
Starkfeldeffekte und Attosekundendynamik in Photoemission von Metallnanospitzen

Markus Schenk

Dissertation
an der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Markus Schenk
aus Offenbach am Main

München, den 14. 02. 2012

Erstgutachter: Dr. P. Hommelhoff

Zweitgutachter: Prof. Dr. A. Hartschuh

Tag der mündlichen Prüfung: 21. März 2012

Meiner Familie und meiner Verlobten gewidmet.

Zusammenfassung

Diese Arbeit umfasst die erstmalige Untersuchung von Starkfeldeffekten bei Licht-Materie-Wechselwirkung an einem Festkörpersystem, im Speziellen an Metallnanospitzen; bei hohen Lichtintensitäten wurde elastische Rückstreuung der photoemittierten Elektronen, Elektronenemissionsdynamik auf der Attosekundenzeitskala und Materiewellen-Interferenzeffekte spektral nachgewiesen.

Platziert man eine Wolframspitze in den Fokus von Wenig-Zyklen-Pulsen eines Titan-Saphir-Oszillators führt dies zur Emission von Photoelektronen. Bei lokalen Intensitäten von ca. 10^{13} W/cm^2 beobachtet man im Elektronenspektrum mehrere Maxima, die auf Mehrphotonenanregungen zurückzuführen sind. Wird die Lichtintensität erhöht, so verschieben sich Maxima des Spektrums zu kleinerer Energie und die niedrigste Photonenordnung wird unterdrückt. Dies ist analog zu bekannten Starkfeldeffekten bei atomaren Gasen und beruht auf der Verschiebung der Kontinuumszustände im intensiven Lichtfeld. In dieser Arbeit wurden solche Effekte erstmals für ein Festkörpersystem nachgewiesen. Zudem konnte gezeigt werden, dass Elektronen durch das intensive Lichtfeld wieder zurück zur Metalloberfläche getrieben werden, dort elastisch streuen und im Lichtfeld weiter beschleunigt werden, so dass sie eine hohe kinetische Endenergie erreichen können. Die Elektronendynamik bei dieser Rückstreuung findet dabei auf Attosekundenzeitskala statt, da die Bewegung des Elektrons direkt durch das elektrische Feld des Lichtfeldes kontrolliert wird. Durch eine systematische Untersuchung der Abhängigkeit der Spektren von der Träger-Einhüllenden-Phase (CE-Phase) konnte diese Dynamik erforscht werden. Die CE-Phase bestimmt dabei die Maximalenergie rückgestreuter Elektronen, so dass der Elektronenstrom bei hohen Endenergien dadurch gezielt ein- oder ausgeschaltet werden kann. Im letzteren Fall beobachtet man Interferenzstreifen im Spektrum, welche man als Ergebnis eines Doppelspaltexperiment in der Zeit auffassen kann; Elektronen mit hohen Endenergien können nur in je einem schmalen Zeitfenster in zwei aufeinander folgenden optischen Zyklen erzeugt werden; dies führt zu Materiewelleninterferenz im Elektronenspektrum.

Alle genannten Effekte konnten mit einem unverstärkten Lasersystem bei sehr niedrigen Pulsenenergien von $\sim 200 \text{ pJ}$ untersucht werden, da das optische elektrische Nahfeld der Nanostruktur um etwa eine Größenordnung verstärkt wird. Eine solche Metallnanospitze kann somit auch als sehr empfindlicher Sensor für die Träger-Einhüllenden-Phase genutzt werden.

Abstract

This thesis reports on the first investigation of strong-field effects in photoemission from a solid-state system, more specifically from metallic nanotips. Rescattering, electron emission dynamics on attosecond time scale and matter-wave-interference effects could be demonstrated in spectral photoemission experiments.

Photoelectrons are emitted from a tungsten tip upon illumination with few-cycle pulses from a Titanium-Sapphire oscillator. At local intensities of 10^{13} W/cm^2 maxima in the electron spectra are found, that can be understood as above-threshold photoemission peaks. A further increase of the intensity causes a shift of maxima in the spectrum to lower energy and the suppression of the lowest-energy maximum. This is in analogy to earlier observations in atomic gases and is due to an AC Stark shift of continuum states. These effects are demonstrated here for the first time in a solid-state system. Furthermore it is shown that electrons can be driven back by the light field to the metal surface, where elastic rescattering takes place; those electrons are promoted by subsequent acceleration in the light field to higher final energies. This process takes place on attosecond time scale because the electron dynamics is governed by the optical electrical field. These dynamics are studied by controlling the carrier-envelope phase (CE-phase) of the driving field and recording electron spectra for different phases. The CE-phase determines the maximum final energy of the rescattered electrons; we can at will switch a photocurrent at high energies on and off by changing the CE-phase. For lowest maximum kinetic energy an interference structure in the spectra is observed; this can be understood as a double-slit-in-time experiment. Electrons in this energy region can only be generated at two instants in time, separated by one optical period. This in turn leads to interference in the energy domain.

All studied effects occur using pulses from an unamplified Titanium-Sapphire oscillator with very low pulse energies of $\sim 200 \text{ pJ}$ and are enabled by an order of magnitude enhancement of the optical electric field in the near-field of the metal nanostructure. Therefore a metal nanotip can be applied as an extremely sensitive sensor for the CE-phase.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	3
2 Theoretische und experimentelle Grundlagen	7
2.1 Photoemission	7
2.1.1 Photoemission bei Festkörpern	7
2.1.2 Starkfeld-Ionisation von atomaren Gasen	9
2.2 Feldemission	9
2.3 Metallnanospitzen	13
2.3.1 Herstellung	13
2.3.2 Charakterisierung und Diagnostik	14
2.3.3 Krümmungsradiusbestimmung	19
2.4 Vakuumkammer und Elektronenspektrometer	22
2.4.1 Elektronenspektrometer	24
2.4.2 Datenanalyse und -auswertung	26
2.5 Lasersystem und optischer Aufbau	28
2.5.1 Phasenstabilisierung	30
2.6 Optische Feldverstärkung an Metallspitzen	35
3 Starkfeldeffekte in Above-Threshold Photoemission	39
3.1 Above-Threshold Ionisation von atomaren Gasen	39
3.2 Above-Threshold Photoemission von Festkörpern	41
3.3 AC-Stark-Verschiebung und Peakunterdrückung	42
3.4 Experimentelle Beobachtung	44
3.4.1 Kurz- versus Langpulslimit	47
3.5 Zusammenfassung	49
4 Rückstreuung und Träger-Einhüllenden-Phaseneffekte in Photoemission	51
4.1 Beobachtungen	52
4.1.1 Experimentelles Vorgehen	52
4.1.2 Ergebnisse	52
4.2 Semiklassisches Drei-Stufen-Modell	55
4.2.1 Simulationsergebnisse des Drei-Stufen-Modells	61
4.3 Modellierung mit zeitabhängiger Schrödinger-Gleichung	63
4.3.1 Resultate und Diskussion	64

4.4	Spitze als Phasensensor	66
4.5	Maximale Elektronenenergie - ein Maß für die Feldverstärkung	70
4.6	Zusammenfassung	71
5	Zusammenfassung und Ausblick	73
	Referenzen	77

1 Einleitung

Der photoelektrische Effekt - die Emission von Elektronen aus einem Metall unter Lichtbestrahlung - leitete Einstein 1905 zur Teilchenhypothese von Licht. Die Beobachtung, dass die Emissionsschwelle nicht von der Intensität, sondern vielmehr durch die Wellenlänge des Lichts, also der Photonenenergie bestimmt wird, ließ sich im Teilchenbild sehr gut erklären [1]. Elektronen werden durch Einzelphotonenabsorption angeregt und ins Vakuum emittiert, wobei diese Anregungsenergie groß genug sein muss, um die materialspezifische Austrittsarbeit zu überwinden.

