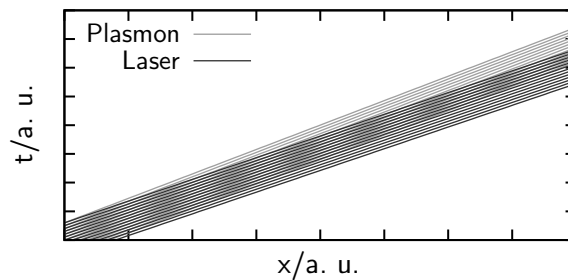
lation liefert, spielt auch die in Abb. 3.5(b) dargestellte Überlappung von Licht und Plasmon eine Rolle. Wie bereits erwähnt, ist die Gruppengeschwindigkeit des Plasmons kleiner als die des Lichts. Dadurch wird die Überlappung mit der Zeit kleiner, bis sie, wie in Abb. 3.5(c) dargestellt, komplett verschwunden ist. Wir bedienen uns nun einer anderen, sehr anschaulichen Darstellungsmöglichkeit, um diesen Sachverhalt zu verdeutlichen: der Darstellung als Moiré-Muster. Man betrachtet hierfür die Phasenfronten, also Linien gleicher Phase, der Plasmonen und Laserwelle in Ort und Zeit. Um dies zu veranschaulichen ist in Abb. 3.8 unten ein Puls auf der Oberfläche zu zwei Zeitpunkten  $t_1$  und  $t_2$  gezeigt, wobei  $t_2 > t_1$  ist. Wir markieren nun Punkte gleicher Phase, in diesem Fall Maxima, und tragen sie in Abb. 3.8 oben ein. Führen wir dies für alle  $t$  durch, so erhalten wir die Phasenfronten in Ort und Zeit, die in Abb. 3.8 oben als durchgezogene schwarze Linien eingezeichnet sind. Es ist anzumerken, dass die Form der Einhüllenden der Pulse dafür sorgt, dass die Punkte gleicher Phase in Abb. 3.8 unten unterschiedliche Amplituden haben. Diese Tatsache haben wir oben in Abb. 3.8 vernachlässigt.

Nun führen wir das gleiche Verfahren für Plasmon- und Laserpuls durch. Dabei vernachlässigen wir weiter die Dämpfung des Plasmons und die Tatsache, dass das Plasmon leicht unterschiedliche Phasen- und Gruppengeschwindigkeiten besitzt. Der einzige Unterschied zur Erklärung oben, die in Gleichung (3.8) resultierte, ist also die Berücksichtigung des Pulscharakters der Wellen. Dies ist in Abb. 3.9 dargestellt. Die unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten von Laser und Plasmon resultieren in unterschiedlichen Steigungen der Phasenfronten. Die Verringerung der Überlappung ist so direkt zu erkennen. Das gesuchte Moiré-Muster, das der Schwebung entspricht und deshalb ebenfalls die Wellenlänge  $\lambda_S$  hat, ist gut als

**Abb. 3.9.:** Phasenfronten von Plasmon- und Laserpuls in Zeit und Ort. Die im PEEM gemessene Schwebung ist als Moiré-Muster mit Wellenlänge  $\lambda_S$  erkennbar



**Abb. 3.10.:** Phasenfronten von Plasmon- und Laserpuls in Zeit und Ort. Die Pulslänge wurde hier im Vergleich zu Abb. 3.9 erhöht.



Helligkeitsmodulation im Überlappungsbereich zu erkennen. Da der Überlappungsbereich mit steigender Zeit und steigendem Ort immer kleiner wird, wird auch die Fläche, die die Helligkeitsmodulation aufweist, immer kleiner. Wir erkennen so, dass im zeitlichen Mittel, also in der Integration über  $t$ , die Modulation nur noch vom Ort abhängt aber selbst unter Vernachlässigung der Dämpfung des Plasmons mit steigendem Ort abklingt. Die Abklinglänge des Plasmons kann prinzipiell aus dem Schwebungsmuster extrahiert werden, aber nicht ohne Berücksichtigung der Überlappung.

### Länge der Intensitätsmodulation

Als Letztes gehen wir jetzt noch auf die Bedeutung der Pulslänge für die Überlappung von Plasmon und Laser ein. Wird die Pulslänge des Laserpulses größer, so wird auch der angeregte Plasmonenpuls länger. Die Überlappung besteht dadurch ebenfalls länger, da die Pulse sich weiter gegeneinander verschieben müssen, um die Überlappung aufzuheben. Wenn wir in Abb. 3.9 dem Laser- und dem Plasmonenpuls weitere Phasenfronten hinzufügen, so ist dies identisch mit einer Verlängerung der Pulse. Abb. 3.10 zeigt die auf diese Weise modifizierte Grafik. Alle anderen Parameter sind dabei unverändert, sodass wir die Änderung des Überlappungsbereich durch die Pulslänge im Vergleich mit Abb. 3.9 direkt ablesen können: Während er in Abb. 3.9 nach etwa drei Vierteln der Ortsachse endet, geht er in Abb. 3.9 über den rechten Bildrand hinaus. Wir können also mit der Pulslänge

die Länge des Überlappungsbereichs steuern. In Kapitel 4 und 5 wird daher ein Laserpuls mit einer großen Pulslänge von etwa 100 fs verwendet, um ein Muster mit einer möglichst hohen Anzahl von Perioden für eine genaue Bestimmung der Plasmonenwellenlänge zur Verfügung zu haben. In Kapitel 6 hingegen wird das Plasmon mit einer zeitaufgelösten Methode untersucht, bei der zwei unterschiedliche Schwebungsmuster auftreten. Dort wäre ein langes Schwebungsmuster hinderlich, da sich die beiden Muster potenziell überlagern würden und nicht mehr unterscheidbar wären. Daher wird dort ein deutlich kürzerer Puls mit einer Pulslänge von etwa 15 fs verwendet. Eine Erklärung der zeitaufgelösten Messmethode mit einer detaillierteren Beschreibung dieses Problems ist in Abschnitt 6.2 zu finden.

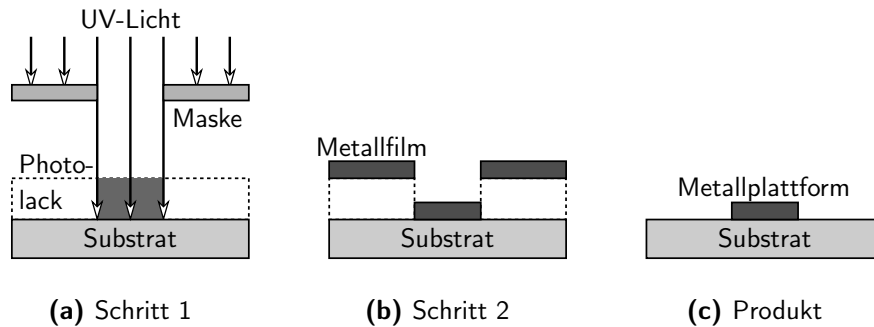
## 3.4. Fertigung von Proben

Die Proben für die vorliegende Arbeit werden durchweg mit Lithografiertechniken erstellt. Dabei wird sowohl UV-Lithografie in Projektion als auch Elektronenstrahl-Lithografie verwendet. Die Untergrenzen der möglichen Strukturgrößen bei UV-Lithografie liegen bei einigen 10 nm, während sie bei der Elektronenstrahl-Lithografie bei unterhalb von 5 nm liegen [5]. Die Lithografie wird im nächsten Abschnitt nur beispielhaft anhand der UV Lithografie erläutert, da eine tiefere Einführung in die Lithografie für das Verständnis dieser Arbeit nicht erforderlich ist. Ein guter Überblick mit Beschreibungen einer Vielzahl von verschiedenen Lithografiertechniken ist in *Review on Micro- and Nanolithography Techniques and their Applications* [5] zu finden. Weiterhin kann eine sehr ausführliche Einführung in Fertigungstechniken auf Mikro- und Nanoskalen in *Manufacturing Techniques for Microfabrication and Nanotechnology* [48] gefunden werden.

In dieser Arbeit wird außerdem die sogenannte Rotationsbeschichtung verwendet, um dünne Polymerschichten in Schichtdicken von einigen 10 nm zu erzeugen. Der englische Name des Prozesses lautet „Spin-Coating“ und wird im Folgenden für die Bezeichnung verwendet. Auf das Spin-Coating wird in Abschnitt 3.4.2 eingegangen.

### 3.4.1. Lithografie

Die Lithografie soll hier anschaulich anhand der UV-Lithografie zur Erstellung einer Metallplattform auf einem Substrat erläutert werden. Dazu ist der Prozess in Abb. 3.11 schematisch dargestellt. Zur Vorbereitung wird das gesamte Substrat mit einem Polymer bedeckt, das durch Bestrahlung mit UV-Licht chemisch verändert werden kann. Dieses photoaktive Polymer wird *Photolack* genannt. In diesem Beispiel soll eine Plattform erzeugt werden, sodass hier positiver Photolack verwendet wird. Im Positivlack werden photochemisch Bindungen im Polymer gebrochen, sodass der veränderte Lack chemisch löslicher als der unveränderte Lack ist. Die Beschichtung mit dem Photolack ist nicht in Abb. 3.11 festgehalten.



**Abb. 3.11.:** UV-Lithografie zur Erstellung einer Metallplattform.

Dann wird in *Schritt 1* die Probe durch eine *Maske* mit *UV-Licht* beleuchtet. Das verwendete UV-Licht hat typischerweise eine Wellenlänge zwischen 193 und 436 nm [5] und ist in Abb. 3.11 durch die Pfeile dargestellt. Die Maske, ein Metallfilm auf einen transparenten Träger, der seinerseits mit Elektronenstrahlolithografie strukturiert wurde [48], definiert die Bereiche auf der Probe, an denen das UV-Licht den *Photolack* erreicht und so Strukturen in ihn schreibt. Der photochemisch veränderte Lack, der in Abb. 3.11 *Schritt 1* durch einen dunkelgrauen Bereich gekennzeichnet ist, wird dann mit einem Lösungsmittel entfernt.

In *Schritt 2* wird ein *Metallfilm* aus dem gewünschten Metall auf die gesamte Oberfläche aufgebracht. Hierfür wird in dieser Arbeit immer Magnetronsputtern verwendet. Nach der Herstellung des Metallfilms wird mit einem weiteren, stärkeren Lösungsmittel der unveränderte Photolack entfernt. Dadurch verlieren die unerwünschten Teile des Metallfilms ihren tragenden Untergrund und werden so entfernt. Das Resultat ist eine freistehende *Metallplattform*, die in Abb. 3.11 *Produkt* dargestellt ist.

Die UV-Lithografie hat gegenüber der Elektronenstrahlolithografie den Vorteil des Durchsatzes: Die verwendeten Masken beinhalten normalerweise eine große Anzahl von Strukturen und sind darauf ausgelegt, ganze Substrat-Wafer gleichzeitig zu schreiben, was den Gesamtprozess erheblich beschleunigt<sup>2</sup> [5].

Die Elektronenstrahlolithografie hingegen hat neben der Erhöhung der Auflösung durch Verwendung von Elektronenstrahlen den Vorteil, dass Schreibpunkte auf der Oberfläche frei wählbar sind. Eine Maske ist nicht erforderlich. Dadurch können Strukturen von größerer Komplexität hergestellt werden.

<sup>2</sup>Ein Wafer ist eine meist kreisförmige Scheibe eines Substratmaterials, typischerweise 10 cm oder größer im Durchmesser. Der Begriff stammt aus der Halbleitertechnologie.

#### 3.4.2. Spin-Coating

Beim Spin-Coating werden wässrige Lösungen eines gewünschten Polymers zentral auf einem gewählten Substrat deponiert, das dann mit einer hohen Drehzahl von typischerweise größer als 2000 RPM rotiert wird. Die Fliehkraft sorgt dafür, dass die Flüssigkeit radial zum Rand der Probe hin beschleunigt wird und überschüssige Lösung abfließt. Dieses Abfließen ruft eine Ausdünnung des Flüssigkeitsfilm hervor, bis die Verdunstung des Lösungsmittels die Viskosität der Flüssigkeit so weit erhöht hat, dass sie diesen Prozess aufhält. Der letzte Teil des Spin-Coatings ist dann die Verdunstung des restlichen Lösungsmittels aus dem nun stationären und viskosen Flüssigkeitsfilm. Diese Verdunstung führt zu einer weiteren Ausdünnung bis zuletzt die gewünschte Polymerschicht auf dem Substrat zurückbleibt. Während das Prinzip des Spin-Coatings also einfach ist, kann man erkennen, dass eine theoretische Beschreibung des Prozesses eine hydrodynamische Beschreibung des Fließens einer Lösung mit variabler Viskosität erfordert. Solche Betrachtungen gehen über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinaus, da hier das Spin-Coating nur verwendet und nicht systematisch untersucht wurde. Weitergehende Einführungen in das Spin-Coating können in *Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review* [49] und in *Studies of spin-coated polymer films* [4] gefunden werden. Eine experimentelle Untersuchung speziell zu dünnen und sehr dünnen Filmen wurde in *Spin coating of thin and ultrathin polymer films* [50] vorgestellt.

### 3.5. Charakterisierung von Proben

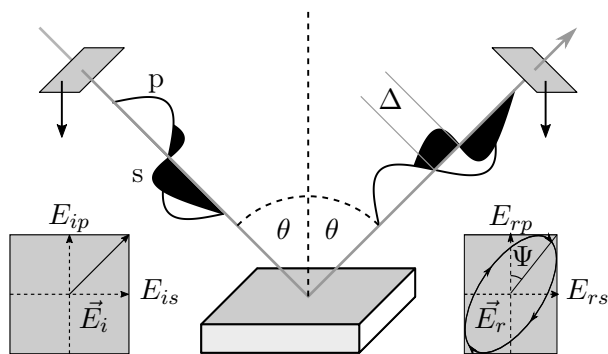
Es ist häufig kritisch wichtig, die Probengeometrien genau zu bestimmen. Dafür werden Proben mit weitverbreiteten Standardtechniken wie der optischen Mikroskopie, der Rasterelektronenmikroskopie für laterale Strukturgrößen und der Rasterkraftmikroskopie für vertikale Strukturgrößen charakterisiert. Auf diese Methoden wird hier nicht eingegangen. Entsprechende Erläuterungen sind in *Grundlagen der Licht- und Elektronenmikroskopie* [51] für optische und Rasterelektronenmikroskopie und in *Atomic Force Microscope* [52] für die Rasterkraftmikroskopie zu finden.

Weiterhin ist in dieser Arbeit auch die Kenntnis der Brechungsindizes oder Permittivitäten von dünnen Polymerschichten von großen Interesse. Eine Methode zur Bestimmung dieser Größen ist die Ellipsometrie. Diese Methode wird im Folgenden erläutert, wobei der Autor sich an *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications* [53] orientiert.

#### 3.5.1. Ellipsometrie

Bei der Ellipsometrie wird ein Lichtstrahl bekannter, meist linearer Polarisation an der zu untersuchenden Probe reflektiert. Durch die Reflexion ändert sich die





**Abb. 3.12.:** Schematische Darstellung der Ellipsometrie. Die Einsätze unten links und unten rechts zeigen den Vektor des elektrischen Felds des einfallenden bzw. den Verlauf der Vektorspitze im reflektierten Strahl. Die schwarz bzw. weiß gefüllten Kurven zeigen den Verlauf der s- und p-polarisierten Komponenten.  $\theta$  ist der Einfallswinkel des Lichts,  $\Delta$  der Phasenversatz von s- und p-Polarisation nach Reflexion und  $\Psi$  ist der Winkel, der über  $\tan \Psi = \tilde{E}_{rp}/\tilde{E}_{rs}$  das Amplitudenverhältnis im reflektierten Strahl beschreibt.

Polarisation des Strahls: Im Fall von linear polarisiertem einfallenden Licht ist der reflektierte Strahl zumeist elliptisch polarisiert. Aus der Änderung der Polarisation können Rückschlüsse auf die dielektrischen Eigenschaften der Probe gezogen werden. Zur Beschreibung der Ellipsometrie betrachten wir hier beispielhaft einen Lichtstrahl mit perfekt linearer Polarisation, die  $45^\circ$  gegen die Einfallsebene verkippt ist. Der Lichtstrahl soll einen Einfallswinkel  $\theta$  haben. Dies ist schematisch in Abb. 3.12 skizziert. Das elektrische Feld des einfallenden Strahls ist hier mit  $\vec{E}_i(z, t)$  bezeichnet. Die z-Richtung verläuft entlang der Ausbreitungsrichtung des Lichts. Durch die  $45^\circ$ -Polarisation sind seine Komponenten senkrecht und parallel zur Einfallsebene  $E_{is}(z, t)$  und  $E_{ip}(z, t)$  gleich groß und laufen phasengleich. Beschreibt man die Komponenten als ebene Wellen gilt also

$$E_{is}(z, t) = \tilde{E}_{is} e^{i(kz - \omega t + \delta_{is})} = \tilde{E}_{ip} e^{i(kz - \omega t + \delta_{ip})} = E_{ip}(z, t), \quad (3.10)$$

wobei  $\tilde{E}_{is}$  und  $\tilde{E}_{ip}$  die Amplituden der Wellen und  $\delta_{is}$  und  $\delta_{ip}$  ihre konstante Phase sind.  $\delta_{is}$  und  $\delta_{ip}$  sind hier gleich groß. Diese Wellen sind mit der schwarz bzw. weiß gefüllten Kurve in Abb. 3.12 angedeutet. Die Komponente senkrecht zur Einfallsebene wird von nun an als s-Polarisation und die Komponente parallel zur Einfallsebene als p-Polarisation bezeichnet. Wir beschreiben das reflektierte Licht  $\vec{E}_r(z, t)$  analog zu Gleichung (3.10) über zwei ebene Wellen, je eine für s- und eine für p-Polarisation. Die Wellen haben hier die Amplituden  $\tilde{E}_{rs}$  und  $\tilde{E}_{rp}$  und die

Phasen  $\delta_{rs}$  und  $\delta_{rp}$  :

$$E_{rs}(z, t) = \tilde{E}_{rs} e^{i(kz - \omega t + \delta_{rs})}, \quad (3.11)$$

$$E_{rp}(z, t) = \tilde{E}_{rp} e^{i(kz - \omega t + \delta_{rp})}. \quad (3.12)$$

Während der Reflexion interagiert der Lichtstrahl mit dem Material der Probe. Der Reflexionskoeffizient ist dabei unterschiedlich für s- und p-Polarisation. Dadurch sind die Amplituden der s- und p-polarisierten Komponenten des reflektierten Strahls  $\tilde{E}_{rs}$  und  $\tilde{E}_{rp}$  nicht mehr gleich. Der Winkel  $\psi = \arctan\left(\frac{\tilde{E}_{rp}}{\tilde{E}_{rs}}\right)$ , der in Abb. 3.12 eingezeichnet ist, ist ein Maß für das Verhältnis dieser Amplituden. Zudem kommt es bei Reflexion zu einem Phasensprung, der ebenfalls unterschiedlich für s- und p-Polarisation ist. Die reflektierten s- und p-polarisierten Wellen besitzen deshalb einen Phasenversatz  $\Delta = \delta_{rs} - \delta_{rp}$ , der ebenfalls in Abb. 3.12 eingezeichnet ist. Die Ellipsometrie untersucht jetzt die Verhältnisse von einfallender und reflektierter Welle für s- und p-Polarisation und setzt diese dann ebenfalls ins Verhältnis zueinander. Es wird also

$$\frac{E_{rp}(z, t)/E_{is}(z, t)}{E_{rs}(z, t)/E_{is}(z, t)} \quad (3.13)$$

bestimmt. Wie wir in Gleichung (3.10) festgehalten haben, gilt  $E_{is}(z, t) = E_{ip}(z, t)$ . Die einfallenden Wellen kürzen sich also aus Gleichung (3.13) heraus. Wir erhalten also mit Gleichung (3.11) und (3.12):

$$\frac{E_{rp}}{E_{rs}} = \frac{\tilde{E}_{rp} e^{i\delta_{rp}}}{\tilde{E}_{rs} e^{i\delta_{rs}}}.$$

Jetzt setzen wir die Winkelfunktion  $\tan \Psi = \tilde{E}_{rp}/\tilde{E}_{rs}$  und den Phasenversatz  $\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs}$  ein. Dies führt auf

$$\frac{E_{rp}}{E_{rs}} = \tan \Psi e^{i\Delta}. \quad (3.14)$$

Gleichung 3.14 und Gleichung (3.13) müssen gleich sein. Verwendet man zudem die Definition für die Reflexionskoeffizienten  $r_s = E_{rs}/E_{is}$  und  $r_p = E_{rp}/E_{ip}$ , so gelangt man abschließend zu folgender Form

$$\frac{E_{rp}/E_{is}}{E_{rs}/E_{is}} = \tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s}. \quad (3.15)$$

Die Ellipsometrie kann also durch die Bestimmung der Verhältnisse von einfallender und reflektierter Messung, zusammengefasst in den Messgrößen  $(\Psi, \Delta)$ , Aussagen über die Reflexionskoeffizienten bzw. das Verhältnis  $r_p/r_s$  machen. Wie

z. B. an Gleichung (2.1) ersichtlich ist, beinhalten die Reflexionskoeffizienten die gesuchten Brechungsindices der untersuchten Probe.

Die Reflexionskoeffizienten werden natürlich komplizierter, wenn die Probe nicht nur aus einem Material besteht. Dies ist z. B. an dem Gesamtreflexionskoeffizienten für ein Dreischichtsystem, der in Gleichung (2.18) festgehalten ist, zu erkennen. Um in diesen Fällen die Brechungsindices aus Ellipsometriemessungen zu bestimmen ist es nötig, das Probensystem zu modellieren und die Parameter des Modells anzupassen, bis die Modellvorhersage mit den Messdaten übereinstimmt. Um diesen Prozess zu erleichtern, werden  $\Psi$  und  $\Delta$  meist für mehrere Einfallswinkel und über möglichst große Wellenlängenbereiche aufgenommen.



Teil II.  
Ergebnisse



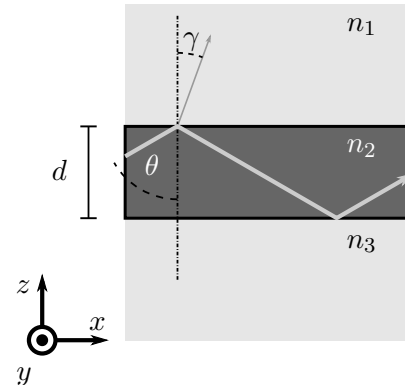
## 4. Passive Kontrolle der plasmonischen Dispersion durch dielektrische plasmonische Wellenleiter

Um Plasmonen effizient zu nutzen, kann es von Vorteil sein, keine zweidimensionale Propagation frei entlang der Grenzfläche zu erlauben sondern die Plasmonen entlang von Strukturen zu führen. Man spricht hier von plasmonischer Wellenleitung und die Führung von Licht in Glasfaserkabeln ist ein äquivalentes Beispiel. Licht in Glasfasern hat eine andere Dispersion als das frei im Vakuum propagierende Licht. Die modifizierte Dispersion hängt dabei von der Geometrie und dem Material der Glasfaser ab [54, Kap. 5]. Dies gilt analog für Plasmonen. Wellenleiter erlauben also eine kontrollierte Steuerung der plasmonische Dispersion, die allerdings im Vergleich zur Kontrolle, die in Kapitel 5 vorgestellt wird, passiv ist: Die Steuerung ist nur einmal und nicht reversibel durch die Fertigung der Wellenleiter möglich.

Für den Zweck der plasmonischen Wellenleitung sind schon eine Vielzahl von Konfigurationen erforscht worden, z. B. Metallstreifen [55] oder Gräben in Metallfilmen [56]. Weitere Beispiele sind im Manuskript in Abschnitt 4.2 angegeben. In dieser Arbeit wird eine alternative Konfiguration verwendet: das Aufbringen von dielektrischen Strukturen mit einer Höhe und Breite, die klein im Vergleich zu ihrer Länge sind. Im Folgenden wird diese Art von Struktur der Einfachheit halber „Faser“ genannt. Solche dielektrischen Wellenleiter haben den großen Vorteil, dass sie mit den existierenden Fertigungstechniken der Lithografie aus geschlossenen Schichten nachträglich erstellt werden können, sofern bestimmte dielektrische Polymere als Ausgangsmaterial verwendet wurden. Dies lässt eine große Flexibilität und Genauigkeit in der Strukturierung zu. Daher wurde diese Art von Wellenleiter in der Vergangenheit bereits erfolgreich genutzt, um komplexe Strukturen zu realisieren [57, 58].

Es war nicht hinreichend bekannt, in wie weit die Felder von Wellenleitermoden, die in dielektrischen Wellenleitern propagieren, mit dem PEEM untersucht werden können. Um dies zu überprüfen wurden Fasern verschiedener Breite aus Polymethylmethacrylat (abgekürzt "PMMA", Plexi- oder Acrylglas) auf Goldoberflächen, die zusätzlich mit Strukturen zur Anregung von Plasmonen ausgestattet sind,

**Abb. 4.1.:** Schematische Darstellung eines Schichtwellenleiters, der aus Medium 1 mit Brechungsindex  $n_1$ , Medium 2 mit  $n_2$  und Medium 3 mit  $n_3$  besteht. Der Strahlverlauf eines geführten Strahls ist eingezeichnet (hellgrauer Pfeil). Der Strahl erfährt an den Grenzflächen einen Einfallswinkel von  $\theta$ . Ein für die Berechnung notwendiger transmittierter Strahl mit Winkel  $\gamma$  ist ebenfalls eingezeichnet (dunkelgrauer Pfeil).



mit dem PEEM untersucht. Hierbei konnten wellenleitende Moden identifiziert und in Zusammenspiel von PEEM, analytischen Rechnungen und numerischer FEM-Modellierung ausführlich charakterisiert werden. Diese Untersuchung und ihre Ergebnisse werden im Manuskript „Single-Mode to Multi-Mode Crossover in Thin-Load Polymethyl Methacrylate Plasmonic Waveguides“ beschrieben.

Die Untersuchung ist außerdem dadurch motiviert, dass Wellenleiter basierend auf Polymeren kompatibel zur in Kapitel 5 vorgestellten Methode des aktiven Schaltens der plasmonischen Dispersion sein sollten. Dies könnte in der Zukunft neuartige Funktionalitäten wie etwa Wellenleiter mit steuerbarer Durchquerungszeit eröffnen.

## 4.1. Funktionsweise von dielektrischen plasmonischen Wellenleitern

Um die Funktionsweise der plasmonischen dielektrischen Wellenleiter nachzuvollziehen, ist es sehr hilfreich, zuerst einen optischen dielektrischen Schichtwellenleiter zu betrachten. Die Einführung hier orientiert sich dabei an [59] und [54]. Ein solcher Wellenleiter besteht aus einer dielektrischen Schicht mit einem Brechungsindex höher als der seiner ebenfalls dielektrischen Umgebung. Der Aufbau eines Schichtwellenleiters ist in Abb. 4.1 skizziert.

### Wellenleitung von Licht in Schichtwellenleitern

In Medium 2 soll ein Lichtstrahl propagieren und an der Grenzfläche von Medium 2 und Medium 1 reflektiert werden. Die Propagation verläuft nur in  $x$ - und  $z$ -Richtung also senkrecht und parallel zu den Grenzflächen und die Medien sollen in  $y$ -Richtung unendlich ausgedehnt sein, sodass laterale Begrenzung keinen Einfluss auf die Propagation hat. Man betrachtet jetzt den aus Medium 2 heraus transmittierten



Strahl, der auch in Abb. 4.1 eingezeichnet ist. Die Wellenvektorkomponenten dieses Strahls können mit dem Wellenvektor im Vakuum  $\omega/c$  wie folgt dargestellt werden:

$$\begin{aligned} k_{\parallel} &= \frac{\omega}{c} n_1 \sin \gamma, \\ k_{\perp} &= \frac{\omega}{c} n_1 \cos \gamma. \end{aligned} \quad (4.1)$$

Jetzt wendet man das Brechungsgesetz an. Es gilt  $n_2 \sin \theta = n_1 \sin \gamma$ . Man erhält nun mit Hilfe von  $\sin^2 \gamma + \cos^2 \gamma = 1$ :

$$k_{\parallel} = \frac{\omega}{c} n_1 \sin \theta, \quad (4.2)$$

$$k_{\perp} = \frac{\omega}{c} n_1 \sqrt{1 - \sin^2 \gamma} = \frac{\omega}{c} \sqrt{n_1^2 - n_2^2 \sin^2 \theta}. \quad (4.3)$$

Damit der Wellenleiter effizient Licht führen kann, soll möglichst viel Licht an der Grenzfläche zwischen den Medien 2 und 1 reflektiert werden und so in Medium 2 verbleiben. Hierfür betrachten wir den kritischen Winkel für Totalreflexion  $\theta = \arcsin(n_1/n_2)$  für den Fall, dass  $n_2 > n_1$  gilt. Man erkennt, dass  $k_{\perp}$  aus Gleichung (4.3) in diesem Fall imaginär wird. Dadurch erfährt der Strahl ins Medium 1 hinein einen exponentiellen Abfall, er ist also evaneszent in Medium 1 und kann hier nicht propagieren. Sofern auch  $n_2 > n_3$  gilt, ist der Strahl in Medium 2 gefangen und wird also entlang dieses Mediums geführt. Es muss nun noch beachtet werden, dass der Strahl in einem kompletten Umlauf, der aus je einer Reflexion an der Grenzfläche zwischen Medium 2 und Medium 1 sowie an der Grenzfläche zwischen Medium 2 und Medium 3 besteht, einen Phasenversatz erfährt. Dieser ergibt sich als

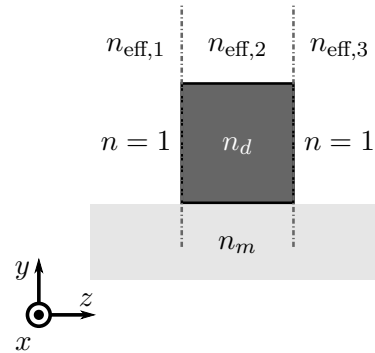
$$\phi = 2 \frac{\omega}{c} n_2 d \cos \theta + \phi_{21} + \phi_{23}$$

mit  $d$  der Dicke des Mediums 2 in z-Richtung und  $\phi_{ij}$  den Phasenversätzen durch Reflexion an der Grenzfläche zwischen Medium  $i$  und Medium  $j$ , die aus den Reflexionskoeffizienten bestimmt werden können.  $2 \cdot \omega/c \cdot n_2 \cdot d \cdot \cos \theta$  gibt die Differenz der optischen Weglänge zwischen einfallendem und zweifach reflektiertem Strahl an. Damit ein Strahl in Medium 2 existieren kann, muss konstruktive Interferenz entstehen. Daher folgt, dass der Phasenversatz ein ganzzahliges Vielfaches von  $2\pi$  sein muss:

$$2 \cdot \frac{\omega}{c} n_2 d \cos \theta + \phi_{21} + \phi_{23} = l \cdot 2\pi \quad \text{mit} \quad l \in \mathbb{N}_0. \quad (4.4)$$

Dies ist die sogenannte Modenbedingung und nur solche Lichtstrahlen mit  $k_{\parallel}$  und  $k_{\perp}$  aus den Gleichungen (4.2) und (4.3), deren  $\theta$  die Modenbedingung erfüllt, können geführt werden. Dielektrische Schichtwellenleiter führen Licht einer bestimmten Frequenz also durch die Totalreflexion an den Grenzflächen des führenden Mediums in diskreten Moden.

**Abb. 4.2.:** Schematische Darstellung eines plasmonischen dielektrischen Wellenleiters, der aus einem Dielektrikum mit Brechungsindex  $n_d$ , einem Metall mit Brechungsindex  $n_m$  und Vakuum mit  $n = 1$  besteht. Dies definiert Bereiche mit effektivem Brechungsindex  $n_{\text{eff},1}$ ,  $n_{\text{eff},2}$  und  $n_{\text{eff},3}$ .



### Wellenleitung in plasmonischen dielektrischen Wellenleitern

Betrachten wir nun einen plasmonischen dielektrischen Wellenleiter. Hierfür wird auf eine Metalloberfläche mit Brechungsindex  $n_m$  ein lateral begrenztes Dielektrikum mit Brechungsindex  $n_d$  aufgetragen. Neben diesem Wellenleiter befindet sich ein weiteres, unterschiedliches Dielektrikum, im einfachsten Fall Vakuum. Dies ist in Abb. 4.2 schematisch dargestellt. Es befinden sich also lateral nebeneinander je ein Bereich einer Vakuum-Metall-Grenzschicht, einer Dielektrikum-Metall-Grenzschicht und einer weiteren Vakuum-Metall-Grenzschicht. Mit Hilfe von Gleichung (2.7) können wir zumindest näherungsweise jedem Bereich einen effektiven Brechungsindex  $n_{\text{eff}}$  zuweisen, der diesen Bereich in  $y$ -Richtung vollständig beschreibt. Die laterale Beschränkung der Bereiche wird auf Abweichungen führen, die aber für die prinzipielle Erklärung von plasmonischen Wellenleitern außer Acht gelassen werden können. Man erhält also drei Bereiche, je mit  $n_{\text{eff},1}$ ,  $n_{\text{eff},2}$  und  $n_{\text{eff},3}$ , wobei  $n_{\text{eff},1} = n_{\text{eff},3}$  gilt und  $n_{\text{eff},2}$  der Bereich mit dem eigentlichen Wellenleiter ist. Wenn man jetzt in  $y$ -Richtung von oben auf das so definierte System blickt, erhält man eine Situation, die analog zur Situation für Licht in Abb. 4.1 ist. Das Plasmon kann durch seine evaneszente Bindung an die Grenzfläche nur in  $x$ - und  $z$ -Richtung propagieren und die lateralen Einflüsse sind bereits in den effektiven Brechungsindizes enthalten, die effektiven Medien sind entlang der  $y$ -Richtung unendlich ausgedehnt. Wenn man jetzt also  $n_{\text{eff},1}$  anstatt  $n_1$ ,  $n_{\text{eff},2}$  anstatt  $n_2$  und  $n_{\text{eff},3}$  anstatt  $n_3$  verwendet, kann man zumindest näherungsweise die gleiche Argumentation anwenden, die oben für dielektrische Schichtwellenleiter verwendet wurde. Plasmonische dielektrische Wellenleiter führen also ebenfalls durch Totalreflexion an den Grenzflächen des wellenleitenden Dielektrikums Plasmonen in diskreten Moden.

## 4.2. Zusammenfassung des Manuskripts

Im Manuskript *Single-Mode to Multi-Mode Crossover in Thin-Load Polymethyl Methacrylate Plasmonic Waveguides*, das im Journal *Plasmonics* publiziert wurde [60]<sup>1</sup>, wird eine Untersuchung der Dispersion von Plasmonen an Anregungsstrukturen auf Goldoberflächen vorgestellt, die zusätzlich mit Polymerfasern variabler Breite versehen sind. Die Polymerfasern wurden in einen Mehrschrittprozess aus PMMA hergestellt. Es gelingt, plasmonische Wellenleitermoden in den Polymerfasern zu identifizieren und sie mit Hilfe von analytischen Rechnungen und einem numerischen FEM-Modell basierend auf der relevanten Fasergeometrie zu charakterisieren. Es tritt weiter in den Messdaten eine Mode auf, die zuerst nicht in den analytischen oder numerischen Modellierung zu finden ist. Eine Untersuchung der Messdaten führt auf eine Änderung der Oberflächenstruktur, deren Berücksichtigung im FEM-Modell auf eine konsistente Beschreibung aller Moden führt.

---

<sup>1</sup>Mit Erlaubnis nachgedruckt aus/Reprinted with permission from:  
M. Großmann et al., “Single-Mode to Multi-Mode Crossover in Thin-Load Polymethyl Methacrylate Plasmonic Waveguides”, *Plasmonics* **13**, 1441–1448 (2018).  
Copyright 2017 Springer Science+Business Media, LLC.

# Single-Mode to Multi-Mode Crossover in Thin-Load Polymethyl Methacrylate Plasmonic Waveguides

Malte Großmann<sup>1</sup>  · Martin Thomaschewski<sup>2</sup> · Alwin Klick<sup>1</sup> · Arkadiusz Jarosław Goszczak<sup>3</sup> · Elżbieta Karolina Sobolewska<sup>3</sup> · Till Leißner<sup>3</sup> · Jost Adam<sup>3</sup> · Jacek Fiutowski<sup>3</sup> · Horst-Günter Rubahn<sup>3</sup> · Michael Bauer<sup>1</sup>

Received: 17 May 2017 / Accepted: 27 August 2017  
© Springer Science+Business Media, LLC 2017

**Abstract** Mode character and mode dispersion of sub-60-nm-thick polymethyl methacrylate dielectric-loaded surface plasmon-polariton waveguides (DLSPWs) are investigated using photoemission electron microscopy and finite element method simulations. Experiment and simulation show excellent agreement and allow identifying a crossover from single-mode to multi-mode waveguiding as a function of excitation wavelength  $\lambda$  and DLSPW cross section. Experiment and simulations yield, furthermore, indications for the formation of a surface plasmon-polariton cavity mode in the close vicinity of the waveguides.

**Keywords** Dielectric-loaded surface plasmon-polariton waveguides · DLSPW · PMMA · Photoemission electron microscopy · Mode dispersion

Since plasmonic waveguides offer the promising perspective to confine light on a subwavelength scale, they are considered as essential subunits in highly integrated nanoscale opto-electronic devices. In the past, various approaches for plasmonic waveguiding have been proposed and realized, including simple metal strips [1–3], metal gaps [4, 5], metal slots [6], metal grooves [7, 8], metal nanowires [9, 10], and chains of metallic nanoparticles [11]. In an alternative approach, dielectric ridges

on top of a metal surface are used to channel surface plasmon polaritons (SPPs), a scheme which is also referred to as dielectric-loaded SPP waveguide (DLSPW) [12–20]. The dielectric ridge acts as local trap on the SPP field, resulting in lateral confinement. The interplay of cross section and dielectric response of the ridge has a strong impact on the supported mode spectrum and mode characteristics, offering a high flexibility for a waveguide design [10, 19, 21, 22]. It is therefore of fundamental interest to provide real-system data on how confinement and material effects modify SPP waveguiding and to compare these results with existing analytic and numerical models [23].

For the studies presented in this work, we use polymethyl methacrylate (PMMA) as the dielectric component to realize DLSPWs of different cross sections. PMMA is a common resist in electron beam lithography and allows therefore for construction of complex nanoscale structures [13, 17]. Thus far, most work on PMMA-DLSPWs focused on SPP waveguiding compatible with telecommunication wavelengths around 1.5  $\mu\text{m}$  which requires thick PMMA layers [13, 17, 19, 24] in the order of several hundred nanometers. In the present work, we investigate thin-load PMMA with thicknesses on the order of a few ten nanometers for SPP wavelengths in the visible to near-infrared spectral range. Fourier analysis of near-field photoemission electron microscopy (PEEM) patterns indicates multi-mode SPP waveguiding in some of the waveguides. Experimentally obtained SPP dispersion data, in comparison with finite element method (FEM) simulations which consider the actual waveguide geometry, enables us to identify mode orders and to calculate corresponding mode profiles. The results provide particular insight into the crossover regime between single-mode and multi-mode waveguiding in DLSPWs with subdiffraction dimensions.