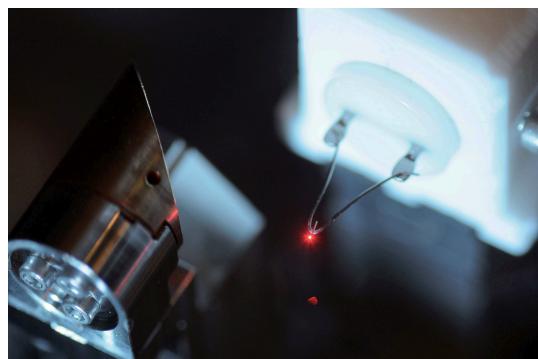


Abbildung 1.1: Am Ende des v-förmigen Metallbügels befindet sich die Metallspitze, die mit Wenig-Zyklen-Pulsen bestrahlt wird. Der rote Punkt ist Streulicht von der Spitze, links ist der Fokussierspiegel (ein off-axis Parabolspiegel) zu erkennen.

Interessanterweise wurde in den letzten Jahrzehnten eine entgegengesetzte Sichtweise des Phänomens in Starkfeldionisation von atomaren Gasen beobachtet. Bei genügend hohen Lichtintensitäten, d.h. Photonendichten, laufen hoch-nichtlineare Prozesse ab. Diese lassen sich erfolgreich im Wellenbild des Lichtes beschreiben. Hohe Intensitäten bedeuten, dass die Kräfte des Lichtfeldes auf ein gebundenes Elektron vergleichbar werden mit den Bindungskräften des Elektrons im Atom. Diese nichtlinearen Prozesse eröffneten bei atomaren Gasen das Feld der Attosekundenphysik (Untersuchung von Prozessen auf Attosekundenzeitskala). Sie erlauben außerdem die Erzeugung von breitbandigen Lichtpulsen, sogenannter hohe Harmonische (engl. *high-harmonic generation, HHG*), mit Pulslängen von ≈ 100 as [2].

In dieser Arbeit wird die Frage behandelt, inwieweit ähnliche Starkfeldeffekte auch bei Festkörpersystemen, im Speziellen bei Metalloberflächen, beobachtet werden können. Theoretisch motiviert durch Keldysh [3], gab es bereits viele Versuche dies zu beobachten. Die meisten bisherigen Untersuchungen waren dadurch erschwert, dass bei solch

hohen Intensitäten die Zerstörung des Festkörpers einsetzt. Außerdem treten Effekte der Coulombabstoßung der emittierten Elektronen auf, die die zugrundeliegenden Prozesse verdecken können. In unserem experimentellen System nutzen wir die Tatsache aus, dass Lichtintensitäten in der Nähe von Nanostrukturen signifikant überhöht werden. Das eigentliche Volumen der Feldüberhöhung ist so klein, dass das Metall lokal hohen Intensitäten ausgesetzt ist, ohne dass es zerstört wird. Es handelt es sich bei unserem Aufbau um eine etwa 10 nm scharfe Metallspitze, bei der die räumlich sehr lokalisierte optische Nahfeldverstärkung (im Bereich von ~ 10 nm) die zerstörungsfreie Untersuchung der ablaufenden Prozesse bei hohen verstärkten Spitzenintensitäten von $\sim 10^{13}$ W/cm² bei einer Wellenlänge von $\lambda = 800$ nm ermöglicht. Die Feldverstärkung erlaubt es uns außerdem, den interessanten Bereich der Starkfeldphysik in Festkörpersystemen mit sehr geringen Pulsergien und damit mit einem relativ einfachen Lasersystem zu untersuchen. Dabei leitet uns die Frage, inwieweit Analogien in der Licht-Materie-Wechselwirkung zwischen den atomaren Gasen und Festkörpern bestehen. Eine grundlegende und damit zusammenhängende Frage ist, inwieweit man Feldemission bei optischen Frequenzen, das sogenannte optische Tunneln, beobachten kann. Bei statischen Feldern ist das Tunneln der Elektronen, die sogenannte Feldemission, ein sehr gut verstandener Effekt. Bei optischen Frequenzen ist es interessant zu sehen, inwieweit die Elektronendynamik dem Lichtfeld quasistatisch folgen kann, und ob sich die elektrische Feldstruktur auf die Elektronenemission übertragen lässt. Ein bei optischen Frequenzen modulierter Elektronenstrom könnte dadurch realisierbar sein. Dies ist ein vielversprechender Ansatz, um die Elektronik mit der Optik zu „vermählen“ und elektrische Ströme mit optischen Frequenzen schalten zu können; ein neuer Bereich der Lichtwellenelektronik (engl. *lightwave electronics*) [4] genannt wird.

Gliederung der Arbeit

Die Arbeit unterteilt sich in fünf Kapitel. Das erste Kapitel dient zur Einleitung in das Thema und der Erläuterung der Fragestellung. Der Aufbau der Arbeit und die während dieser Promotion erreichten Veröffentlichungen werden ebenso kurz aufgeführt. Im zweiten Kapitel werden die theoretischen und experimentellen Grundlagen für das Verständnis der Arbeit gelegt. Neben den Grundlagen der Photoemission sind dies die Theorie und Anwendung der Feldemission als diagnostisches Werkzeug. Daneben wird auch der experimentelle Aufbau dargestellt. Im dritten Kapitel werden experimentelle Ergebnisse präsentiert, im Speziellen die Beobachtung von Above-Threshold Photoemission in den Photoemissionsspektren. Das vierte Kapitel stellt die Beobachtung von Rückstreuung im Elektronenspektrum dar. Die im Rückstreuanteil des Spektrums gefundenen starken Abhängigkeiten von der Träger-Einhüllenden-Phase des treibenden Lichtpulses werden dargestellt und theoretisch erklärt. Im fünften Kapitel wird eine Zusammenfassung mit einem Ausblick gegeben.

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

- *Strong-field above-threshold photoemission from sharp metal tips*
M. Schenk, M. Krüger, and P. Hommelhoff
Physical Review Letters **105** (2010), 257601.
- *Attosecond control of electrons emitted from a nanoscale metal tip*
M. Krüger*, M. Schenk*, and P. Hommelhoff
Nature, **475** (2011), 78.
- *Note: Production of sharp gold tips with high surface quality*
M. Eisele, M. Krüger, M. Schenk, A. Ziegler, and P. Hommelhoff
Review of Scientific Instruments, **82** (2011), 026101.
- *Carrier-envelope phase dependent photoemission from a nanometric metal tip*
M. Schenk, M. Krüger, and P. Hommelhoff
Frequency Control and the European Frequency and Time Forum (FCS), 2011 Joint Conference of the IEEE International, May 2011.
- *Attosecond physics with a laser oscillator enabled by field enhancement at a nanoscale metal tip*
M. Krüger, M. Schenk, and P. Hommelhoff
Proceedings SPIE, 2011, **8096** (2011), 80960U.
- *Attosecond physics in photoemission from a metal nanotip*
M. Krüger, M. Schenk, M. Förster and P. Hommelhoff
Special issue: 10th anniversary of attosecond pulses
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys, **45**, 074006.
- *Electron rescattering at metal nanotips induced by ultrashort laser pulses*
G. Wachter, C. Lemell, J. Burgdörfer, M. Schenk, M. Krüger, and P. Hommelhoff
ArXiv e-prints, 2012 (arXiv:1201.0462v1). Eingereicht bei Physical Review Letters.

* Beide Autoren haben gleichermaßen zur Veröffentlichung beigetragen.

2 Theoretische und experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die experimentellen und theoretischen Grundlagen beschrieben, die zum Verständnis der Ergebnisse dieser Arbeit notwendig sind. Neben den Grundlagen zur Photoemission und statischen Feldemission sind dies die Herstellung und die Charakterisierung der Metallnanospitzen. Im Anschluss wird der experimentelle Aufbau der Vakuumkammer und der optische Aufbau mit der Phasenstabilisierung beschrieben.

2.1 Photoemission

Die Hauptteil in dieser Arbeit widmet sich der Untersuchung der Natur und der Dynamik von nichtlinearen Photoemissionsprozessen bei hohen Lichtintensitäten von Metallnanospitzen. Daher sollen hier die theoretischen Grundlagen der Photoemission und der Licht-Materie-Wechselwirkung bei hohen Lichtintensitäten mit den dazugehörigen wichtigen Experimenten dargestellt werden.

2.1.1 Photoemission bei Festkörpern

Der photoelektrische Effekt wurde im Jahr 1887 durch Heinrich Hertz entdeckt. Er beobachtete, dass ein elektrischer Strom zwischen zwei Elektroden messbar ist, sobald man eine der beiden Elektroden mit ultraviolettem Licht beleuchtet [5]. Seitdem wurde das zugrundeliegende Phänomen der Photoemission immer weiter untersucht. Es hat sich mittlerweile zu einer spektroskopischen Standardmethode entwickelt, um unter anderem besetzte elektronische Bänder in Metallen oder elektronische Zustände von Oberflächen zu untersuchen (siehe z.B. Übersichtsartikel [6]). Die Photoemission von Metallen kann man durch eine grundlegende Energiebilanzgleichung beschreiben:

$$W_{\text{kin}} = W_{\text{ph}} - \phi. \quad (2.1)$$

Dabei ist W_{kin} die kinetische Energie des photoemittierten Elektrons, W_{ph} die Photonenenergie und ϕ die Austrittsarbeit des Metalls. Die Photonenenergie muss groß genug sein ($W_{\text{ph}} - \phi > 0$), damit das Elektron die Austrittsarbeit überwinden kann. Da die Austrittsarbeit bei Metallen typischerweise $\sim 5 \dots 10 \text{ eV}$ beträgt, findet Photoemission

nur bei Anregung mit ultraviolettem oder noch kurzwelligerem Licht statt. Die emittierte Photostromdichte j_{photo} ist linear in der Photonendichte, also der Intensität des Lichts:

$$j_{\text{photo}} = \sigma_0 I_{\text{ph}}. \quad (2.2)$$

Die Proportionalitätskonstante des Prozesses ist σ_0 und I_{ph} ist die Lichtintensität. Der traditionelle Ansatz für Photoemissionsspektroskopie ist die winkel- und energieaufgelöste Detektion von Elektronen. Dazu wird oft die Photonenanregungsenergie gerastert (engl. *angle-resolved ultraviolet photoemission spectroscopy, ARUPS*).

Bei höheren Intensitäten kann jedoch die Elektronenanregung nichtlinear werden: die Anregung mit mehreren Photonen kann zu Elektronenemission führen, die mittels Einzelanregung nach Gleichung 2.1 nicht stattfinden könnte. Eine gute Übersicht über die Entwicklung von nichtlinearer Photoemission von Metallen bietet der Übersichtsartikel von Ferrini et al. [7]. Die weitere Schilderung in diesem Abschnitt basiert weitgehend auf dieser Darstellung. Das erste Experiment zu nichtlinearer Photoemission wurde an einer Natrium-Oberfläche (Austrittsarbeit $\phi = 1.9 \text{ eV}$) bei $W_{\text{ph}} = 1.5 \text{ eV}$ durchgeführt. Dort wurde eine quadratische Abhängigkeit des Photostroms von der Intensität beobachtet, wie man es von einem dominierenden Zwei-Photonenprozess erwartet [8]. Die obigen Gleichungen müssen daher entsprechend verallgemeinert werden. Es gilt

$$W_{\text{kin}} = n W_{\text{ph}} - \phi, \quad (2.3)$$

für eine Anregung mit n Photonen. Diesen Prozess nennt man Multiphotonenphotoemission. Der entsprechende Photostromanteil ist proportional zur Intensität zur n -ten Potenz

$$j_{\text{photo}} = \sigma_n I_{\text{laser}}^n \quad (2.4)$$

mit der Proportionalitätskonstante σ_n . Diese Prozesse sind für $n = 2$ und $n = 3$ gut in einer quantenmechanischen Beschreibung im Rahmen einer Störungsrechnung, d.h. in einer perturbativen Betrachtungsweise zu behandeln [9]. Dabei ist die Wirkung des Lichtfeldes auf das Elektron noch deutlich schwächer als das Bindungspotential des Elektrons zum Festkörper bzw. Atom. Das Lichtfeld wird nur als kleine Störung betrachtet.

Nichtlineare Photoemission findet ihre Anwendung in Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE). Sie wird genutzt, um unbesetzte Zustände zu spektroskopieren, und um die Dynamik dieser Zustände in Anrege-Abfrage-Schemata zu untersuchen (siehe Übersichtsartikel [10]).

Nichtperturbative Photoemission

Neben den eben beschriebenen Effekten der Einzel- oder Mehrfachphotonenanregung der Elektronen wurden in den letzten Jahren in anderen Veröffentlichungen und im Rahmen dieser Arbeit erstmals auch nichtperturbative Effekte in Photoemission von Festkörpern beobachtet [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17]. Anschaulich gesprochen wirkt bei

nichtperturbativen Effekten das elektrische Lichtfeld selbst auf die Dynamik der Elektronen, die Prozesse können also nicht mehr vollständig im Photonenbild beschrieben werden. Nichtperturbative Effekte in Photoemissionsexperimenten bei Metallnanospitzen werden in den beiden Ergebniskapiteln 3 und 4 dargestellt und diskutiert.

2.1.2 Starkfeld-Ionisation von atomaren Gasen

Neben der linearen Photoionisation mit sehr kurzen Wellenlängen gibt es auch bei Atomen hoch-nichtlineare Photoionisation. Bei der nichtlinearen Photoionisation von atomaren Gasen in intensiven Lichtfeldern unterscheidet man zwei Grenzfälle. Bei niedrigen Lichtintensitäten bzw. großen optischen Frequenzen findet die sogenannte Multiphotonenionisation (MPI) statt. Bei diesem Prozess werden im Elektronenspektrum mehrere Maxima mit dem Abstand der Photonenenergie beobachtet (siehe Abschnitt 3.1). Bei hohen Lichtintensitäten bzw. niedrigen Frequenzen trifft eher das Bild des optischen Tunnelns zu. Das Elektron verlässt das Atom nicht durch Absorption mehrerer Photonen, sondern indem es durch die stark nach unten gebogene Potentialbarriere tunneln (Abb. 2.1). Die Elektronenspektren verlieren die ausgeprägten Maxima zum Teil und werden kontinuierlicher im Verlauf [18]. Der Parameter, der zwischen diesen Extremfällen unterscheidet, ist der Keldysh-Parameter