**Experimental Setup** The experiments were conducted using a photoemission electron microscope (IS PEEM, Focus GmbH) [25] mounted in an ultrahigh vacuum (UHV)  $\mu$ -metal chamber

✉ Malte Großmann  
grossmann@physik.uni-kiel.de

<sup>1</sup> Institute of Experimental and Applied Physics, University of Kiel, Leibnizstr. 19, D-24118 Kiel, Germany

<sup>2</sup> Mads Clausen Institute, Centre for Nano Optics, University of Southern Denmark, Campusvej 55, DK5230 Odense, Denmark

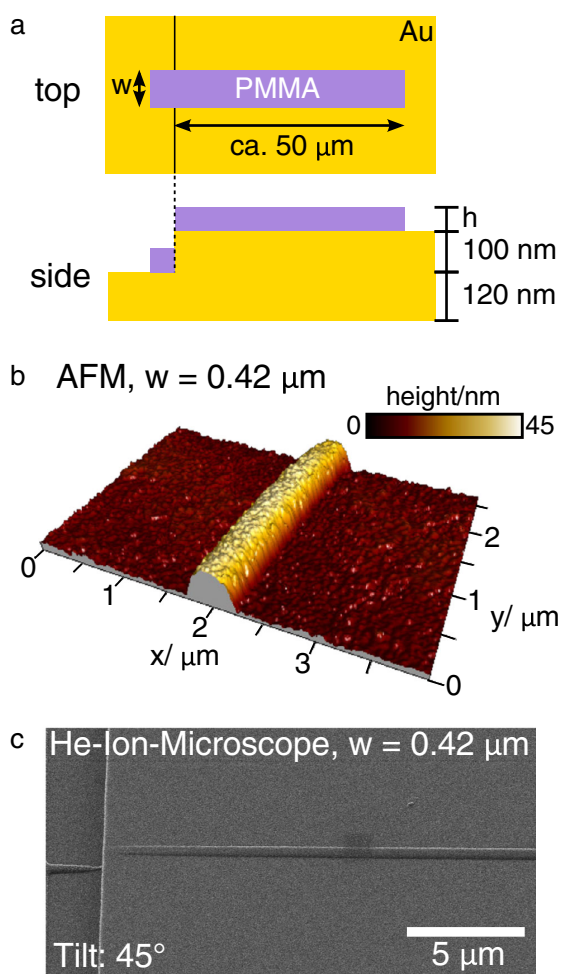
<sup>3</sup> Mads Clausen Institute, NanoSYD, University of Southern Denmark, Alision 2, DK6400 Sønderborg, Denmark

and providing a lateral resolution of 40 nm. The DLSPPW sample was excited under a fixed angle of incidence ( $65^\circ$ ) toward the sample surface normal by transform-limited laser pulses ( $\approx 100$  fs pulse width) from a Ti:sapphire oscillator which is operated at a repetition rate of 80 MHz (Tsunami, Spectra Physics). The central laser wavelength was continuously tunable between 710 and 890 nm ( $h\nu = 1.4\text{--}1.7$  eV), and it was measured using a calibrated fiber optic spectrometer (USB4000, Ocean Optics) in front of the UHV chamber entrance window. Reference sample images were taken in conventional threshold PEEM. To avoid unintended sample degradation upon illumination, these images were taken using a light-emitting diode (LED) with a wavelength of 365 nm ( $h\nu = 3.4$  eV) (LEDMD365.140.OEM by Omicron Laserage) as excitation source instead of a Hg discharge lamp ( $h\nu = 4.9$  eV) which is typically used in this operation mode.<sup>1</sup> Prior to the photoemission measurements, the samples were covered with a small amount of cesium (coverage  $\ll 1$  monolayer) by in situ treatment using a well-degassed getter source (Cs dispenser, SAES Getters). This treatment is required to lower the work function in order to facilitate a one-photon photoemission process (conventional threshold PEEM) at a wavelength of 365 nm and a two-photon photoemission process (2P-PEEM) with near-infrared light pulses. SPP propagation (real and imaginary part of the SPP wave vector) is not affected in the applied coverage regime within the resolution of our experiment [28]. PEEM image analysis was done using the program Fiji [29]. The software used to control the CCD camera of the experimental setup is  $\mu$ Manager [30]. Atomic force microscopy (AFM) and helium ion microscopy (HIM) were used to determine the cross section of the waveguides and to characterize the sample topography, respectively. HIM was carried out by an Orion NanoFab helium ion microscope (Carl Zeiss) at 30 keV beam energy, with a probe current ranging from 0.5 to 1.1 pA. In order to preserve the sample surface information, no conductive coatings were applied to the samples prior to imaging. Charge compensation was ensured through a low-energy electron beam (flood gun, 600 eV) directed at the sample [31].

**Sample Fabrication** Samples were prepared in a multi-step lithographic process:  $200 \times 200 \mu\text{m}$  platforms were etched on a silicon wafer in a UV photolithography and inductively coupled plasma reactive ion etching process. A 5-nm-thick titanium adhesion layer and 120 nm of gold were sputtered on top of the prestructured surface. On illumination with light, the defined platform edges act as a momentum source to overcome the wave vector mismatch between light and SPP [21, 32, 33]. In the next step, PMMA (950K A2, MicroChem) was

<sup>1</sup> UV light can potentially cause damage to the chemical structure of PMMA such as cleavage of bonds. These alterations are reported for deep UV (254 nm,  $h\nu = 4.9$  eV) [26]; in fact, PMMA is routinely used as a resist for UV lithography [27].

spin-coated onto the gold film at a nominal PMMA thickness of 50 nm. Fields ( $100 \times 100 \mu\text{m}$ ) each containing a single waveguide with nominal design widths of 0.3, 0.5, 0.7, and 1  $\mu\text{m}$ , respectively, were written using electron beam lithography (EBL). A final development process removed the excess PMMA from within these fields. Figure 1a schematically illustrates the waveguide geometry in the vicinity of a coupling edge. Figure 1b, c shows an AFM image and a HIM image of the 0.5- $\mu\text{m}$ -wide waveguide, respectively. The actual waveguide width  $w$  and height  $h$  were determined from HIM and AFM measurements, respectively, and are summarized in Table 1. Deviations in  $h$  from the nominal PMMA thickness could, for instance, be caused by thickness variations of the



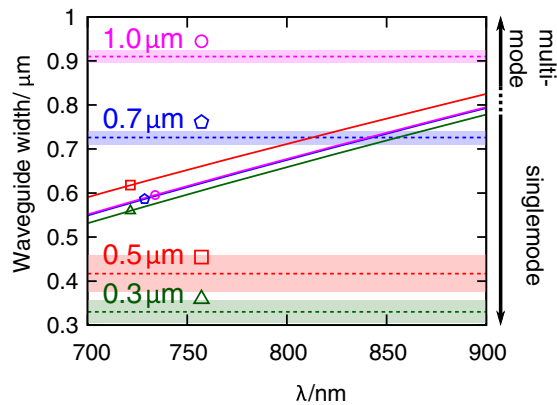
**Fig. 1** a Sketch of the sample setup including waveguide dimensions. For the actual dimensions of  $w$  and  $h$  of the different waveguides investigated in this work, please refer to Table 1. b AFM image of a waveguide ( $w = 0.42 \mu\text{m}$ ,  $h = 36 \text{ nm}$ ). c HIM image of the waveguide shown in b

**Table 1** Width  $w$  and height  $h$  of the investigated waveguides as obtained from HIM and AFM data, respectively. The nominal design widths of the waveguides serve as waveguide identifiers

Nominal design width ( $\mu\text{m}$ )	Width $w$ ( $\mu\text{m}$ )	Height $h$ (nm)
0.3	$0.330 \pm 0.025$	$55 \pm 2$
0.5	$0.417 \pm 0.041$	$36 \pm 1$
0.7	$0.726 \pm 0.015$	$50 \pm 1$
1	$0.910 \pm 0.014$	$49 \pm 1$

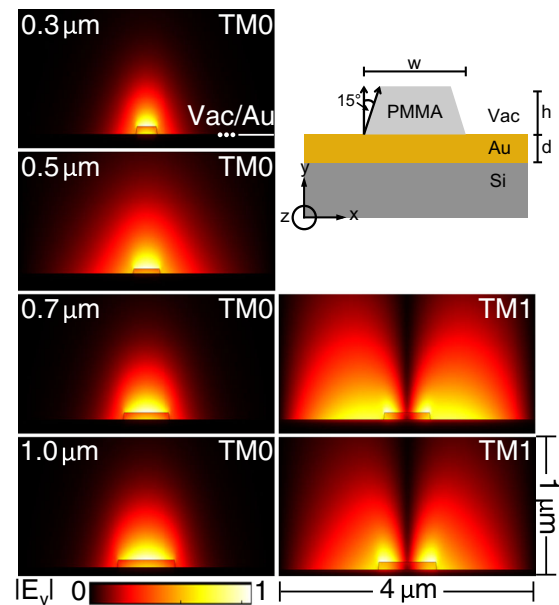
spin-coated layer. The nominal waveguide design widths are used as waveguide identifiers in the following.

**Modeling** Calculations based on an analytic approach described in refs. [34] and [19] provided a first estimate on the mode number supported by the different waveguide geometries. More specifically, the cutoff width at which for a given waveguide height  $h$  higher order modes beyond the zero-order transverse magnetic (TM0) mode disappear was calculated. Solid lines in Fig. 2 summarize the results of these calculations as a function of excitation wavelength  $\lambda$ . The dashed lines are indicators for the width  $w$  of the investigated waveguides for comparison. As long as the width  $w$  lies below the mode cutoff width, the waveguide is predicted to support single-mode waveguiding (i.e., TM0 waveguiding). Otherwise, multi-mode waveguiding is expected. The calculations predict multi-mode waveguiding (i.e., TM0 and TM1 waveguiding) for the 1- $\mu\text{m}$  waveguide over the entire wavelength range and for the 0.7- $\mu\text{m}$  waveguide between 700 and 830 nm. In contrast, for the 0.5- $\mu\text{m}$  waveguide and the 0.3- $\mu\text{m}$  waveguide, single-mode waveguiding is exclusively expected.

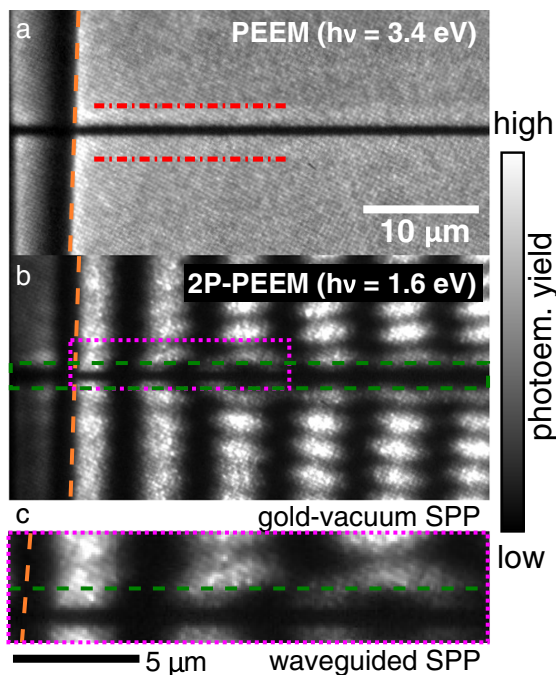


**Fig. 2** Cutoff widths for higher order mode waveguiding for different waveguide height  $h$  as a function of excitation wavelength  $\lambda$  (solid lines). Dashed lines indicate width  $w$  of the waveguides investigated in this work. Shaped markers are placed to help identify the cutoff widths for a given actual width. Single-mode waveguiding is expected for values of  $w$  below the cutoff width. The shaded areas mark the uncertainty in the measured width of the waveguides

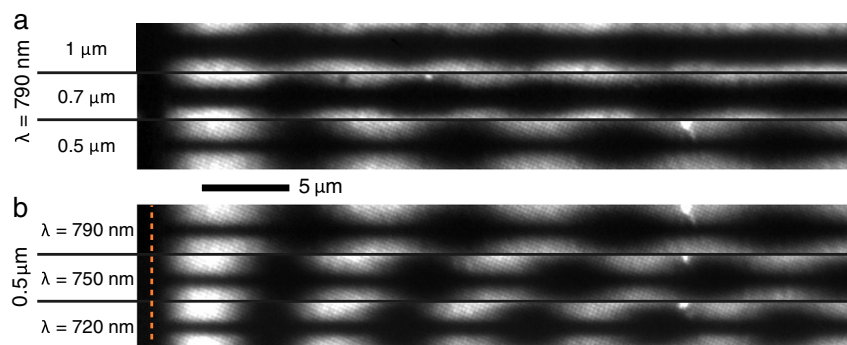
Quantitative calculations on the waveguide mode characteristics were performed based on a FEM approach introduced by Holmgaard et al. [19]. The FEM calculations were carried out using the Wave Optics module of COMSOL Multiphysics®. The validity of the used FEM model was first tested by reproducing the numerical results for the waveguide geometries presented in [19]. The model for the waveguides investigated in the present work consists of a perfectly smooth dielectric ridge of height  $h$  and (footing) width  $w$  on top of a perfectly smooth gold substrate with thickness  $d = 100$  nm (see inset in Fig. 3). EBL is known to produce slightly inclined sides due to proximity effects [35–38] so that a trapezoidal rather than a perfect rectangular waveguide shape is expected. Hence, for the calculations, a waveguide side wall tilt angle of  $15^\circ$  was assumed, based on similar assumptions made in [39]. The FEM calculations are carried out for all excitation wavelengths investigated in the study resulting in a plethora of mathematical solutions to the relevant boundary condition problem. Each solution provides relevant mode parameters such as mode effective index dispersion and electric field profile. Only some of these solutions represent actual waveguide modes. One has to closely examine the mode effective indices and mode electric field profiles in order to distinguish between waveguide modes and other, non-



**Fig. 3** Calculated mode electric field profiles of the investigated waveguides for an excitation wavelength of 750 nm. The data show the normalized absolute of the electric field in the direction of the surface normal,  $|E_y|$ , for the different waveguide cross sections. The left column shows the field profiles of the fundamental TM0 mode, while the right column shows the field profiles of the TM1 mode, where applicable. The top right inset shows the geometry of the FEM model, with the used coordinate system in its lower left corner. The thickness  $d$  of the gold substrate is 100 nm; the actual values for  $w$  and  $h$  of the different waveguides are summarized in Table 1



**Fig. 4** Comparison between **a** a conventional PEEM image and **b** a 2P-PEEM image of the 0.7- $\mu\text{m}$  waveguide recorded using 365-nm light ( $h\nu = 3.4$  eV) from a LED and 780-nm light ( $h\nu = 1.6$  eV) from the Ti:sapphire oscillator, respectively. The horizontal dash-dotted lines in the conventional PEEM image mark a faint but clear contrast separating a brighter area next to the waveguide from a darker area. The periodic intensity pattern in the 2P-PEEM image is a characteristic signature of the SPP propagating along the gold-vacuum interface. The vertical dashed line marks a coupling edge provided by a sample platform and allowing for laser excitation of SPPs. The dashed rectangle marks the area where plasmonic waveguiding by the PMMA ridge is observed. **c** Close-up of the area marked with the dotted rectangle in **b**. The image allows for a direct comparison of the intensity patterns from the free gold-vacuum SPP (top) and the waveguiding mode (bottom) highlighting the difference in periodicities



**Fig. 5** **a** Comparison of 2P-PEEM intensity patterns in the vicinity of three waveguides depicting the dependence of the pattern periodicity on the waveguide geometry. The images were aligned for a match of the first intensity maximum. The intensity patterns were recorded using an excitation wavelength of 790 nm. **b** Comparison of 2P-PEEM intensity

waveguiding, modes or potentially unphysical modes. Figure 3 shows the calculated mode electric field profiles of the relevant waveguide modes (TM0 and TM1) expected to be supported by the investigated waveguides for an excitation wavelength of 750 nm. Shown are waveguide cross sections, including a colormap of the absolute electric field along the surface normal. The single antinode character of the fundamental TM0 and the double antinode character of the TM1 modes are clearly visible as maxima of the electric field amplitude.

## Results and Discussion

Figure 4a shows an image of the 0.7- $\mu\text{m}$  waveguide recorded using conventional threshold PEEM ( $\lambda = 365$  nm). The observed contrast allows identifying the position of the SPP coupling edge (vertical dashed line) as well as the position of the SPP waveguide, which is visible as a dark horizontal line in the center of the image. The identical sample area, now monitored in the 2P-PEEM mode, is shown in Fig. 4b. For excitation, the sample is illuminated with laser light ( $\lambda = 780$  nm) incident from the left. The image contrast has completely changed and is now dominated by periodic photoemission intensity patterns emerging into the uncovered gold areas from the SPP coupling edge of the platform as well as from the waveguide. The pattern is caused by the phase-coupled superposition of the illuminating laser field and the polarization field of SPPs excited at the coupling edge and at the dielectric ridge of the waveguide, as described in detail in refs. [21, 28, 32, 33]. The pattern periodicity arises from the wave vector mismatch  $\Delta k = k_{ec} - k_{SPP}$  between the laser field and the SPP, where  $k_{exc}$  is the surface projected wave vector of the excitation laser and  $k_{SPP}$  is the real part of the wave vector of the SPP [21, 28, 32]. The result of a quantitative pattern periodicity analysis yields a value of  $k_{SPP}$  compatible with a SPP propagating along the gold-vacuum interface. As in the case of the conventional threshold PEEM data, the 2P-PEEM signal is

patterns in the vicinity of the 0.5- $\mu\text{m}$  waveguide for three different excitation wavelengths depicting the change in the pattern periodicity due to mode dispersion; the dashed line marks the position of the coupling edge provided by the sample platform. Here, the images were aligned for a match of the coupling edge

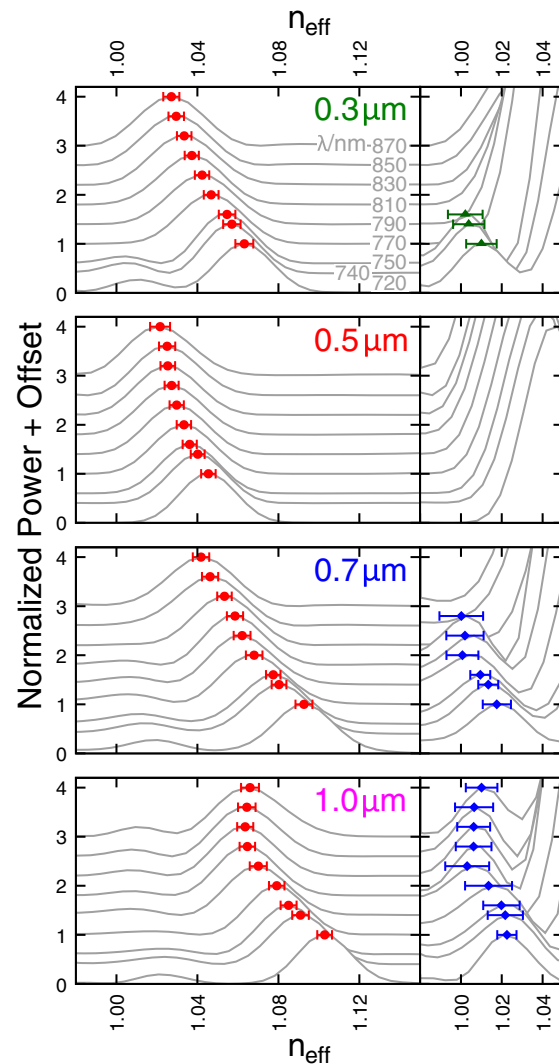
virtually absent at the waveguide position. Nevertheless, in the close vicinity of the waveguide, within the area marked by the dashed rectangle, one observes a periodic pattern which distinctly differs from what is observed in the rest of the sample (Fig. 4c). Close-up views of this area for different waveguides (for an excitation wavelength  $\lambda = 790$  nm) and different excitation wavelengths (for the 0.5- $\mu\text{m}$  waveguide) are shown in Fig. 5. We observe a clear dependence of the pattern periodicity on the waveguide cross section (Fig. 5a) indicating that the experiment probes in the close vicinity of the waveguides in the polarization field of the SPP waveguide modes. The wavelength dependence of the pattern periodicity (Fig. 5b) is characteristic for the dispersive character of these modes. To identify the different modes contributing to the individual patterns and to determine the dispersion relations of these modes, we performed a quantitative data analysis in Fourier space.

Figure 6 shows fast Fourier transformation (FFT) spectra generated from 2P-PEEM intensity profiles of the signal associated with the SPP waveguide modes. The graphs display FFT power spectral densities as function of the mode effective index  $n_{\text{eff}} = k_{\text{SPP}}/k_{\text{exc}}$  as determined using the periodogram method by Welch [40] for different excitation wavelength  $\lambda$ . Depending on waveguide cross section and excitation wavelength, the individual spectra show either a single peak or a dominating peak accompanied by a second, significantly smaller side peak. The positions of the peak maxima for the different waveguides as a function of  $n_{\text{eff}}$  as determined by Gaussian fits to the spectra shown in Fig. 6 are summarized in Fig. 7. For comparison, mode dispersion as obtained from FEM calculations for a SPP propagating freely along the gold-vacuum interface (dashed black line), for the TM<sub>0</sub> waveguide mode (area with dotted border) and for the TM<sub>1</sub> waveguide mode, where applicable (area with dash-dotted border) are added to the graphs. It is apparent that none of the measured peak dispersions match the dispersion of the gold-vacuum SPP. Instead, we observe for all waveguides a good or very good agreement between dominating peak (dots) and the mode effective index calculated for the TM<sub>0</sub> mode. Additionally, the TM<sub>1</sub> mode, predicted by the calculations for the 0.7 and 1- $\mu\text{m}$  waveguide, reproduces the observed side peak dispersion (diamonds) reasonably well. Even more, also the constraints for multi-mode waveguiding with respect to cutoff width and wavelength (see Fig. 2) are reproduced by the experimental data very well.

This becomes particularly evident from the crossover behavior from multi-mode waveguiding to single-mode waveguiding at  $\lambda \approx 820$  nm observed for the 0.7- $\mu\text{m}$  waveguide in the experimental data as well as in the calculations.

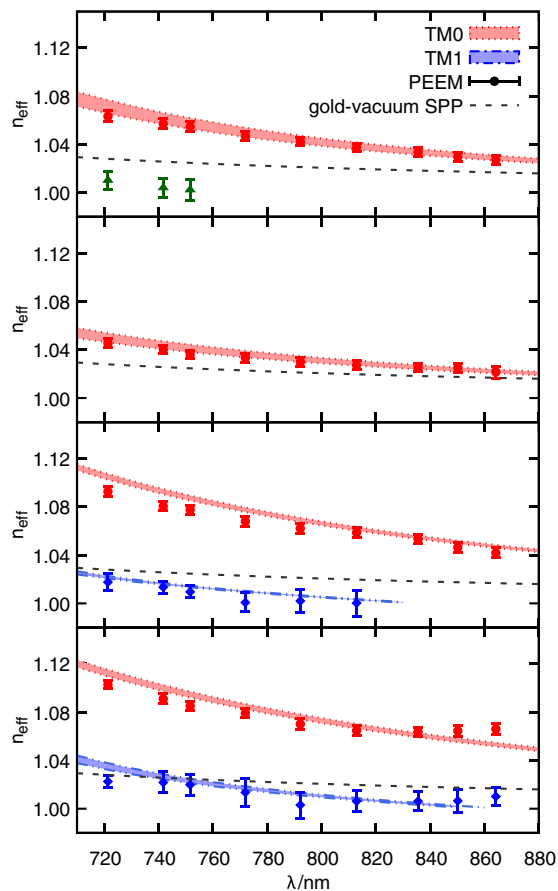
Notably, for the 0.3- $\mu\text{m}$  waveguide, we observe a side peak in the short wavelength regime which is neither predicted by the cutoff width calculations nor by the FEM calculations. A closer inspection of conventional PEEM images yields a slightly enhanced photoemission intensity in the close vicinity of the

waveguides (see dash-dotted line in Fig. 4a) in comparison to the surrounding. This contrast—while potentially indicative for some kind of surface alteration next to the waveguide—does not correspond to any observable features in AFM or HIM and can therefore not be attributed to common fabrication defects such as thin PMMA residuals or carbon contamination. In an attempt to account for the effect of such a surface alteration on the mode



**Fig. 6** FFT spectra of the 2P-PEEM intensity patterns of the waveguides as function of excitation wavelength. The right-hand spectrum for each waveguide is a close-up of the area where in some cases a side peak next to the main peak shows up. Dots, diamonds, and triangles (dots for the dominating peak, diamonds for the side peaks, triangles for the side peaks of the 0.3- $\mu\text{m}$  waveguide which are of particular interest) mark the position of the peak maxima as determined by a fit. Error bars account for the statistical uncertainty of the fitted peak position. Each spectrum is normalized to the relevant peak maximum

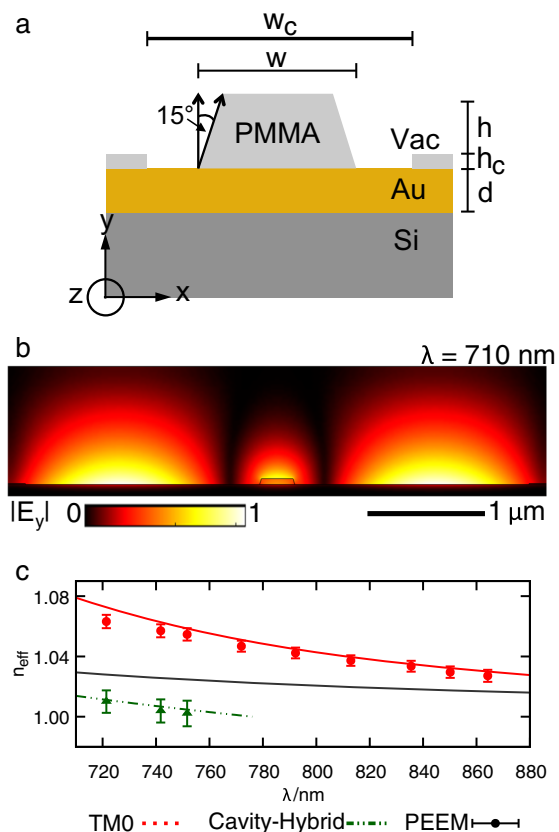




**Fig. 7** Comparison of peak positions derived from the Fourier analysis of the 2P-PEEM data (Fig. 6) and FEM calculations. Results for the fundamental mode (TM0) are marked with an area with a dotted border; results for the first higher order mode (TM1) are marked with an area with a dash-dotted border. Error bars in the experimental data account for the statistical uncertainty of the fitted peak position. The width in the FEM results marks the tolerance of the calculations as governed by the uncertainties in the waveguide geometries (see Table 1). Data points marked with triangles are associated with a cavity mode and are discussed separately in Fig. 8

spectrum, we performed FEM calculations using a modified geometry with thin PMMA sidewalls emulating the surface alteration acting as a cavity (see Fig. 8a). Since a cavity mode is not expected to penetrate deeply into the sidewall material but should rather be strongly localized on the gold-vacuum interface limited by the sidewalls, the choice of cavity material should have a much smaller effect than the geometry. The cavity width  $w_c$  was determined from conventional PEEM images yielding a value of  $4.3 \mu\text{m}$ . The cavity height  $h_c$  was set to 10 nm. Note that the actual value of  $h_c$  does not critically affect the calculated mode spectrum. The revised simulations show that for the  $0.3\text{-}\mu\text{m}$  waveguide, the modified structure can indeed support an additional mode which is not observed for the waveguide

geometry without cavity. Moreover, no significant changes to the mode spectrum (number of modes as well as mode dispersion) of the other three waveguides are observed when comparing FEM simulations with or without cavity. The electric field profile of the new mode of the  $0.3\text{-}\mu\text{m}$  waveguide is shown in Fig. 8b. Its shape differs distinctly from the pure waveguide modes shown in Fig. 3 and indicates that the mode is a hybrid mode between a waveguide mode and a cavity mode. Figure 8c compares the experimental 2P-PEEM data for the  $0.3\text{-}\mu\text{m}$  waveguide and the results of the revised FEM simulations for the TM0 (dotted line) and hybrid cavity-waveguide mode (dash-dotted line). We find the spectral appearance as well as the dispersion of the side peak that previously had no matching mode to be in very good agreement with the hybrid cavity-waveguide mode. Furthermore, as mentioned before, the TM0 mode is not



**Fig. 8** **a** Schematic of the waveguide-cavity geometry used in the FEM calculations. In the calculations, the cavity height  $h_c$  was set to 10 nm. The cavity width  $w_c = 4.3 \mu\text{m}$  was obtained from conventional PEEM images (see Fig. 4a). **b** Electric mode profile from FEM simulations including a PMMA cavity centered around the waveguide. The mode profile indicates a hybrid cavity-waveguide mode. **c** Comparison of FEM simulations for the TM0 mode (dotted line) and the hybrid cavity-waveguide mode (dash-dotted line) with respect to the 2P-PEEM results (dots and triangles). Error bars in the experimental data account for the statistical uncertainty of the fitted peak position

influenced in a significant way by the addition of the cavity to the model and still reproduces the dominating peak dispersion very well. Overall, the cavity mode interpretation of the extra mode for the 0.3- $\mu\text{m}$  waveguide leads to a very consistent interpretation of the experimental observations, even though the origin of the cavity could not ultimately be resolved.

## Conclusions

Owing to their compatibility with standard lithography techniques, DLSPWs are highly attractive for potential applications within future nanoscale opto-electronic devices. Mode character and mode dispersion are key properties which finally determine the performance of the waveguides as potential broadband information transmission lines. Using 2P-PEEM in combination with FEM simulations, we provided in this context a comprehensive characterization of PMMA-based DLSPW for frequencies in the visible to near-infrared spectral regime. The results give particular insight into the cross-over regime from single-mode to multi-mode waveguiding as a function of waveguide cross section and excitation wavelength. Furthermore, there is evidence to suggest that distortions in the close waveguide vicinity affect the supported mode spectrum substantially.

**Acknowledgements** This work was funded by the German Research Foundation (DFG) through the Collaborative Research Center 677 “Function by Switching.”

Jacek Fiutowski, Jost Adam, and Till Leißner thank the Fabrikant Mads Clausen’s Foundation for a research grant supporting this work.

## Compliance with Ethical Standards

**Conflict of Interest** The authors declare that they have no conflict of interest.

## References

- Charbonneau R, Berini P, Berolo E, Lisicka-Shrzek E (2000) Experimental observation of plasmon-polariton waves supported by a thin metal film of finite width. *Opt Lett* 25:844–846. <https://doi.org/10.1364/OL.25.000844>
- Berini P (1999) Plasmon-polariton modes guided by a metal film of finite width. *Opt Lett* 24:1011–1013. <https://doi.org/10.1364/OL.24.001011>
- Berini P (2000) Plasmon-polariton waves guided by thin lossy metal films of finite width: bound modes of symmetric structures. *Phys Rev B* 61:10484–10503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.10484>
- Pile DFP, Ogawa T, Gramotnev DK et al (2005) Two-dimensionally localized modes of a nanoscale gap plasmon waveguide. *Appl Phys Lett* 87:1–3. <https://doi.org/10.1063/1.2149971>
- Tanaka K, Tanaka M, Katayama K (2008) Simulations of nanometric optical circuits by surface plasmon polariton gap waveguide. *Math Methods Electromagn Theory, MMET, Conf Proc* 1158:59–64. <https://doi.org/10.1109/MMET.2008.4580897>
- Davoyan AR, Shadrivov IV, Kivshar YS (2008) Nonlinear plasmonic slot waveguides. *Opt Express* 16:21209–21214. <https://doi.org/10.1364/OE.16.021209>
- Gramotnev DK, Pile DFP (2004) Single-mode subwavelength waveguide with channel plasmon-polaritons in triangular grooves on a metal surface. *Appl Phys Lett* 85:6323. <https://doi.org/10.1063/1.1839283>
- Bozhevolnyi SI, Volkov VS, Devaux E, Ebbesen TW (2005) Channel plasmon-polariton guiding by subwavelength metal grooves. *Phys Rev Lett* 95:1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.046802>
- Krenn JR, Lamprecht B, Ditlbacher H et al (2007) Non-diffraction-limited light transport by gold nanowires. *Europhys Lett* 60:663–669. <https://doi.org/10.1209/epl/i2002-00360-9>
- Schider G, Krenn J, Hohenau A et al (2003) Plasmon dispersion relation of Au and Ag nanowires. *Phys Rev B* 68:1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.155427>
- Krenn JR (2003) Nanoparticle waveguides: watching energy transfer. *Nat Mater* 2:210–211. <https://doi.org/10.1038/nmat865>
- Leißner T, Lemke C, Jauernik S et al (2013) Surface plasmon polariton propagation in organic nanofiber based plasmonic waveguides. *Opt Express* 21:8251. <https://doi.org/10.1364/OE.21.008251>
- Biagi G, Fiutowski J, Radko IP et al (2015) Compact wavelength add-drop multiplexers using Bragg gratings in coupled dielectric-loaded plasmonic waveguides. *Opt Lett* 40:2429. <https://doi.org/10.1364/OL.40.002429>
- Zhang X-Y, Zhang T, A-M H et al (2011) Tunable microring resonator based on dielectric-loaded surface plasmon polariton waveguides. *J Nanosci Nanotechnol* 11:10520–10524. <https://doi.org/10.1166/jnm.2011.4094>
- Krasavin AV, Zayats AV (2010) All-optical active components for dielectric-loaded plasmonic waveguides. *Opt Commun* 283:1581–1584. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2009.08.054>
- Chen JG, Zhang T, Zhu JS et al (2009) Low-loss planar optical waveguides fabricated from polycarbonate. *Polym Eng Sci* 49:2015–2019. <https://doi.org/10.1002/pen.21441>
- Holmgaard T, Chen Z, Bozhevolnyi SI et al (2008) Bend- and splitting loss of dielectric-loaded surface plasmon-polariton waveguides. *Opt Express* 16:13585–13592. <https://doi.org/10.1364/OE.16.013585>
- Steinberger B, Hohenau A, Ditlbacher H et al (2007) Dielectric stripes on gold as surface plasmon waveguides: bends and directional couplers. *Appl Phys Lett* 91:10–13. <https://doi.org/10.1063/1.2772774>
- Holmgaard T, Bozhevolnyi SI (2007) Theoretical analysis of dielectric-loaded surface plasmon-polariton waveguides. *Phys Rev B* 75:245405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.245405>
- Leißner T, Lemke C, Fiutowski J et al (2013) Morphological tuning of the plasmon dispersion relation in dielectric-loaded nanofiber waveguides. *Phys Rev Lett* 111:46802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.046802>
- Leißner T, Thilsing-Hansen K, Lemke C et al (2012) Surface plasmon polariton emission prompted by organic nanofibers on thin gold films. *Plasmonics* 7:253–260. <https://doi.org/10.1007/s11468-011-9301-9>
- Holmgaard T, Chen Z, Bozhevolnyi SI et al (2009) Dielectric-loaded plasmonic waveguide-ring resonators. *Opt Express* 17:2968. <https://doi.org/10.1364/OE.17.002968>
- Oulton RF, Sorger VJ, Genov DA et al (2008) A hybrid plasmonic waveguide for subwavelength confinement and long-range propagation. *Nat Photonics* 2:496–500. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2008.131>
- Grandidier J, Massenet S, des Francs GC et al (2008) Dielectric-loaded surface plasmon polariton waveguides: figures of merit and mode characterization by image and Fourier plane leakage microscopy. *Phys Rev B* 245419:78. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.245419>

25. Swiech W, Fecher G, Ziethen C et al (1997) Recent progress in photoemission microscopy with emphasis on chemical and magnetic sensitivity. *J Electron Spectrosc Relat Phenom* 84:171–188. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(97\)00022-4](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(97)00022-4)
26. Johnstone RW, Foulds IG, Parameswaran M (2008) Deep-UV exposure of poly(methyl methacrylate) at 254 nm using low-pressure mercury vapor lamps. *J Vac Sci Technol B Microelectron Nanom Struct* 26:682. <https://doi.org/10.1116/1.2890688>
27. Lin BJ (1975) Deep uv lithography. *J Vac Sci Technol* 12:1317. doi: <https://doi.org/10.1116/1.568527>
28. Lemke C, Leißner T, Klick A et al (2013) The complex dispersion relation of surface plasmon polaritons at gold/para-hexaphenylene interfaces. *Appl Phys B Lasers Opt* 116:585–591. <https://doi.org/10.1007/s00340-013-5737-2>
29. Schindelin J, Arganda-Carreras I, Frise E et al (2012) Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nat Methods* 9:676–682. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2019>
30. Edelstein A, Amodaj N, Hoover K, et al (2010) Computer control of microscopes using  $\mu$ Manager. *Curr Protoc Mol Biol* Chapter 14: Unit14.20. doi: <https://doi.org/10.1002/0471142727.mb1420s92>
31. Joens MS, Huynh C, Kasuboski JM et al (2013) Helium ion microscopy (HIM) for the imaging of biological samples at sub-nanometer resolution. *Sci Rep* 3:3514. <https://doi.org/10.1038/srep03514>
32. Kubo A, Pontius N, Petek H (2007) Femtosecond microscopy of surface plasmon polariton wave packet evolution at the silver/vacuum interface. *Nano Lett* 7:470–475. <https://doi.org/10.1021/nl0627846>
33. Klick A, de la Cruz S, Lemke C et al (2016) Amplitude and phase of surface plasmon polaritons excited at a step edge. *Appl Phys B Lasers Opt* 122:79. <https://doi.org/10.1007/s00340-016-6350-y>
34. Kogelnik H, Ramaswamy V (1974) Scaling rules for thin-film optical waveguides. *Appl Opt* 13:1857–1862. <https://doi.org/10.1364/AO.13.001857>
35. Chang THP (1975) Proximity effect in electron-beam lithography. *J Vac Sci Technol* 12:1271–1275. <https://doi.org/10.1116/1.568515>
36. Owen G, Rissman P (1983) Proximity effect correction for electron beam lithography by equalization of background dose. *J Appl Phys* 54:3573–3581. <https://doi.org/10.1063/1.332426>
37. Owen G (1990) Methods for proximity effect correction in electron lithography. *J Vac Sci Technol B Microelectron Nanom Struct* 8: 1889. <https://doi.org/10.1116/1.585179>
38. Samardak A, Anisimova M, Samardak A, Ognev A (2015) Fabrication of high-resolution nanostructures of complex geometry by the single-spot nanolithography method. *Beilstein J Nanotechnol* 6:976–986. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.101>
39. Weeber J-C, Hassan K, Saviot L et al (2012) Efficient photo-thermal activation of gold nanoparticle-doped polymer plasmonic switches. *Opt Express* 20:27636–27649. <https://doi.org/10.1364/OE.20.027636>
40. Welch PD (1967) The use of fast Fourier transform for the estimation of power spectra: a method based on time averaging over short, modified periodograms. *IEEE Trans Audio Electroacoust* 15:70–73. <https://doi.org/10.1109/TAU.1967.1161901>



## 5. Aktive Kontrolle der plasmonischen Dispersion

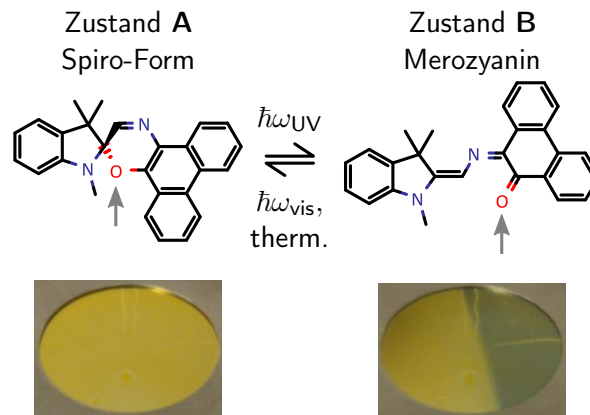
In diesem Kapitel der Arbeit wird vorgestellt, wie sich die plasmonische Dispersion aktiv durch einen weiteren externen Stimulus, hier Licht im UV und sichtbaren Bereich, zwischen zwei Zuständen reversibel schalten lässt. Dies wird erreicht, indem die dielektrischen Eigenschaften einer Polymerdeckschicht auf einer Goldoberfläche durch das Einbetten von photoaktiv schaltbaren Molekülen kontrollierbar gemacht werden.