$$\gamma = \sqrt{\frac{W_{\text{bind}}}{2U_p}}. \quad (2.5)$$

Die ponderomotive Energie U_p ist dabei gegeben durch

$$U_p = \frac{q^2 E_0^2}{4m\omega^2}. \quad (2.6)$$

Sie stellt die mittlere kinetische Oszillationsenergie eines freien Elektrons in einem Lichtfeld dar. Physikalisch drückt der Keldysh-Parameter das Verhältnis der „Tunnelzeit“ zur optischen Periode aus [19]. Optisches Tunneln tritt auf bei $\gamma < 1$, wohingegen für $\gamma > 1$ Multiphotonenionisation auftritt. Man beachte jedoch, dass diese Unterscheidung mittlerweile erweitert werden muss: So ist es bei sehr hohen Intensitäten ($\gamma \ll 1$) möglich, dass ein Elektron über die vom Lichtfeld stark heruntergebogene Barriere direkt emittiert wird (engl. *over-barrier-emission*), was kein optisches Tunneln darstellt (siehe [20] und Abb. 2.1). Ein für uns wichtiger Bereich ist der Übergangsbereich der beiden Bilder $\gamma \gtrsim 1$. Hier wurden experimentelle Hinweise bei atomaren Gasen gefunden, dass dort das elektrische Feld die Ionisationsrate bestimmt [21].

2.2 Feldemission

Im folgenden werden die theoretischen Grundlagen der Feldemission beschrieben. Bei der Feldemission in einem statischen Feld handelt es sich um das DC-Analogon zum

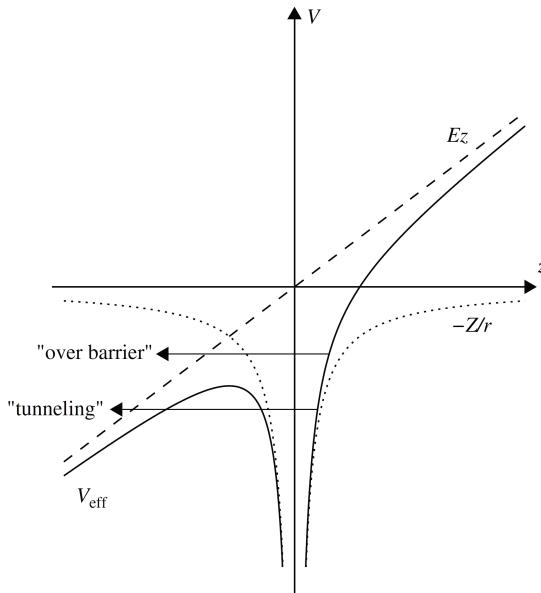


Abbildung 2.1: Potentialdarstellung der Starkfeldionisation eines Atoms. Dargestellt ist das effektive Potential V_{eff} (durchgezogene Linie) in Richtung der Polarisation des Lichtfeldes (gestrichelte Linie $V_{\text{laser}} = E_z$). Das ungestörte Coulomb-Potential ist die gepunktete Linie ($V_{\text{coul}} \sim -1/z$). Je nach Anfangsenergie des elektronischen Zustandes kann das Elektron heraustunneln oder es wird über der stark heruntergebogenen Barriere emittiert (aus [19] entnommen).

eben besprochenen optischen Tunneln bei Festkörpern. Feldemission von Metallen bezeichnet die Elektronenemission bei sehr hohen statischen Feldstärken ($\sim \text{GV/m}$). Das Potential wird durch das statische Feld so stark abgesenkt, dass ein signifikanter Tunnelstrom von Elektronen sichtbar wird. In der vorliegenden Arbeit ist Feldemission ein Prozess, der sehr vielseitig als Werkzeug zur Diagnostik der Spitzen genutzt wird. Unter der Voraussetzung eines freien Elektronengases besetzen Elektronen die Zustände der Bänder in einem Metall gemäß der Fermi-Dirac Statistik. Bei Temperatur T ist ein elektronischer Zustand bei der Energie E mit der Wahrscheinlichkeit

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \quad (2.7)$$

besetzt, wobei E_F die Fermi-Energie und k_B die Boltzmann-Konstante bezeichnet. Am absoluten Temperatur-Nullpunkt sind alle Zustände unterhalb der Fermi-Energie E_F besetzt, wohingegen alle höheren Zustände frei sind. Zur Vereinfachung nehmen wir einen unendlich ausgedehnten metallischen Halbraum an, wohingegen die andere Hälfte Vakuum sei. Elektronen an der Fermi-Kante sind durch einen materialspezifischen Energiebeitrag ϕ (Austrittsarbeit) vom Vakuumniveau getrennt. In einer eindimensionalen Betrachtung lässt sich daher das Potential, in welchem die Elektronen sich befinden,

durch eine Stufe annähern (Abb. 2.2). Durch Anlegen eines sehr hohen statischen elektrischen Feldes von $F \approx 2 \text{ GV/m}$ biegt sich diese Potentialstufe stark nach unten, so dass Elektronen durch die sich bildende dünne Barriere tunneln können. Die Barriere muss so schmal sein (etwa eine Größenordnung breiter als die de-Broglie Wellenlänge bei der Fermi-Energie $\lambda_{E_F} \sim 2 \text{ Å}$), dass sich ein signifikanter Teil des elektronischen Wellenpakets auf der Vakuumseite des Potentialwalls befindet. Durch Berechnung der Transmissionswahrscheinlichkeit im Rahmen der WKB-Näherung kommt man zu der Fowler-Nordheim-Gleichung (FN), die den Zusammenhang zwischen der Stromdichte j und der statischen Feldstärke F liefert (bei $T = 0 \text{ K}$):

$$j(F) = \frac{e^3}{16\pi^2\hbar\phi} F^2 \exp\left[-\frac{4}{3}\frac{\sqrt{2m_e}}{e\hbar}\frac{\phi^{3/2}}{F}\right]. \quad (2.8)$$

Hierbei bezeichnet e die Elementarladung, ϕ die Austrittsarbeit, m_e die Elektronenmasse, \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum und F die elektrische Feldstärke.

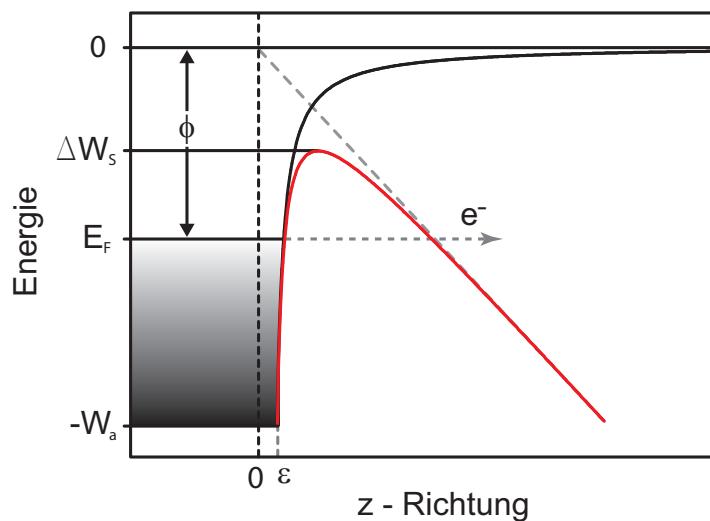


Abbildung 2.2: Potentialdarstellung der Metall-Vakuum-Grenzfläche. Elektronen besetzen das Leitungsband von $-W_a$ bis zur Fermi-Energie E_F . Der Potentialverlauf ohne statisches Feld (schwarze Linie) ist dargestellt und für ein statisches Feld von 2 GV/m (rote Linie). Die durch die Bildladungskorrektur sich ergebende Absenkung der Barrierenhöhe (ΔW_s , Schottky-Effekt) ist mit eingezzeichnet. Die Austrittsarbeit beträgt hier $\phi = 4.5 \text{ eV}$.