Es wurden schon unterschiedliche Methoden zur aktiven Kontrolle der Dispersion erforscht. So haben z. B. MacDonald et al. die Eigenschaften des Plasmons ändern können, indem sie die optischen Eigenschaften des Aluminiums, auf dem ein Plasmon propagierte, durch eine optische Anregung im Aluminium verändert haben [61]. Einige weitere Beispiele sind im Manuskript in Abschnitt 5.2 angegeben. Während viele dieser Möglichkeiten Vorteile wie z. B. der Geschwindigkeit des Schaltens gegenüber der hier betrachteten Methode haben, haben die meisten aber auch einen gemeinsamen potenziellen Nachteil: Sie sind flüchtig. Sobald der schaltende Stimulus wegfällt, kehrt das System nahezu sofort in den Ursprungszustand zurück. Hier haben schaltende Moleküle durch ihre metastabilen Zustände, die auch ohne Schaltstimulus eine gewisse Zeit erhalten bleiben, einen entscheidenden Vorteil.

Pala et. al. [62] stellten bereits eine Methode vor, bei der sie Polymerschichten mit eingebetteten schaltbaren Molekülen verwenden. Im Mittelpunkt stand dabei die Kontrolle der Dämpfung des Plasmons. In dieser Arbeit sollte aber explizit die Wellenlänge des Plasmons bei gleicher Anregungsenergie durch einen externen Stimulus kontrollierbar sein, ohne dass sich die Dämpfung der Plasmonen signifikant ändert. Dies wurde erreicht und wird im Manuskript „Light-Triggered Control of Plasmonic Refraction and Group Delay by Photochromic Molecular Switches“ vorgestellt.

### 5.1. Schaltbare Moleküle: Photochromie

Die in dieser Studie verwendete Moleküle gehören einer besonderen Molekülart an, die typischerweise als „Photochrome“ bezeichnet werden. Der Name leitet sich aus ihrer Eigenschaft ab, unter Einstrahlung bestimmter Wellenlängen von Licht ihre



**Abb. 5.1.:** (oben) Chemische Struktur des verwendeten Moleküls in beiden Schaltzuständen. Der Zustand **A** heißt chemisch spirozyklische oder Spiro-Form und weist einen geschlossenen Ring in der Mitte des Moleküls auf. Der Zustand **B** heißt Merozyanin und weist einen geöffneten Ring auf. Mit einem grauen Pfeil ist das Sauerstoffatom markiert, an dem sich der Ring öffnet und schließt. Licht im ultravioletten Bereich mit  $\hbar\omega_{UV}$  schalten von Zustand **A** nach **B**, Licht im sichtbaren Bereich mit  $\hbar\omega_{vis}$  schaltet zurück. Zufuhr von thermischer Energie, auch durch die Raumtemperatur, schaltet ebenfalls zurück. (unten) Zwei Bilder einer Goldoberfläche, die mit einer Polymerschicht mit eingebettetem SPO bedeckt ist: *links* in Zustand **A** und *rechts* in Zustand **B**. Die linke Hälfte der Probe bleibt jeweils in Zustand **A**. Die tiefblaue Verfärbung in der rechten Hälfte belegt den Farbunterschied zwischen Zustand **A** und **B**.

Farbe zu ändern [63]. Diese Eigenschaft wird als „Photochromie“ bezeichnet. In diesem Abschnitt soll genauer auf das verwendete Molekül und einige wesentliche Merkmale der Photochromie eingegangen werden. Eine ausführlichere Einführung in die Photochromie ist in *Photochromism* [63] zu finden.

Im Detail betrachtet bezeichnet Photochromie eine Unterart der Photochemie, bei der ein Molekül durch Einstrahlung von Licht in ein weiteres Molekül überführt werden kann, das aus den gleichen chemischen Elementen besteht aber eine andere Struktur aufweist. In der Chemie wird so ein Molekül *Isomer* genannt. Dieser Prozess muss reversibel sein, d. h. es muss möglich sein, durch einen weiteren Stimulus wieder zum Ursprungsisomer zurückzukehren, damit das Molekül als Photochrom gilt. Die Definition der Photochromie lässt für das Zurückschalten als Stimuli sowohl eine erneute Einstrahlung von Licht als auch Zufuhr von thermischer Energie zu. Weiterhin besitzen einige Photochrome Schaltreaktionen, die über mehrere Schritte ablaufen oder mehr als ein Ausgangs- oder Endprodukt aufweisen.

Das hier verwendete Molekül, Spirophenanthroxazin<sup>1</sup> (SPO), stammt aus der Familie der Spirooxazine. Spirooxazine weisen gute Photostabilität sowie starke Farb- und Strukturänderungen und damit verbundene Änderungen ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften auf, sodass sie für eine Vielzahl von Anwendungen verwendet werden [64–66], unter anderem seit den 1980ern für sich im Sonnenlicht selbstverdunkelnde Brillen mit Kunststoffgläsern. In Abb. 5.1 (oben) ist die chemische Struktur des SPOs in beiden Schaltzuständen **A** und **B** gezeigt. SPO schaltet durch die Öffnung eines Rings in der Mitte des Moleküls. Schaltzustand **A**, der spirozyklische oder Spiro-Form genannt wird, besitzt einen geschlossenen Ring im Zentrum des Moleküls, der ein Sauerstoffatom enthält. Dieses Sauerstoffatom ist in Abb. 5.1 mit einem grauen Pfeil markiert. Licht im ultravioletten Bereich wird vom Molekül mit einem Absorptionsmaximum bei etwa 350 nm absorbiert. Die aufgenommene Energie öffnet den Ring am markierten Sauerstoffatom. Das Molekül geht dann in Zustand **B**, das Merozyanin, über. Licht im sichtbaren Bereich mit einem Absorptionsmaximum bei etwa 550 nm führt zum Schließen des Rings und zur Rückkehr in Zustand **A**. Zustand **B** ist nur metastabil. Daher kann die Zufuhr von thermischer Energie zum Zurückschalten führen. Dies geschieht über einige Stunden auch bei Raumtemperatur. Die Absorptionsmaxima sind in Abschnitt 5.2 im Manuskript in Figure 1(c) am Extinktionskoeffizienten  $k$ , der proportional zum Absorptionskoeffizienten ist, gut zu erkennen. In Abb. 5.1 (unten) ist der Farbunterschied zwischen Zustand **A**, der links im Bild gezeigt ist, und Zustand **B**, der rechts im Bild gezeigt ist, anhand einer Polymerschicht mit eingebettetem SPO auf einer Goldoberfläche belegt.

Es ist anzumerken, dass Zustand **B** unter Umständen mehrere Isomere des Merozyanins enthält. So stellten Yi et al. in [67] eine Studie an 170  $\mu\text{m}$  dicken, freistehenden Polystyrolplatten vor, die nach Gewicht mit 10 % SPO dotiert wurden. In dieser Studie fanden sie Indizien für die Existenz von drei verschiedenen Formen des Merozyanins. Ein messbarer Einfluss dieser Tatsache auf die Messungen, die im Manuskript in Abschnitt 5.2 vorgestellt werden, ist nicht erkennbar.

Die genauen Schalteigenschaften und Mechanismen werden in der Chemie durch optische und spektroskopische Messverfahren untersucht. In derartigen Studien wird nachvollzogen, durch was für Anregungen Schaltprozesse auf Molekülebene ablaufen. Zwei solcher Studien für das Standardmolekül Azobenzol finden sich z. B. in [68] und in [69], eine Untersuchung zu einem dem SPO sehr ähnlichen Molekül wurde in [70] durchgeführt. Diese mikroskopischen Eigenschaften sind in der vorliegenden Arbeit aber nicht untersuchbar. Vielmehr ist hier die Schalteffizienz und die Reversibilität des Gesamtsystems von Interesse, also die mehr statistischen Schalteigenschaften einer Vielzahl von Molekülen. Auf diese Eigenschaften wird im Anschluss an das Manuskript im Hinblick auf weitere, nicht publizierte Messungen eingegangen.

<sup>1</sup>1,3-dihydro- 1,3,3-trimethylspiro[2H-indole-2,3'-[3H]phenanthr[9,10-b]- (1,4)oxazine]

## 5.2. Zusammenfassung des Manuskripts

Im Manuskript *Light-Triggered Control of Plasmonic Refraction and Group Delay by Photochromic Molecular Switches*, das im Journal *ACS Photonics* publiziert wurde [71]<sup>2</sup>, wird zuerst durch einen Frequenzscan die Dispersion des Plasmons an einer Polymer/Gold-Multischichtprobe, deren Polymer mit photosensitiv schaltenden Molekülen dotiert ist, ausgemessen. Dies wird sowohl im ungeschalteten als auch im geschalteten Zustand durchgeführt um den Effekt des reversiblen Schaltens zu belegen. Anschließend wird das Prinzip der schaltbaren dielektrischen Schicht auf ein modellhafte plasmonische Linse angewandt, um zu veranschaulichen, was für eine Rolle der Schalteffekt für technische Anwendungen spielen könnte.

---

<sup>2</sup>Mit Erlaubnis nachgedruckt aus/Reprinted with permission from:  
M. Großmann et al., “Light-Triggered Control of Plasmonic Refraction and Group Delay by Photochromic Molecular Switches”, *ACS Photonics* **2**, 1327–1332 (2015).  
Direct Link: <http://pubs.acs.org/articlesonrequest/AOR-nZFDgjsJIzyxsXDpCXUe>  
Copyright 2015 American Chemical Society.



## Light-Triggered Control of Plasmonic Refraction and Group Delay by Photochromic Molecular Switches

Malte Großmann,<sup>\*,†</sup> Alwin Klick,<sup>†</sup> Christoph Lemke,<sup>†</sup> Julian Falke,<sup>†</sup> Maximilian Black,<sup>†</sup> Jacek Fiutowski,<sup>‡</sup> Arkadiusz Jarosław Goszcak,<sup>‡</sup> Elzbieta Sobolewska,<sup>‡</sup> Ahnaf Usman Zillohu,<sup>§</sup> Mehdi Keshavarz Hedayati,<sup>||</sup> Horst-Guenter Rubahn,<sup>‡</sup> Franz Faupel,<sup>⊥</sup> Mady Elbahri,<sup>§,||,¶</sup> and Michael Bauer<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Institute of Experimental and Applied Physics, University of Kiel, Leibnizstraße 19, D-24118 Kiel, Germany

<sup>‡</sup>Mads Clausen Institute, NanoSYD, University of Southern Denmark, Alsion 2, DK-6400 Sønderborg, Denmark

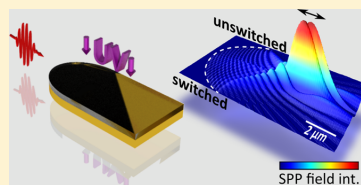
<sup>§</sup>Nanochemistry and Nanoengineering, Institute of Polymer Research, Helmholtz Zentrum Geesthacht, Max Planck Straße 1, D-21502 Geesthacht, Germany

<sup>||</sup>Nanochemistry and Nanoengineering and <sup>⊥</sup>Multicomponent Materials, Institute for Materials Science, Faculty of Engineering, University of Kiel, Kaiserstrasse 2, D-24143 Kiel, Germany

<sup>¶</sup>Nanochemistry and Nanoengineering, School of Chemical Technology, Aalto University, Helsinki, Kemistintie 1, 02150 Espoo, Finland

**ABSTRACT:** An interface supporting plasmonic switching is prepared from a gold substrate coated with a polymer film doped with photochromic molecular switches. A reversible light-induced change in the surface plasmon polariton dispersion curve of the interface is experimentally demonstrated, evidencing reversible switching of the surface plasmon polariton group and phase velocity. The switching capabilities of the interface are furthermore successfully applied to achieve focus control of a plasmonic lens. The results imply the realization of nonvolatile and reversible plasmonic switching units providing complex functionalities based on surface plasmon refraction and group delay.

**KEYWORDS:** active plasmonics, plasmonic devices, photochromic molecular switches



Plasmonic devices employing localized surface plasmons (LSPs) and surface plasmon polaritons (SPPs) are a focus of recent research because of their prospect for combining the speed of photonics with the capabilities of miniaturization of electronics.<sup>1–3</sup> As a vision for potential applications, plasmon-based devices could be utilized for instance in future-generation on-chip communication and signal processing.<sup>4–6</sup> Due to these prospects plasmonic excitations and their interaction with nanoscale systems have attracted considerable interest, and a multitude of related phenomena have been studied in the recent past including coherence and nonlinearities in localized plasmonic excitations,<sup>7–9</sup> control of plasmonic near fields by means of pulse-shaping techniques,<sup>10</sup> plasmon wave packet propagation along metal–dielectric interfaces,<sup>11–14</sup> and plasmonic coupling to quantum emitters.<sup>15,16</sup>

Signal switching, modulation, and amplification during operation of plasmonic devices rely on the development of schemes by which the plasmonic response can be controlled actively and in a reversible manner. Promising routes toward the realization of such schemes involve the use of appropriate material functionalities. In the past active plasmonic circuits have successfully been realized using phase-change materials,<sup>17</sup> thermal changes in plasmonic waveguide media,<sup>18,19</sup> interactions mediated by quantum dots,<sup>20</sup> nonlinear interactions between a propagating SPP and light,<sup>4</sup> stimulated emission of copropagating SPPs,<sup>21</sup> and electro-optical field effects.<sup>22</sup>

Photochromic molecular switches undergo reversible and stable changes in their optical properties when irradiated by light of a specific wavelength.<sup>23–25</sup> Both LSPs and SPPs react very sensitively to changes in the permittivity of the dielectric environment, so that one can expect this type of functionality to be useful for the fabrication of active plasmonic circuits that are controlled by an external optical stimulus. In contrast to many other schemes, this approach shows the advantage of a nonvolatile behavior; that is, there is no need of a continuous supply power to maintain a “nonequilibrium” switching state. On the basis of this concept, Pala et al. realized a plasmonic switch that exploits the sensitivity of the SPP propagation length (i.e., the imaginary part  $k''_{\text{SPP}}$  of the SPP wave vector) to changes in the imaginary part  $k$  of the refractive index of a poly(methyl methacrylate) (PMMA) film, doped with photochromic spiropyran molecules.<sup>26</sup> Notably, in a recent work very similar results were reported for a plasmonic waveguide using the switching capabilities of a phase change material.<sup>27</sup> Changes in the permittivity of the dielectric environment affect also the real part  $k'_{\text{SPP}}$  of the SPP wave vector, i.e., SPP phase velocity  $v_p$  and the SPP group velocity  $v_g$ , providing a means of controlling SPP refraction and SPP group delay. This property permits new types of active plasmonic units built from photochromic

Received: June 5, 2015

Published: August 18, 2015

dielectrics, such as light-triggered plasmonic delay lines and adaptive plasmonic lenses.

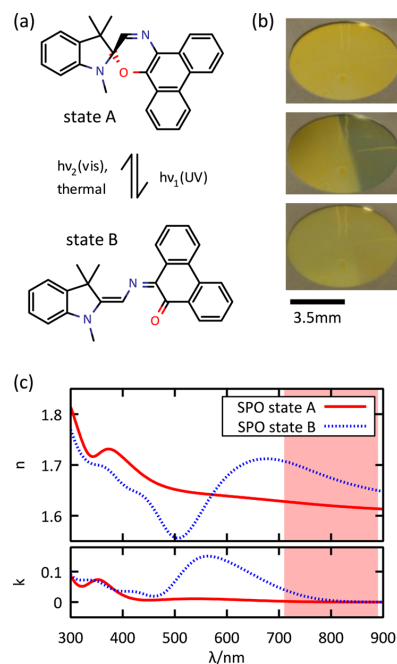
In this work, we provide experimental proof for the light-induced and reversible control of  $k'_{\text{SPP}}$  at the interface of a gold film and a dielectric made from a polymeric matrix doped with photochromic molecular switches. Using two-photon photoemission electron microscopy (2P-PEEM) in a spectroscopic operation mode,<sup>28</sup> changes in  $k'_{\text{SPP}}$  of up to  $0.2 \mu\text{m}^{-1}$  are observed over a wide range of the SPP dispersion relation  $k'_{\text{SPP}}(\omega)$ , with  $\omega$  being the plasmon frequency. A quantitative comparison of these results with values based on ellipsometry data confirms that the changes in the plasmonic response result from the light-induced changes in the permittivity of the dielectric film, i.e., from the switching of the photochromic molecules. On the basis of this concept we realize a switchable plasmonic lens as a first demonstrator for potential applications. Reversible focus control is experimentally demonstrated, yielding changes of about 5% of the total focal length.

## EXPERIMENTAL SECTION

The experiments on SPP switching were conducted using a photoemission electron microscope (IS PEEM, Focus GmbH)<sup>29</sup> mounted in an ultra-high-vacuum (UHV)  $\mu$ -metal chamber and providing a lateral resolution of better than 40 nm. The samples were excited under a fixed angle of incidence ( $65^\circ$ ) toward the surface normal by transform-limited laser pulses ( $\sim 100$  fs pulse width) from a Ti:sapphire oscillator operated at a repetition rate of 80 MHz (Tsunami, Spectra Physics). The central wavelength of the laser is continuously tunable between 710 and 890 nm, and it was measured using a calibrated fiber-optic spectrometer (USB400, Ocean Optics) in front of the UHV chamber entrance window. Prior to the photoemission measurements, the samples were covered with a small amount of cesium (coverage  $\ll 1$ ) in the UHV chamber using a well-degassed SAES getter source. This treatment is required to lower the work function in order to facilitate a two-photon photoemission process with near-infrared light pulses. SPP propagation (real and imaginary part of the SPP wave vector) is not affected in the applied coverage regime within the resolution of our experiment.<sup>28</sup> Optical microscopy (Leica DM 2500) and conventional threshold PEEM ( $h\nu = 4.9$  eV) were used for characterization of the sample topography. To avoid unintended degradation of the samples upon illumination with UV light, conventional threshold PEEM images were taken only after the switching experiments were completed. For switching and back-switching of the photochromic molecules we use 365 nm light from a light-emitting diode (LEDMD365.140.OEM by Omicron Laserage) and 532 nm light from a continuous-wave laser (MGL-III-532 by CNI), respectively. Ellipsometry data were taken with a J.A. Woollam Co., Inc. M2000 UI (spectroscopic ellipsometer) with a dual-lamp system with deuterium and quartz tungsten halogen (QTH) lamps as the light sources.

The software used to control the CCD camera of the PEEM is  $\mu$ Manager.<sup>30</sup> Analysis of the PEEM images was carried out using the program Fiji.<sup>31</sup>

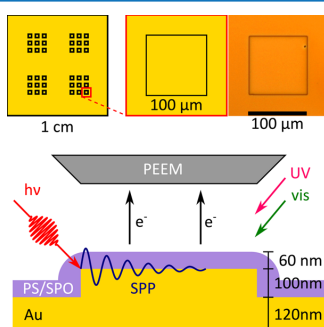
The photoswitchable dielectric used in the present study was fabricated by dispersing spirophenanthrooxazine (1,3-dihydro-1,3,3-trimethylspiro[2H-indole-2,3'-[3H]phenanthr[9,10-b]-(1,4)oxazine]) (SPO) molecules in a polystyrene (PS) matrix. SPO is a photochromic molecular switch, which undergoes a ring-opening reaction at illumination with ultraviolet (UV) light, as illustrated schematically in Figure 1a.<sup>24</sup> The back-



**Figure 1.** (a) Illustration of the SPO molecule in its ring-closed (state A) and ring-opened (state B) forms;<sup>24</sup> illumination of the molecule in state A with UV light ( $h\nu_1$ ) causes cleavage of the  $\text{C}_{\text{sp}^3}$ -oxygen bond as well as flattening and isomerization of the molecule into state B. State B can relax back into state A by absorbing light in the visible spectral regime ( $h\nu_2$ ) or by thermal activation. (b) Optical response of a PS/SPO film deposited onto a prestructured gold/silicon substrate in the two SPO switching states (the sample is already mounted in a PEEM sample holder); top image: before switching; center image: after illumination of the right-hand side of the sample with 365 nm light; bottom image: after thermal treatment of the entire sample; (c) real and imaginary part of the refractive index,  $n$  and  $k$ , as determined for a 40 nm thick PS/SPO film (filling factor of 50 wt % SPO) deposited onto a glass substrate from ellipsometry data for the two SPO switching states; the solid lines show the refractive index before switching by illumination with UV light; the dashed lines, after switching by illumination with UV light. The highlighted red area indicates the wavelength regime available in the present study for SPP excitation.

reaction can be induced either with light in the visible spectral regime or by thermal activation. The striking switching capabilities of the PS/SPO composite were proven in recent works on the demonstration of a photoswitchable transparent conductor<sup>32</sup> and on the construction of novel dynamic metamaterials.<sup>33</sup> The changes in the optical properties of PS/SPO in response to a UV light stimulus were determined from ellipsometry data from a 40 nm thick PS/SPO film (filling factor of 50 wt % SPO) on a glass substrate. Values for the real part  $n$  and the imaginary part  $k$  of the refractive index of the PS/SPO film in the two switching states based on the ellipsometry measurement are shown in Figure 1c. The experiments on SPP switching, which are discussed below, were performed at a laser excitation wavelength  $\lambda$  between 710 and 890 nm. Notably, in this wavelength regime (see highlighted red area in Figure 1c), significant changes are observed for  $n$ .

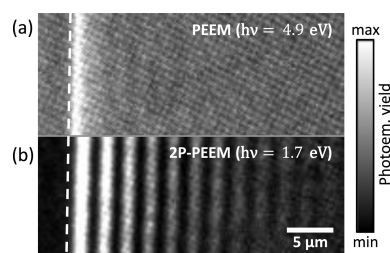
SPP-supporting samples were made from silicon substrates covered with 100 nm thick gold films. In order to achieve efficient SPP excitation by light, quadratic platforms of silicon ( $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , 100 nm height) were first fabricated by UV photolithography and reactive-ion etching. The polycrystalline gold film with a titanium adhesion layer was evaporated on top of the prestructured silicon substrate. On illumination with light the defined edges of the platforms act as a momentum source to overcome the wave vector mismatch between light and the SPP. PS/SPO films (filling factor of 40 wt % SPO) were deposited on top of the gold films by spin coating. Surface profilometry measurements yielded a PS/SPO film thickness of  $60 \pm 10$  nm. The switching capabilities of the PS/SPO films after deposition were double-checked by directly viewing the optical response of the sample at illumination with UV light and after thermal treatment (see Figure 1b). A schematic overview of sample geometry and experimental configuration is shown in Figure 2.



**Figure 2.** Top: Schematic view of sample geometry: overview of the entire sample carrying a total of 36 coupling platforms (left), zoom-in on a single gold platform (middle), and optical microscopy image of a single platform (right). Bottom: Schematic view of experimental configuration; “ $h\nu$ ” marks the incident laser pulse used for SPP excitation. Photoemitted electrons ( $e^-$ ) are collected by the PEEM entrance lens. “UV” and “vis” mark the pathways of the light used for switching and back-switching; thicknesses of the gold film, gold platform, and the PS/SPO overlayer are given on the bottom right.

## RESULTS AND DISCUSSION

Figure 3a shows an image of part of an SPP coupling platform recorded in a conventional threshold PEEM on illumination with UV light ( $\lambda = 253$  nm). At this frequency the gold-PS/SPO interface does not support SPP modes, so that SPP excitation is not possible. The observed contrast reflects the pure platform geometry. The identical sample area, now monitored in the 2P-PEEM mode, is shown in Figure 3b. For excitation, the sample is illuminated with laser light ( $\lambda = 730$  nm) incident from the left. The image contrast has completely changed and is now dominated by an evanescent periodic photoemission intensity pattern emerging from the left edge of the SPP coupling platform, marked by the dashed line. The pattern is due to the emission of SPPs that are excited by coupling of the laser light at the platform edge. It is caused by the coherent superposition of the illuminating laser field and the SPP polarization field, as described in detail in ref 12, with the periodicity given by the wave vector mismatch between the laser field and the SPP. The quantitative analysis of the pattern

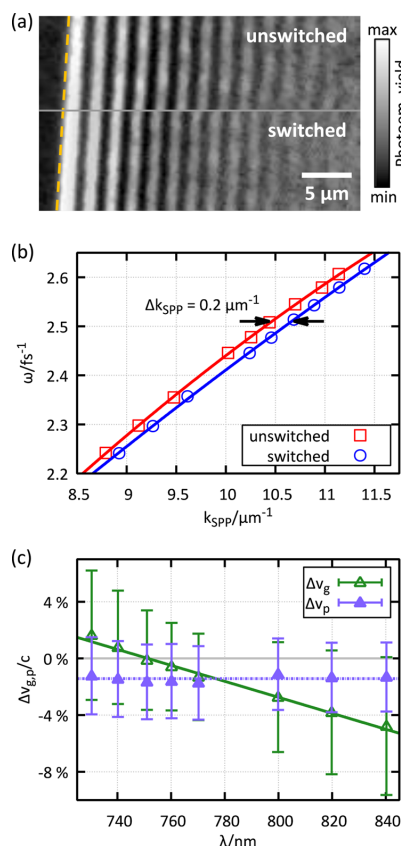


**Figure 3.** (a) PS/SPO-covered SPP coupling platform imaged in conventional threshold PEEM mode ( $\lambda = 253$  nm,  $h\nu = 4.9$  eV); (b) identical sample area recorded in the 2P-PEEM mode at excitation with 730 nm laser pulses ( $h\nu = 1.7$  eV). The periodic intensity pattern emerging from the left edge of the SPP coupling platform is indicative for SPP excitation by the laser. The dashed line marks the position of the SPP coupling edge.

periodicity allows determining the real part of the SPP wave vector,  $k'_{\text{SPP}}$ , so that a scan of the laser wavelength enables the measurement of the SPP dispersion relation  $k'_{\text{SPP}}(\omega)$ .<sup>28,34</sup> The decrease in the pattern amplitude furthermore allows determining the SPP propagation length, i.e., the imaginary part of the SPP wave vector,  $k''_{\text{SPP}}$ .<sup>28</sup> To demonstrate potential changes in SPP phase and group velocity in response to the switching of the PS/SPO overlayer, we will in the following analyze  $k'_{\text{SPP}}(\omega)$  as obtained from 2P-PEEM measurements of the sample in the two switching states.

Figure 4a compares 2P-PEEM data in the vicinity of the SPP coupling edge recorded at  $\lambda = 740$  nm before (top) and after (bottom) illumination of the sample with 365 nm light from a light-emitting diode, i.e., before and after switching of the PS/SPO film (see for reference Figure 1c). The data show a clear change in the pattern periodicity, demonstrating plasmonic switching in  $k'_{\text{SPP}}$ , i.e., switching of the SPP phase velocity  $v_p = \omega/k'_{\text{SPP}}$ . The quantitative analysis of the pattern yields  $k'_{\text{SPP}} = 10.7 \mu\text{m}^{-1}$  ( $v_p = 0.78c$ ) for the unswitched state and  $k'_{\text{SPP}} = 10.9 \mu\text{m}^{-1}$  ( $v_p = 0.76c$ ) for the switched state. Notably, the data analysis does not provide indications for a change in  $k''_{\text{SPP}}$ , i.e., in the SPP propagation length. Quantitative results for the SPP dispersion relation  $k'_{\text{SPP}}(\omega)$  in the two switching states obtained from a scan of the wavelength of the excitation laser between 710 and 890 nm are compared in Figure 4b. Over the entire frequency range probed in this experiment we observe changes in  $k'_{\text{SPP}}$  greater than  $0.1 \mu\text{m}^{-1}$ , with a maximum change of  $0.2 \mu\text{m}^{-1}$  observed for a SPP frequency  $\omega \approx 2.5 \text{ fs}^{-1}$ . Upon switching the slope of the dispersion relation also changes, i.e., the SPP group velocity  $v_g = d\omega/dk'_{\text{SPP}}$ . A quantitative analysis yields differences in  $v_g$  ranging between  $-5\%$  and  $+2\%$  of  $c$  for switched and unswitched states at an average value of  $v_g \approx 0.5c$  (Figure 4c). The changes in  $v_p$  are on the order of  $2\%$  of  $c$  and show no dependence on  $\omega$  within the error bars. We would like to add that no indications for a switching induced by the (near-infrared) probing laser due to, for instance, a two-photon absorption process were observed throughout the experiments.

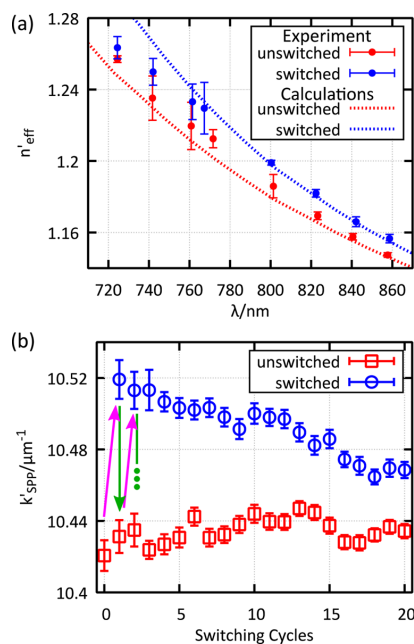
Effective index calculations<sup>35</sup> substantiate the key role of the PS/SPO overlayer for the observed switching of  $k'_{\text{SPP}}(\omega)$ . A common multilayer mode solver was used to calculate the real part of the effective refractive index for SPP coupling,  $n'_{\text{eff}} = k'_{\text{SPP}} \times \lambda/2\pi$ , under consideration of the layered sample geometry and the ellipsometry data shown in Figure 1c. Figure 5a compares experimental and calculated results of  $n'_{\text{eff}}$  for the



**Figure 4.** (a) 2P-PEEM images of the SPP intensity pattern next to the left edge of the coupling platform as mapped with 740 nm laser light before (unswitched) and after (switched) illumination of the PS/SPO/gold sample with UV light ( $\lambda = 365$  nm); the change in the periodicity pattern is indicative of a change in the real part of the SPP wave vector  $k'_{\text{SPP}}$ . The dashed line indicates the position of the coupling edge. (b) SPP dispersion relation as deduced from 2P-PEEM data recorded for laser excitation between 710 and 890 nm before (unswitched, red) and after (switched, blue) illumination of the PS/SPO/gold sample with UV light ( $\lambda = 365$  nm); the statistical error of the data lies within the size of the symbols. (c) Observed changes in SPP group and phase velocity,  $\Delta v_g$  and  $\Delta v_p$ , given in percent of  $c$ , induced by switching of the dielectric layer over the laser wavelength.

used PS/SPO film thickness of 60 nm in the two switching states as a function of the excitation laser wavelength  $\lambda$ . The magnitude in the observed changes in  $n'_{\text{eff}}$  is indeed very well reproduced by the calculations which take the permittivity changes of the PS/SPO film due to the SPO molecular switches into account. The quantitative deviation in  $n'_{\text{eff}}$  observed at short wavelengths may arise from inhomogeneities in the film thickness of the spin-coated PS/SPO or the slightly different SPO doping level used in the ellipsometry experiments. We observe no significant change of the imaginary part of the effective refractive index,  $n''_{\text{eff}}$  in accordance with the absence of changes in  $k$  in the relevant wavelength regime.

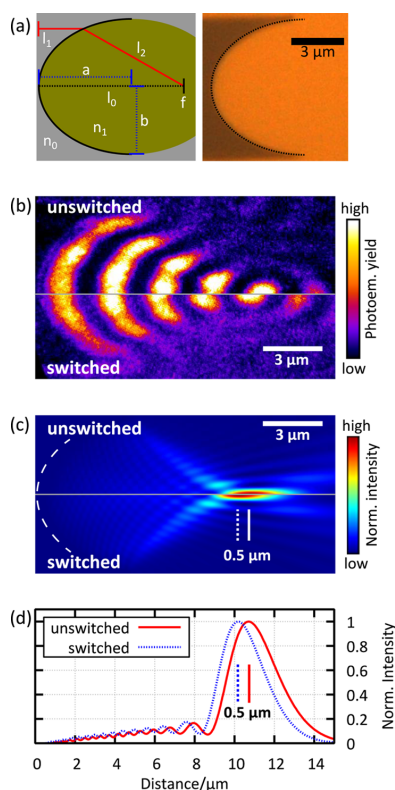
Figure 5b shows  $k'_{\text{SPP}}$  data obtained from 2P-PEEM experiments performed at a laser excitation wavelength of 740 nm for a total of 20 switching/back-switching cycles of the



**Figure 5.** (a) Effective refractive index for SPP coupling,  $n'_{\text{eff}}$  as a function of laser excitation wavelength  $\lambda$  as obtained from experiment and effective index simulations in the two switching states; the calculations were performed under consideration of the ellipsometry data shown in Figure 1c. (b) Reversibility check of  $k'_{\text{SPP}}$  switching for SPP excitation at the PS/SPO/gold interface; switching/back-switching cycles were induced by sequential illumination of the sample with 365 and 532 nm light, respectively, indicated by the colored arrows. Reversibility of the SPP switching process is verified; however, some degree of degradation of the sample is observed.

PS/SPO overlayer. As observed for the changes in the optical properties (Figure 1b), back-switching of the plasmonic response was possible by illumination with light in the visible spectral regime as well as upon thermal treatment at room temperature over several hours. Here, the back-reaction was induced by illumination with 532 nm light from a continuous wave laser source. The results prove the reversibility of the  $k'_{\text{SPP}}$ -switching process; however, we also observe a decrease in the switching amplitude, similar to results for plasmonic switching using a PMMA film doped with spiropyran molecules.<sup>26</sup> The decline in the switching capability is most likely due to photodegradation of the SPO molecules by illumination with UV light.<sup>25</sup>

In order to get an understanding of how the switching of  $k'_{\text{SPP}}$  translates to a situation closer to application, we prepared a model plasmonic lens coated with a PS/SPO film using the same parameters as in the previous measurement. The lens is constructed from an elliptic coupling edge and fabricated by standard electron-beam lithography technique from a continuous, 120 nm thick gold film with a titanium adhesion layer (thickness  $\sim 3$  nm) supported by a silicon substrate. The specific focusing capabilities of this lens type have been characterized in another 2P-PEEM study before.<sup>36</sup> A scheme of the plasmonic lens design and geometry as well as an optical microscopy image of the lens used in this study (focus length  $f = 10 \mu\text{m}$  at  $n'_{\text{eff}} = 1.24$  and  $\lambda = 740$  nm) is shown in Figure 6a.



**Figure 6.** (a) Left: Schematic detailing the construction of the plasmonic lens;  $n_0$  and  $n_1$  are refractive indices of the gray and green medium, respectively,  $l_0$ ,  $l_1$ , and  $l_2$  are optical path lengths,  $f$  is the focal length of the lens,  $a$  and  $b$  are semimajor and semiminor axes, respectively. Right: Optical microscopy image of the fabricated elliptic plasmonic lens; the dotted line marks the coupling edge. (b) 2P-PEEM images of the SPP intensity pattern next to the elliptic coupling edge of a model plasmonic lens as mapped with 740 nm laser light before (unswitched) and after (switched) illumination of the PS/SPO/gold sample with UV light ( $\lambda = 365$  nm). (c) Reconstructed SPP field intensity plots derived from a fit of the 2P-PEEM images using a Huygens-based simulation approach;<sup>36</sup> a shift of the focal point by  $\sim 0.5$   $\mu\text{m}$  upon switching is observed. (d) SPP field intensity profiles taken along the optical axis of the reconstructed 2D images shown in (c); the dashed and solid lines in (c) and (d) indicate the position of the intensity maximum of the SPP field for the switched and unswitched state, respectively.

2P-PEEM data for the unswitched (top) and switched (bottom) state of the lens are compared in Figure 6b. The curved profile of the photoemission intensity pattern indicates the focusing of the SPP field. Once again a clear response of the SPP signal to the switching of the PS/SPO overlayer is observed. The most distinct change is the shift of the intensity maximum located at a distance of  $\sim 11$   $\mu\text{m}$  from the apex of the coupling edge. A Huygens-based simulation approach is used to fit the 2P-PEEM data and reconstruct the SPP field amplitude,<sup>36</sup> thus allowing for quantitative characterization of the SPP focus. Results of the SPP field reconstruction for the two switching states are shown in Figure 6c and d. The analysis yields a focal length of  $f = 10.7$   $\mu\text{m}$  with a depth of field along

the optical axis of  $d = 2.8$   $\mu\text{m}$  for the unswitched state. Upon switching, these values change to  $f = 10.2$   $\mu\text{m}$  and  $d = 2.6$   $\mu\text{m}$ , corresponding to relative changes of about 5% for the focal length and 18% for the depth of field. The slight deviation from the 10  $\mu\text{m}$  focal length the lens was constructed for could arise due to slight variations in film thickness and homogeneity that modify  $n'_{\text{eff}}$  or from imperfections in the geometry of the ellipsis.

## CONCLUSIONS

We have shown the possibility to actively and reversibly control the plasmonic phase and group propagation using dielectric films doped with photochromic molecules. The successful realization of a switchable plasmonic lens furthermore illustrates the potential of this concept for the construction of remotely controlled plasmon-optical devices. Yet, the reported switching amplitudes on the order of  $0.2$   $\mu\text{m}^{-1}$  in  $k'_{\text{SPP}}$  seem to be small; however, the effects observed for the plasmonic lens are already significant enough to be used to adjust for chromatic aberration. Even more, numerous adjustment parameters for contrast improvement are available, including type of dielectric material and photochromic molecule, filling factor, film thickness, and substrate material. Tailored azobenzene derivatives exhibiting substantial changes in the molecular dipole moment upon switching may be a promising alternative to overcome the problem of photodegradation in the switching capabilities. Recent studies also suggested that a photodegradation of spirophenanthrooxazine can be suppressed by the use of a polymer matrix with a high glass temperature.<sup>37</sup>

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: [grossmann@physik.uni-kiel.de](mailto:grossmann@physik.uni-kiel.de).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was funded by the German Research Foundation (DFG) through Priority Program 1391 "Ultrafast Nanooptics" and the Collaborative Research Centre 677 "Function by Switching". M.B. also received support from the National Science Foundation Grant No. PHYS-1066293 and the hospitality of the Aspen Center for Physics.

## REFERENCES

- (1) Kauranen, M.; Zayats, A. V. Nonlinear plasmonics. *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 737–748.
- (2) Liu, N.; Wen, F.; Zhao, Y.; Wang, Y.; Nordlander, P.; Halas, N. J.; Alù, A. Individual nanoantennas loaded with three-dimensional optical nanocircuits. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 142–7.
- (3) Halas, N. J. Plasmonics: an emerging field fostered by Nano Letters. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3816–22.
- (4) MacDonald, K. F.; Sámson, Z. L.; Stockman, M. I.; Zheludev, N. I. Ultrafast active plasmonics. *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 55–58.
- (5) Cao, L.; Brongersma, M. L. Active Plasmonics: Ultrafast developments. *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 12–13.
- (6) Kriesch, A.; Burgos, S. P.; Ploss, D.; Pfeifer, H.; Atwater, H. A.; Peschel, U. Functional Plasmonic Nanocircuits with Low Insertion and Propagation Losses. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4539–45.
- (7) Hentschel, M.; Utikal, T.; Giessen, H.; Lippitz, M. Quantitative modeling of the third harmonic emission spectrum of plasmonic nanoantennas. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3778–82.

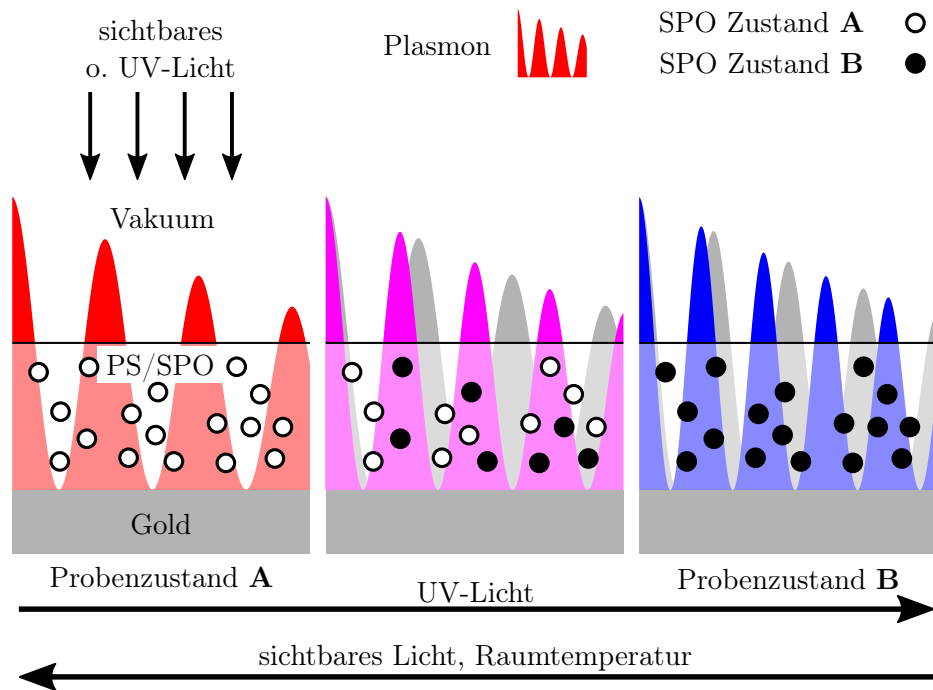
- (8) Kubo, A.; Onda, K.; Petek, H.; Sun, Z.; Jung, Y. S.; Kim, H. K. Femtosecond Imaging of Surface Plasmon Dynamics in a Nanostructured Silver Film. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1123–7.
- (9) Stockman, M. I.; Kling, M. F.; Kleineberg, U.; Krausz, F. Attosecond nanoplasmonic-field microscope. *Nat. Photonics* **2007**, *1*, 539–544.
- (10) Aeschlimann, M.; Bauer, M.; Bayer, D.; Brixner, T.; García de Abajo, F. J.; Pfeiffer, W.; Rohmer, M.; Spindler, C.; Steeb, F. Adaptive subwavelength control of nano-optical fields. *Nature* **2007**, *446*, 301–4.
- (11) Rewitz, C.; Keitzl, T.; Tuchscherer, P.; Huang, J.-S.; Geisler, P.; Razinkas, G.; Hecht, B.; Brixner, T. Ultrafast Plasmon Propagation in Nanowires Characterized by Far-Field Spectral Interferometry. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 45–9.
- (12) Kubo, A.; Pontius, N.; Petek, H. Femtosecond microscopy of surface plasmon polariton wave packet evolution at the silver/vacuum interface. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 470–5.
- (13) Ropers, C.; Neacsu, C. C.; Elsaesser, T.; Albrecht, M.; Raschke, M. B.; Lienau, C. Grating-Coupling of Surface Plasmons onto Metallic Tips: A Nanoconfined Light Source. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2784–8.
- (14) Lemke, C.; Leifner, T.; Evlyukhin, A.; Radke, J. W.; Klick, A.; Fiutowski, J.; Kjelstrup-Hansen, J.; Rubahn, H.-G.; Chichkov, B.; Reinhardt, C.; Bauer, M. The Interplay between Localized and Propagating Plasmonic Excitations Tracked in Space and Time. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 2431–5.
- (15) Vasa, P.; Wang, W.; Pomraenke, R.; Lammers, M.; Maiuri, M.; Manzoni, C.; Cerullo, G.; Lienau, C. Real-time observation of ultrafast Rabi oscillations between excitons and plasmons in metal nanostructures with J-aggregates. *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 128–132.
- (16) Gruber, C.; Trügler, A.; Hohenau, A.; Hohenester, U.; Krenn, J. R. Spectral Modifications and Polarization Dependent Coupling in Tailored Assemblies of Quantum Dots and Plasmonic Nanowires. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4257–62.
- (17) Krasavin, A. V.; Zheludev, N. I. Active plasmonics: Controlling signals in Au/Ga waveguide using nanoscale structural transformations. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1416–1418.
- (18) Nikolajsen, T.; Leosson, K.; Bozhevolnyi, S. I. Surface plasmon polariton based modulators and switches operating at telecom wavelengths. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5833–5835.
- (19) Lereu, A. L.; Passian, A.; Goudonnet, J.-P.; Thundat, T.; Ferrell, T. L. Optical modulation processes in thin films based on thermal effects of surface plasmons. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 154101.
- (20) Pacifici, D.; Lezec, H. J.; Atwater, H. A. All-optical modulation by plasmonic excitation of CdSe quantum dots. *Nat. Photonics* **2007**, *1*, 402–406.
- (21) Krasavin, A. V.; Vo, T. P.; Dickson, W.; Bolger, P. M.; Zayats, A. V. All-Plasmonic Modulation via Stimulated Emission of Copropagating Surface Plasmon Polaritons on a Substrate with Gain. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2231–2235.
- (22) Krasavin, A. V.; Zayats, A. V. Photonic Signal Processing on Electronic Scales: Electro-Optical Field-Effect Nanoplasmonic Modulator. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 053901.
- (23) Such, G.; Evans, R. A.; Yee, L. H.; Davis, T. P. Factors Influencing Photochromism of Spiro-Compounds Within Polymeric Matrices. *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* **2003**, *43*, 547–579.
- (24) Lokshin, V.; Samat, A.; Metelitsa, A. V. Spirooxazines: synthesis, structure, spectral and photochromic properties. *Russ. Chem. Rev.* **2002**, *71*, 893–916.
- (25) Salemi, C.; Giusti, G.; Guglielmetti, R. DABCO effect on the photodegradation of photochromic compounds in spiro[indoline-pyran] and spiro[indoline-oxazine] series. *J. Photochem. Photobiol., A* **1995**, *86*, 247–252.
- (26) Pala, R. A.; Shimizu, K. T.; Melosh, N. A.; Brongersma, M. L. A nonvolatile plasmonic switch employing photochromic molecules. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1506.
- (27) Rudé, M.; Simpson, R. E.; Quidant, R.; Pruneri, V.; Renger, J. Active Control of Surface Plasmon Waveguides with a Phase Change Material. *ACS Photonics* **2015**, *2*, 669–674.
- (28) Lemke, C.; Leifner, T.; Klick, A.; Fiutowski, J.; Radke, J. W.; Kjelstrup-Hansen, J.; Rubahn, H.-G.; Bauer, M. The complex dispersion relation of surface plasmon polaritons at gold/para-hexaphenylene interfaces. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **2014**, *116*, 585.
- (29) Swiech, W.; Fecher, G.; Ziethen, C.; Schmidt, O.; Schönhense, G.; Grzelakowski, K.; Schneider, C. M.; Frömter, R.; Oepen, H.; Kirschner, J. Recent progress in photoemission microscopy with emphasis on chemical and magnetic sensitivity. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1997**, *84*, 171.
- (30) Edelstein, A.; Amodaj, N.; Hoover, K.; Vale, R.; Stuurman, N. Computer control of microscopes using  $\mu$ Manager. *Curr. Protoc. Mol. Biol.* **2010**, *14*, 20.1–14.20.17.
- (31) Schindelin, J.; Arganda-Carreras, I.; Frise, E.; Kaynig, V.; Longair, M.; Pietzsch, T.; Preibisch, S.; Rueden, C.; Saalfeld, S.; Schmid, B.; Tinevez, J.-Y.; White, D. J.; Hartenstein, V.; Eliceiri, K.; Tomancak, P.; Cardona, A. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nat. Methods* **2012**, *9*, 676–682.
- (32) Jamali, M.; Keshavarz Hedayati, M.; Mozooni, B.; Javaherirahim, M.; Abdelaziz, R.; Usman Zillohu, A.; Elbahri, M. Photoresponsive Transparent Conductive Metal with a Photobleaching Nose. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4243–4247.
- (33) Hedayati, M. K.; Javaheri, M.; Zillohu, A. U.; El-Khozondar, H. J.; Bawa'aneh, M. S.; Faupel, F.; Elbahri, M.; Lavrinenko, A. Photo-driven Super Absorber as an Active Metamaterial with a Tunable Molecular-Plasmonic Coupling. *Adv. Opt. Mater.* **2014**, *2*, 705–710.
- (34) Shibuta, M.; Eguchi, T.; Nakajima, A. Imaging and Characterizing Long-Range Surface Plasmon Polaritons Propagating in a Submillimeter Scale by Two-Color Two-Photon Photoelectron Emission Microscopy. *Plasmonics* **2013**, *8*, 1411–1415.
- (35) Holmgaard, T.; Bozhevolnyi, S. Theoretical analysis of dielectric-loaded surface plasmon-polariton waveguides. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *75*, 245405.
- (36) Lemke, C.; Schneider, C.; Leifner, T.; Bayer, D.; Radke, J. W.; Fischer, A.; Melchior, P.; Evlyukhin, A. B.; Chichkov, B. N.; Reinhardt, C.; Bauer, M.; Aeschlimann, M. Spatiotemporal Characterization of SPP Pulse Propagation in Two-Dimensional Plasmonic Focusing Devices. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1053.
- (37) Elbahri, M.; Zillohu, A. U.; Gothe, B.; Hedayati, M. K.; Abdelaziz, R.; El-khozondar, J.; Bawa'aneh, M.; Abdelaziz, M.; Lavrinenko, A.; Zhukovsky, S. Photoswitchable Molecular Dipole Antennas with Tailored Coherent Coupling in Glassy Composite. *Light: Sci. Appl.* **2015**, *4* (8), e316.

## 5.3. Ergänzungen zum Manuskript

Im Manuskript wurden ausführlich die beiden geschalteten Zustände diskutiert. Der Schaltvorgang selber wurde aber bis auf seine Reversibilität nicht weiter untersucht. Hier werden weitere Messungen vorgestellt, die Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit und Effizienz des Schaltens ermöglichen. Im Anschluss an diese Messungen wird eine mögliche Erklärung für die schnelle Abnahme der Reversibilität in nur einigen zehn Zyklen gegeben.

### 5.3.1. Schaltvorgang von PS/SPO-Proben

Der mikroskopische Schaltprozess der einzelnen SPO-Moleküle wurde bereits in Abschnitt 5.1 anhand von Abb. 5.1 erläutert. Die Zeit, die dieser photochemische Ringöffnungsprozess braucht, ist für SPO nicht bekannt. Für einige Arten von Spiropyran, die dem SPO ähnlich sind, liegt sie im Pikosekundenbereich [70]. Da es sich hierbei aber um das Schalten einzelner Moleküle handelt, ist kein messbarer Einfluss auf das Plasmon zu erwarten. Die Schaltdynamik der gesamten Probe, also des Systems aus der Polymermatrix Polystyrol (PS) und einer Vielzahl von eingebetteten SPO-Molekülen, liegt im Sekunden- bis Minutenbereich und hat, wie im Manuskript belegt, einen signifikanten Einfluss auf die Wellenlänge des Plasmons. Dieser Schaltprozess läuft, wie in Abb. 5.2 skizziert, ab: Im thermisch stabilen Anfangszustand, der in Abb. 5.2 als *Probenzustand A* eingezeichnet ist, befinden sich alle SPO-Moleküle in Zustand **A** (*weiße Kreise*). Die Einstrahlung von UV-Licht sorgt dafür, dass nach und nach einzelne SPO-Moleküle von Schaltzustand **A** in Zustand **B** (*schwarze Kreise*) übergehen. Dadurch ändert sich graduell mit der Zeit der Brechungsindex der *PS/SPO*-Schicht und damit auch die Wellenlänge des Plasmons, bis alle SPO-Moleküle in Zustand **B** vorliegen und damit *Probenzustand B* erreicht ist. Dies ist in Abb. 5.2 von links nach rechts durch die *rot*-, *magenta*- und *blau*-markierten Wellen, deren Wellenlänge von rot zu blau hin abnimmt, schematisch dargestellt. Dieser Prozess ist reversibel und kann durch Verwendung von sichtbarem Licht umgekehrt ablaufen. Zustand **B** der SPO-Moleküle ist zudem nur thermisch metastabil, sodass die Probe ohne Bestrahlung mit UV-Licht bei Raumtemperatur langsam von *Probenzustand B* in den thermisch stabilen Anfangszustand *Probenzustand A* zurückkehrt. Das graduelle Schalten der einzelnen SPO-Moleküle wird dabei durch die Statistik des mikroskopischen Prozesses hervorgerufen: Ein absorbiertes Photon des UV-Lichts ruft nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, die *Quanteneffizienz* genannt wird, den Schaltprozess hervor. Genauso kann ein SPO-Molekül in Zustand **B** mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, die von der gegenwärtigen Temperatur abhängt, die thermische Barriere zwischen dem metastabilen Zustand **B** und dem thermisch stabilen Zustand **A** überwinden, um in den stabilen Zustand zurückzukehren. Während im Manuskript die beiden



**Abb. 5.2.:** Schematische Darstellung des Schaltvorgangs der gesamten Probe, bestehend aus *Gold*, der Polystyrolschicht mit eingebettetem SPO *PS/SPO* und *Vakuu*. Anfänglich (links) befinden sich alle Moleküle (*weiße Kreise*) in Zustand **A**. Während des Schaltens mit UV-Licht (von links nach rechts) gehen nach und nach einzelne SPO-Moleküle in Zustand **B** über (*schwarze Kreise*). Der Brechungsindex der *PS/SPO*-Schicht und damit die Wellenlänge des Plasmons (*rot, magenta und blau markiert*) ändert sich dadurch graduell. Dies ist mit den grau-markierten Silhouetten verdeutlicht, die die Plasmonenwellenlänge des vorherigen Zustands angeben. Die Probenzustände **A** und **B** entsprechen den im Manuskript angegebenen Zuständen „unswitched“ und „switched“ (siehe z. B. Figure 4(a) im Manuskript).

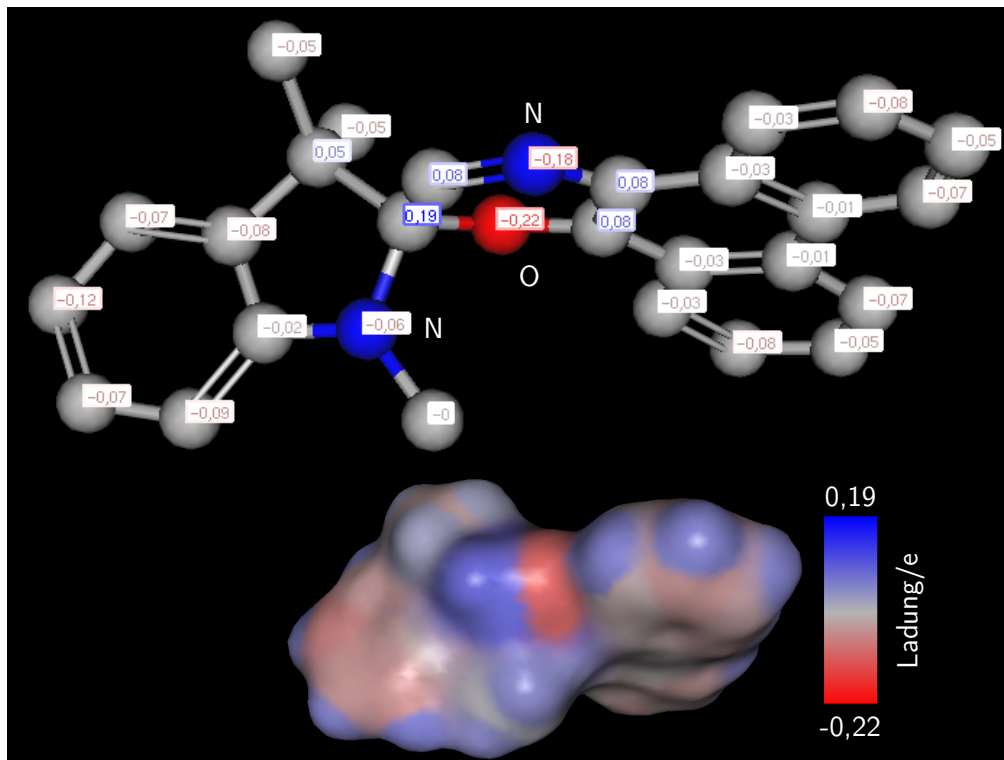


Enden des Prozesses, *Probenzustand A* und *Probenzustand B*, ausführlich betrachtet wurden, soll hier der Prozess selber näher untersucht werden.

Hierzu wurde die Plasmonenwellenlänge zeitlich aufgelöst gemessen, indem wir mit dem PEEM sequenziell Bilder aufgenommen haben. Aus jedem Bild der Sequenz kann, wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben, die Wellenlänge des Plasmons extrahiert werden und wir können so die Änderung der Plasmonenwellenlänge mit der Zeit verfolgen. Indem wir diese Änderung mit einem geeigneten Modell beschreiben, können wir durch Anpassung dieses Modells an unsere Messdaten die Schaltrate oder Zeitkonstante des Prozesses bestimmen. Aus dieser Schaltrate kann für den durch UV-Licht hervorgerufenen Schaltprozess die photochemische Quanteneffizienz angenähert werden. Für den thermischen Rückschaltprozess, den wir ausschließlich bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Zufuhr von Wärme betrachten, wird in der Literatur typischerweise die Zeitkonstante als Vergleichswert angegeben. Beide sind hier von großen Interessen, da die Polymermatrix Einfluss auf das Schaltverhalten der Moleküle hat und kein restlich geklärter Mechanismus für diesen Fall bekannt ist [72, 73]. Bevor wir in Abschnitt 5.3.3 und Abschnitt 5.3.4 auf die Messungen und die verwendeten Modelle eingehen, wollen wir erläutern, wie die Polymermatrix Einfluss auf den Schalteffekt haben kann.

### 5.3.2. Potenzieller Einfluss der Polymermatrix auf den Schaltvorgang

In diesem Abschnitt gehen wir auf die möglichen Einflüsse der Polymermatrix auf das Schalten der verwendeten SPO-Moleküle ein. Dabei orientieren wir uns vor allem an der Arbeit von Such et al. [72]. Wir betrachten hierfür die dreidimensionale Struktur des SPO Moleküls. Alle Zeichnungen und Berechnungen im Folgenden wurden mit der Software *Marvin* erstellt [74]. Das Programm macht bei den Berechnungen keine Fehlerangaben, sodass alle berechneten Werte als Abschätzung aufgefasst werden. Nähere Information zu den verwendeten Berechnungsroutinen sind auf [75] zu finden. In Abb. 5.3 ist Zustand **A** und in Abb. 5.4 ist Zustand **B** des Moleküls dargestellt. Die chemische Struktur in drei Dimensionen ist jeweils oben in der Abbildung dargestellt. Die einzelnen chemischen Elemente sind farbkodiert eingezeichnet: Sauerstoff ist rot, Stickstoff blau und Kohlenstoff grau dargestellt. Alle Atome sind mit ihrer aus der Elektronegativität berechneten Partiaalladung in Elementarladungen  $e$  beschriftet. Die Wasserstoffatome, die der Übersicht halber nicht mit eingezeichnet sind, tragen jeweils eine Partiaalladung von  $\approx 0,06 e$ . Die Verteilung der Partiaalladungen ist unten in den Abbildungen erneut dargestellt. Hier ist die Partiaalladung farbkodiert aufgetragen. Am Vergleich der Strukturen kann man zwei Dinge erkennen: Erstens ist Zustand **A** des Moleküls durch die Aufteilung in eine linke und eine rechte Ebene, die fast senkrecht zueinander stehen, räumlich ausgedehnter als der flache Zustand **B**. Zweitens ist die negative Partiaalladung des zentralen Rings, der ein Sauerstoff- und ein Stickstoffatom aufweist, in Zustand **A**

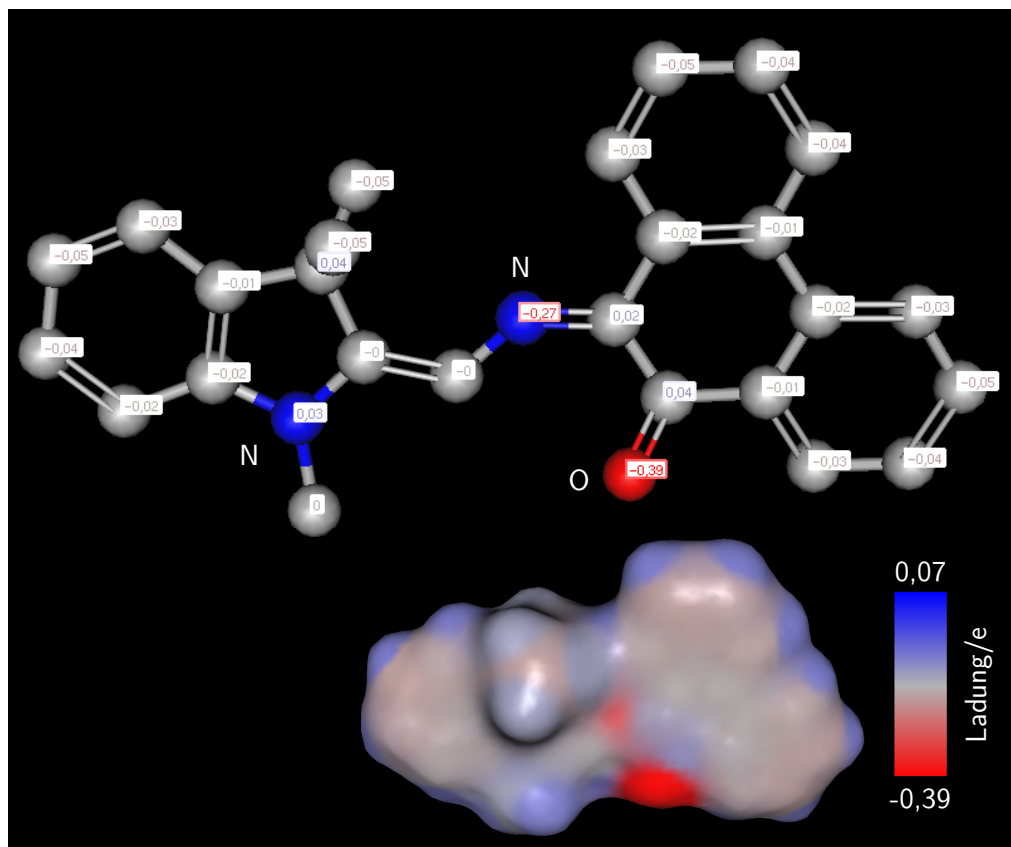


**Abb. 5.3.:** (oben) Schematische Darstellung der dreidimensionalen Struktur des SPO-Moleküls in Zustand **A**. Die Beschriftungen in der chemischen Struktur geben die Partialladung in Elementarladungen  $e$  an. Die Farbskala markiert hier chemische Elemente. (unten) Berechnete Partialladungsverteilung. Die Farbskala gibt hier die Partialladung in Elementarladungen an. Erstellt und berechnet mit der Software *Marvin* [74].

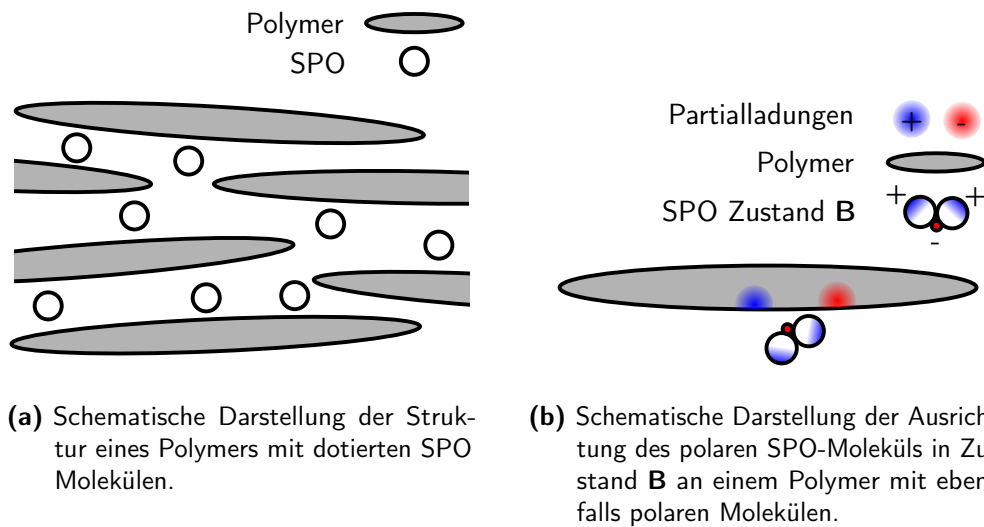
durch seine Lage im Zentrum des Moleküls durch die positiven Partialladungen der Wasserstoffatome nahezu abgeschirmt. In Zustand **B** hingegen liegt die negative Ladung des Sauerstoffs frei am Rand des Moleküls, sodass Moleküle in Zustand **B** stärker polar sind als die Moleküle des Zustands **A**.

### Räumliche Behinderung des Schaltvorgangs

Die SPO Moleküle sind in der vorliegenden Arbeit in die Polymermatrix von PS dotiert. Sie sitzen in den Zwischenräumen zwischen den Polymermolekülen, die im Vergleich zum SPO sehr viel größer sind. Dies ist in Abb. 5.5(a) schematisch dargestellt. Die Struktur der SPO Moleküle ändert sich beim Schalten von Zustand **A** zu Zustand **B**: Die beiden Teile des Moleküls, die in Zustand **A** senkrecht zueinander

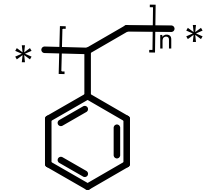


**Abb. 5.4.:** (oben) Schematische Darstellung der dreidimensionalen Struktur des SPO-Moleküls in Zustand **A**. Die Beschriftungen in der chemischen Struktur geben die Partialladung in Elementarladungen  $e$  an. Die Farbskala markiert hier chemische Elemente. (unten) Berechnete Partialladungsverteilung. Die Farbskala gibt hier die Partialladung in Elementarladungen an. Das Maximum der Skala liegt hier an den impliziten Wasserstoffatomen der Benzolringe vor. Erstellt und berechnet mit der Software *Marvin* [74].



**Abb. 5.5.:** Schematische Darstellungen von SPO-Molekülen in einer Polymermatrix.

**Abb. 5.6.:** Chemische Struktur eines einzelnen Glieds der Polymerkette von Polystyrol (PS) [76]. In dieser Arbeit weisen die Ketten eine durchschnittliche Länge von  $n = 2772$  mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 280000 g/mol auf.

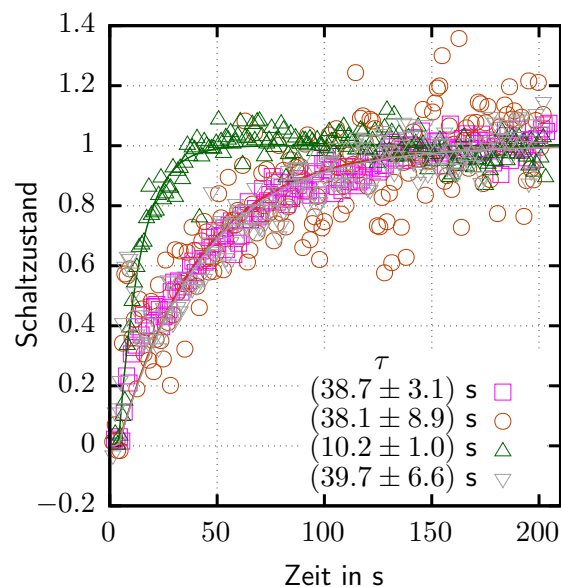


stehen, rotieren nach Öffnung des zentralen Rings gegeneinander und nehmen die planare Konfiguration von Zustand **B** an. Wenn das freie Volumen zwischen des Polymermolekülen nicht ausreichend Raum für diese Bewegung aufweist, kommt es zu einer Hinderung des Schaltvorgangs durch die Polymermatrix.

### Behinderung durch polare Wechselwirkungen

Die polare Form der SPO-Moleküle in Zustand **B** kann zu einer Wechselwirkung mit ebenfalls polaren Polymermolekülen oder mit anderen SPO-Molekülen führen. Nach Such et al. [72] führt die Wechselwirkung von polaren Polymeren in den meisten Fällen zu einer Stabilisierung des Zustands **B**. Dies ist in Abb. 5.5(b) schematisch für die Wechselwirkung zwischen einem SPO-Molekül in Zustand **B** und einem polaren Polymermolekül dargestellt. Die Struktur eines Gliedes der Polymerketten von PS ist in Abb. 5.6 gezeigt. In der vorliegenden Arbeit wird PS mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 280000 g/mol verwendet. Man erhält hieraus die durchschnittliche Kettenlänge, indem man dieses Molekulargewicht durch das

**Abb. 5.7.:** Schaltzustand des Plasmons aufgetragen über die Zeit. Die Zeitkonstanten aus einfach exponentiellen Fits (durchgezogene Linien) sind unten rechts angegeben.



Gewicht des Monomers Styrol<sup>3</sup> teilt. Die Polymerketten in dieser Arbeit weisen eine durchschnittliche Länge von 2772 Gliedern auf. Da jedes Kettenglied hauptsächlich aus einem Benzolring besteht und keine Elemente mit hoher Elektronegativität wie Sauerstoff aufweist, ist PS nur sehr schwach polar. Die Polarität wird in dieser Arbeit daher hauptsächlich beim Vergleich mit der Literatur wichtig.

### 5.3.3. Quanteneffizienz des Moleküls beim Schalten von Zustand A nach Zustand B

Wir wollen in diesem Abschnitt die Quanteneffizienz des Schaltens mit UV-Licht von Zustand **A** nach Zustand **B** betrachten. Hierfür verwenden wir Messungen der Änderung der Plasmonenwellenlänge über die Zeit bei Einstrahlung von UV-Licht. Für diese Messungen wurden mit dem PEEM sequenziell Bilder mit einer Belichtungszeit von 1 s über 200 s aufgenommen. Die Plasmonenwellenlänge kann dann, wie in Abschnitt 3.3.3 und im Manuskript beschrieben, aus den Einzelbildern bestimmt werden. Vier Messungen dieser Art sind in Abb. 5.7 gezeigt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Wellenlänge zu Beginn der Messungen, die der Wellenlänge im *Probenzustand A* aus Abschnitt 5.3.1 entspricht, jeweils auf null gesetzt. Danach wurde auf die Wellenlänge des Plasmons zum Ende der Messungen, die der Wellenlänge in *Probenzustand B* entspricht, normiert. Dadurch

<sup>3</sup>National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Styrene, CID=7501, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Styrene> [77].

entspricht ein Messwert von null dem *Probenzustand A* und ein Messwert von eins dem *Probenzustand B*. Die Änderung der Wellenlänge des Plasmons kann gut mit einem einfach exponentiellen Modell beschrieben werden, dessen Zeitkonstanten unten rechts in der Abbildung angegeben sind. Diese Zeitkonstante beschreibt die Änderung der Wellenlänge pro Zeiteinheit. Dies ist gleichbedeutend mit der Änderung der Konzentration von SPO-Molekülen in Zustand **A** und in Zustand **B** pro Zeiteinheit. Wenn wir die ursprüngliche Anzahl aller Moleküle pro Volumeneinheit als  $N_0$ , die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit in Zustand **A** als  $N_A$ , die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit in Zustand **B** als  $N_B$  und die aus der Messung bestimmte Zeitkonstante als  $\tau$  bezeichnen, dann beschreibt unser Modell die Teilchenzahlen pro Volumeneinheit in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  wie folgt:

$$\begin{aligned} N_A(t) &= N_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \\ N_B(t) &= N_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right). \end{aligned} \tag{5.1}$$

### Anmerkungen zu den Messergebnissen

Es ist in Abb. 5.7 erkennbar, dass eine der Messungen mit etwa 10 s eine deutlich kürzere Zeitkonstante als die drei Anderen mit etwa 39 s zeigt. Diese Messung wurde an einer Probe durchgeführt, die noch keinem Laserlicht oder UV-Licht ausgesetzt war, sich noch nie in einer Vakuumumgebung befunden hat und noch nicht mit dem PEEM betrachtet wurde. Die anderen drei Zeitkonstanten wurden bestimmt, nachdem die entsprechenden Proben etwa 80 min, 120 min bzw. 240 min lang für andere Messreihen konstant dem Laserlicht, zeitweise dem UV-Licht, dem Hochspannungsfeld des PEEMs und einer Vakuumumgebung ausgesetzt waren. Diese Zeitkonstanten zeigen keine systematische Änderung mit der Zeit. Proben, die mindestens 80 min lang den Messbedingungen ausgesetzt waren, schalten also anscheinend langsamer. Über den genauen Grund, warum die erste Messreihe an einer Probe einen schnelleren Schaltvorgang zeigt, können wir hier nur Vermutungen anstellen: Es ist z.B. eine Veränderung der Polymermatrix durch das Vakuum denkbar, das Unreinheiten wie Reste von Lösungsmitteln und Luftfeuchtigkeit im Polymer zum Verdunsten bringen könnte. Dadurch könnte das freie Volumen des Polymers verändert und so der flachere Zustand **B** der SPO-Moleküle strukturell begünstigt werden. Eine Diffusion von SPO-Molekülen innerhalb der Matrix könnte diesen Effekt dann über die Zeit reduzieren.

### Definition der Quanteneffizienz

In [63, Kap. 2 3.3] werden verschiedene Definitionen für die Quanteneffizienz vorgestellt. Dabei wird zwischen anscheinenden und wahren Quanteneffizienzen

unterschieden. Anscheinende Quanteneffizienzen werden aus der Intensität des eingestrahlten Lichts berechnet, die proportional zur Anzahl von eingestrahlten Photonen ist. Dadurch entsteht ein Fehler, da nur solche Photonen die Schaltreaktion hervorrufen können, die von den photochromischen Molekülen absorbiert werden. Die wahre Quanteneffizienz berechnet sich daher aus der absorbierten Intensität. Wir wollen hier für den Schaltvorgang von Zustand **A** nach Zustand **B** eine Abschätzung der integralen, wahren Quanteneffizienz  $\gamma_{\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}}$  berechnen. Diese ergibt sich als der Quotient der Anzahl der in einem Zeitintervall  $t-t_0$  pro Volumeneinheit geschalteten Moleküle  $N_{\text{Moleküle}}$  und der Anzahl der im gleichen Zeitintervall pro Volumeneinheit absorbierten Photonen  $N_{\text{Photonen}}$ :

$$\gamma_{\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}} = \frac{N_{\text{Moleküle}}}{N_{\text{Photonen}}} \quad (5.2)$$

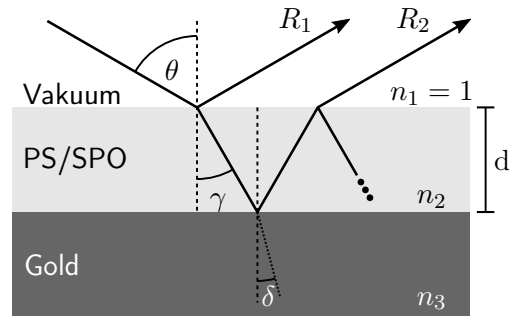
### Bestimmung der Anzahl von geschalteten Molekülen

Die Anzahl der Moleküle  $N_{\text{Moleküle}}$  können wir mit  $N_A(t)$  oder  $N_B(t)$  aus Gleichung (5.1) über

$$N_{\text{Moleküle}} = |N_A(t) - N_A(t_0)| = |N_B(t) - N_B(t_0)| \quad (5.3)$$

bestimmen. Allerdings ist die Größe  $N_0$ , die Gesamtanzahl der Moleküle pro Volumeneinheit, in Gleichung (5.1) noch unbekannt. Es ist aus der Herstellung der PS/SPO-Schichten lediglich das Massenverhältnis zwischen PS und SPO bekannt: Für die Herstellung der Schichten wurde eine Lösung aus PS und SPO in Pulverform im Lösungsmittel Toluol hergestellt. Dabei wurde ein Massenverhältnis von 60% PS zu 40% SPO für die Pulvermischung und ein Massenverhältnis von 1% PS/SPO-Pulver zu 99% Toluol für die Lösung verwendet. Aus dieser Lösung wurde dann durch Spin-Coating eine PS/SPO-Schicht auf die Probe aufgebracht. Beim Spin-Coating geht ein Teil der Lösung durch Abfließen von der Probe verloren, sodass die Gesamtmasse der auf der Probe verbliebenen Lösung unbekannt ist. Weiterhin ist auch denkbar, dass entweder Polymer- oder SPO-Moleküle während des Abfließens bevorzugt auf Probe verbleiben und so das Massenverhältnis beeinflussen. Es gibt eine große Anzahl von Arbeiten in der Literatur, die sich mit durch Spin-Coating hergestellten Schichten befassen, in denen ein bestimmtes Gewichtsverhältnis zwischen eingebrachten Teilchen wie z. B. Molekülen oder Nanopartikeln und einer tragenden Polymermatrix vorherrschen soll. Vier Beispiele sind in [78–81] zu finden. Es konnte aber keine Publikation ausfindig gemacht werden, in der erwähnt wird, ob oder wie das Gewichtsverhältnis nach dem Spin-Coating kontrolliert wurde. Systematische Arbeiten zum Thema konnten ebenfalls nicht gefunden werden. Um zumindest eine grobe Abschätzung der Quanteneffizienz berechnen zu können, gehen wir deshalb ebenfalls davon aus, dass das Gewichtsverhältnis erhalten

**Abb. 5.8.:** Schematische Darstellung der Mehrfachreflexion des einfallenden UV-Lichts am Dreischichtsystem bestehend aus Vakuum, PS/SPO und Gold.  $\theta$  ist der Einfallswinkel,  $\gamma$  und  $\delta$  sind die Winkel der gebrochenen Strahlen in den entsprechenden Medien.



bleibt und der Massenanteil von SPO an der resultierenden Schicht 40% beträgt. Weiter machen wir die Annahme, dass die Dichte von PS durch das Einbringen der SPO-Moleküle nicht verändert wird. Wie in Abb. 5.5(a) skizziert, befinden sich die eingebetteten SPO-Moleküle in dem freien Volumen zwischen den Molekülen des PS. Wenn das Volumen der eingebetteten SPO-Moleküle das freie Volumen von reinem PS übersteigt, so muss die Dichte des PS in der PS/SPO-Schicht geringer als die Dichte von reinem PS sein, um den SPO-Molekülen mehr Raum zu gewähren. Die unveränderte Dichte des reinen PS stellt also eine Obergrenze dar. Indem wir die Anzahl der SPO-Moleküle pro Volumen aus den Massenanteilen und dieser Obergrenze abschätzen, erhalten wir also die größte Anzahl von schaltenden SPO-Molekülen und damit auch eine Obergrenze für die Quanteneffizienz im Rahmen unserer Annahme des erhaltenen Gewichtsverhältnisses. Die Dichte des verwendeten PS  $\rho_{\text{PS}}$  beträgt  $1,047 \text{ g/cm}^3$  [76] und die molare Masse des SPO-Moleküls  $M_{\text{mol,SPO}}$  ist  $378,5 \text{ g/mol}$ <sup>4</sup>. Zusammen mit dem Massenanteilen von 40% für SPO und 60% für PS und der Avogadrozahl  $NA = 6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ergibt sich die Anzahl der SPO-Moleküle pro Volumeneinheit  $N_0$  zu

$$N_0 = \frac{40\%}{60\%} \cdot \frac{NA \cdot \rho_{\text{PS}}}{M_{\text{mol,SPO}}} \approx 1,10 \cdot 10^{21} \frac{1}{\text{cm}^3}. \quad (5.4)$$

### Bestimmung der Anzahl von absorbierten Photonen

Wir benötigen nun noch die Anzahl der in einem Zeitintervall pro Volumeneinheit absorbierten Photonen  $N_{\text{Photonen}}$ . Hierzu betrachten wir die Leistung des einfallenden UV-Lichts. Die verwendete UV-LED hat eine Wellenlänge  $\lambda$  von 365 nm und eine Leistung  $P_0$  von etwa 130 mW auf einer kreisförmigen Fläche  $A$  von  $1 \text{ cm}^2$ . Zur Messung der Leistung musste die UV-LED aus dem experimentellen Aufbau entfernt werden. Die Leistung wurde im Probenabstand auf einer Fläche senkrecht zur

<sup>4</sup>National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Photorome III, CID=3754026, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Photorome-III> [77].