Bezeichnend ist hier die stark nichtlineare Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Feldstärke (die quadratische Abhängigkeit des Stroms von F ist nicht entscheidend, da das Argument der Exponentialfunktion für typische, realistische Feldstärken $\ll -1$ ist und daher dominant ist bei Variation von F).

Eine Korrektur der FN-Formel ist von Murphy und Good [22] entwickelt worden. Dabei wurde der Einfluss der Spiegelladung des emittierten Elektrons berücksichtigt. Da

das emittierte Elektron eine positiv geladene Spiegelladung im Metall induziert, wird es von dieser Bildladung angezogen und das Potential muss um das Coulombpotential dieser Spiegelladung ergänzt werden (siehe Abb. 2.2). Dies führt zu einer Abrundung der Potentialstufe und ändert effektiv die Transmissionswahrscheinlichkeit der Elektronen (leider verursacht die Spiegelladung eine Singularität bei $z = 0$; zur Korrektur wird das Potential bereits bei endlichem Abstand $\epsilon > 0$ stetig auf den Wert des inneren Potentials fortgesetzt). Durch dieses Abrunden wird auch die Barrierenhöhe um ΔW_S verringert; dies wird Schottky-Effekt genannt [23]. Der Wert der Absenkung berechnet sich zu

$$\Delta W_S = -\sqrt{\frac{e^3 F}{4\pi\varepsilon_0}}. \quad (2.9)$$

Wenn man zusätzlich mittels einer Funktion $\beta(F, T)$ die Temperaturabhängigkeit der Fermi-Dirac-Verteilung der Elektronen berücksichtigt, gelangt man zu der Formel:

$$j(F, T) = \frac{e^3}{16\pi^2\hbar\phi t^2(y)} \beta(F, T) F^2 \exp\left[-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m_e}}{e\hbar} v(y) \frac{\phi^{\frac{3}{2}}}{F}\right] \quad (2.10)$$

mit dem Nordheim-Parameter

$$y = \sqrt{\frac{e^3 F}{4\pi\varepsilon_0}} \cdot \frac{1}{\phi}. \quad (2.11)$$

Die sogenannten Nordheim-Funktionen $t(y)$ und $v(y)$ sind eingeführt, um die Spiegelladungskorrektur als reine Korrekturfaktoren zur ursprünglichen FN-Gleichung eingehen zu lassen. Typische Werte betragen $t(y) \approx 1$ und $v(y)$ zwischen 1 und 0.7 für statische Felder von 0 GV/m bis 3 GV/m [24]. Die Temperaturabhängigkeit ist berücksichtigt in

$$\beta(F, T) = \frac{\pi c_0 k_B T}{\sin(\pi c_0 k_B T)} \quad (2.12)$$

mit

$$c_0 = \frac{2\sqrt{2m_e}}{e\hbar} \frac{\phi^{\frac{1}{2}}}{F} \cdot t(y). \quad (2.13)$$

Diese führt bei 0 K zu $\beta(F, T) = 1$. Die Abhängigkeit von der Temperatur ist nur schwach. Bei Raumtemperatur $T = 300$ K und typischem $\phi = 4.5$ eV und elektrischen Feldstärken F zwischen 2 GV/m und 8 GV/m ist die Emissionsstromdichte um den Faktor $\beta \approx 1.14$ bis $\beta \approx 1.01$ erhöht, verglichen mit $T = 0$.

Energieverteilung in Feldemission

Die Energieverteilung von feldemittierten Elektronen ergibt sich in der WKB-Näherung mit der Bildladungskorrektur zu [25, 26]:

$$\frac{dj}{dE} = j'(E) \propto F \exp \left[-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m_e}}{e\hbar} v(y) \frac{\phi^{3/2}}{F} + \frac{2\sqrt{2m_e\phi}}{e\hbar} \frac{(E + \phi)}{F} \right] \cdot f(E) \quad (2.14)$$

Die mit dieser Formel berechnete normierte Spektren sind in Abb. 2.3 dargestellt. Die Hochenergieflanke der Verteilung ist hauptsächlich durch die Temperatur der Spitze bestimmt: Je niedriger die Temperatur ist, desto steiler ist die Flanke und desto schärfere ausgeprägt ist das Maximum. Die Flanke bei niedriger Energie wird durch die Größe des statischen Feldes beeinflusst: Je größer das statische Feld, desto mehr Elektronen können bei niedriger Gesamtenergie heraustunneln. Da die Spektren auf gleiche Maximalamplitude normiert sind, hat das statische Feld jedoch auch einen kleinen Einfluss auf die Position der rechten Flanke und des Maximums.

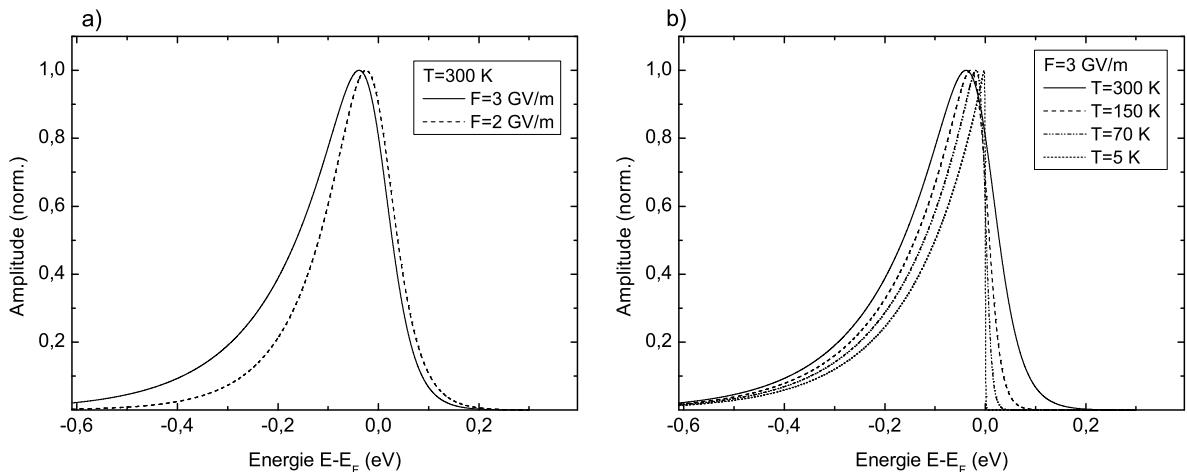


Abbildung 2.3: Berechnete Feldemissionsspektren für eine Austrittsarbeit von $\phi = 4.35$ eV und verschiedene Feldstärken (links) und verschiedene Temperaturen (rechts). Für ansteigende Feldstärke wird die linke Flanke immer flacher, für ansteigende Temperatur wird die rechte Flanke immer breiter. Die Spektren sind in der Amplitude normiert. Bei dem höheren Feld ist die nichtnormierte Amplitude um etwa vier Größenordnungen höher.