Ausbreitungsrichtung des UV-Lichts gemessen. Das UV-Licht wird mit einem Winkel  $\theta$  von  $65^\circ$  eingestrahlt. Da im gegebenen experimentellen Aufbau das UV-Licht die Vakuumkammer nach Einstrahlung nicht wieder verlässt, können wir die absorbierte Leistung nicht messen. Wir berechnen die in der PS/SPO-Schicht absorbierte Leistung daher über den komplexen Brechungsindex, der im Manuskript in Figure 1(c) dargestellt ist. Der Strahlverlauf des UV-Lichts in der PS/SPO-Schicht ist in Abb. 5.8 dargestellt. Es kommt zur Mehrfachreflexion des UV-Lichts an der Probe. Die dargestellte Situation ist analog zur Situation in Abschnitt 2.2: Wir betrachten ein Dreischichtsystem bestehend aus Vakuum, das wir hier Medium 1 nennen und das den Brechungsindex  $n_1 = 1$  hat, aus einer PS/SPO-Schicht, die wir Medium 2 nennen und die den Brechungsindex  $n_2$  und die Dicke  $d \approx 60$  nm hat, und aus Gold, das wir hier Medium 3 nennen und das den Brechungsindex  $n_3 = \sqrt{\varepsilon_{\text{Au}}}$  hat, der aus der Permittivität  $\varepsilon_{\text{Au}}$  aus [16] berechnet wurde. Um die absorbierte Leistung unter Berücksichtigung der Mehrfachreflexion korrekt zu berechnen, betrachten wir daher die Gesamttransmission und die Gesamtreflexion an diesem System mit Hilfe der Fresnelkoeffizienten. Die Summe aus Gesamttransmission und Gesamtreflexion entspricht an diesem System aufgrund der Absorption in der PS/SPO-Schicht nicht der eingestrahnten Leistung, sondern ist um einen Differenzbetrag kleiner, der genau der gesuchten absorbierten Leistung entspricht. Wir bestimmen daher jetzt den Gesamtreflexionsgrad  $R$  und den Gesamttransmissionsgrad  $T$ . Durch Test mit einem Polarisationsfilter wurde festgestellt, dass das eingestrahlte UV-Licht keine bevorzugte Polarisation aufweist. Es enthält also zu gleichen Teilen Licht mit einer Polarisation senkrecht (s-Polarisation) und parallel (p-Polarisation) zur Einfallsebene. Daher ergibt sich der Reflexionsgrad  $R$  aus den Fresnelkoeffizienten für Reflexion  $r_{123,s}$  und  $r_{123,p}$  zu [14, Kap. 8.4]

$$R = \frac{|r_{123,s}|^2 + |r_{123,p}|^2}{2} \quad (5.5)$$

und der Transmissionsgrad  $T$  zu [14, 82]

$$T = \frac{|t_{123,s}|^2 + |t_{123,p}|^2}{2} \cdot \frac{n_3 \cos \delta}{n_1 \cos \theta}. \quad (5.6)$$

Jetzt berechnen wir die Fresnelkoeffizienten für Reflexion und Transmission von s- und p-polarisiertem Licht  $r_{123;s,p}$  und  $t_{123;s,p}$ . Der Reflexionskoeffizient  $r_{123;s,p}$  folgt dabei analog zu Gleichung (2.18). Für die Herleitung des Transmissionskoeffizienten  $t_{123;s,p}$  verweisen wir hier auf [83, Kap. 3.4]. Den senkrechten Anteil des Wellenvektors in Medium 2  $k_2$  bestimmen wir mit Hilfe des Gesetz von Snellius  $n_1 \sin \theta = n_2 \sin \gamma$  und des Wellenvektors des Lichts im Vakuum  $k_0 = 2\pi/\lambda$ . Er ist

$k_2 = k_0 n_2 \cos \gamma$ . Die Koeffizienten folgen dann als

$$\begin{aligned} r_{123;s,p} &= \frac{r_{12;s,p} + r_{23;s,p} e^{i2k_2 d}}{1 + r_{12;s,p} r_{23;s,p} e^{i2k_2 d}}, \\ t_{123;s,p} &= \frac{t_{12;s,p} t_{23;s,p} e^{ik_2 d}}{1 + r_{12;s,p} r_{23;s,p} e^{i2k_2 d}}. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Die Reflexionskoeffizienten und Transmissionskoeffizienten der einzelnen Grenzflächen zwischen Medium  $i$  und Medium  $j$   $r_{ij;s,p}$  und  $t_{ij;s,p}$  mit einem Einfallswinkel  $\alpha$  und dem zugehörigen Winkel des gebrochenen Strahls  $\beta$  sind [14, Kap. 8.4]:

$$\begin{aligned} r_{ij;s} &= \frac{n_i \cos \alpha - n_j \cos \beta}{n_i \cos \alpha + n_j \cos \beta}, \\ r_{ij;p} &= \frac{n_j \cos \alpha - n_i \cos \beta}{n_j \cos \alpha + n_i \cos \beta}, \\ t_{ij;s} &= 1 + r_{ij;s}, \\ t_{ij;p} &= \frac{n_i}{n_j} (1 + r_{ij;p}). \end{aligned} \quad (5.8)$$

Wir müssen bedenken, dass der Brechungsindex  $n_2$  der PS/SPO-Schicht nicht konstant ist, sondern von der Konzentration von SPO-Molekülen in Zustand **A** und **B** abhängt. Die komplexen Brechungsindices für die Fälle, dass alle Moleküle in Zustand **A** oder alle Moleküle in Zustand **B** sind, kennen wir aus der Ellipsometriemessung, die im Manuskript in Fig. 1(c) gezeigt ist. In Zustand **A** ist er  $n_{2,A} = 1,73 + i \cdot 0,066$  und in Zustand **B**  $n_{2,B} = 1,70 + i \cdot 0,057$ . Wir modellieren die Zeitabhängigkeit des Brechungsindex daher analog zur Zeitabhängigkeit der Teilchenanzahl aus Gleichung (5.1):

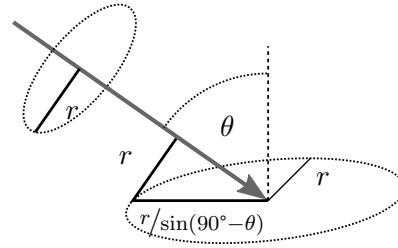
$$n_2(t) = (n_{2,A} - n_{2,B}) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} + n_{2,B}. \quad (5.9)$$

Wir müssen weiterhin berücksichtigen, dass der Imaginärteil von  $n_{2,B}$  nicht null ist. Dies bedeutet, dass die PS/SPO-Schicht weiter UV-Licht absorbiert, nachdem der Schaltprozess der SPO-Moleküle abgeschlossen ist. Wir nehmen an, dass diese Absorption konstant während des gesamten Schaltvorgangs auftritt und die so absorbierte Leistung  $P_{\text{konst.}}$  nicht zum Schalten der SPO-Moleküle beiträgt. Wir erhalten die absorbierte Leistung  $P(t)$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  mit Hilfe der Gleichungen (5.5) und (5.6), die implizit von den Gleichungen (5.7), (5.8) und (5.9) abhängen, als

$$P(t) = P_0 \cdot (1 - R(t) - T(t)). \quad (5.10)$$

Wir erhalten  $P_{\text{konst.}}$  auf analoge Weise, indem wir anstatt von  $n_2(t)$  aus Gleichung (5.9)  $n_2 = n_{2,B}$  in die Gleichungen (5.8) einsetzen. Mit  $P_{\text{konst.}}$  und Gleichung

**Abb. 5.9.:** Schematische Darstellung der Beziehung des Radius des Flächenelements senkrecht zum Strahl und der langen Halbachse des elliptischen oberflächenprojizierten Flächenelements bei einem Einfallswinkel  $\theta$ .



(5.10) erhalten wir die Leistung  $P_{\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}}$ , die durch den Schaltprozess des SPO-Moleküls absorbiert wird, als

$$P_{\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}}(t) = P(t) - P_{\text{konst.}} \quad (5.11)$$

Die Leistung gibt die Energie pro Zeiteinheit an. Daher können wir Gleichung (5.11) mit Hilfe der Energie eines Photons  $hc/\lambda$ , die wir aus der Wellenlänge  $\lambda = 365 \text{ nm}$ , der Lichtgeschwindigkeit  $c$  und dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$  bestimmen können, in die Rate  $\frac{\partial}{\partial t} N$  umrechnen, mit der Photonen über die Zeit absorbiert werden. Es wird hier allerdings noch nicht das Volumenelement berücksichtigt, in dem Photonen absorbiert werden. Bei der Berechnung dieses Volumenelements müssen wir beachten, dass wir die Leistung  $P_0$  auf der Fläche  $A = 1 \text{ cm}^2 = \pi r^2$  senkrecht zum Strahlverlauf gemessen haben. Beim Einfall des Lichts auf der Oberfläche mit dem Einfallswinkel  $\theta$  wird diese Fläche, wie in Abb. 5.9 skizziert, verzerrt und wir erhalten an der Oberfläche die Fläche  $A^* = \pi r \cdot r / \sin(90^\circ - \theta) = A / \sin(90^\circ - \theta)$ . Damit ergibt sich das Volumenelement, in dem Leistung absorbiert wird, mit der Dicke der PS/SPO-Schicht  $d \approx 60 \text{ nm}$  zu

$$V = A^* \cdot d \approx 142 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3. \quad (5.12)$$

Jetzt können wir mit Gleichung (5.11), dem Volumen  $V$  aus Gleichung (5.12) und dem Zeitintervall  $t - t_0$  die gesuchte Anzahl der absorbierten Photonen pro Volumeneinheit  $N_{\text{Photonen}}$  bestimmen:

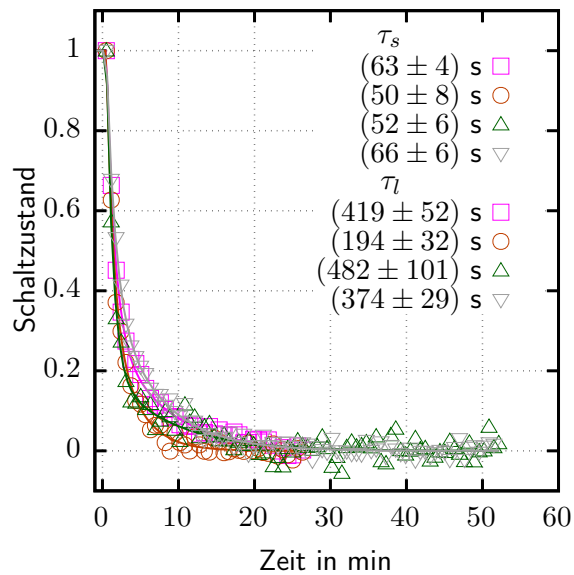
$$N_{\text{Photonen}} = \frac{\lambda}{hcV} \cdot \int_{t_0}^t P_{\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}}(t) dt. \quad (5.13)$$

Gleichung (5.13) und Gleichung (5.3) können wir in Gleichung (5.2) einsetzen, um die integrale, wahre Quanteneffizienz anzunähern. Wir berechnen dabei das Integral aus Gleichung (5.13) numerisch auf einem Zeitbereich von  $t_0 = 0 \text{ s}$  bis  $t = 10 \cdot \tau$  mit einer Schrittweite von  $\tau/100$ .

### Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur

Die resultierende Quanteneffizienz ist 0,33 für die Messung an einer Probe, die vorher noch nicht der Messumgebung ausgesetzt war. Die Quanteneffizienz an

**Abb. 5.10.:** Schaltzustand des Plasmons aufgetragen über die Zeit. Die Zeitkonstanten aus doppelt exponentiellen Fits (durchgezogene Linien), bestehend aus einem schnellen Vorgang mit Zeitkonstante  $\tau_s$  und einem langsamen Vorgang mit Zeitkonstante  $\tau_l$ , sind angegeben.



Proben, die für 80 min oder länger den Messbedingungen ausgesetzt waren, ist mit 0,09 deutlich geringer. Da in der Literatur keine Quanteneffizienzmessungen der verwendeten SPO-Moleküle oder ähnlicher Moleküle in Polymerumgebungen gefunden werden konnten, vergleichen wir diese Quanteneffizienz hier mit den Angaben von Lokshin et al. über die Quanteneffizienz von SPO in Lösung [66, Molekül 204]. Im Lösungsmittel Methylcyclohexan ist sie 0,49 und im Lösungsmittel Ethanol 0,29. Wir sehen also, dass die hier bestimmte Quanteneffizienz des schnellen Schaltvorgangs mit 0,33 gut mit den Quanteneffizienzen von SPO in Lösung übereinstimmt. Die Quanteneffizienz scheint sich unter Messbedingungen bis zu einem konstanten Grenzwert zu verringern, der etwa um den Faktor 3 bis 5 unter den Quanteneffizienzen von SPO in Lösung liegt. Über die genaue Ursache dieser Reduktion der Quanteneffizienz können wir aber keine Aussage machen.

#### 5.3.4. Zeitkonstante des thermischen Rückschaltens von Zustand B nach Zustand A

Die Ergebnisse der Messung für das thermische Rückschalten bei Raumtemperatur sind in Abb. 5.10 gezeigt. Laut Such et al. [72] ist nicht gänzlich geklärt, mit was für einem Modell das Rückschalten photochromischer Moleküle in einer Polymermatrix beschrieben werden kann. Sie erwähnen aber auch, dass ein doppelt exponentieller Verlauf, verursacht durch ein schnelles anfängliches Schalten der Moleküle und dann eine Begrenzung durch langsames Diffundieren im Polymer, ein übliches und akzeptables Modell ist. Ein solches Modell zeigt hier ebenfalls eine gute

Zeit/min	PS		T/K	P(MMA-MBA)		PVP	
	$\tau_s/s$	$\tau_l/s$		$\tau_s/s$	$\tau_l/s$	$\tau_s/s$	$\tau_l/s$
15	$52 \pm 6$	$482 \pm 101$	303	49	588	435	10000
120	$66 \pm 6$	$374 \pm 29$	313	16	200	118	2500
180	$63 \pm 4$	$419 \pm 52$	323	10	119	44	909
260	$50 \pm 8$	$194 \pm 32$	333	4	23	21	909

**Tab. 5.1.:** Zeitkonstanten des thermischen Rückschaltens der SPO-Moleküle. In der ersten Zeile ist die jeweilige Polymermatrix angegeben. Die Werte für PS stammen aus Abb. 5.10 und sind für die entsprechende Zeit unter Messbedingungen angegeben (siehe Abschnitt 5.3.3). Die Werte für P(MMA-MBA) und PVP stammen aus [73].

Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung und wird auch in der Studie von Larkowska et al. [73], die wir jetzt zum Vergleich heranziehen, verwendet

Larkowska et al. stellen Messungen des thermischen Rückschaltens temperaturabhängig für zwei verschiedene Polymermatrizen, Polyvinylpyrrolidon (PVP) [84] und Poly(methyl methacrylat-co-butyl methacrylat) (P(MMA-MBA)) [85], vor. Zum einfacheren Vergleich haben wir unserer Ergebnisse und die Ergebnisse von Larkowska et al. in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Zeitkonstante des schnellen Prozesses ist jeweils als  $\tau_s$  und die des langsamen Prozesses als  $\tau_l$  angegeben. Da die in dieser Arbeit aufgenommen Zeitkonstanten nicht temperaturabhängig gemessen wurden, werden sie an dieser Stelle jeweils für die Zeit, die die Probe unter Messbedingungen verbracht hat, aufgetragen.

Die in dieser Arbeit bestimmten Zeitkonstanten sind ähnlich zu den Zeitkonstanten, die Larkowska et al. für die P(MMA-MBA)-Matrix bei Raumtemperatur gefunden haben. Dies entspricht den Erwartungen, da P(MMA-MBA), PS und die hier und von Lakowska verwendeten Moleküle sich ähneln. Die Abweichungen von Larkowskas Daten zur Polymermatrix PVP sind ebenfalls zu erwarten. PVP ist eine stark polare Matrix und zeigt deutlich den in Abschnitt 5.3.2 erläuterten Effekt, den diese Art von Matrix auf den polaren Zustand **B** der schaltenden Moleküle haben kann: Die Zeitkonstanten für die PVP-Matrix sind durchweg sehr viel größer als die übrigen Zeitkonstanten, was den Effekt der Stabilisierung des geschalteten Zustands belegt.

Es ist in den in dieser Arbeit bestimmten Zeitkonstanten für den langsamen Vorgang  $\tau_l$  in PS ein Trend zu kleineren Zeitkonstanten mit steigender Zeit unter Messbedingungen angedeutet. Da der langsame Vorgang nach Such et al. [72] mit der Diffusion in der Polymermatrix zusammenhängt, könnte dies ein Indiz für eine Veränderung der Matrix sein. Dies könnte im Zusammenhang mit der Reduktion der Reversibilität stehen, auf die wir in Abschnitt 5.3.5 näher eingehen.

Abschließend bleibt zu sagen, das Plasmonen durch ihre Sensitivität auf die

dielektrischen Eigenschaften der Grenzfläche als Sensoren für die Untersuchung der Schaltkinetik in Polymerumgebungen geeignet sind. Durch eine Optimierung des experimentellen Aufbaus, um hier nur abgeschätzte Parameter wie z. B. den absorbierten Anteil des UV-Lichts näher zu bestimmen, oder einen Übergang auf andere Messmethoden wie z.B. die Leckstrahlungsmikroskopie [86], die in der Lage sind, Plasmonen auszumessen, könnten hier Möglichkeiten zur systematischen und quantitativen Untersuchung in einem Themenbereich erschlossen werden, der in der Literatur noch keine große Präsenz aufweist.

### 5.3.5. Mögliche Erklärung für die Reduktion der Schaltfähigkeit

Die sehr starke Reduktion der Schaltfähigkeit über wenige Zyklen, die im Manuskript beobachtet wird und in Fig. 5(b) dargestellt ist, ist verwunderlich, da die Reversibilität der verwendeten SPO Moleküle als sehr stabil anerkannt ist und sie deshalb in der Industrie Anwendung erfahren. Such et al. [72] gehen auf mögliche Gründe ein, durch die SPO seine Schaltfähigkeit verlieren kann. Sie erklären diese mit Hilfe von chemischen Reaktionen: SPO in Zustand **B** weist einige Doppelbindungen auf, die mit Radikalen reagieren können. Dadurch kann das Molekül in stabile, nicht zurückschaltende Verbindungen übergehen. Es stellt sich allerdings die Frage, was die Quelle einer ausreichenden Menge von Radikalen in einer Vakuumumgebung mit einem Druck von  $10^{-10}$  mbar sein könnte.

Eine mögliche Erklärung ist eine Erzeugung der Radikale durch die für den Schaltvorgang nötige Bestrahlung mit UV-Licht. Das verwendete Polymer, Polystyrol, ist sensitiv auf Photodegradation durch Licht im UV-Bereich [87]. Das UV-Licht kann dabei bei Abwesenheit von Sauerstoff zum Beispiel die Kreuzverbindung einzelner Polymermolekülketten hervorrufen. Dabei entstehen C-H Radikale, die dann mit den SPO-Molekülen in Zustand **B** reagieren könnten. Zudem könnten die SPO-Moleküle auch selber durch kovalente chemische Bindungen permanent mit den Polymerketten verbunden werden.

Der Vorgang der Photodegradation des Polystyrols tritt natürlich genauso unter normaler Atmosphäre auf. Er ruft hier aber anscheinend nicht den gleichen Effekt hervor. Dies könnte daran liegen, dass unter Normalbedingungen oxidierende Reaktionen effizienter ablaufen als die Reaktionen, die bei Abwesenheit von Sauerstoff auftreten. So könnten andere Arten von Radikalen entstehen, die nicht den gleichen Einfluss auf die SPO-Moleküle haben.

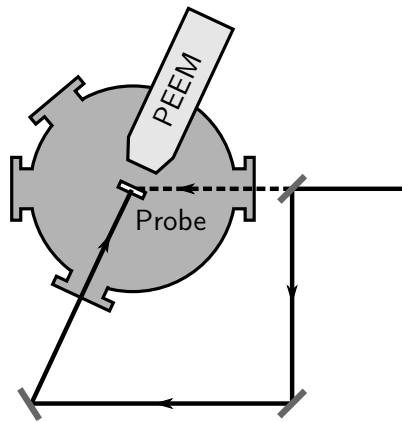
## 6. Zeitaufgelöste Untersuchung der spektralen Entwicklung eines propagierenden Plasmons

In diesem Kapitel wird eine Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der spektralen Anteile eines propagierenden Plasmons vorgestellt. Hierzu wird mit Hilfe einer zeitaufgelösten PEEM-Messung das Spektrum eines propagierenden Plasmonenpulses in Echtzeit verfolgt. Es wird dabei beobachtet, dass sich der Zentralwellenvektor des Plasmonenpulses mit der Zeit zu kleineren Wellenvektoren verschiebt. Dieser Effekt wird in Abschnitt 6.4 quantifiziert und in den Abschnitten 6.5 und 6.6 mit modellhaften Rechnungen verglichen, um mögliche Ursachen zu identifizieren.

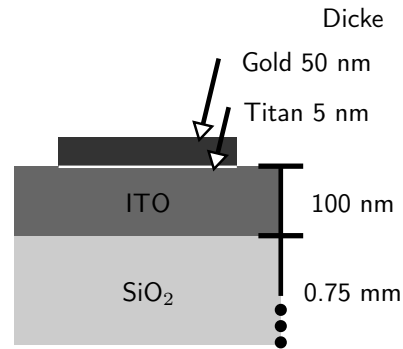
Für die hier vorgestellte Studie wurde ein abgeänderter experimenteller Aufbau verwendet, der das Einstrahlen von Licht mit einem Einfallswinkel senkrecht zur Probenoberfläche erlaubt. Im nächsten Abschnitt wird dieser abgeänderte experimentelle Aufbau vorgestellt und motiviert. Weiterhin wird der Effekt des Einfallswinkels erläutert. Im Anschluss daran wird die Messmethode der zeitaufgelösten PEEM-Messung in Abschnitt 6.2 erläutert. In Abschnitt 6.3 wird die Charakterisierung der Proben mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopie vorgestellt.

### 6.1. Experimenteller Aufbau zur Herstellung von senkrechtem Lichteinfall

Es ist technisch schwierig, die Einstrahlung von Licht mit einem Einfallswinkel senkrecht zur Oberfläche zu realisieren, da die optimale Bestrahlungsrichtung senkrecht von der Vorderseite der Probe durch das PEEM blockiert wird. Daher wurde hier ein Aufbau zur Lichteinstrahlung von der Rückseite der Probe realisiert. Dieser Aufbau ist in Abb. 6.1 skizziert. In dieser Abbildung wird auch ersichtlich, dass die Position des PEEMs die Verwendung der Bestrahlungsrichtung von der Vorderseite der Probe stark behindert. Durch den Strahlengang, der hier verwendet wird, muss das Licht die Probe durchqueren, um an der dem PEEM zugewandten Goldoberfläche Photoelektronen auszulösen. Daher sind für diesen Aufbau transparente Substrate erforderlich. Die hier verwendeten Proben bestehen nominell aus 15 bis 20 Goldplattformen mit einer Dicke von 50 nm und einer Fläche von jeweils  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , die durch UV-Lithografie auf einem  $1 \text{ cm}^2$  großen Substrat hergestellt



**Abb. 6.1.:** Schematische Darstellung des Aufbaus zur Realisierung von normalem Lichteinfall. Der Strahlengang ist durch schwarze Pfeile dargestellt.



**Abb. 6.2.:** Schematische Darstellung eines Ausschnitts der verwendeten transparenten Probe mit den nominalen Dicken der einzelnen Schichten.

wurden. Das Substrat besteht aus einer 100 nm dicken ITO Schicht auf 0,75 mm dicken Quarzglas. Zwischen den Goldplattformen und dem ITO-Substrat befindet sich jeweils ein Haftvermittler, der in diesem Fall durch eine nominell 5 nm dicke Schicht aus Titan realisiert wird. Eine Goldplattform einer solchen Probe ist in Abb. 6.2 schematisch dargestellt.

In der Arbeitsgruppe von Hans-Joachim Elmers an der Universität Mainz bestand für ein bauähnliches PEEM ein Aufbau, der die Bestrahlung von der Rückseite der Probe verwendet. Dieser Aufbau wurde für polarisationsabhängige Messungen entwickelt [88]. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Professor Elmers hat die Masterandin Maria Beween im Rahmen ihrer Masterarbeit [89] diese Art von Aufbau für unsere Zwecke adaptiert und implementiert. Genaue Charakterisierungen und Möglichkeiten des Aufbaus sind in der erwähnten Masterarbeit, in der Veröffentlichung *Femtosecond time-resolved photoemission electron microscopy operated at sample illumination from the rear side* [90] und der Doktorarbeit [91] von Alwin Klick zu finden.

### Bedeutung des senkrechten Lichteinfalls

In dieser Arbeit wird der Lichteinfall senkrecht zur Oberfläche nicht aufgrund seines Einflusses auf die Polarisation des elektrischen Feldes an der Probenoberfläche



verwendet, der in [88] ausgenutzt und auch in [92] beschrieben wurde. Vielmehr nutzen wir hier aus, dass die Wellenlänge  $\lambda_S$  des Schwebungsmusters vom Einfallswinkel abhängt. Das Schwebungsmuster ist, wie in Abschnitt 3.3.3 ausführlich beschrieben, die im PEEM gemessene Signatur des Plasmons, die durch Interferenz des Plasmons mit dem einfallenden Licht entsteht. Die Wellenlänge  $\lambda_S = 2\pi/\Delta k$  dieser Interferenz ist abhängig vom Wellenvektorversatz  $\Delta k$ . Er entsteht, wie in Abschnitt 2.1 auf Seite 10 beschrieben, durch den Unterschied zwischen dem Wellenvektor des Plasmons  $k_P$  und dem oberflächenparallelen Anteil des Wellenvektors des Laserlichts  $k_0 \sin \theta$ . Bei senkrechtem Lichteinfall wird  $\theta$  null, sodass sich für den Wellenvektorversatz

$$\Delta k = k_P - k_0 \sin(0^\circ) = k_P \quad (6.1)$$

und für die Wellenlänge des Schwebungsmusters

$$\lambda_S = \frac{2\pi}{\Delta k} = \frac{2\pi}{k_P} = \lambda_P$$

ergibt. Das gemessene Schwebungsmuster hat also die gleiche Wellenlänge wie das Plasmon und das Laserlicht liefert keinen Beitrag zur spektralen Zusammensetzung des Schwebungsmusters. Dies wurde von Kahl et al. [92] experimentell verifiziert und ermöglicht hier einen sehr direkten Zugriff auf das Spektrum der Plasmonenpulse.

Ein potenzieller Nachteil ist allerdings, dass der Wellenvektorversatz  $\Delta k$  bei senkrechtem Lichteinfall maximal ist, da der Subtrahend  $k_0 \sin(0^\circ)$  in Gleichung (6.1) null ist. Dieser Wellenvektorversatz muss, wie in Abschnitt 2.1 auf Seite 2.1 beschrieben, überwunden werden, damit eine Kopplung von Licht und Plasmon möglich ist. Da nun also ein maximaler Versatz überwunden werden muss, ist die Kopplungseffizienz möglicherweise kleiner als bei größeren Einfallswinkeln. Die Kopplungseffizienz hängt allerdings von mehr Parametern als nur dem Einfallswinkel ab (siehe z. B. [17]), sodass keine generelle Aussage gemacht werden kann.

## 6.2. Zeitaufgelöste Messung mit dem PEEM

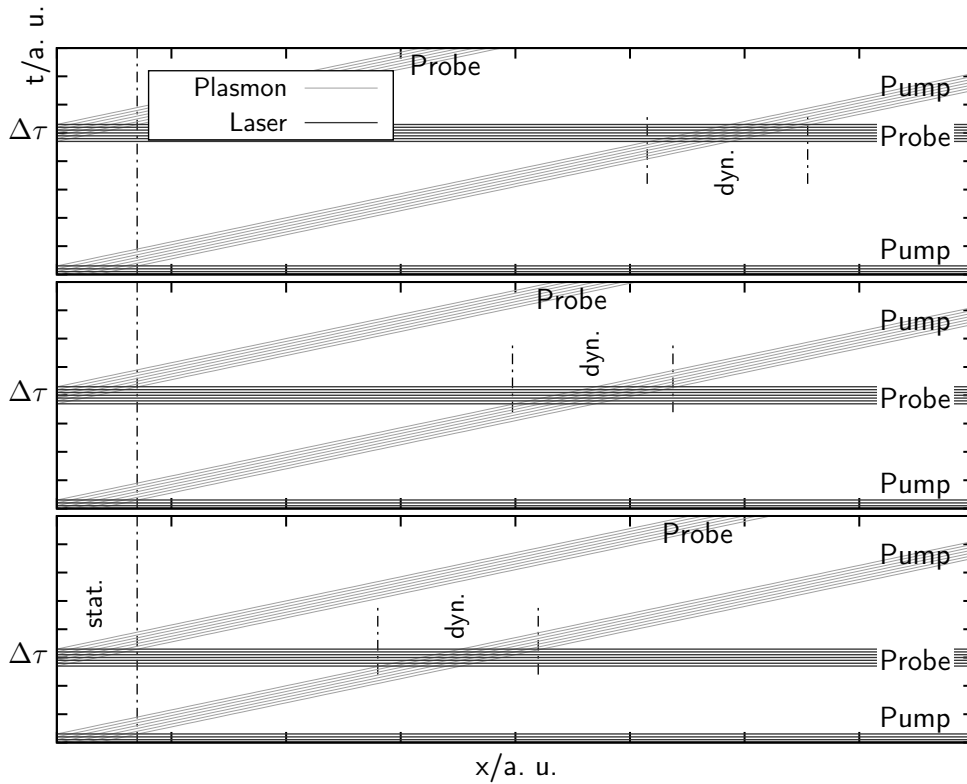
Die zeitaufgelöste Untersuchung von Plasmonen wird im PEEM über das Pump-Probe-Prinzip realisiert [39]. Der experimentelle Aufbau, der in dieser Arbeit zur Verfügung stand, hat durch eine Phasenstabilisierung eine extrem definierte Zeitachse und wurde in der Vergangenheit erfolgreich genutzt, um z. B. Plasmonen in Echtzeit in zweidimensionalen Strukturen [93] und in Nanofasern [94] zu verfolgen.

### Pump-Probe-Messprinzip

In Abschnitt 3.3.3 wurde beschrieben, wie im PEEM für nicht zeitaufgelöste Messungen ein einzelner Laserpuls genutzt wird, um einen Plasmonenpuls anzuregen

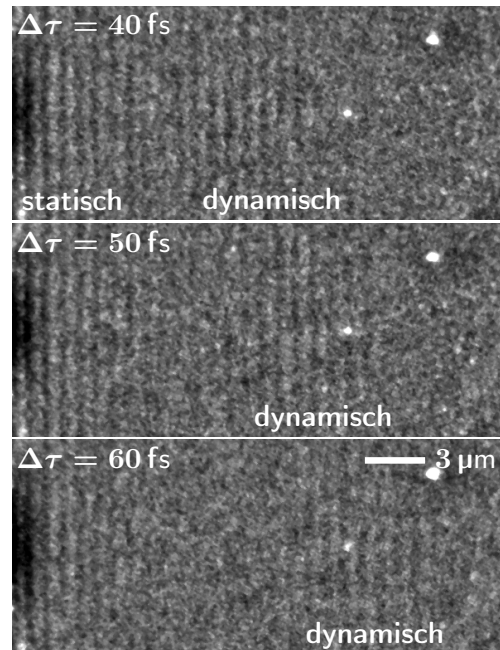
6. Zeitaufgelöste Untersuchung der spektralen Entwicklung eines propagierenden Plasmons

---



**Abb. 6.3.:** Moiré-Muster analog zu Abb. 3.9 für drei verschiedene, aufeinander folgende Zeitversätze. Das statische (*stat.*) und das dynamische (*dyn.*) Muster sind markiert.

und ihn über die Interferenz zwischen Laser und Plasmon zu detektieren. Dies ist auch in Abb. 3.5 skizziert. Für die Pump-Probe-Messung werden stattdessen zwei Laserpulse verwendet. Einer der Pulse wird Pump-Puls genannt und trifft zu einem Zeitpunkt auf der zu untersuchenden Oberfläche auf, der vor dem Auftreffen des zweiten Pulses liegt und den wir im Experiment als Zeitnullpunkt  $t = 0$  definieren. Der andere Puls wird Probe-Puls genannt und erreicht die Oberfläche erst nach einem definierten, variierbaren Zeitversatz  $\Delta\tau$ . Wir erstellen zur Erläuterung dieser Messmethode wieder ein Diagramm der Phasenfronten beider Laserpulse und der von ihnen angeregten Plasmonenpulse in Zeit und Ort, um die auftretenden Schwebungsmuster analog zur Abb. 3.9 in Abschnitt 3.3.3 als Moiré-Muster sichtbar zu machen. Die Laserpulse weisen hier durch den senkrechten Lichteinfall keine Propagation parallel zur Oberfläche auf. Sie erreichen jeden Ort der Probe zum gleichen Zeitpunkt. Daher sind ihre Phasenfronten horizontal. Das resultierende Diagramm ist in Abb. 6.3 gezeigt. Der Pump-Laserpuls und das von ihm angeregte Plasmon ist mit *Pump* und der Probe-Puls mit seinem zugehörigen Plasmon ist mit *Probe* markiert. Man erkennt, dass drei Schwebungsmuster auftreten: Zwei Muster entstehen direkt am linken Bildrand, eines zum Zeitpunkt  $t = 0$  durch die Interferenz des Pump-Laserpulses mit dem von ihm angeregten Plasmon und eines zum Zeitpunkt  $t = \Delta\tau$  durch die Interferenz des Probe-Laserpulses mit dem von ihm angeregten Plasmon. Der Ort, an dem diese Muster entstehen, ist nicht vom Zeitversatz  $\Delta\tau$  abhängig. Sie addieren sich daher im zeitlichen Mittel zum sogenannten *statischen Muster* auf, das völlig identisch zu dem in Abschnitt 3.3.3 beschriebenen Muster ist. Das dritte Muster entsteht durch die Interferenz des Pump-Plasmonenpulses mit dem Probe-Laserpuls. Da der Pump-Plasmonenpuls nach seiner Anregung zum Zeitpunkt  $t = 0$  bis zum Eintreffen des Probe-Laserpulses zum Zeitpunkt  $t = \Delta\tau$  von links nach rechts propagiert, ist der Ort dieses dritten Musters abhängig vom Zeitversatz  $\Delta\tau$ . Es wird daher *dynamisches Muster* genannt. Durch Variation von  $\Delta\tau$  können wir die Propagation des Plasmons über die Oberfläche anhand des dynamischen Musters verfolgen. Dies ist in Abb. 6.3 beispielhaft für drei verschiedene Zeitversätze dargestellt, die von unten nach oben ansteigen. In Abb. 6.4 sind zum Vergleich PEEM-Aufnahmen aus einer zeitaufgelösten Messung bei drei unterschiedlichen Zeitversätzen an einer 50 nm dicken Goldplattform auf ITO gezeigt. Das statische und das dynamische Muster sind beschriftet. Eine komplette zeitaufgelöste Messung im PEEM besteht aus einer Serie von solchen Bildern, die nacheinander bei verschiedenen, normalerweise aufeinander folgenden Zeitversätzen aufgenommen werden. Typische Zeitversatzschritte sind dabei 0,2 fs und typische Messungen laufen von etwa 20 fs bis etwa 100 fs Zeitversatz.



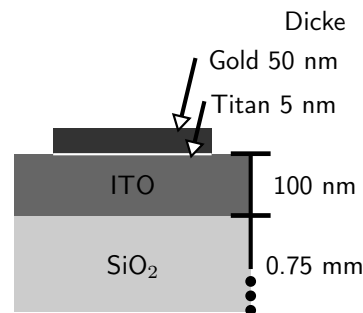
**Abb. 6.4.:** PEEM Aufnahmen einer zeitaufgelösten Messung an einer 50 nm dicken Goldplattform auf ITO bei Zeitversätzen von 40, 50 und 60 fs. Das statische und das dynamische Muster sind jeweils eingezeichnet.

### Bedeutung des statischen Musters

Der linke Bildrand in den Abb. 6.3 und 6.4 ist unabhängig vom Zeitversatz  $\Delta\tau$  immer vom statischen Muster abgedeckt. In diesem Bereich ist eine Untersuchung des dynamischen Musters nicht möglich. Die Länge des Musters steigt, wie in Abschnitt 3.3.3 auf Seite 37 erläutert und in Abb. 3.10 skizziert, mit der Pulslänge der Laserpulse an. In zeitaufgelösten Pump-Probe-Messungen ist es daher von Vorteil, möglichst kurze Laserpulse zu verwenden, um das dynamische Muster auf einem möglichst großen Bereich zugänglich zu machen. In dieser Arbeit wird daher für die zeitaufgelöste Messung das zweite Lasersystem, der Ti:Saphir-Oszillator *Model TS „Griffin“*, verwendet. Mit diesem System ist es möglich, Pulslängen von kürzer als 15 fs zu erreichen.

### Experimentelle Realisierung der Pump- und Probe-Pulse

Im experimentellen Aufbau werden die Pulse des Lasers mit Hilfe eines Mach-Zehnder-Interferometers in Pump-Probe-Pulspaare aufgeteilt. Der Wegversatz in einem Arm des Interferometers dient zur Einstellung des Zeitversatzes zwischen Pump und Probe. Das hier verwendete Interferometer wird von einem monochromatischem Referenzlaser in umgekehrter Richtung durchquert. Die Phase dieses Referenzlasers wird hinter dem Interferometer gemessen und über einen PID-Regler zur genauen Kontrolle des Weg- bzw. Zeitversatzes verwendet. Diese Phasensta-



**Abb. 6.5.:** Schematische Darstellung eines Ausschnitts der verwendeten transparenten Probe mit den nominellen Dicken der einzelnen Schichten.

bilisierung ermöglicht es, den Zeitversatz auf Bereichen von unter 30 as stabil zu halten [93, 95].

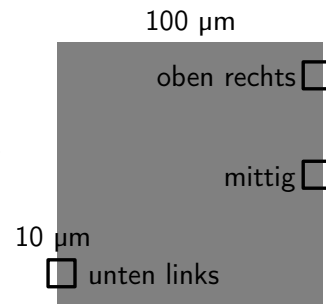
### 6.3. Probencharakterisierung

In Abschnitt 6.1 sind wir auf die Notwendigkeit von transparenten Substraten für den hier realisierten Aufbau zur senkrechten Einstrahlung von Licht sowie auf die in dieser Arbeit verwendeten Proben eingegangen. Die schematische Darstellung dieser Proben, die wir bereits in Abb. 6.2 vorgestellt haben, ist in Abb. 6.5 zum einfacheren Vergleich erneut gezeigt. Die nominellen Schichtdicken sind dort ebenfalls angegeben. In diesem Abschnitt werden Messungen mit Rasterkraftmikroskopie [52] vorgestellt, die verwendet werden, um die wahre Schichtdicke des Goldes zu bestimmen. Aufgrund von technischen Einschränkungen konnten diese Messungen nur an einer Probe aus der gleichen Fertigungsreihe und nicht an derselben Probe, an der die PEEM-Messungen aus Abschnitt 6.4 stattgefunden haben, durchgeführt werden. Der Autor dieser Arbeit weist darauf hin, dass die Rasterkraftmikroskopiemessdaten von Hendrikje Neumann der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel aufgenommen und zur Verfügung gestellt wurden [96] und bedankt sich bei Frau Neumann und der Arbeitsgruppe von Professor Selhuber-Unkel für die unkomplizierte Zusammenarbeit. Die Auswertung der Daten, die an dieser Stelle vorgestellt wird, wurde vom Autor dieser Arbeit erstellt.

#### Parameter der Rasterkraftmikroskopiemessungen

In Abb. 6.6 ist eine schematische Draufsicht einer Goldplattform auf der Probe dargestellt. Die verwendete Probe weist 15 Goldplattformen auf, von denen eine willkürlich für die Rasterkraftmikroskopiemessungen ausgewählt wurde. Es wurden drei  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  große Bereiche mit Rasterkraftmikroskopie vermessen, deren abgeschätzte Position in Abb. 6.6 markiert ist. Es wurden willkürlich ein Bereich

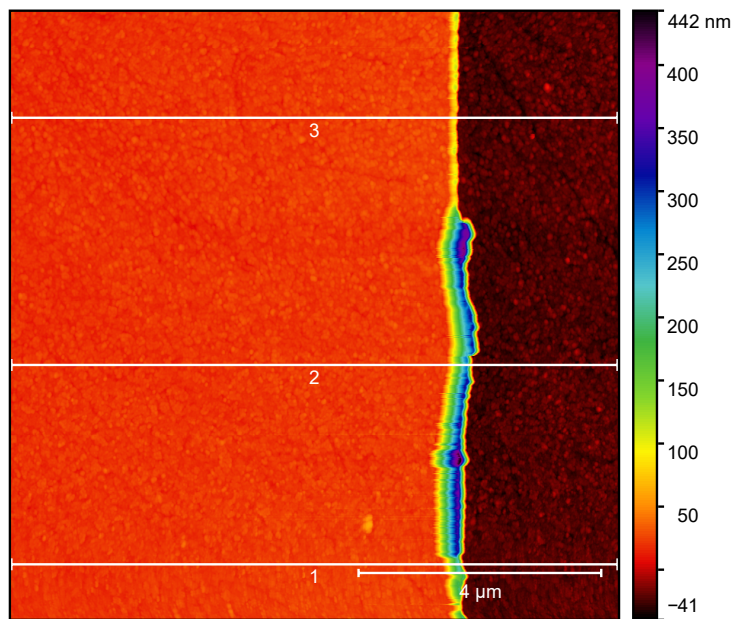
**Abb. 6.6.:** Schematische Darstellung der Positionen der Rasterkraftmikroskopiemessungen. Es ist hier die Draufsicht von Abb. 6.5 dargestellt. Die Kantenlänge der Goldplattform (grau dargestellt) von  $100\ \mu\text{m}$  ist eingezeichnet. Es wurden drei  $10 \times 10\ \mu\text{m}^2$  große Bereiche vermessen: Ein Bereich *oben rechts*, ein Bereich *mittig* und ein Bereich *unten links*.



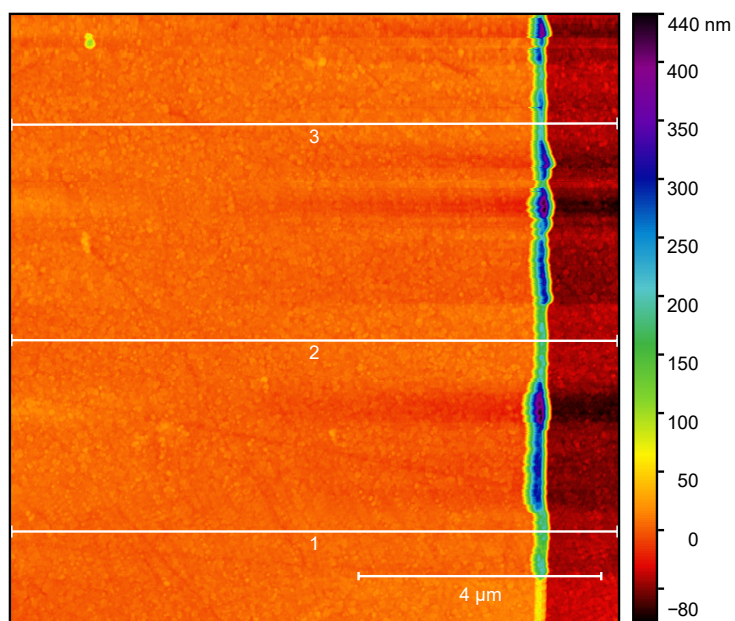
*oben rechts*, ein *mittiger* Bereich und ein Bereich *unten links* ausgewählt. Die exakte Position der Bereiche ist nicht bekannt. Die angefertigten Aufnahmen der Bereiche sind in Abb. 6.7, 6.8 und 6.9 gezeigt.

### Auswertung der Rasterkraftmikroskopiedaten

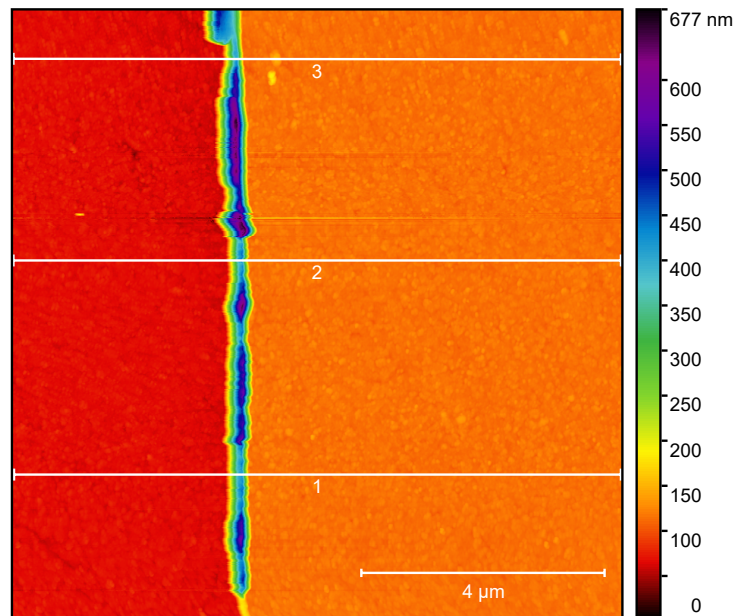
Bei der Rasterkraftmikroskopie wird eine Richtung im Bild schnell und eine langsamer abgetastet. Nach [97, Kap. 5.3.1] ist die schnelle Richtung weniger anfällig für Bildfehler und daher vorzugsweise bei der Analyse zu verwenden. Die gegebenen Bilder wurden mit schneller Abtastung entlang der Horizontalen aufgenommen. Um die Schichtdicke zu vermessen, werden daher mit der Software *Gwyddion* [98] in jedem Bereich drei horizontale Höhenprofile aufgenommen. Die Positionen dieser Profile sind jeweils in Abb. 6.7, 6.8 und 6.9 eingezeichnet. Die Höhenprofile wurden ebenfalls mit der Software *Gwyddion* mit einem Modell angefitet [99]. Die Profile mit ihren Fits sind in Abb. 6.10 gezeigt. Es ist ersichtlich, dass es an der Position des Übergangs von hoch zu niedrig zu einer deutlichen Überhöhung von einigen hundert Nanometern kommt. Dies ist höchstwahrscheinlich auf Bildfehler zurückzuführen. Wir erhalten den Höhenunterschied von Goldoberfläche und Substrat aus den Fits an die Höhenprofile. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Im Mittel erhalten wir einen Höhenunterschied von  $46 \pm 1\ \text{nm}$ . Der nominelle Höhenunterschied zwischen Goldoberfläche und Substrat schließt sowohl die Goldschichtdicke als auch die Dicke des Haftvermittlers ein und sollte daher  $55\ \text{nm}$  betragen. Deshalb scheint bei der Fertigung der Proben ein Fehler unterlaufen zu sein, den wir in der Modellierung in den Abschnitten 6.5 und 6.6 berücksichtigen müssen.



**Abb. 6.7.:** Rasterkraftmikroskopieaufnahme des Bereichs *oben rechts*. Die Positionen der horizontalen Höhenprofile sind eingezeichnet.



**Abb. 6.8.:** Rasterkraftmikroskopieaufnahme des *mittigen* Bereichs . Die Positionen der horizontalen Höhenprofile sind eingezeichnet.

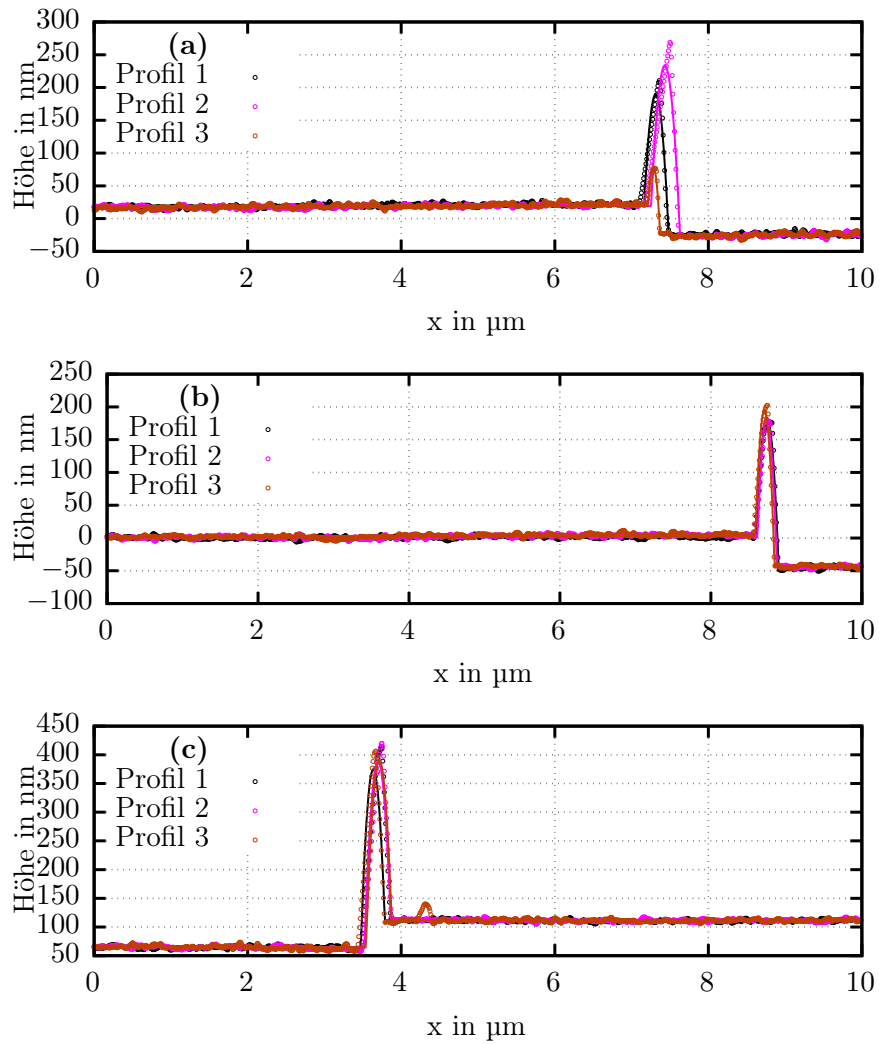


**Abb. 6.9.:** Rasterkraftmikroskopieaufnahme des Bereichs *unten links*. Die Positionen der horizontalen Höhenprofile sind eingezeichnet.

Bereich	Profil	Höhe in nm
oben rechts	1	$43,9 \pm 0,4$
oben rechts	2	$44,4 \pm 0,6$
oben rechts	3	$44,2 \pm 0,3$
mittig	1	$46,6 \pm 0,4$
mittig	2	$45,9 \pm 0,3$
mittig	3	$46,5 \pm 0,4$
unten links	1	$46,5 \pm 0,4$
unten links	2	$47,0 \pm 0,4$
unten links	3	$47,1 \pm 0,4$
Mittelwert		$46 \pm 1$

**Tab. 6.1.:** Bestimmte Goldschichtdicke aus den Fits an die Höhenprofile, die in Abb. 6.10 gezeigt sind. Der Fehler der Höhen der einzelnen Profile ist die statistische Unsicherheit des Fitparameters. Der Fehler des Mittelwerts ist die Standardabweichung über alle Höhen.





**Abb. 6.10.:** (a) Höhenprofile (Punkte) mit Fits (durchgezogene Linien) des Bereichs *oben rechts* aus Abb. 6.7. (b) Höhenprofile (Punkte) mit Fits (durchgezogene Linien) des *mittigen* Bereichs aus Abb. 6.8. (c) Höhenprofile (Punkte) mit Fits (durchgezogene Linien) des Bereichs *unten links* aus Abb. 6.9.

## 6.4. PEEM-Messungen und Datenauswertung

In diesem Abschnitt stellen wir die Messungen vor, die für die Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Spektren der Plasmonen aufgenommen wurden. Wir gehen darauf ein, wie die aufgenommenen Daten für den Vergleich mit den Modellen ausgewertet wurden, die in den Abschnitten 6.5 und 6.6 vorgestellt werden. Es wurden drei Messungen an dem in Abschnitt 6.1 vorgestellten und in Abb. 6.2 skizzierten Probensystem aufgenommen: Messung 1 mit Zeitversätzen von 25 bis 55 fs, Messung 2 mit Zeitversätzen von 25 bis 120 fs und Messung 3 mit Zeitversätzen von 80 bis 120 fs. Messung 1 wurde dabei vom Bachelorstudenten Paul Bittorf im Rahmen seiner Bachelorarbeit aufgenommen [100]. Die Schrittweite, mit der der Zeitversatz variiert wird, ist dabei jeweils 0,2 fs. Der Bereich kleiner als 25 fs wurde nicht ausgemessen, da er durch das statische Muster nicht zugänglich ist, das in Abschnitt 6.2 auf Seite 92 erklärt wurde. Die hier genannten experimentellen Parameter gestatten es, die Propagation des Plasmons mit dem gegebenen experimentellen Aufbau auf einer Strecke von etwa 30  $\mu\text{m}$  zu verfolgen.

### Charakteristische Werte der Spektren der verwendeten Laserpulse

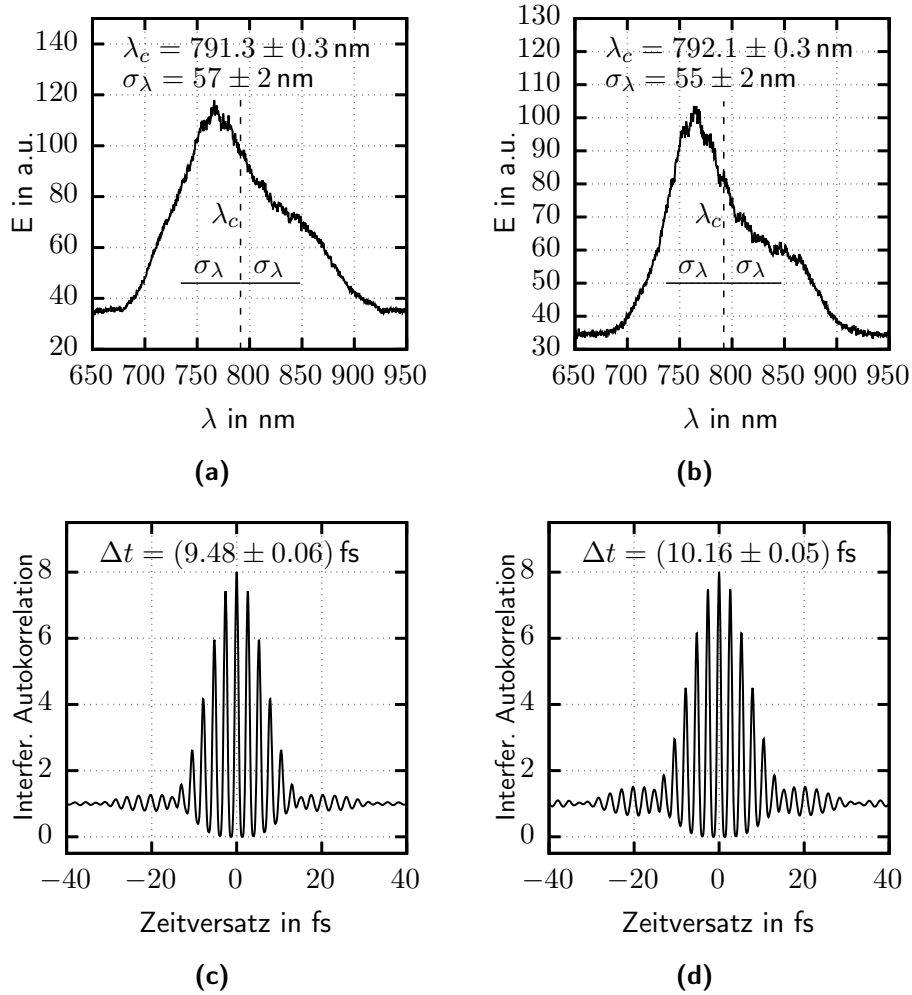
Zur Anregung und Abfrage der Plasmonen wurden Laserpulse mit einer Zentralwellenlänge von etwa 790 nm und einer Pulsdauer von kleiner als 15 fs verwendet. In Abb. 6.11(a) ist das Spektrum der Laserpulse, die in Messung 1 verwendet wurden, und in Abb. 6.11(b) das Spektrum der Laserpulse aus Messung 2 und 3 gezeigt. Es sind jeweils die Zentralwellenlängen  $\lambda_c$  und die spektralen Breiten  $\sigma_\lambda$  angegeben. Die Form der Spektren ist offensichtlich asymmetrisch und lässt sich nicht mit üblichen Modellen wie der Gaußschen Glockenkurve oder dem Sekans hyperbolicus beschreiben, sodass die Wellenlänge, bei der die Amplitude des elektrischen Feldes maximal wird, und die Halbwertsbreite des Spektrums nicht notwendigerweise gute Maße für Zentralwellenlänge und spektrale Breite sind. Deshalb wurde die Zentralwellenlänge als erstes Moment des Spektrums  $E(\lambda)$  berechnet [101, Kap. 1.1.4]:

$$\lambda_c = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \lambda E(\lambda) d\lambda}{\int_{-\infty}^{\infty} E(\lambda) d\lambda}. \quad (6.2)$$

Da die Spektren in der Form von diskreten Messpunkten  $\lambda_i, E(\lambda_i)$  vorliegen, geht das Integral in Gleichung (6.2) in eine Summe über alle Messwerte über:

$$\lambda_c = \frac{\sum_{i=1}^n \lambda_i E(\lambda_i)}{\sum_{i=1}^n E(\lambda_i)}. \quad (6.3)$$

Der Fehler von  $\lambda_c$  wurde mit Hilfe des 95%-Vertrauensintervalls des Mittelwerts abgeschätzt (siehe [18, Kap. 6.3.3.1]), da das erste Moment einem Mittelwert entspricht [102, Kap. 5-4]. Die spektrale Breite des Spektrums berechnen wir mit Hilfe



**Abb. 6.11.:** (a) Spektrum der Laserpulse von Messung 1. Die Zentralwellenlänge  $\lambda_c$  und die spektrale Breite  $\Delta\lambda$  sind angegeben. (b) Spektrum der Laserpulse von Messung 2. (c) Berechnete quadratische interferometrische Autokorrelation von (a). Die Pulslänge  $\Delta t$  ist angegeben. (d) Berechnete quadratische interferometrische Autokorrelation von (b).

der Quadratwurzel des zweiten zentralen Moments von  $E(\lambda)$ , die der Standardabweichung entspricht [102, Kap. 5-4]. Wir geben hier nur die Summennotation analog zu Gleichung (6.3) an:

$$\sigma_\lambda = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\lambda_i - \lambda_c)^2 E(\lambda_i)}{\sum_{i=1}^n E(\lambda_i)}}. \quad (6.4)$$

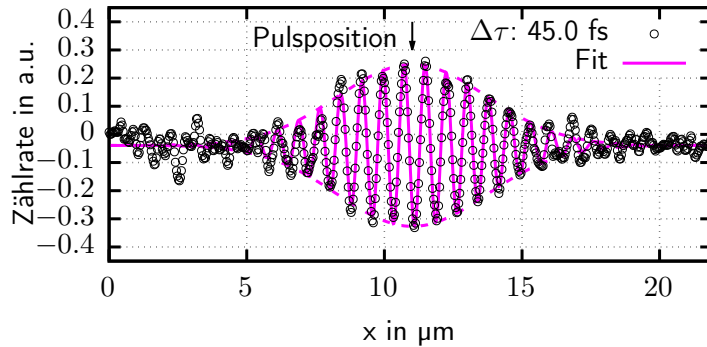
Der Fehler von  $\sigma_\lambda$  wurde mit Hilfe von [103, Gleichung 19] abgeschätzt. In Abb. 6.11(c) und (d) sind die berechneten quadratischen interferometrischen Autokorrelationen von (a) bzw. von (b) dargestellt. Die Berechnung erfolgt, indem erst  $E(\lambda)$  mittels Fouriertransformation in  $E(t)$  transformiert wird und dann in [27, Gleichung 12.75] eingesetzt wird. Aus den Autokorrelationen kann eine untere Grenze für die Pulslänge, die wir hier als zeitliche Halbwertsbreite der Pulse  $\Delta t$  angeben, abgeschätzt werden [27, Kap. 12.3.3]. Die Ursache dafür, dass die Abschätzung nur eine untere Grenze angeben kann, ist die Folgende: Die Laserspektren wurden direkt am Ausgang des Lasers aufgenommen. Es ist davon auszugehen, dass es während der Propagation zur Vakuumkammer und der Wechselwirkung mit optischen Elementen wie z. B. Linsen zu einer Verbreiterung der Pulse in der Zeit kommt [27, Kap. 12.1.3].

### Längenkalibrierung der PEEM-Bilder

Die Längenkalibrierung der PEEM-Bilder von Messung 1 wurde vom Bachelorstudenten Paul Bittorf [100] anhand der Größe der Goldplattformen durchgeführt. Messung 2 wird durch einen Vergleich der Plasmonenwellenlänge mit Messung 1 bei gleichem Zeitversatz kalibriert. Messung 2 und 3 wurden an der gleichen Stelle der gleichen Probe mit identischen PEEM-Einstellungen aufgenommen und haben daher die gleiche Längenkalibrierung. Es ist anzumerken, dass die hier verwendete Probe gefertigt wurde, bevor die in Abschnitt 3.3.2 erwähnten Kalibrierungsstrukturen zur Verbesserung der Längenkalibrierung entwickelt worden waren. Daher weist bereits die Kalibrierung von Messung 1 einen signifikanten systematischen Fehler der Längenkalibrierung von 5,7% auf [100]. Dieser pflanzt sich in Messung 2 und 3 fort und könnte auch für Verschiebungen der Messreihen zueinander, die z. B. in Abb. 6.13 bei etwa 60 fs erkennbar sind, verantwortlich sein.

### Bestimmung der Pulspositionen und der Gruppengeschwindigkeiten

Wie in Abb. 6.4 gezeigt, liegen die Messungen als Sequenz von PEEM-Bildern vor. Im ersten Schritt werden aus den PEEM-Bildern, wie im Abschnitt 3.3.3 beschrieben, Linienprofile extrahiert. Als Beispiel ist das Linienprofil für einen Zeitversatz von 45 fs von Messung 1 in Abb. 6.12 gezeigt. Die Form des Profils weicht von dem im Abb. 3.6 gezeigten Profil ab, da es sich bei Abb. 3.6 um das



**Abb. 6.12.:** Linienprofil aus dem PEEM-Bild beim Zeitversatz  $\Delta\tau = 45$  fs aus Messung 1. Die aus dem Fit bestimmte Pulsposition ist mit einem Pfeil markiert.

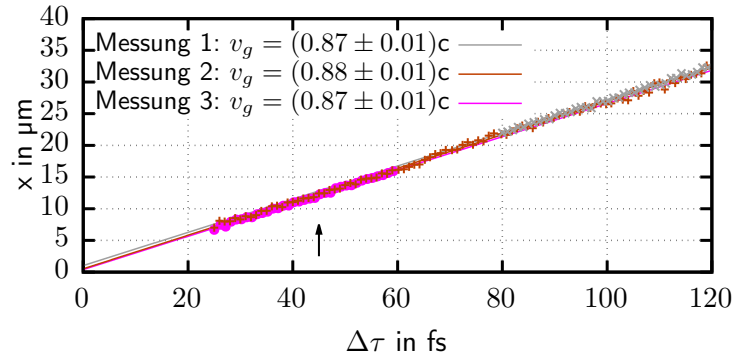
statische Muster handelt und in Abb. 6.12 der Untergrund herausgerechnet wurde. Das Signal des Plasmons hat in Abb. 6.12 die Form eines Sinus mit annähernd gaußförmiger Einhüllenden. Wir fitten den Plasmonenpuls mit einem Modell der Form

$$y = A \sin(kx + \phi) \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(x - \mu)^2}{\sigma^2}\right) \quad (6.5)$$

an. Die Fitparameter haben dabei folgende Bedeutungen:  $A$  ist die Amplitude,  $k$  der Zentralwellenvektor,  $\phi$  die Phase,  $\sigma$  die Breite des Plasmonenpulses und  $\mu$  die Pulsposition. Wir nutzen die Ergebnisse der Fits an dieser Stelle nur, um die Pulsposition  $\mu$  zu bestimmen. Die Pulsposition ändert sich linear mit dem Zeitversatz: Es gilt  $\mu(\Delta\tau) = v_g \cdot \Delta\tau$  mit der Gruppengeschwindigkeit des Plasmons  $v_g$ . Man legt typischerweise den Ursprung der Ortsachse auf die Position der Anregungskante, die den physikalischen Ausgangspunkt des Plasmonenpulses darstellt. Dadurch wird der Achsenabschnitt dieser Geradengleichung null. Indem wir die Pulspositionen über alle Zeitversätze auftragen, können wir mit einem linearen Fit die Gruppengeschwindigkeit des Plasmons bestimmen. Dies ist in Abb. 6.13 für alle drei Messungen gezeigt. Im Mittel über alle Messungen ist die Gruppengeschwindigkeit des Plasmons, die typischerweise mit Hilfe der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c$  ausgedrückt wird,  $(0,87 \pm 0,02)c$ .

### Zeitversatz-Weg-Diagramm und Phasengeschwindigkeiten

Um einen generellen Überblick über die Messungen zu erhalten, ist es hilfreich, das sogenannten Zeitversatz-Weg-Diagramm zu erstellen [104]. Hierfür werden die aus den PEEM-Bildern extrahierten Linienprofilen wie z. B. das Profil, das in Abb. 6.12 gezeigt ist, in Graustufen umgewandelt, horizontal aufgetragen und dann vertikal

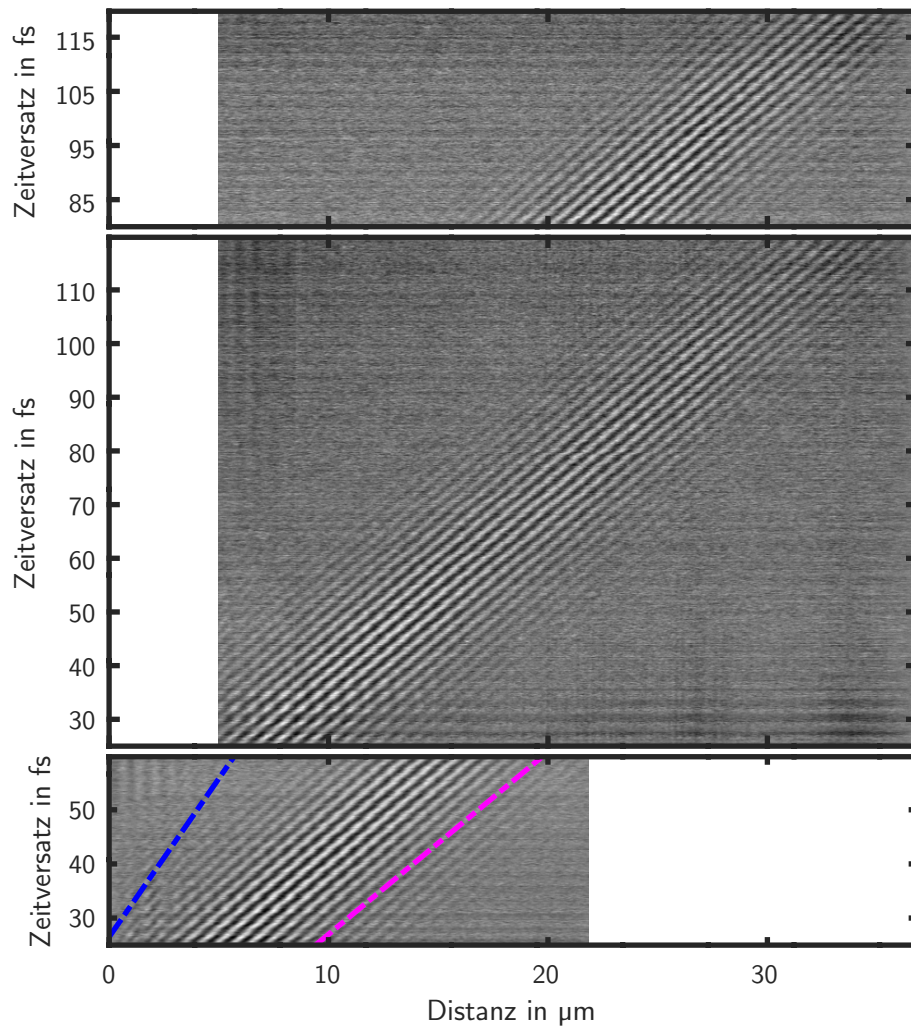


**Abb. 6.13.:** Bestimmung der Gruppengeschwindigkeiten aus den Pulspositionen. Auf Fehlerbalken wurde hier verzichtet, da sie innerhalb der Markierungen liegen würden. Die Pulsposition aus Abb. 6.12 ist der magentafarbene Punkt, der mit einem Pfeil markiert ist. Die bestimmten Gruppengeschwindigkeiten sind als Anteil der Lichtgeschwindigkeit  $c$  angegeben.

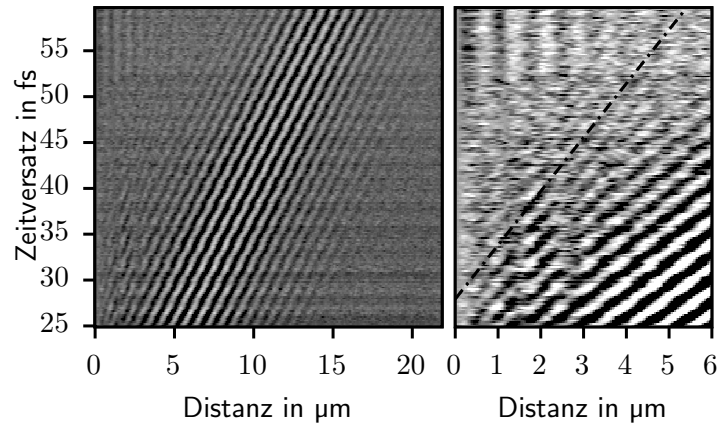
anhand ihres Zeitversatzes angeordnet. Das Zeitversatz-Weg-Diagramm für alle Messungen ist in Abb. 6.14 gezeigt. Messung 1 befindet sich unten, Messung 2 in der Mitte und Messung 3 oben im Bild. Die Linien, die Punkte konstanter Phase wie z. B. Maxima der Pulse in Ort und Zeit verfolgen, haben die Steigung  $1/v_p$  mit der Phasengeschwindigkeit des Plasmons  $v_p$  [104]. Eine willkürlich ausgewählte Linie dieser Art ist für die Plasmonenmode, die den Bildeindruck in Abb. 6.14 dominiert, mit einer magentafarbenen Linie markiert. Wir erhalten aus den Zeitversatz-Weg-Diagrammen eine Phasengeschwindigkeit von  $(0,99 \pm 0,03)c$  für diese dominante Mode. In Messung 1 und Messung 2 ist aber in dieser Darstellung links von der dominanten Mode schwach eine zweite Mode sichtbar, deren Linien gleicher Phase eine deutlich größerer Steigung aufweisen. Zur Verdeutlichung ist Messung 1 in Abb. 6.15 erneut dargestellt. Der interessante Bereich wird dabei rechts vergrößert gezeigt. Wir erhalten für diese zweite Mode eine Phasengeschwindigkeit  $v_{p,2}$  von  $(0,57 \pm 0,03)c$ . Diese Mode ist aber zu schwach, um sie in den einzelnen Linienprofilen analog zu Abb. 6.12 deutlich zu sehen. Daher kann weder ihre Gruppengeschwindigkeit bestimmt werden, noch kann sie spektral nach dem unten beschriebenen Verfahren analysiert werden.

### Spektrale Analyse der Plasmonenpulse

Wir wenden uns nun der spektralen Analyse der dominanten Plasmonenmode zu. Hierfür führen wir zunächst eine Mittelung im Ortsraum durch, indem wir die Plasmonenpulse über 15 Zeitversatzschritte entsprechend ihrer mit Hilfe des Modells aus Gleichung (6.5) bestimmten Pulsposition aneinander ausrichten. Dies



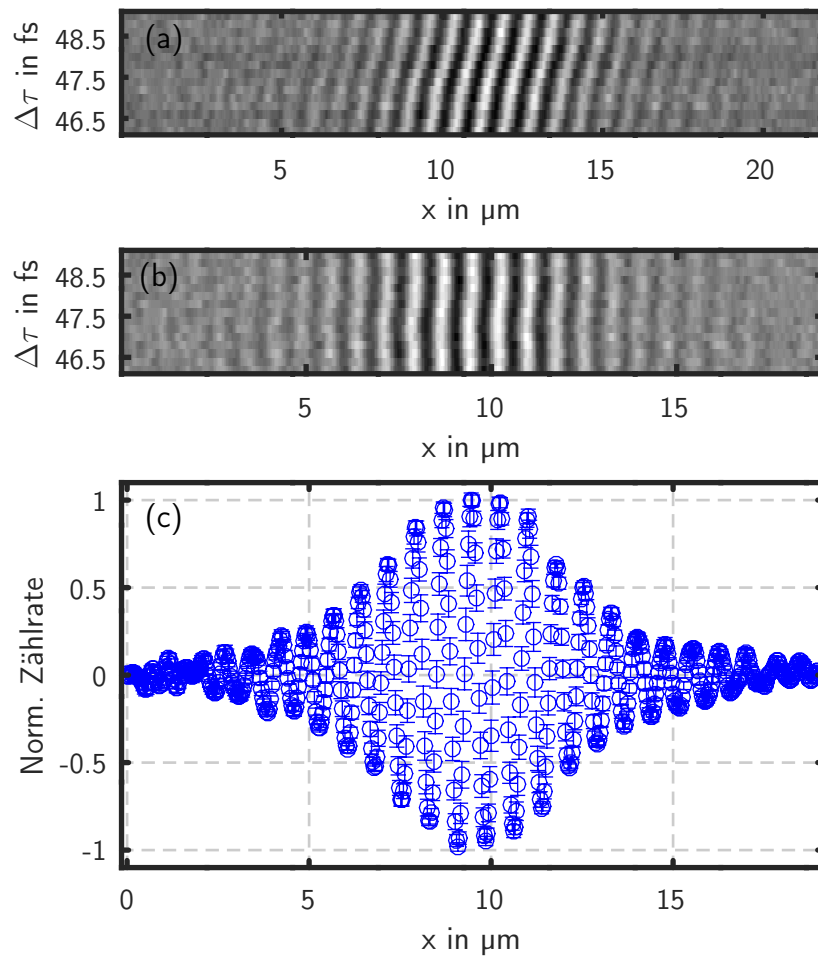
**Abb. 6.14.:** Zeitversatz-Weg-Diagramm von Messung 1 (**unten**), 2 (**mittig**) und 3 (**oben**). Es sind in Messung 1 und Messung 2 je zwei Plasmonenmoden erkennbar. Zur Verdeutlichung wurde (unten) in Messung 1 jeweils der Weg einer Phase in Ort und Zeit verfolgt und mit einer Linie markiert.



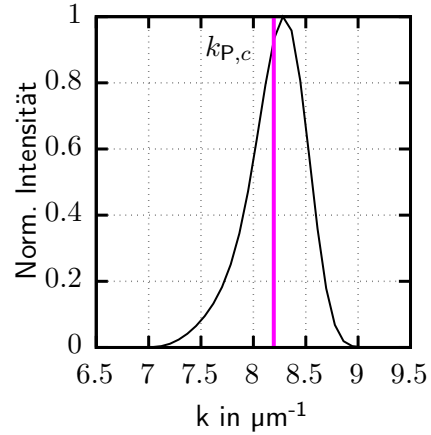
**Abb. 6.15.:** (links) Zeitversatz-Weg-Diagramm von Messung 1. Es ist neben der dominanten Plasmonenmode bei kleinen Distanzen ein Bereich mit Phasen deutlich größerer Steigung zu sehen. Dieser Bereich wird (rechts) vergrößert dargestellt. Die gestrichelten Linie folgt einer Linie gleicher Phase.

ist beispielhaft für einen Ausschnitt des Zeitversatz-Weg-Diagramms von Messung 1 in Abb. 6.16 gezeigt. Dieser Ausschnitt ist in Abb. 6.16(a) gezeigt. Die Profile zu den entsprechenden Zeitversätzen werden dann entsprechend ihrer Pulsposition zentriert. Dies ist in Abb. 6.16(b) dargestellt. Abb. 6.16(b) wird im letzten Schritt entlang der Zeitachse gemittelt. Das Ergebnis ist in Abb. 6.16(c) dargestellt. Für die auf diese Weise gemittelten Linienprofile werden dann mit der Fouriertransformation die Leistungsspektren berechnet. Das auf sein Maximum normierte Spektrum von Abb. 6.16(c) ist in Abb. 6.17 gezeigt. Aus dem Spektrum können wir nun mit Hilfe von Gleichung (6.3) den Zentralwellenvektor des Plasmons  $k_{p,c}$  bestimmen. Der Zentralwellenvektor des Spektrums in Abb. 6.17 ist mit einer magentafarbenen vertikalen Linie markiert. Die in Abb. 6.16(c) eingezeichnete Standardabweichung der einzelnen Messpunkte resultiert in einer Unsicherheit des Zentralwellenvektors. Wir berechnen diese mit Hilfe der Gaußschen Fehlerfortpflanzung. In Abb. 6.17 ist kein Fehlerbalken eingezeichnet, da er innerhalb der Breite der magentafarbenen Linie liegen würde. In Anlehnung an das Zeitversatz-Weg-Diagramm in Abb. 6.14 stellen wir jetzt die Spektren aller Messungen analoger Darstellung dar. In jedem Spektrum ist der Zentralwellenvektor mit seiner Unsicherheit markiert. Dieses Zeitversatz-Wellenvektor-Diagramm ist in Abb. 6.18 gezeigt. Man erkennt hier, dass sich der Zentralwellenvektor  $k_{p,c}$  während der Propagation des Plasmonenpulses zu kleineren Wellenvektoren also größeren Wellenlängen verschiebt.