2.3 Metallnanospitzen

2.3.1 Herstellung

In allen Photoemissionsmessungen dieser Arbeit wurden Metallspitzen aus Wolfram benutzt. Wolfram zeichnet sich durch eine hohe mechanische und thermische Stabilität (Schmelzpunkt 3700 K) aus. Daher sind Spitzen aus Wolfram schon lange als Elektronenquellen im sogenannten Feldemissionsbetrieb im Einsatz.

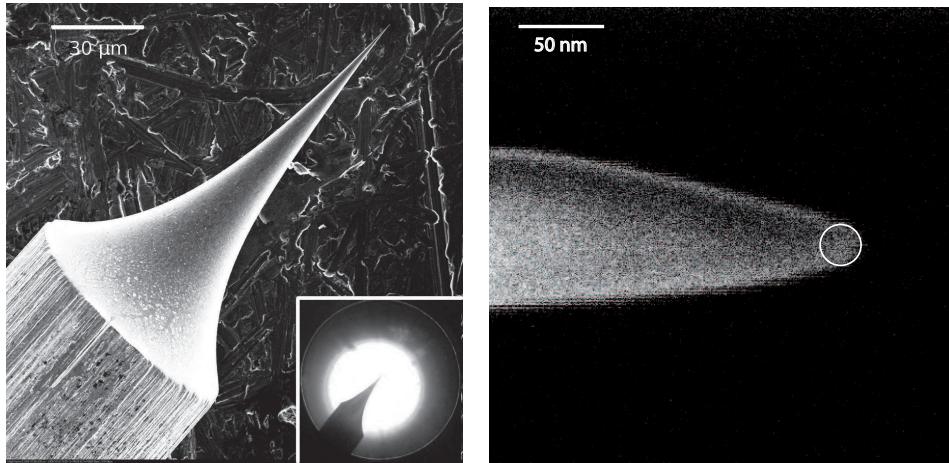


Abbildung 2.4: Elektronenmikroskopaufnahme einer polykristallinen Wolframspitze. Links zu sehen ist die Spitze bei $300\times$ Vergrößerung. Der Durchmesser des Drahtes unten links beträgt $100\ \mu\text{m}$. Das kleine Bild zeigt die Spitze unter einem Lichtmikroskop. Rechts ist eine Elektronenmikroskopaufnahme dargestellt. Der eingezeichnete Kreis hat einen Radius von etwa $12\ \text{nm}$; dies entspricht in etwa dem Krümmungsradius der Spitze.

Zur Herstellung benutzen wir einen $0.1\ \text{mm}$ dicken Wolframdraht (entweder in kristallographischer Ausrichtung des Drahtes von (310) oder einen polykristallinen Draht, der nach dem Ätzen meist eine (110)-Ausrichtung aufweist). Die Ausrichtung wird durch den Miller-Index angegeben [27]. Dieser wird in eine Halterung eingebaut und dann mittels elektrochemischen Ätzens in einer dünnen Lamelle von 3-molarer Natronlauge gebildet [28]. Ist der Draht vollständig durchgetrennt, fällt der untere Teil herunter und die Spitze des oberen Teils des Drahtes wird für das Experiment genutzt. Die geschätzte Erfolgsquote der Herstellung liegt bei über 90%. Die Form der Spitze ist ausgehend vom Draht nach vorne zum Ende der Spitze hin immer weiter verjüngend. Dieses Ende der Spitze kann gut durch eine Halbkugel beschrieben werden. Die Halbkugel hat in unserem Fall einen Krümmungsradius von etwa $5 - 30\ \text{nm}$ (siehe Abb. 2.4). Wenn im folgenden von der Größe einer Spitze geredet wird, so ist der Krümmungsradius r der Halbkugel gemeint.

2.3.2 Charakterisierung und Diagnostik

Bevor man die frisch geätzte Spitzen in der Kammer testet, muss man sie von der Oxidschicht befreien, die sich an Atmosphäre nach dem Ätzen direkt bildet. Dazu erhitzt man die Spitze in der Kammer ressistiv, indem man einen Strom von etwa $3 - 3.5\ \text{A}$ durch den Drahtbügel, auf dem das Drahtstück mit der Spitze befestigt ist, fließen lässt. Dabei erhitzt sich die Spitze auf etwa $1000 - 1100\ \text{K}$ (bei abgedunkeltem Labor leuchtet sie mit bloßem Auge sichtbar schwach orange und ist im IR-Sichtgerät sehr hell leuchtend). Dabei sublimiert man die Oxidschicht [29]. Für die Reproduzierbarkeit

der Photoemissionsmessungen mit den Spitzen hat es sich als entscheidend erwiesen, dass die Spitzen eine möglichst glatte Oberfläche aufweisen. Damit ist gemeint, dass sich die Form der Spitze möglichst nah an einer Halbkugel annähern lassen sollte. Um darüber hinaus eine möglichst hohe optische Feldverstärkung zu erreichen, sollte der Krümmungsradius möglichst klein sein und im Bereich von $5 - 30 \text{ nm}$ liegen (siehe Abschnitt 2.6).

Warum scharfe Metallspitzen als Feldemitter?

Der Grund dafür, dass man scharfe Spitzen mit Krümmungsradien von $5 \text{ nm} \dots 1 \mu\text{m}$ als Feldemissionsquellen nutzt, liegt darin, dass man nur so die hohen Feldstärken ($\sim 2 \text{ GV/m}$) durch Anlegen einer moderaten Spannung U erreichen kann. Dies sei hier kurz erläutert: Die Spitze läuft unter einem vollen Winkel von etwa $6^\circ \dots 15^\circ$ am Apex zusammen. An diesem scharfen Ende der Metallspitze laufen die elektrischen Feldlinien mit sehr hoher Dichte zusammen, d.h. die Feldstärke ist dort stark überhöht.

Man kann die Feldstärke an der Oberfläche am Apex der Spitze schreiben als

$$F = \frac{|U|}{kr}, \quad (2.15)$$

wobei U die an die Spitze angelegte negative Spannung, r der Krümmungsradius und k ein geometrischer Abschwächungsfaktor ist. Die anderen Flächen seien geerdet. Dieser Faktor ist eine Korrektur zu dem Feld an einer metallischen Kugel mit gleichem Radius r (für die $k = 1$ gilt). Der geometrische Abschwächungsfaktor kann nur schwer analytisch berechnet werden; er hängt stark von der genauen geometrischen Form der Spitze und der Extraktionsanoden ab, jedoch wurden einige Näherungsformeln für verschiedene Geometrien gefunden. In der Literatur ist meist $k \approx 5$ angegeben [30]; dies gilt jedoch nur für Spitzen mit $r \geq 100 \text{ nm}$. Für kleinere Radien steigt die Abschirmung an, wobei Werte bis zu 35 berichtet werden [31]. Dort sind Werte auch bei einem für uns realistischen Radius von $r = 5 - 7 \text{ nm}$ von $k = 18$ angegeben. Eine bessere, direktere Möglichkeit den Faktor k experimentell zu bestimmen, ist der Vergleich der benötigten Spannung bei Feldionenmikroskopie mit dem aus der Kristallstruktur bestimmten Radius (siehe Abschnitt 2.3.2 für Erklärung).