**Abb. 6.16.:** (a) Ausschnitt des Zeitversatz-Weg-Diagramms von Messung 1. (b) Die Linienprofile aus (a) nachdem sie mit Hilfe der Pulsposition aus Gleichung (6.5) zentriert wurden. (c) Entlang der Zeitversatzachse gemittelt Linienprofil von (b). Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.



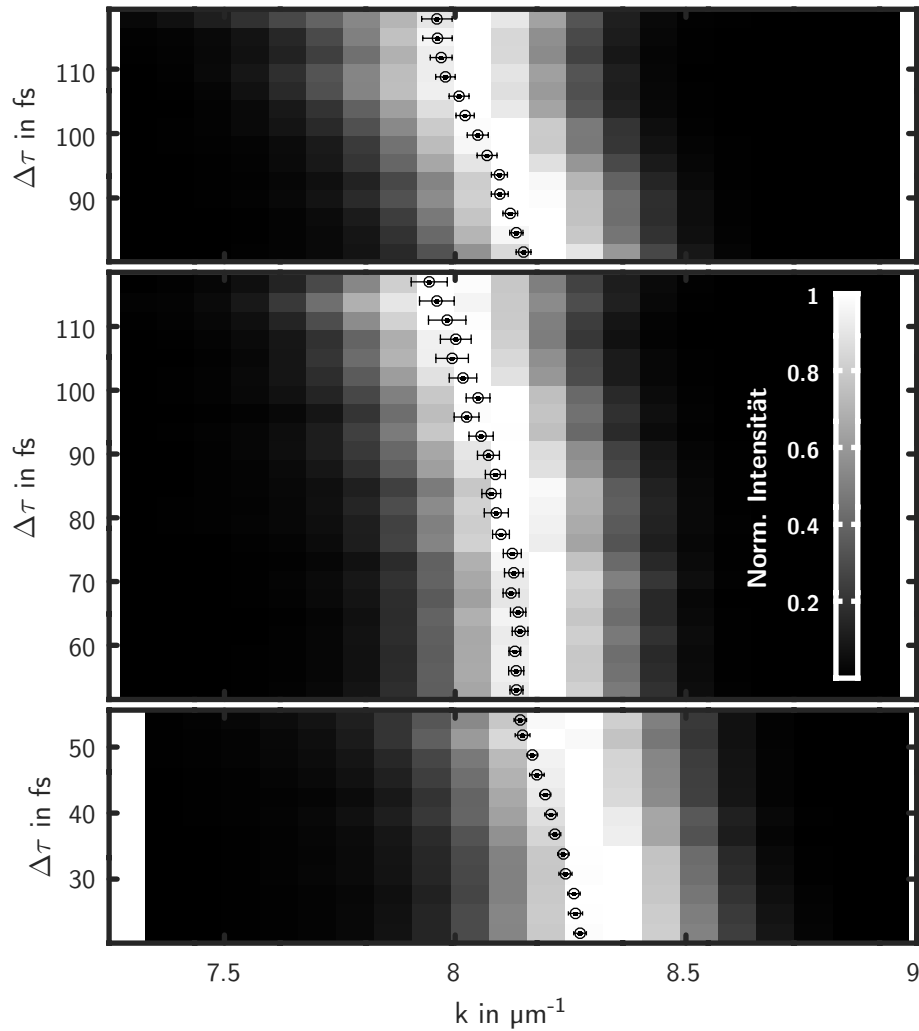
**Abb. 6.17.:** Leistungsspektrum von Abb. 6.16(c). Der nach Gleichung (6.3) berechnete Zentralwellenvektor des Plasmons  $k_{P,c}$  ist mit einer magentafarbenen vertikalen Linie markiert. Der aus den Standardabweichungen der Messpunkte aus Abb. 6.16(c) fortgepflanzte Fehler von  $k_{P,c}$  liegt innerhalb der Linienbreite.

### Erläuterung zur Potenz des elektrischen Feldes

Wir haben in Abb. 6.17 die Y-Achse bereits als Intensitätsachse bezeichnet und damit impliziert, dass das Leistungsspektrum die Form  $I(k) = E^2(k)$  mit dem elektrischen Feld  $E(k)$  hat. Dies wollen wir an dieser Stelle erläutern. Wie in Abschnitt 3.3.3 angesprochen, entsteht die im PEEM aufgenommene Signatur des Plasmons, die nur vom Ort abhängt, durch die Interferenz des Plasmons und des Lasers. Der genaue Verlauf des Photoemissionssignals im Ort  $S(x)$  im PEEM ergibt sich im Allgemeinen unter Berücksichtigung der Tatsache, dass Zwei-Photon-Photoemission [44, 45] auftritt, aus den elektrischen Felder des Lasers  $E_L(x, t)$  und des Plasmons  $E_P(x, t)$  zu [39]:

$$S(x) \propto \int_{-\infty}^{\infty} [E_L + E_P]^4 dt. \quad (6.6)$$

In [17] ist eine analytische Lösung dieser Gleichung für das in den Abschnitten 3.3.3 und 6.2 beschriebene statische Muster gegeben. Wir untersuchen in diesem Kapitel hingegen das dynamische Muster. Wir sind an dieser Stelle aber nur an den Potenzen des elektrischen Feldes, die in  $S(x)$  nach Ausführung der vierten Potenz und der Integration enthalten sind, interessiert. Da sowohl im statischen als auch im dynamischen Muster je ein Laser- und ein Plasmonenpuls miteinander interferieren, sollten die gleichen Potenzen des elektrischen Feldes auftreten. Wir stellen die analytische Lösung aus [17, Gleichung (14)] hier mit den Kopplungskonstanten  $C_1$  und  $C_2$ , der Hilfsfunktion  $h(x)$ , die die Form der Überlappung von Laser- und Plasmonenpulses beschreibt, der Dämpfung des Plasmons  $\exp(-\text{Im}(k_P)x)$ , den Amplituden von Laser und Plasmonenpuls  $\tilde{E}_L$  und  $\tilde{E}_P$ , dem Wellenvektorversatz



**Abb. 6.18.:** Zeitversatz-Wellenvektor-Diagramm von Messung 1 (**unten**), 2 (**mittig**) und 3 (**oben**). Die Markierungen mit Fehlerbalken geben den Zentralwellenvektor  $k_{P,c}$  und seine Unsicherheit für jedes Spektrum an. Die Farbskala in der Mitte gilt für alle drei Grafiken.

$\Delta k$  und der Phase zwischen Laser und Plasmon  $\phi$  vereinfacht dar:

$$\begin{aligned}
 S(x) = C_1 \cdot \tilde{E}_L \left[ 1 + \frac{\tilde{E}_P}{\tilde{E}_L} \cdot C_2 \cdot \exp(-\text{Im}(k_P)x) \cdot 4 \cos(\Delta k \cdot x + \phi) h^{\frac{3}{4}}(x) \right. \\
 + \left( \frac{\tilde{E}_P}{\tilde{E}_L} \right)^2 \cdot C_2^2 \cdot \exp(-\text{Im}(k_P)x)^2 \cdot (4 + \cos(2\Delta k \cdot x + 2\phi)) h(x) \\
 + \left( \frac{\tilde{E}_P}{\tilde{E}_L} \right)^3 \cdot C_2^3 \cdot \exp(-\text{Im}(k_P)x)^3 \cdot 4 \cos(\Delta k \cdot x + \phi) h^{\frac{3}{4}}(x) \\
 \left. + \left( \frac{\tilde{E}_P}{\tilde{E}_L} \right)^4 \cdot C_2^4 \cdot \exp(-\text{Im}(k_P)x)^4 \right]. \quad (6.7)
 \end{aligned}$$

In [17] wird das Amplitudenverhältnis von Laser und Plasmon  $\tilde{E}_P/\tilde{E}_L$  systematisch untersucht. Für die experimentellen Parameter, die in Messung 1, 2 und 3 verwendet wurden, ist es sehr viel kleiner als eins. Daher dominiert der Term mit dem Faktor  $\tilde{E}_P/\tilde{E}_L$  in Gleichung (6.7) über die Terme mit höherer Potenz und wir können  $S(x)$  weiter vereinfachen:

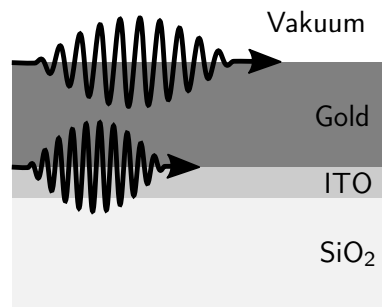
$$S(x) \approx C_1 \cdot \tilde{E}_L \left[ 1 + \frac{\tilde{E}_P}{\tilde{E}_L} \cdot C_2 \cdot \exp(-\text{Im}(k_P)x) \cdot 4 \cos(\Delta k \cdot x + \phi) h^{\frac{3}{4}}(x) \right]. \quad (6.8)$$

Wenn wir das Leistungsspektrum des Linienprofils wie in Abb. 6.17 berechnen, dann betrachten wir das Betragsquadrat der Fouriertransformierten von  $S(x)$ . Da  $S(x)$  wie in Gleichung (6.8) erkennbar im Wesentlichen ein ortsabhängiges elektrisches Feld  $E(x)$  beschreibt, ist das Betragsquadrat der Fouriertransformierten von  $S(x)$  im Wesentlichen ein Intensitätsspektrum  $E^2(k) = I(k)$ .

### Zusammenfassung der Beobachtungen

Fassen wir die Beobachtungen, die in den Messungen enthalten sind, noch einmal zusammen, bevor wir versuchen, sie mit Hilfe von Modellrechnungen zu interpretieren: Es treten im vorliegenden Probensystem zwei Plasmonenmoden auf. Die erste Mode propagiert mit einer Gruppengeschwindigkeit  $v_g = (0,89 \pm 0,02)c$  und einer Phasengeschwindigkeit  $v_p = (0,99 \pm 0,03)c$ . Die zweite Mode ist nur sehr schwach in den Daten zu erkennen, sodass eine Bestimmung der Gruppengeschwindigkeit analog zu Abb. 6.13 nicht möglich ist und wir nur ihre Phasengeschwindigkeit  $v_{p,2}$  aus Abb. 6.15 zu  $(0,57 \pm 0,03)c$  bestimmen können. Weiterhin ist der Zentralwellenvektor  $k_{P,c}$  der ersten, dominanten Mode nicht konstant: Mit steigendem Zeitversatz verschiebt er sich zu kleineren Wellenvektoren. Innerhalb der Messreihe tritt eine Verschiebung von etwa  $8,3 \mu\text{m}^{-1}$  bis etwa  $8 \mu\text{m}^{-1}$  auf, was etwa

**Abb. 6.19.:** Schematische Darstellung der erwarteten Plasmonenmoden im System. Es sind zwei Plasmonenmoden zu erwarten: Eine an der Grenzfläche zwischen Gold und Vakuum, die *obere Mode*, und eine an der Grenzfläche zwischen Gold und ITO/SiO<sub>2</sub>, die *untere Mode*.



4% Änderung entspricht. Das bedeutet, dass während der Propagation über die Goldoberfläche die Zentralwellenlänge  $\lambda_{p,c}$  dieser Plasmonenmode größer wird und sich ihre Zentralfrequenz  $\omega_c$  verringert. In den folgenden Abschnitten versuchen wir nun diese Beobachtungen zu interpretieren.

## 6.5. Statische Modellierung des Systems mit dem Vierschichtverfahren

In diesem Abschnitt versuchen wir, die Beobachtungen aus Abschnitt 6.4 zu interpretieren, indem wir die Dispersion der im Probensystem auftretenden Plasmonenmoden mit Hilfe des in Abschnitt 2.3 beschriebenen Vierschichtverfahrens berechnen. Dieses Modell ist nicht in der Lage, eine zweite Metallschicht im System zu berücksichtigen. Wir müssen daher die nominell 5 nm dicke Schicht aus Titan vernachlässigen, die im gegebenen System als Haftvermittler verwendet wird. Weiter berücksichtigen wir, dass die Schichtdicken, wie in Abschnitt 6.3 festgestellt, von den nominellen Dicken abweichen, indem wir die Dispersion in 0,5 nm Schritten für Goldschichtdicken zwischen 40 und 50 nm berechnen. Wir erwarten im vorliegenden System zwei Moden, die in Abb. 6.19 schematisch dargestellt sind. Sie treten an den beiden Grenzflächen zwischen der Goldschicht und den dielektrischen Materialien auf: Eine Mode an der Vakuumseite der Goldschicht und eine Mode an der ITO/SiO<sub>2</sub>-Seite der Grenzschicht. Wir nennen die Mode an der Vakuumseite der Einfachheit halber *obere Mode* und die Mode an der ITO/SiO<sub>2</sub>-Seite *untere Mode*. Diese Begriffe spiegeln wider, dass das PEEM von der Vakuumseite aus auf die Probe blickt und sich die ITO/SiO<sub>2</sub>-Seite daher in Betrachtungsrichtung des PEEMs unter dem Goldfilm befindet. Wir können die Dispersion der oberen und unteren Mode für den Grenzfall einer unendlich dicken Goldschicht mit Gleichung (2.6) für die obere Mode und dem Dreischichtverfahren aus Abschnitt 2.2 für die untere Mode berechnen. Die Dispersion in diesem Grenzfall, die wir als *Einzelgrenzschicht-Dispersion* bezeichnen, stellt ein hilfreiches Vergleichsmerkmal

dar.

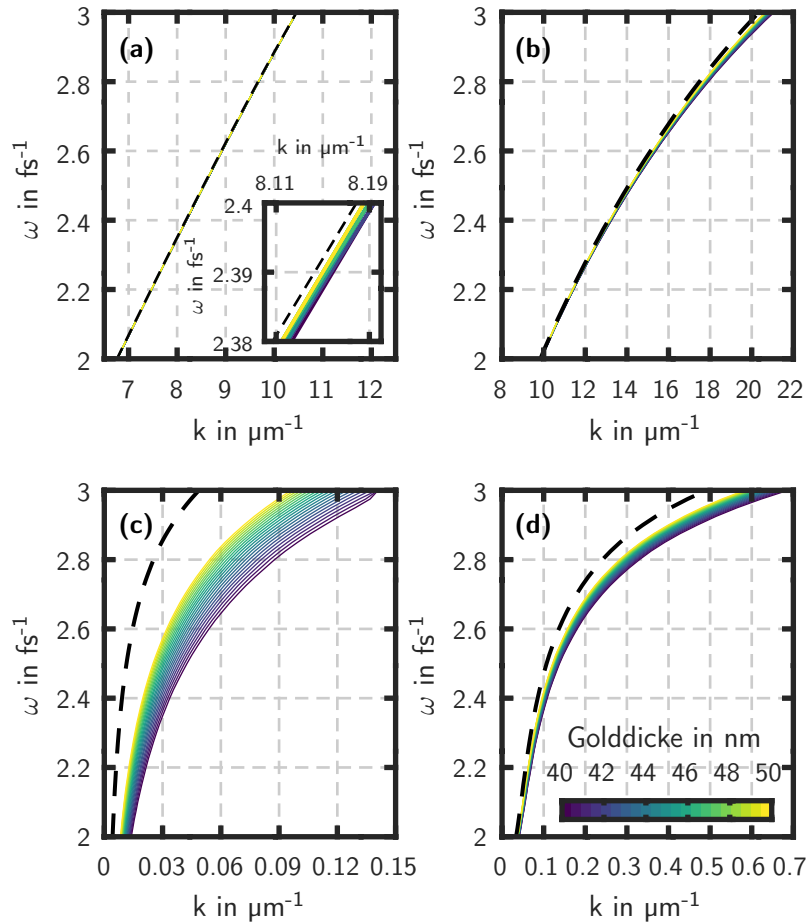
### Dispersion, Gruppen- und Phasengeschwindigkeiten der Plasmonenmoden

Das Ergebnis der Berechnungen mit dem Vierschichtverfahren ist in Abb. 6.20 dargestellt. Es werden wie erwartet zwei Moden gefunden. Abb. 6.20(a) und (b) stellen die Realteile des Wellenvektors der oberen und unteren Mode dar. Die Imaginärteile der Wellenvektoren der oberen und unteren Mode sind in den Abb. 6.20(c) und (d) aufgetragen. Die Goldschichtdicke, für die die Berechnung durchgeführt wurde, ist dabei jeweils in Farbkodierung angegeben. Die verwendete Farbskala ist in Abb. 6.20(d) gezeigt. Die jeweils zugehörige Einzelgrenzschicht-Dispersion ist mit einer gestrichelten schwarzen Linie eingetragen. Es ist zu erkennen, dass mit steigender Goldschichtdicke die berechneten Dispersionen wie zu erwarten gegen den Grenzfall der Einzelgrenzschicht gehen, der den Grenzfall einer unendlich dicken Goldschicht darstellt. Weiter sehen wir, dass die Dispersion der Realteile der Wellenvektoren im gegebenen Frequenzbereich nur schwach von der Schichtdicke des Goldes abhängt und im Wesentlichen dem Verlauf der Einzelschicht-Dispersion folgt. Dies gilt im Besonderen für die obere Mode: Die Abweichung ihres Realteils von der Einzelgrenzschicht-Dispersion ist so schwach, dass sie in Abb. 6.20(a) nahezu vollständig von der Einzelgrenzschicht-Dispersion verdeckt ist. Daher wird zur Verdeutlichung der Abweichung ein stark vergrößerter Ausschnitt der Dispersion erneut in Abb. 6.20(a) im Einsatz gezeigt. Die Dispersion der Imaginärteile hingegen weicht insbesondere für die obere Mode auch bei einer Goldschichtdicke von 50 nm stark von der Einzelgrenzschicht-Dispersion ab. Dass dieser Unterschied für die obere Mode größer als für die untere Mode ist, ist zu erwarten, da die obere Mode durch Leckstrahlung [86] Energie in Form von Licht in das Substrat abstrahlen kann und sich ihre Dämpfung und damit auch ihr Imaginärteil dadurch erhöht [12, Kap. 2.3].

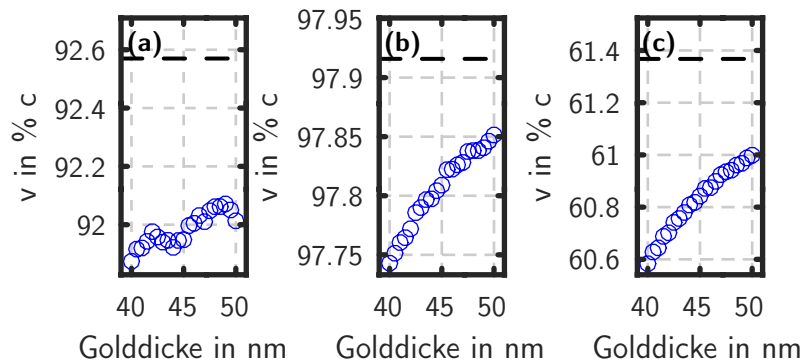
Wir stellen die Vermutung auf, dass die dominante Plasmonenmode aus Abschnitt 6.4 der oberen Mode und die schwache Plasmonenmode aus Abschnitt 6.4 der unteren Plasmonenmode entspricht. Daher bestimmen wir nun aus der Dispersion der Realteile der Wellenvektoren, die in Abb. 6.20(a) und (b) gezeigt sind, die Gruppen- und Phasengeschwindigkeit der oberen und die Phasengeschwindigkeit der unteren Mode, um sie mit den Beobachtungen aus Abschnitt 6.4 zu vergleichen. Es gilt [14, Kap. 8.2]:

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}, \quad v_p = \frac{\omega}{k}. \quad (6.9)$$

Wir werten die Gleichungen an der Stelle  $\omega_c = 2 \cdot \pi \cdot c / \lambda_c$  mit der Zentralwellenlänge  $\lambda_c \approx 790$  nm nach Abb. 6.11 aus. Den zu  $\omega_c$  gehörenden Wellenvektor erhalten wir aus der Dispersion der Realteile an der Stelle  $\omega_c$ . Die bestimmten Geschwindigkeiten sind in Abb. 6.21 über die Goldschichtdicke aufgetragen. Zusätzlich haben



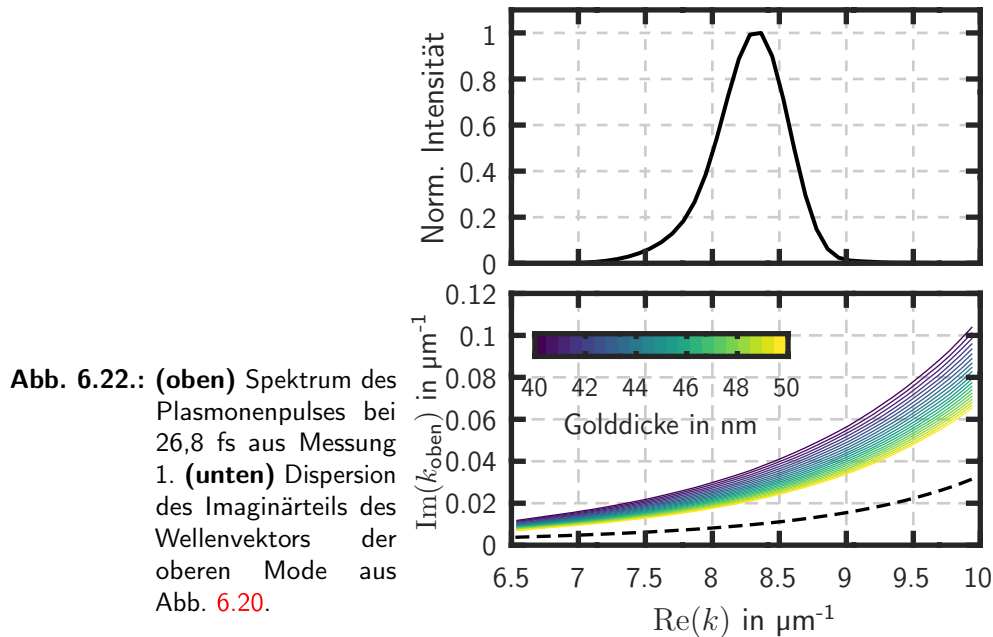
**Abb. 6.20.:** Ergebnis der Berechnung mit dem Vierschichtverfahren. Die Farbskala in **(d)** gilt für alle vier Grafiken. Die gestrichelten schwarzen Linien markieren jeweils die Einzelgrenzschicht-Dispersion. **(a)** Realteil des Wellenvektors der oberen Mode. Im Einsatz ist ein stark vergrößerter Ausschnitt zur Verdeutlichung der Abweichung von der Einzelgrenzschicht-Dispersion gezeigt. **(b)** Realteil des Wellenvektors der unteren Mode. **(c)** Imaginärteil des Wellenvektors der oberen Mode. **(d)** Imaginärteil des Wellenvektors der unteren Mode.



**Abb. 6.21.:** Die nach Gleichung (6.9) bestimmte Gruppengeschwindigkeit ((a)) und Phasengeschwindigkeit ((b)) der oberen Mode sowie die Phasengeschwindigkeit ((c)) der unteren Mode aufgetragen über die Goldschichtdicke. Die entsprechenden Geschwindigkeiten, die aus der Einzelgrenzschicht-Dispersion bestimmt wurden, sind als schwarze gestrichelte Linien eingezeichnet.

wir die entsprechenden Geschwindigkeiten aus der zugehörigen Einzelgrenzschicht-Dispersion bestimmt und als schwarze gestrichelte Linien eingetragen. Auch hier können wir einen Trend mit steigender Goldschichtdicke gegen den Grenzfall der Einzelgrenzschicht erkennen. Die Gruppengeschwindigkeit der oberen Mode in Abb. 6.21(a) hat dabei ein auffälliges lokales Minimum bei etwa 44 nm Goldschichtdicke. Die Signifikanz dieses Minimums kann aber ohne weitere Untersuchungen und Berechnungen nicht bewertet werden. Zudem liegt die Änderung der bestimmten Geschwindigkeiten mit der Schichtdicke im Bereich von einigen tausendstel  $c$  für die Gruppengeschwindigkeit der oberen und die Phasengeschwindigkeit der unteren Mode. Für die Phasengeschwindigkeit der oberen Mode ist diese Änderung sogar nur im Bereich von einigen zehntausendstel  $c$ . Dies ist sehr klein im Vergleich zu der Unsicherheit der experimentell beobachteten Geschwindigkeiten aus Abschnitt 6.4. Daher bilden wir zum Vergleich mit den Beobachtungen hier das Mittel über alle Schichtdicken und erhalten  $(0.9198 \pm 0.0006)c$  für die Gruppengeschwindigkeit der oberen Mode,  $(0.9780 \pm 0.0003)c$  für ihre Phasengeschwindigkeit und  $(0.608 \pm 0.001)c$  für die Phasengeschwindigkeit der unteren Mode. Die dominante Mode aus Abschnitt 6.4 propagiert mit der Gruppengeschwindigkeit  $(0,89 \pm 0,02)c$  und der Phasengeschwindigkeit  $(0,99 \pm 0,03)c$ . Die Beobachtungen stimmen generell gut mit den berechneten Werten für die obere Mode überein, allerdings liegt die berechnete Gruppengeschwindigkeit nicht im Fehlerbereich der beobachteten Geschwindigkeit. Dies gilt ebenfalls für die beobachtete Phasengeschwindigkeit der schwachen Mode: Mit  $(0,57 \pm 0,03)c$  liegt sie nah an dem berechneten Wert für die untere Mode, dieser liegt allerdings ebenfalls außerhalb des Fehlerbereichs für die





Beobachtung. Es ist anzumerken, dass die Vernachlässigung des Haftvermittlers, der sich zwischen Gold und ITO befindet, besonders an dieser Stelle zu Abweichungen führen sollte und somit eine mögliche Erklärung für den Unterschied zwischen Beobachtung und Vorhersage darstellt. Wir können also die Moden aus dem Experiment mit großer Wahrscheinlichkeit als obere und untere Mode des Systems identifizieren, es liegt allerdings eine Diskrepanz zwischen Modell und Realität vor.

### Modell zur Beschreibung der Verschiebung des Zentralwellenvektors

Im nächsten Schritt wollen wir ein Modell für die Änderung des Zentralwellenvektors erstellen. In Abb. 6.22 ist oben das Spektrum des Plasmonenpulses bei 26,8 fs aus Messung 1 gezeigt. Darunter haben wir erneut die Dispersion des Imaginärteils des Wellenvektors der oberen Mode dargestellt, diesmal in Abhängigkeit vom Realteil des Wellenvektors analog zum Spektrum. Wie in Abschnitt 2.1 erläutert, beschreibt der Imaginärteil des Wellenvektors die Dämpfung des Plasmons. Wir sehen also, dass die Anteile des Spektrums bei kleineren Wellenvektoren weniger stark gedämpft sind als die Anteil bei großen Wellenvektoren. Es ist anzumerken, dass Plasmonen aufgrund der Dämpfung eine endliche Lebensdauer besitzen. Dadurch sollte das Spektrum eines Plasmonenpulses Anteile enthalten, die durch die natürliche Linienbreite entstehen [31, Kap. 7.4.1]. Wir machen die Annahme, dass diese Anteile in dieser Arbeit keinen großen Einfluss haben, da das dynamische Muster, das zur Erzeugung der Spektren fouriertransformiert wird, im Ort nur sehr schmal ausgedehnt ist. Dadurch sollte die Intensität des Plasmons innerhalb der Länge des dynamischen

## 6. Zeitaufgelöste Untersuchung der spektralen Entwicklung eines propagierenden Plasmons

---

Musters nur schwach durch Dämpfung abklingen. Der Beitrag der Dämpfung zum Spektrum sollte deshalb ebenfalls klein sein.

Wie in Abschnitt 2.1 erläutert, klingt das Plasmon in Propagationsrichtung durch seine Dämpfung exponentiell ab. Für eine beliebige anfängliche Amplitude des elektrischen Feldes  $E_0$  gilt

$$E(x) = E_0 \cdot e^{-\text{Im}(k_{\text{P}})x}$$

bzw. für eine Anfangsintensität  $I_0$  gilt mit  $I = E^2$

$$I(x) = I_0 \cdot \left( e^{-\text{Im}(k_{\text{P}})x} \right)^2 = I_0 \cdot e^{-2\text{Im}(k_{\text{P}})x}. \quad (6.10)$$

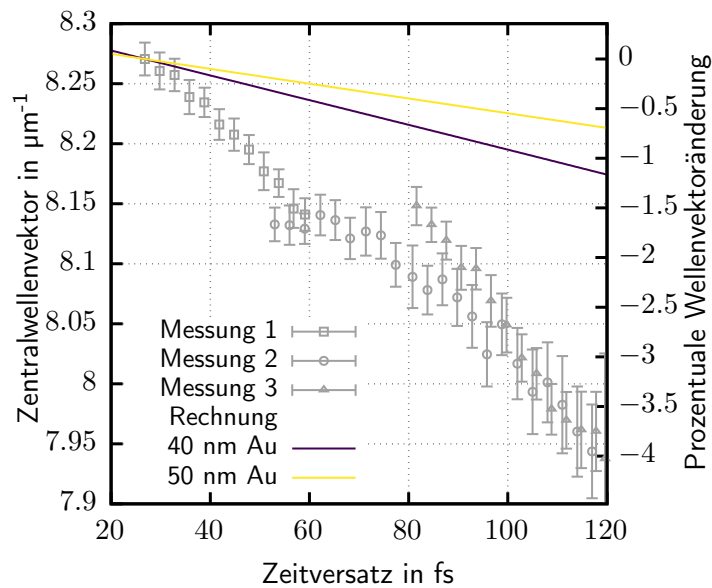
Ein Spektrum des Plasmons aus unserer Messung wie in Abb. 6.22 oben gibt für einen bestimmten Zeitversatz  $\Delta\tau_0$  zu jedem Wellenvektor  $k$  die Intensität  $I$  an. Wir wollen Gleichung (6.10) auf jedes  $I(k)$  aus einem solchen Spektrum  $I(k, \Delta\tau_0)$  anwenden. Daher müssen wir berücksichtigen, dass der Imaginärteil des Wellenvektors ebenfalls dispersiv ist. Wir müssen also für jedes  $I(k)$  den Imaginärteil  $\text{Im}(k_{\text{P}})(k)$  mit dem gleichen  $k$  anwenden. Weiter müssen wir berücksichtigen, dass die zurückgelegte Distanz  $x$  in Gleichung (6.10) auf den physikalischen Ursprungsort des Plasmons  $x_0 = 0$  bezogen ist. Um Gleichung (6.10) auf eines unserer Spektren  $I(k, \Delta\tau_0)$  anwenden zu können, müssen wir den Ursprungsort  $x_0$  auf den Ort setzen, an dem sich das Plasmon zum Zeitpunkt der Aufnahme des Spektrums  $\Delta\tau_0$  befindet. Allgemein gilt für den Ort  $x$  mit der Gruppengeschwindigkeit des Plasmons  $v_g$

$$x(\Delta\tau) = v_g \cdot \Delta\tau - x_0 = v_g \cdot \Delta\tau - v_g \cdot \Delta\tau_0 = v_g \cdot (\Delta\tau - \Delta\tau_0) \quad (6.11)$$

In Abschnitt 6.4 haben wir festgestellt, dass die untere Mode zu schwach sichtbar ist, um sie spektral zu analysieren. Alle Spektren zeigen also ausschließlich die obere Mode. Wir verwenden daher nur die Dispersion des Imaginärteils des Wellenvektors der oberen Mode  $\text{Im}(k_{\text{oben}})(k)$  und die Gruppengeschwindigkeit  $v_{g,\text{oben}}$ . Wir setzen diese Größen und unser Spektrum  $I(k, \Delta\tau_0)$  in die Gleichungen (6.11) und (6.10) und erhalten

$$I(k, \Delta\tau) = I(k, \Delta\tau_0) \cdot e^{-2\text{Im}(k_{\text{oben}})(k) \cdot v_{g,\text{oben}} \cdot (\Delta\tau - \Delta\tau_0)} \quad (6.12)$$

Mit diesem Modell berechnen wir aus dem Spektrum  $I(k, \Delta\tau_0)$ , das oben in Abb. 6.22 gezeigt ist, die Spektren von allen Zeitversätzen zwischen 0 und 120 fs. Aus jedem dieser Spektren bestimmen wir wie in Abschnitt 6.4 den Zentralwellenvektor und vergleichen sie mit den experimentell bestimmten Zentralwellenvektoren aus Abb. 6.18. Dieser Vergleich ist in Abb. 6.23 dargestellt, wobei der Übersicht halber nur die berechnete Verschiebung des Zentralwellenvektors für eine Goldschichtdicke von 40 nm und von 50 nm eingetragen ist. Es ist zu erkennen, dass der Verlauf der



**Abb. 6.23.:** Zentralwellenvektoren aller Messungen über den Zeitversatz aufgetragen. Die linke Achse beschreibt den absoluten Wellenvektor und die rechte Achse die prozentuale Änderung bezogen auf den Anfangszentralwellenvektor. Die gelbe Linie gibt den berechneten Verlauf für eine Goldschichtdicke von 50 nm an, die blaue Linie den Verlauf für eine Goldschichtdicke von 40 nm.

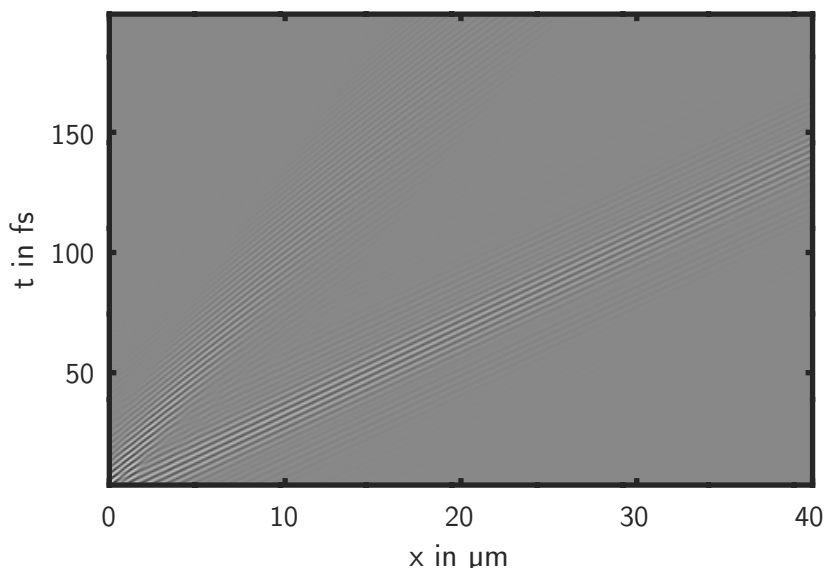
Verschiebung des Zentralwellenvektors mit ansteigendem Zeitversatz, den man in der Messung beobachtet, nicht wiedergegeben wird. Während der generelle Trend zu kleineren Wellenvektoren richtig vorhergesagt wird, besteht quantitativ eine erhebliche Diskrepanz. Das Modell in Gleichung 6.12, das in diesem Abschnitt auf Basis des Vierschichtverfahrens entwickelt wurde, scheint also nicht auszureichen, um die Beobachtungen zu erklären. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass das Modell das System nicht dynamisch betrachtet. Das Modell versucht, mit den statischen Eigenschaften der Plasmonenmoden im System auf deren zeitliche Entwicklung zu schließen, ohne tatsächlich die Propagation von Plasmonenpulsen im System zu berechnen. Im folgenden Abschnitt wird daher eine Rechnung mit FDTD vorgestellt, die die zeitliche Entwicklung der elektromagnetischen Felder im System erfassen kann.

## 6.6. Dynamische Modellierung des Systems mit FDTD

In diesem Abschnitt stellen wir Berechnungen mit FDTD vor. FDTD wurde in Abschnitt 2.4 bereits kurz angesprochen. Diese Methode ermöglicht es, die zeitliche Entwicklung von elektromagnetischen Wellen in einem vorgegebenen System numerisch zu berechnen. Damit sollte die Dynamik des Systems im Gegensatz zur Modellierung nach dem Vierschichtverfahren, die in Abschnitt 6.5 vorgestellt wurde, erfasst werden. Durch einen Vergleich beider Modelle sollten wir nachvollziehen können, in wie weit und welche Rolle dynamische Effekte im System spielen. Der Autor konnte für die FDTD-Rechnungen auf die Expertise seines Kooperationspartners Associate Professor Jost Adam von der Universität von Süddänemark zurückgreifen. Professor Adam hat die Berechnungen an der gegebenen Probengeometrie durchgeführt. Aufgrund der in Abschnitt 6.3 festgestellten Abweichungen von den nominellen Schichtdicken der Probe wurde dabei die Goldschichtdicke von 40 nm bis 50 nm in 2 nm Schritten variiert. Zu jeder Goldschichtdicke wurde je eine Berechnung mit einer Dicke des Haftvermittlers Titan von 0 nm und 5 nm durchgeführt. Als ursprüngliches elektromagnetisches Feld wurden dabei Laserpulse mit den Parametern aus Abb. 6.11(b) und (d) verwendet. Im Ort wurde ein gaußförmiges Intensitätsprofil des Strahls angenommen. Letztendlich wurden die elektrischen Felder der Plasmonen an der vakuumseitigen Goldoberfläche aufgenommen. Die so bestimmten elektrischen Felder der Plasmonen wurden dann dem Autor dieser Arbeit zur Verfügung gestellt [105]. Die abschließende Auswertung der berechneten Daten, die in diesem Abschnitt vorgestellt wird, wurde vom Autor dieser Arbeit vorgenommen. Der Autor dieser Arbeit möchte sich an dieser Stelle bei Professor Adam für die andauernde gute Zusammenarbeit bedanken.

### Auswertung der FDTD-Daten

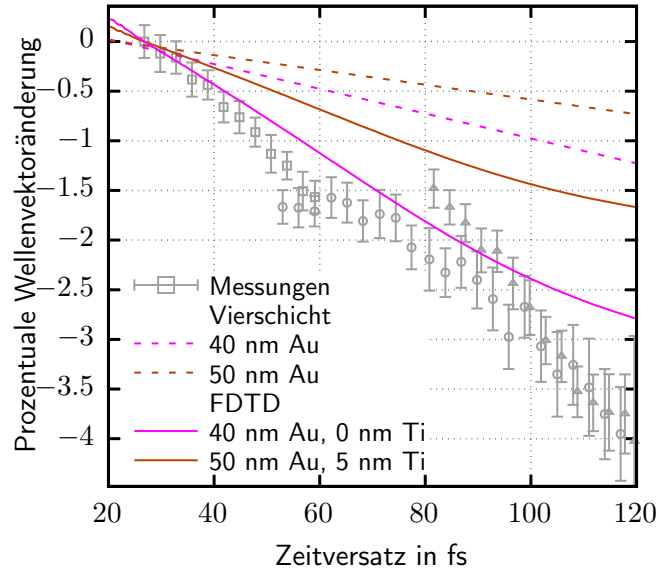
Die FDTD-Daten liegen als elektrisches Feld der Plasmonen in Zeit und Ort vor. Wir können sie analog zum Zeitversatz-Weg-Diagramm in Abb. 6.14 darstellen. Dies ist in Abb. 6.24 beispielhaft für eine Goldschichtdicke von 46 nm dargestellt, die der in Abschnitt 6.3 festgestellten wahren mittleren Goldschichtdicke entspricht. Wir unterziehen die FDTD-Daten jetzt der gleichen Auswertung, die wir in Abschnitt 6.4 beschrieben haben. Wir verzichten dabei auf die in Abb. 6.16 dargestellte Mittelung über Zeitschritte. Wir befassen uns zunächst mit den Ergebnissen der spektralen Analyse. Diese stellen wir in Abb. 6.25 analog zu Abb. 6.23 dar. Wir tragen dabei der Übersicht halber nur die FDTD-Rechnung für den Fall der dicksten Metallschicht, also 50 nm Goldschichtdicke mit 5 nm Titanschichtdicke, und den Fall der dünnsten Metallschichtdicke, also 40 nm Goldschichtdicke mit 0 nm Titanschichtdicke, im Diagramm ein. Es ist zu erkennen, dass die Modellierung den Verlauf der Messung besonders für die 40 nm dicke Goldschicht gut wiedergibt. Bis etwa 80 fs gibt es



**Abb. 6.24.:** Berechnetes Zeitversatz-Weg-Diagramm für eine Goldschichtdicke von 46 nm bei Verwendung von 5 nm Titan-Haftvermittler

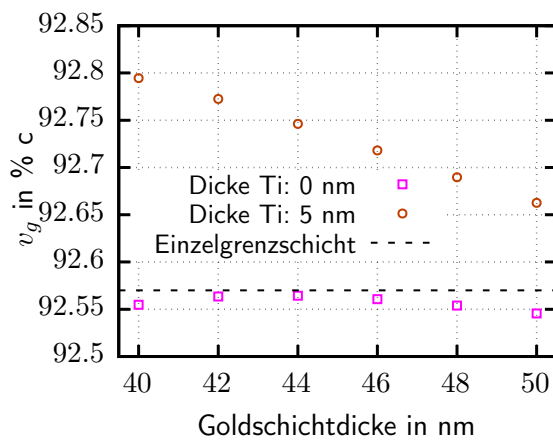
eine quantitative Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Modell, danach weicht das Modell immer stärker von den experimentellen Daten ab.

Betrachten wir nun die aus den FDTD-Daten bestimmte Gruppengeschwindigkeit. Sie ist in Abb. 6.26 über die Goldschichtdicke aufgetragen. Zusätzlich ist mit einer schwarzen gestrichelten Linie die aus der Einzelgrenzschicht-Dispersion bestimmte Gruppengeschwindigkeit eingetragen. Es ist zu erkennen, dass die bestimmten Gruppengeschwindigkeiten für den Fall, dass kein Haftvermittler verwendet wird, sehr dicht bei der Gruppengeschwindigkeit der Einzelgrenzschicht-Dispersion liegen. Die Gruppengeschwindigkeiten für den Fall, dass eine Titanschichtdicke von 5 nm verwendet wurde, liegen sogar über der Gruppengeschwindigkeit aus der Einzelgrenzschicht-Dispersion. In Abschnitt 6.5 haben wir festgestellt, dass die im Experiment beobachtete Gruppengeschwindigkeit mit  $(0,89 \pm 0,02)c$  unter der Vorhersage durch das Vierschichtverfahren lag. Die Vorhersagen für die Gruppengeschwindigkeiten aus dem Vierschichtverfahren lagen alle, wie in Abb. 6.21 ersichtlich, unterhalb der Gruppengeschwindigkeit aus der Einzelgrenzschicht-Dispersion. Die Vorhersage der FDTD weicht also für die Gruppengeschwindigkeit noch weiter von den experimentellen Beobachtungen ab als die Vorhersage durch das Vierschichtverfahren. Es ist weiterhin zu beobachten, dass nach Vorhersage der FDTD die Gruppengeschwindigkeit für den Fall, dass eine Titanschicht von 5 nm Dicke als Haftvermittler verwendet wird, mit fallender Goldschichtdicke zunimmt und sich



**Abb. 6.25.:** Prozentuale Änderung des Zentralwellenvektors (Datenpunkte mit Fehlerbalken) im Vergleich mit Berechnungen. Die gestrichelten Linien zeigen den erwarteten Verlauf nach dem Vierschichtverfahren für 40 nm und 50 nm Goldschichtdicke, die durchgezogenen Linien den Verlauf nach FDTD für 50 nm Goldschichtdicke mit 5 nm Titanschichtdicke und für 40 nm Goldschichtdicke mit 0 nm Titanschichtdicke.

**Abb. 6.26.:** Aus den FDTD-Daten bestimmte Gruppengeschwindigkeiten. Die schwarze gestrichelte Linie gibt die Gruppengeschwindigkeit aus der Einzelgrenzschicht-Dispersion an (vgl. Abschnitt 6.5).



so weiter von der Gruppengeschwindigkeit, die aus der Einzeldispersion bestimmt wurde, entfernt. Dies steht im Widerspruch zu den Vorhersagen aus dem Vierschichtmodell, nach der alle Geschwindigkeiten, wie in Abb. 6.21 erkennbar, mit fallender Goldschichtdicke abnehmen.

## 6.7. Zusammenfassung und Ausblick

Wir haben in Abschnitt 6.4 drei zeitaufgelöste Messungen der Propagation von Plasmonenpulsen in einem mehrschichtigen Probensystem vorgestellt. Dabei beobachten wir zwei verschiedene Plasmonenmoden, die wir mit großer Wahrscheinlichkeit als Mode an der vakuumseitigen und an der verdeckten substratseitigen Grenzfläche der Goldschicht identifizieren konnten. Weiter beobachten wir eine Verschiebung des Zentralwellenvektors der Plasmonenpulse in der oberen Mode. Allerdings könnten die drei Messreihen zueinander durch systematische Fehler verschoben sein. Weitere Messungen an Proben, die die in Abschnitt 3.3.2 angesprochenen Kalibrierungsstrukturen aufweisen, und an Proben mit einem anderen Substratmaterial, die dadurch auch andere plasmonische Eigenschaften besitzen, erscheinen daher sinnvoll, um die beobachtete Verschiebung des Zentralwellenvektors erneut und genauer zu untersuchen.

Wie wir in Abschnitt 6.5 und 6.6 gezeigt haben, konnte zudem bisher keine schlüssige Interpretation der experimentellen Beobachtungen aus Abschnitt 6.4 erfolgen. Während die Verschiebung der Zentralwellenlänge zu kleineren Wellenvektoren, wie in Abb. 6.25 gezeigt, deutlich besser durch die FDTD vorhergesagt wird und so eine dynamische Ursache wie etwa eine Wechselwirkung zwischen den Plasmonenpulsen in der oberen und unteren Mode während der Propagation andeutet, wird die Gruppengeschwindigkeit des Plasmons in der oberen Mode deutlich besser durch das statische Vierschichtverfahren wiedergegeben. Die beiden Modelle stehen also im Widerspruch und eine weitere Verbesserung der Modelle in Zusammenarbeit mit Professor Adam ist erforderlich, bevor die Interpretation der experimentellen Beobachtungen an diesem System abgeschlossen werden kann.





## 7. Fazit

In dieser Arbeit wurden zwei publizierte und eine noch nicht veröffentlichte Untersuchungen mit statischer und zeitaufgelöster Photoemissions-Elektronenmikroskopie vorgestellt. Dabei befasste sich die Arbeit mit Eigenschaften von Oberflächenplasmon-Polaritonen an besonderen, meist mehrschichtigen Probensystemen. Diese Eigenschaften konnten quantitativ aufgenommen und im Zusammenspiel mit analytischen und numerischen Berechnungen zumeist schlüssig erklärt werden. Lediglich der Effekt, der in der in Kapitel 6 vorgestellten Untersuchung beobachtet wurde, konnte bisher noch nicht in einem Modell interpretiert werden, das alle experimentellen Beobachtungen konsistent vorhersagt.

In Kapitel 4, das das Manuskript „Single-Mode to Multi-Mode Crossover in Thin-Load Polymethyl Methacrylate Plasmonic Waveguides“ enthält, wurde eine systematische Untersuchung von plasmonischen Wellenleitern verschiedener Breiten vorgestellt, die mit Hilfe von Elektronenstrahlolithografie aus Polymethylmethacrylat, auch bekannt unter dem Handelsnamen Plexiglas, gefertigt wurden. Hier konnten die geführten Moden erfolgreich ausgemessen und mit analytischen und numerischen Rechnungen verglichen werden. Besonders herauszuheben ist hier das Auftreten einer zuerst nicht erwarteten Mode, deren Existenz durch Fund einer kleinen, in den Messdaten sichtbaren strukturellen Änderung der Oberfläche in einem für alle Moden konsistenten Modell erklärt werden konnte. Dies zeigt deutlich die kritische Abhängigkeit der Rechnungen von der Probengeometrie.

In Kapitel 5, in dem Studie „Light-Triggered Control of Plasmonic Refraction and Group Delay by Photochromic Molecular Switches“ vorgestellt wird, konnte gezeigt werden, dass die plasmonische Dispersion durch Verwendung von Polymerschichten mit eingebetteten schaltenden Molekülen aktiv durch externe Stimuli, hier Licht und Wärme, reversibel und nicht flüchtig schaltbar ist. Die Methode wurde danach auf ein Modell für plasmonische Anwendungen, eine plasmonische Linse, angewandt und es konnte gezeigt werden, dass die Brennweite der Linse um etwa 5% reversibel schaltbar war. Die Haltbarkeit des Schaltzustands bei Abwesenheit des externen Stimulus steht dabei im Gegensatz zu bisher veröffentlichten Ergebnissen [61, 106]. Ebenfalls neuartigen Charakter hat die Möglichkeit, im Gegensatz zu anderen Studien [62, 107] die Plasmonen ohne Änderung ihrer Abklinglänge schalten zu können.

In Kapitel 6, dem letzten Teil dieser Arbeit, wurde eine zeitaufgelöste Untersuchung an einem Probensystem aus etwa 50 nm dicken Goldplattformen auf

ITO/Glassubstraten vorgestellt. Dabei konnte eine Verschiebung des Zentralwellenvektors der Plasmonen zu kleineren Wellenvektoren mit fortschreitender Propagation festgestellt werden. Teilanalytische statische Rechnungen, die zuvor viele Effekte an Plasmonen erfolgreich beschrieben oder zumindest angenähert hatten, sagten zwar die Existenz einer solchen Verschiebung vorher, wichen aber quantitativ stark von den experimentellen Beobachtungen ab. Erst eine numerische FDTD-Rechnung konnte die Verschiebung des Zentralwellenvektors in guter Übereinstimmung vorhersagen. Das FDTD-Modell zeigt in der Gruppengeschwindigkeit des Plasmons und ihrer Abhängigkeit von der Metallschichtdicke jedoch eine Diskrepanz zur Messung. Hier stimmen die Ergebnisse der teilanalytischen Berechnung besser mit der Beobachtung überein. Diese Inkonsistenz der Modelle und die Tatsache, dass sie jeweils nur teilweise die experimentellen Beobachtungen vorhersagen, zeigt an, dass die physikalischen Begebenheiten in den Modellen noch nicht korrekt wiedergespiegelt werden. Eine weitere Verbesserung der Modelle ist also erforderlich. Bei dieser Untersuchung muss klar die Fähigkeit des verwendeten Aufbaus hervorgehoben werden, die Plasmonenmode an der verdeckten Grenzschicht zwischen Gold und Substrat zu detektieren. Dies war mit bisherigen Aufbauten nur an Proben größter Reinheit mit einkristallinen Metallschichten möglich [108].

## Literatur

- [1] W. L. Barnes, A. Dereux und T. W. Ebbesen, “Surface plasmon subwavelength optics”, *Nature* **424**, 824–830 (2003) (siehe S. 3).
- [2] E. Ozbay, “Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions”, *Science* **311**, 189–193 (2006) (siehe S. 3).
- [3] D. K. Gramotnev und S. I. Bozhevolnyi, “Plasmonics beyond the diffraction limit”, *Nature Photonics* **4**, 83–91 (2010) (siehe S. 3).
- [4] D. B. Hall, P. Underhill und J. M. Torkelson, “Spin coating of thin and ultrathin polymer films”, *Polymer Engineering & Science* **38**, 2039–2045 (1998) (siehe S. 3, 40).
- [5] A. Pimpin und W. Srituravanich, “Review on Micro- and Nanolithography Techniques and their Applications”, *Engineering Journal* **16**, 37–56 (2012) (siehe S. 3, 38, 39).
- [6] D. W. Pohl, W. Denk und M. Lanz, “Optical stethoscopy: Image recording with resolution  $\lambda/20$ ”, *Applied Physics Letters* **44**, 651–653 (1984) (siehe S. 5).
- [7] M. Cinchetti, A. Gloskovskii, S. A. Nepjiko, G. Schönhense, H. Rochholz und M. Kreiter, “Photoemission electron microscopy as a tool for the investigation of optical near fields”, *Physical Review Letters* **95**, 1–4 (2005) (siehe S. 5).
- [8] E. Bauer, “LEEM and UHV-PEEM: A retrospective”, *Ultramicroscopy* **119**, 18–23 (2012) (siehe S. 5).
- [9] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Festkörperphysik* (Oldenbourg, 2001) (siehe S. 6).
- [10] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer US, New York, NY, 2007) (siehe S. 6, 18).
- [11] R. B. M. Schasfoort und A. J. Tudos, Hrsg., *Handbook of Surface Plasmon Resonance* (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008) (siehe S. 6).
- [12] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Bd. 111, Springer Tracts in Modern Physics (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1988), S. 78 (siehe S. 6, 12, 110).
- [13] M. Cardona, “Fresnel Reflection and Surface Plasmons”, *American Journal of Physics* **39**, 1277–1277 (1971) (siehe S. 6, 7).

- [14] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2*, Springer-Lehrbuch (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2017) (siehe S. 6, 7, 81, 82, 110).
- [15] M. Fox, *Optische Eigenschaften von Festkörpern* (Oldenbourg Verlag, 2012) (siehe S. 7, 8, 10).
- [16] R. L. Olmon, B. Slovick, T. W. Johnson, D. Shelton, S. H. Oh, G. D. Boreman und M. B. Raschke, “Optical dielectric function of gold”, *Phys. Rev. B* **86**, 235147 (2012) (siehe S. 9–12, 17, 81).
- [17] A. Klick, S. de la Cruz, C. Lemke, M. Großmann, H. Beyer, J. Fiutowski, H.-G. Rubahn, E. R. Méndez und M. Bauer, “Amplitude and phase of surface plasmon polaritons excited at a step edge”, *Applied Physics B* **122**, 79 (2016) (siehe S. 12, 89, 106, 108).
- [18] E. Zeidler, Hrsg., *Springer-Taschenbuch der Mathematik* (Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2013) (siehe S. 15, 21, 98).
- [19] E. Hecht, *Optik* (De Gruyter, Berlin, Boston, Dez. 2018) (siehe S. 15).
- [20] T. A. F. König, P. A. Ledin, J. Kerszulis, M. A. Mahmoud, M. A. El-Sayed, J. R. Reynolds und V. V. Tsukruk, “Electrically Tunable Plasmonic Behavior of Nanocube–Polymer Nanomaterials Induced by a Redox-Active Electrochromic Polymer”, *ACS Nano* **8**, 6182–6192 (2014) (siehe S. 17).
- [21] Y. Liu, T. Zentgraf, G. Bartal und X. Zhang, “Transformational plasmon optics”, *Nano Letters* **10**, 1991–1997 (2010) (siehe S. 18).
- [22] B. Archambeault, C. Brench und O. M. Ramahi, *EMI/EMC Computational Modeling Handbook* (Springer US, Boston, MA, 2001) (siehe S. 19).
- [23] D. V. Hutton, *Fundamentals of finite element analysis* (McGraw-Hill, Boston, 2004) (siehe S. 19).
- [24] Kane Yee, “Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell’s equations in isotropic media”, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* **14**, 302–307 (1966) (siehe S. 19).
- [25] E. Bauer, *Surface Microscopy with Low Energy Electrons* (Springer New York, New York, NY, 2014) (siehe S. 23).
- [26] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Advanced Texts in Physics (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003) (siehe S. 23).
- [27] F. Träger, Hrsg., *Springer Handbook of Lasers and Optics* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012) (siehe S. 23, 29, 35, 100).
- [28] N. D. Lang, “Theory of Work-Function Changes Induced by Alkali Adsorption”, *Physical Review B* **4**, 4234–4244 (1971) (siehe S. 24, 30).

- 
- [29] *Tsunami, Mode-Locked Ti:sapphire Laser*, Santa Clara, CA, USA, 2002 (siehe S. 24).
- [30] *Model TS, Ti:Sapphire Laser Kit*, Boulder, CO, USA, 2010 (siehe S. 24).
- [31] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3*, Springer-Lehrbuch (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016), S. 429–512 (siehe S. 25, 113).
- [32] L. H. Veneklasen, “The continuing development of low-energy electron microscopy for characterizing surfaces”, *Review of Scientific Instruments* **63**, 5513–5532 (1992) (siehe S. 25, 27).
- [33] R. M. Tromp, J. B. Hannon, A. W. Ellis, W. Wan, A. Berghaus und O. Schaff, “A new aberration-corrected, energy-filtered LEEM/PEEM instrument. I. Principles and design”, *Ultramicroscopy* **110**, 852–861 (2010) (siehe S. 25).
- [34] A. Klick, R. Wagner, M. Großmann, L. F. Kadem, T. Leißner, H. G. Rubahn, C. Selhuber-Unkel und M. Bauer, “Detection and characterization of attenuated multimode waveguiding in SiO<sub>2</sub> slabs using photoemission electron microscopy”, *Physical Review B* **98**, 1–7 (2018) (siehe S. 26, 31).
- [35] *6th FOCUS PEEM Workshop*, Hünstetten, 2015 (siehe S. 27).
- [36] T. Jacobsen, “Bestimmung der Projektivkennlinie eines Photoemissions-Elektronenmikroskops”, Bachelorarbeit (Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2016) (siehe S. 28).
- [37] K. Schröter, “Untersuchungen zur Längenkalibrierung von PEEM-Aufnahmen an Goldproben mit Skala”, Bachelorarbeit (Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2018) (siehe S. 29).
- [38] P. Kahl, D. Podbiel, C. Schneider, A. Makris, S. Sindermann, C. Witt, D. Kilbane, M. H.-v. Hoegen, M. Aeschlimann und F. M. zu Heringdorf, “Direct Observation of Surface Plasmon Polariton Propagation and Interference by Time-Resolved Imaging in Normal-Incidence Two Photon Photoemission Microscopy”, *Plasmonics* **13**, 239–246 (2018) (siehe S. 30).
- [39] A. Kubo, N. Pontius und H. Petek, “Femtosecond microscopy of surface plasmon polariton wave packet evolution at the silver/vacuum interface.”, *Nano letters* **7**, 470–5 (2007) (siehe S. 30, 89, 106).
- [40] W. Sachtler, G. Dorgelo und A. Holscher, “The work function of gold”, *Surface Science* **5**, 221–229 (1966) (siehe S. 30).
- [41] P. A. Anderson, “Work Function of Gold”, *Physical Review* **115**, 553–554 (1959) (siehe S. 30).
- [42] J. C. Rivière, “THE WORK FUNCTION OF GOLD”, *Applied Physics Letters* **8**, 172–172 (1966) (siehe S. 30).

- [43] S. Trasatti, “Operative (electrochemical) work function of gold”, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **54**, 19–24 (1974) (siehe S. 30).
- [44] J. H. Bechtel, W. Lee Smith und N. Bloembergen, “Two-photon photoemission from metals induced by picosecond laser pulses”, *Physical Review B* **15**, 4557–4563 (1977) (siehe S. 31, 106).
- [45] T. Fauster, “Two-photon photoemission”, *Progress in Surface Science* **46**, 177–186 (1994) (siehe S. 31, 106).
- [46] S. Babar und J. H. Weaver, “Optical constants of Cu, Ag, and Au revisited”, *Applied Optics* **54**, 477 (2015) (siehe S. 31).
- [47] P. B. Johnson und R. W. Christy, “Optical constants of the noble metals”, *Physical Review B* **6**, 4370–4379 (1972) (siehe S. 31).
- [48] M. J. Madou, *Manufacturing Techniques for Microfabrication and Nanotechnology* (CRC Press, Juni 2011) (siehe S. 38, 39).
- [49] N. Sahu, B. Parija und S. Panigrahi, “Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review”, *Indian Journal of Physics* **83**, 493–502 (2009) (siehe S. 40).
- [50] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali und N. B. Larsen, “6 Studies of spin-coated polymer films”, *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)* **101**, 174 (2005) (siehe S. 40).
- [51] A. Linnemann und S. Kühl, Hrsg., *Grundlagen der Licht- und Elektronenmikroskopie* (Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, 2018) (siehe S. 40).
- [52] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber, “Atomic Force Microscope”, *Physical Review Letters* **56**, 930–933 (1986) (siehe S. 40, 93).
- [53] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry* (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, Jan. 2007) (siehe S. 40).
- [54] G. A. Reider, *Photonik* (Springer Vienna, Vienna, 2005) (siehe S. 47, 48).
- [55] R. Charbonneau, P. Berini, E. Berolo und E. Lisicka-Shrzek, “Experimental observation of plasmon–polariton waves supported by a thin metal film of finite width”, *Opt. Lett.* **25**, 844–846 (2000) (siehe S. 47).
- [56] D. F. P. Pile, T. Ogawa, D. K. Gramotnev, Y. Matsuzaki, K. C. Vernon, K. Yamaguchi, T. Okamoto, M. Haraguchi und M. Fukui, “Two-dimensionally localized modes of a nanoscale gap plasmon waveguide”, *Applied Physics Letters* **87**, 261114 (2005) (siehe S. 47).

- [57] G. Biagi, J. Fiutowski, I. P. Radko, H.-G. Rubahn, K. Pedersen und S. I. Bozhevolnyi, “Compact wavelength add–drop multiplexers using Bragg gratings in coupled dielectric-loaded plasmonic waveguides”, *Optics Letters* **40**, 2429 (2015) (siehe S. 47).
- [58] T. Holmgaard, Z. Chen, S. I. Bozhevolnyi, L. Markey, A. Dereux, A. V. Kravtsov und A. V. Zayats, “Wavelength selection by dielectric-loaded plasmonic components”, *Applied Physics Letters* **94**, 2007–2010 (2009) (siehe S. 47).
- [59] G. Lifante, *Integrated Photonics: Fundamentals* (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, Jan. 2003) (siehe S. 48).
- [60] M. Großmann, M. Thomaschewski, A. Klick, A. J. Goszczak, E. K. Sobolewska, T. Leißner, J. Adam, J. Fiutowski, H.-G. Rubahn und M. Bauer, “Single-Mode to Multi-Mode Crossover in Thin-Load Polymethyl Methacrylate Plasmonic Waveguides”, *Plasmonics* **13**, 1441–1448 (2018) (siehe S. 51–59).
- [61] K. F. MacDonald, Z. L. Sámson, M. I. Stockman und N. I. Zheludev, “Ultrafast active plasmonics”, *Nature Photonics* **3**, 55–58 (2008) (siehe S. 61, 121).
- [62] R. A. Pala, K. T. Shimizu, N. A. Melosh und M. L. Brongersma, “A Nonvolatile Plasmonic Switch Employing Photochromic Molecules”, *Nano Letters* **8**, 1506–1510 (2008) (siehe S. 61, 121).
- [63] H. Dürr und H. Bouas-Laurent, Hrsg., *Photochromism* (Elsevier, 2003) (siehe S. 62, 78).
- [64] J. C. Crano und R. J. Guglielmetti, Hrsg., *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds Vol. 1: Main Photochromic Families* (Springer US, Boston, MA, 2002) (siehe S. 63).
- [65] C. Dugave und L. Demange, “Cis–Trans Isomerization of Organic Molecules and Biomolecules: Implications and Applications †”, *Chemical Reviews* **103**, 2475–2532 (2003) (siehe S. 63).
- [66] V. Lokshin, A. Samat und A. V. Metelitsa, “Spirooxazines: synthesis, structure, spectral and photochromic properties”, *Russian Chemical Reviews* **71**, 893–916 (2002) (siehe S. 63, 84).
- [67] Y.-R. Yi und I.-J. Lee, “Photoreactions of spirophenanthrooxazine dispersed in polystyrene film at room temperature”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **151**, 89–94 (2002) (siehe S. 63).
- [68] H. M. D. Bandara und S. C. Burdette, “Photoisomerization in different classes of azobenzene”, *Chemical Society Reviews* **41**, 1809 (2012) (siehe S. 63).

- [69] T. Nägele, R. Hoche, W. Zinth und J. Wachtveitl, “Femtosecond photoisomerization of cis-azobenzene”, *Chemical Physics Letters* **272**, 489–495 (1997) (siehe S. 63).
- [70] N. P. Ernstring und T. Arthen-Engeland, “Photochemical ring-opening reaction of indolinespiropyrans studied by subpicosecond transient absorption”, *The Journal of Physical Chemistry* **95**, 5502–5509 (2005) (siehe S. 63, 71).
- [71] M. Großmann, A. Klick, C. Lemke, J. Falke, M. Black, J. Fiutowski, A. J. Goszczak, E. Sobolewska, A. U. Zillohu, M. K. Hedayati, H.-G. Rubahn, F. Faupel, M. Elbahri und M. Bauer, “Light-Triggered Control of Plasmonic Refraction and Group Delay by Photochromic Molecular Switches”, *ACS Photonics* **2**, 1327–1332 (2015) (siehe S. 64–70).
- [72] G. Such, R. A. Evans, L. H. Yee und T. P. Davis, “Factors Influencing Photochromism of Spiro-Compounds Within Polymeric Matrices”, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **43**, 547–579 (2003) (siehe S. 73, 76, 84–86).
- [73] M. Larkowska, M. Wuebbenhorst und S. Kucharski, “Spirooxazine Photoisomerization and Relaxation in Polymer Matrices”, *International Journal of Polymer Science* **2011**, 1–6 (2011) (siehe S. 73, 85).
- [74] ChemAxon, *Marvin*, (2019) <http://www.chemaxon.com/> (siehe S. 73–75).
- [75] ChemAxon, *Calculator Plugins*, (2019) <https://docs.chemaxon.com/display/docs/Calculator+Plugins> (siehe S. 73).
- [76] SIGMA-ALDRICH, *Polystyrene*, (2019) <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/182427?lang=de&region=DE> (siehe S. 76, 80).
- [77] S. Kim, J. Chen, T. Cheng, A. Gindulyte, J. He, S. He, Q. Li, B. A. Shoemaker, P. A. Thiessen, B. Yu, L. Zaslavsky, J. Zhang und E. E. Bolton, “PubChem 2019 update: Improved access to chemical data”, *Nucleic Acids Research* **47**, D1102–D1109 (2019) (siehe S. 77, 80).
- [78] L. Zimmermann, M. Weibel, W. Caseri und U. W. Suter, “High refractive index films of polymer nanocomposites”, *Journal of Materials Research* **8**, 1742–1748 (1993) (siehe S. 79).
- [79] D. Verma, A. Ranga Rao und V. Dutta, “Surfactant-free CdTe nanoparticles mixed MEH-PPV hybrid solar cell deposited by spin coating technique”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 1482–1487 (2009) (siehe S. 79).
- [80] J. P. Yang, Y. D. Jin, P. L. Heremans, R. Hoefnagels, P. Dieltiens, F. Blockhuys, H. J. Geise, M. Van Der Auweraer und G. Borghs, “White light emission from a single layer organic light emitting diode fabricated by spincoating”, *Chemical Physics Letters* **325**, 251–256 (2000) (siehe S. 79).



- 
- [81] J. J. Dittmer, E. A. Marseglia und R. H. Friend, “Electron trapping in dye/polymer blend photovoltaic cells”, *Advanced Materials* **12**, 1270–1274 (2000) (siehe S. 79).
- [82] O. Heavens, “Optical properties of thin films”, *Thin Solid Films* **50**, 157–161 (1978) (siehe S. 81).
- [83] J. Als-Nielsen und D. McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics* (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, März 2011) (siehe S. 81).
- [84] F. Haaf, A. Sanner und F. Straub, “Polymers of N-Vinylpyrrolidone: Synthesis, Characterization and Uses”, *Polymer Journal* **17**, 143–152 (1985) (siehe S. 85).
- [85] SIGMA-ALDRICH, *Poly(methyl methacrylate-co-butyl methacrylate)*, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/474029?lang=de%7B%5C&%7Dregion=DE> (siehe S. 85).
- [86] A. Drezet, A. Hohenau, D. Koller, A. Stepanov, H. Ditlbacher, B. Steinberger, F. Aussenegg, A. Leitner und J. Krenn, “Leakage radiation microscopy of surface plasmon polaritons”, *Materials Science and Engineering: B* **149**, 220–229 (2008) (siehe S. 86, 110).
- [87] E. Yousif und R. Haddad, “Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review”, *SpringerPlus* **2**, 398 (2013) (siehe S. 86).
- [88] P. Klaer, G. Razinskas, M. Lehr, X. Wu, B. Hecht, F. Schertz, H.-J. Butt, G. Schönhense und H. J. Elmers, “Polarization dependence of plasmonic near-field enhanced photoemission from cross antennas”, *Applied Physics B* **122**, 136 (2016) (siehe S. 88, 89).
- [89] M. Beewen, “Konstruktion und Aufbau einer stark fokussierenden Kopplungseinheit für ein Photoemissions-Elektronenmikroskop und ortsauflösende Untersuchungen an Halbleiternanodrähten”, Masterarbeit (Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2014) (siehe S. 88).
- [90] A. Klick, M. Großmann, M. Beewen, P. Bittorf, J. Fiutowski, T. Leißner, H.-G. Rubahn, C. Reinhardt, H.-J. Elmers und M. Bauer, “Femtosecond time-resolved photoemission electron microscopy operated at sample illumination from the rear side”, *Review of Scientific Instruments* **90**, 053704 (2019) (siehe S. 88).
- [91] A. Klick, “Zeitaufgelöste Photoemissions-Elektronenmikroskopie von grenzflächennahen Lichtmoden”, Dissertation (Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2019) (siehe S. 88).

- [92] P. Kahl, S. Wall, C. Witt, C. Schneider, D. Bayer, A. Fischer, P. Melchior, M. Horn-von Hoegen, M. Aeschlimann und F. J. Meyer zu Heringdorf, “Normal-Incidence Photoemission Electron Microscopy (NI-PEEM) for Imaging Surface Plasmon Polaritons”, *Plasmonics* **9**, 1401–1407 (2014) (siehe S. 89).
- [93] C. Lemke, C. Schneider, T. Leißner, D. Bayer, J. W. Radke, A. Fischer, P. Melchior, A. B. Evlyukhin, B. N. Chichkov, C. Reinhardt, M. Bauer und M. Aeschlimann, “Spatiotemporal characterization of SPP pulse propagation in two-dimensional plasmonic focusing devices.”, *Nano letters* **13**, 1053–8 (2013) (siehe S. 89, 93).
- [94] T. Leißner, C. Lemke, S. Jauernik, M. Müller, J. Fiutowski, L. Tavares, K. Thilsing-Hansen, J. Kjelstrup-Hansen, O. Magnussen, H.-G. Rubahn und M. Bauer, “Surface plasmon polariton propagation in organic nanofiber based plasmonic waveguides”, *Optics Express* **21**, 8251 (2013) (siehe S. 89).
- [95] C. Lemke, T. Leißner, A. Evlyukhin, J. W. Radke, A. Klick, J. Fiutowski, J. Kjelstrup-Hansen, H. G. Rubahn, B. N. Chichkov, C. Reinhardt und M. Bauer, “The interplay between localized and propagating plasmonic excitations tracked in space and time”, *Nano Letters* **14**, 2431–2435 (2014) (siehe S. 93).
- [96] H. Neumann, *Messungen mit Rasterkraftmikroskopie*, Persönliche Mitteilung, Dez. 2017 (siehe S. 93).
- [97] P. Klapetek, “Dimensional Measurements”, in *Quantitative data processing in scanning probe microscopy* (Elsevier, 2013), S. 81–125 (siehe S. 94).
- [98] D. Nečas und P. Klapetek, “Gwyddion: An open-source software for SPM data analysis”, *Central European Journal of Physics* **10**, 181–188 (2012) (siehe S. 94).
- [99] P. Klapetek, D. Nečas und C. Anderson, *Gwyddion user guide*, (2019) <http://gwyddion.net/download/user-guide/gwyddion-user-guide-en.pdf> (siehe S. 94).
- [100] P. H. Bittorf, “Zeitaufgelöste Photoemissionselektronenmikroskopie an plasmonischen Goldoberflächen”, Bachelorarbeit (Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2017) (siehe S. 98, 100).
- [101] J.-C. Diels und W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, 2nd (Elsevier, 2006), S. 1–675 (siehe S. 98).
- [102] A. Papoulis und S. U. Pillai, *Probability, Random Variables, and Stochastic Processes*, 4th (McGraw-Hill, 2002) (siehe S. 98, 100).

- 
- [103] B. Harding, C. Tremblay und D. Cousineau, “Standard errors: A review and evaluation of standard error estimators using Monte Carlo simulations”, *The Quantitative Methods for Psychology* **10**, 107–123 (2014) (siehe S. 100).
- [104] C. Lemke, T. Leißner, S. Jauernik, A. Klick, J. Fiutowski, J. Kjelstrup-Hansen, H.-g. Rubahn und M. Bauer, “Mapping surface plasmon polariton propagation via counter-propagating light pulses”, *Optics Express* **20**, 12877 (2012) (siehe S. 101, 102).
- [105] J. Adam, *Berechnungen mit FDTD*, Persönliche Mitteilung, 2018 (siehe S. 116).
- [106] D. Pacifici, H. J. Lezec und H. A. Atwater, “All-optical modulation by plasmonic excitation of CdSe quantum dots”, *Nature Photonics* **1**, 402–406 (2007) (siehe S. 121).
- [107] K. Sasaki und T. Nagamura, “Ultrafast wide range all-optical switch using complex refractive-index changes in a composite film of silver and polymer containing photochromic dye”, *Journal of Applied Physics* **83**, 2894–2900 (1998) (siehe S. 121).
- [108] B. Frank, P. Kahl, D. Podbiel, G. Spektor, M. Orenstein, L. Fu, T. Weiss, M. Horn-von Hoegen, T. J. Davis, F.-J. Meyer zu Heringdorf und H. Giessen, “Short-range surface plasmonics: Localized electron emission dynamics from a 60-nm spot on an atomically flat single-crystalline gold surface”, *Science Advances* **3**, e1700721 (2017) (siehe S. 122).



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Menschen bedanken, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht hätte entstehen können. Um aber hinreichend auszudrücken, welche Bedeutung mir diese Danksagungen haben, muss ich kurz einen nötigen Bezug herstellen. Als ich im Herbst 2012 meine Diplomarbeit abgeschlossen hatte, ahnte ich noch nicht, dass das nächste Jahr eine gewisse Irrfahrt werden würde. Um mich zu meiner langjährigen Langstrecken-Lebensgefährtin in Kanada zu gesellen, wollte ich den Sprung über den großen Teich wagen und dort nach Arbeit suchen. So lautete der Plan, der natürlich nicht gelang. Um nicht ins Detail zu gehen, da dieses Kapitel anderen Leuten gewidmet sein soll, möchte ich meine Erlebnisse im langen, zähen Jahr 2013 als Serie von Stichwörtern und Satzfragmenten zusammenfassen: Papierkrieg, Bewerbungen ohne Rückmeldung, Umzug im kanadischen Winter, Aufgabe und Rückkehr, Bewerbungen und mangelnde Berufserfahrung, Bürokratie und Hartz IV, Briefsortierung in Nachtschicht und dann - endlich - ein Lichtblick im Gespräch mit meinem zu diesem Zeitpunkt noch zukünftigem Doktorvater Prof. Dr. Bauer. Damit bin ich im Spätherbst 2013 angelangt. Ein neuer Plan, der Plan eine Doktorarbeit zu machen, entstand. Obgleich das Jahr 2013 noch nicht ganz mit uns und mir fertig war und dieser Plan aufgrund der abgelehnten Verlängerung des übergeordneten Projekts, in dem ich arbeiten sollte, kurz kippelte, kam der Beginn dieser Arbeit dann mit dem 1.1.2014 zu Stande. Jetzt möchte ich den Menschen, die die Reise seither möglich gemacht haben, im Bezug auf diese Historie den ihnen gebührenden Dank aussprechen.

Ich möchte mich als Erstes bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Michael Bauer für die Gelegenheit bedanken, meine Dissertation im interessanten Themengebiet der Plasmonik in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können. Er gab mir damit die Gelegenheit, in die wissenschaftliche Arbeitsumgebung zurückzukehren, in der ich schon meine Diplomarbeit erfolgreich absolviert hatte. Ich danke ihm für seine ausgezeichnete Betreuung, die andauernde Möglichkeit, ihn für Gespräche aufzusuchen, den unkomplizierten Umgang und auch besonders für die große zeitliche Flexibilität, die er mir für private Zwecke gewährte und ohne die ich nicht meine damalige Lebensgefährtin und jetzige Ehefrau erfolgreich nach Deutschland hätte holen können.

Ich möchte meinem Laborpartner Alwin Klick für die sorgfältige Einweisung in das PEEM-Labor und alles Plasmonische danken, die ich nach einem Jahr Physik-Abstinenz dringen nötig hatte. Ich danke für alle Messungen, alles Geschraube am

## *Danksagung*

---

Experiment, alle Diskussionen über Auswertungen, Gnuplot und Octave und alle anderen Dinge, die wir in den letzten Jahren am PEEM und um das Thema PEEM zusammen bearbeitet haben.

Ich möchte meinem ehemaligen Masterstudenten Martin Thomaschewski für die geduldige Zusammenarbeit am langwierigen Projekt der Wellenleiter danken, insbesondere für die vielen, vielen Rechnungen verschiedener Arten.

Ich möchte allen anderen Kollegen und Studenten, die im PEEM Labor ihre entsprechenden Arbeiten durchgeführt haben, für die gute Zusammenarbeit danken. Insbesondere sind hier Dr. Christoph Lemke für die interessanten Einblicke in zeitaufgelöste Messungen und ihre Steuerung sowie in die Simulation von Plasmonen und Dennis Trautwein für die vollständige Überarbeitung der Software im PEEM-Labor, die sämtliche Abläufe deutlich erleichtert hat, zu nennen.

Ich möchte auch allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Bauer für die gute Arbeitsumgebung und den einfachen Umgang danken.

Weiter möchte ich mich bei unseren Kooperationspartnern bedanken: Hier sind zuerst Dr. Jacek Fiutowski und Dr. Till Leißner von der Universität Süddänemark zu nennen, denen ich für die Versorgung mit Probensubstraten aller Arten und für hilfreiche Diskussionen danken möchte, sowie Dr. Jost Adam der gleichen Universität, dem ich für die andauernde Zusammenarbeit beim letzten Teilprojekt und die ausführliche Modellierung danke. Dr. Ahnaf Usman Zillohu, Dr. Mehdi Keshavarz Hedayati und Brook Shurtleff von der Technischen Fakultät der CAU möchte ich für die Hilfe bei der Herstellung und Charakterisierung dielektrischer Schichten und die Diskussionen zu diesem Thema danken. Weiterhin sei Hendrikje Neumann von der TF für die hochaufgelösten Rasterkraftmikroskopiemessungen gedankt.

Ich möchte von ganzem Herzen meinen Eltern Petra Großmann und Hans-Helmut Großmann danken, die mich von Anfang 2013 bis Mitte 2015 wieder bei sich aufgenommen haben und mir in allen privaten Aspekten und beim Entschluss, die Doktorarbeit zu beginnen, enorme Unterstützung gegeben haben. Ich danke auch meinen Geschwistern Annika, Jan und Sven für alle Hilfe, die sie mir über die Jahre bei Umzug und Ähnlichem gewährt haben.

Last but most definitely not least I would like to thank my then girlfriend now wife, Elizabeth LeBlanc, for coming over to Germany in 2015, for taking that leap and joining me on the journey since then, for making a home with me here.

# Erklärung

Hiermit erkläre ich, Malte Großmann, die vorliegende Abhandlung – abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer – nach Inhalt und Form selbstständig unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft erstellt zu haben. Die Arbeit wurde weder ganz noch in Teilen an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt. Mir wurde kein akademischer Grad entzogen.

Kiel, den

---

(Malte Großmann)