Fowler-Nordheim-Graph

Quantitativ kann man das Feldemissionsverhalten gut über den sogenannten Fowler-Nordheim-Graphen beschreiben. Der Gesamtemissionsstrom einer Feldemitterspitze sei ausgehend von Gleichung 2.10 gegeben durch Integration der Stromdichte über die Emissionsfläche A (konstante Austrittsarbeits und Feldstärke angenommen über die Fläche A):

$$I(F) = j(F) * A = \frac{\tilde{c}_1 \beta(F, T)}{t^2(y)} F^2 \exp \left[-\tilde{c}_2 v(y) \frac{\phi^{\frac{3}{2}}}{F} \right], \quad (2.16)$$

wobei konstante Faktoren zu \tilde{c}_1 , \tilde{c}_2 zusammengefasst sind. Geht man nun von nicht stark variierender Feldstärke (so dass $v(y)$ und $t(y)$ als konstant betrachtet werden) und konstanter Temperatur aus, so ergibt sich mit Gleichung 2.15

$$I(U) = \frac{c_1 U^2}{kr} \exp \left[-c_2 \frac{kr\phi^{3/2}}{U} \right]. \quad (2.17)$$

Durch einfache Umformung kommt man nun zur Fowler-Nordheim-Darstellung

$$\log(I/U^2) = a - c_2 kr\phi^{3/2} * 1/U \quad (2.18)$$

mit dem Achsenabschnitt a . In dieser Darstellung verhält sich der Feldemissionsstrom linear über $1/U$. Aus der Steigung s ergibt sich dabei der Faktor kr zu

$$kr = \frac{s}{c_2 \phi^{3/2}} \quad (2.19)$$

mit $c_2 = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m_e}}{e\hbar} v(y)$.

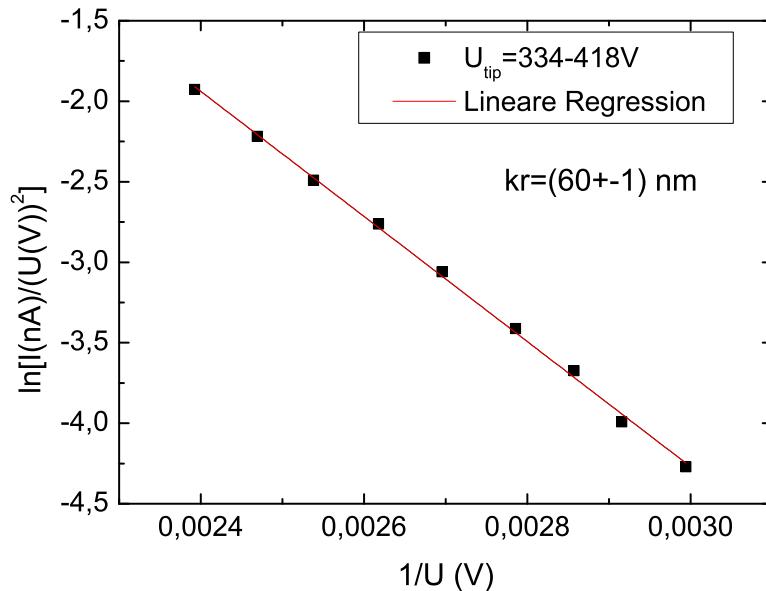


Abbildung 2.5: Fowler-Nordheim-Graph zur Bestimmung von kr . Dargestellt sind Messpunkte für eine Wolframspitze und ein linearer Fit. Aus der Steigung kann man den Spannungs-zu-Feldstärke Umrechnungsfaktor kr bestimmen. Typische Parameter wurden dazu eingesetzt (Austrittsarbeit $\phi_{\text{eff}} = 4.5 \text{ eV}$, $v(y) = 1$). Der Strom ist der verstärkte Strom am Phosphorschirm des MCP Detektors.

Feldemissionstest - FEM

Ein erster Test zur Bestimmung des Krümmungsradius der Spitze nach dem Einbau ist die Untersuchung des Feldemissionsverhaltens. Durch Einsetzen der typischen Parameter (Austrittsarbeit für W in (310)-Orientierung von $\phi = 4.35 \text{ eV}$, Emissionsfläche von $A = \pi(20 \text{ nm})^2$) in die Feldemissionsgleichung 2.16 ergibt sich als Zahlenbeispiel eine notwendige Feldstärke von etwa 3 GV/m , um einen Strom von etwa $1 \text{ nA} \sim 10^{10} \text{ Elektronen/s}$ zu erreichen. Das bedeutet, dass (laut Gleichung 2.15) bei einer Spitz mit einem Krümmungsradius von 10 nm und einem angenommenen $k = 15$ die benötigte Feldstärke für einen makroskopischen Feldemissionsstrom bereits mit einer angelegten Spannung von etwa -400 V erreicht werden kann.

Feldionenmikroskopie und Feldevaporation

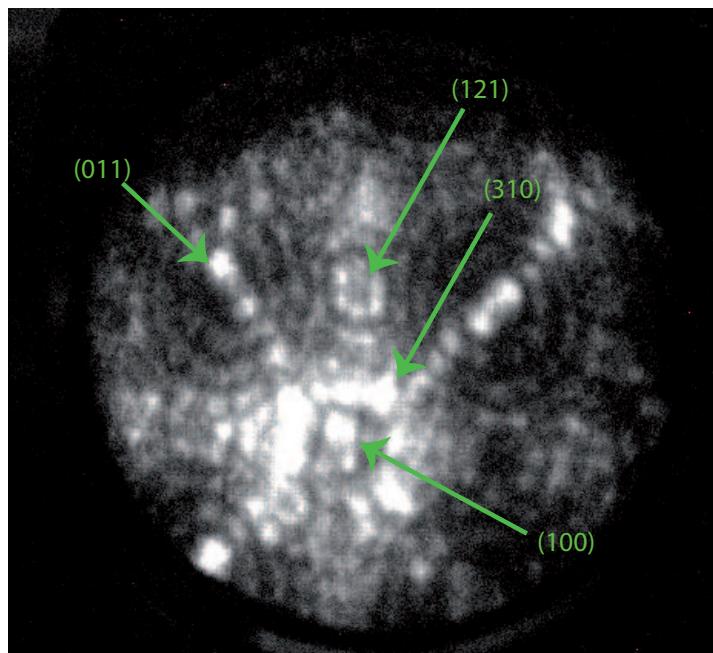


Abbildung 2.6: Feldionenmikroskopiebild (FIM) einer Wolfram-(310)-Spitze. Das Bild ist bei Raumtemperatur aufgenommen, die an die Spitz angelegte Spannung betrug etwa $+6.3 \text{ kV}$. Eingezeichnet (Pfeile) sind die Positionen ausgewählter kristallographischer Richtungen. Durch Abzählen der Stufen zwischen zweier solcher Richtungen ist es möglich, den Krümmungsradius der Spitz zu bestimmen (siehe Abschnitt 2.3.3).

Eine weitere Diagnostik zur Charakterisierung der Spitzen ist die Feldionenmikroskopie (FIM). Entwickelt von Müller 1951 [32], stellte sie die erste bildgebende Technik dar, um einzelne Atome eines Festkörpers sichtbar zu machen [33]. Dazu füllt man die Kammer mit einem bildgebenden Hintergrundgas bei einem Druck von etwa $5 \times 10^{-6} \text{ mbar}$;

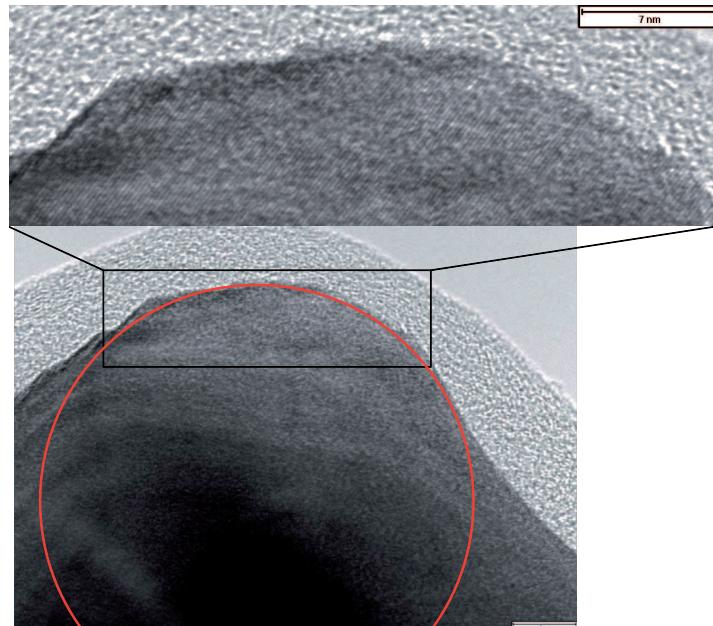


Abbildung 2.7: Transmissionselektronenmikroskopbild einer von uns gefertigten Wolframspitze bei etwa $7 \cdot 10^5$ -facher Vergrößerung. Die halbtransparente Schicht ist vermutlich eine amorphe Oxidschicht, die sich nach dem Ätzen bildet. Der Kreis nähert den Spitzenradius an und hat einen Radius von 24 nm. Schwach sichtbar in der Detailansicht oben sind Streifen, die von der Gitterstruktur des Wolfram stammen. Die kleine Skala oben und unten misst 7 nm. (Aufnahmen dankenswerterweise durchgeführt von Alexander Ziegler.)

für Wolfram eignet sich Helium gut. Dann erzeugt man am Apex der Spitze ein starkes positives Feld von ~ 40 GV/m durch Anlegen einer positiven Spannung von etwa 2 ... 15 kV. Bei diesen hohen Feldstärken werden die Heliumatome, die an die Spitzenoberfläche gelangen, feldionisiert und dann zur Vielkanalplatte (MCP, *micro-channel-plate*) beschleunigt. Die Ionentrajektorie ist in etwa radial von der Spitzenoberfläche zum Detektor. Dadurch projiziert sich die Oberfläche auf den Detektor. Die erreichte Vergrößerung ist in etwa gegeben durch das Verhältnis des Abstands Spitzendetektor zu Spitzenradius. Damit ergibt sich für eine 10 nm große Spitzendetektor und einen Abstand von 1 cm eine Vergrößerung von 10^6 . Da die Ionisationsrate stark nichtlinear von der Feldstärke abhängt, werden kleine Feldunterschiede an der Spitzenoberfläche in Kontrast auf dem Bild der MCP umgewandelt. Diese Feldunterschiede hängen sehr von der atomaren Struktur bzw. der Rauigkeit der Spitzendetektor ab. Die Ionen bilden dadurch räumlich die Feldunterschiede und damit die Oberfläche der Spitzendetektor auf die MCP ab. So ist es möglich, die atomare Rauigkeit, kristallographische Struktur sowie die Ausrichtung des Wolframkristalls aufzulösen (siehe Abb. 2.6). Interessant ist dabei, dass die Spannung, bei der das FIM-Bild am kontrastreichsten erscheint (die sogenannte Best-Bild-Spannung) sehr genau bestimmbar ist. Sie kann man mit der theoretischen Feldstärke, der sogenannten Best-Bild-Feldstärke, vergleichen. Diese ist schwach radiusabhängig und liegt für Helium

und Spitzen mit etwa 10 nm Radius bei 47 GV/m [27].

Eine Möglichkeit, um Verunreinigungen und Unebenheiten auf der Spitzenoberfläche zu beseitigen, ist Feldevaporation. Ab einer Feldstärke von etwa 80 GV/m (bei 0 K laut [27]) werden die Wolframatome selbst feldionisiert und lösen sich von der Spitzenoberfläche. Dies ist im Feldionenmikroskopmodus bei Raumtemperatur sehr gut sichtbar. Man sieht, wie sich die Oberfläche Atom für Atom langsam abbaut. Der Prozess ist selbstregulierend: Eine anfängliche lokale Erhebung an der Spitze führt dort zu einem höheren statischen Feld, so dass lokal die Evaporationsrate erhöht ist und diese Erhebung langsam abgebaut wird. Dadurch wird die lokale Krümmung kleiner und die Evaporation kommt zum Stillstand. Fremdatome haben typischerweise ein niedrigeres Evaporationsfeld, so dass diese zuerst feldevaporiert werden. Dadurch ist es möglich die Spitzenoberfläche zu säubern. Ist die Oberfläche bereits glatt und frei von Adsorbaten, so kann man durch eine weitere Erhöhung der Spannung ein langsames Abtragen der Wolframatome erreichen und einen dadurch sich stetig vergrößernden Krümmungsradius erhalten [34].

2.3.3 Krümmungsradiusbestimmung

Es folgt eine kurze Zusammenfassung über die Möglichkeiten, in unserem Experiment den Radius der Metallspitzen und außerdem durch Kombination verschiedener Methoden den von der Emittergeometrie abhängigen Feldabschwächungsfaktor k experimentell zu bestimmen.

Raster/Transmissions-Elektronenmikroskopie

Die Bestimmung des Krümmungsradius mit einem Rasterelektronen- oder Transmissionsselektronenmikroskop (SEM oder TEM) ist eine ex-situ Bestimmung, d.h. sie wird außerhalb der Kammer in einem eigenen Aufbau vorgenommen. Dies ist eine sehr direkte Methode, da sie ein direktes Bild der Spitze liefert (siehe Abb. 2.4). Im Bild wird dann an das Ende der Spitze ein Kreis angenähert, dessen Radius den Spitzenradius approximiert. Mit einem guten SEM kann man Spitzen mit Radien bis zu 5 nm leicht bestimmen. Bei TEM Aufnahmen erreicht man bessere, nahezu atomare Auflösung, wobei man sogar die Gitterstruktur auflösen kann (siehe Abb. 2.7).

Ringzählmethode in Feldionenmikroskopie

Die Bestimmung mithilfe der Ringzählmethode ist neben der SEM/TEM-Bestimmung eine weitere, sehr direkte Methode, da auch sie eine Bild der Spitzenoberfläche mit zugehöriger Längenskala liefert. Man benutzt bei der Methode die Tatsache, dass man in FIM-Bildern meist leicht Pole verschiedener kristallographischer Ausrichtungen (durch Miller-Indizes bezeichnet) ausmachen kann. Die Methode ist ausführlich in Ref. [27] dargestellt. Der Radius der Spitze wird bestimmt, indem man die Anzahl an Ringe/Stufen

zwischen bekannten Polen in FIM Bildern zählt. Die Ringe/Stufen ergeben sich durch die Kristallebenen aus denen der Kristall aufgebaut ist. Den Radius erhält man dann aus der Stufenhöhe s , der Anzahl der Stufen n und dem Winkel α zwischen beiden Polen aus geometrischen Überlegungen (siehe Abb. 2.8) wie folgt:

$$r = \frac{ns}{1 - \cos\alpha}. \quad (2.20)$$

Die dabei benötigte Stufenhöhe ergibt sich aus dem Miller-Index des Ausgangspols bei einem kubischen Kristallgitter mit Gitterkonstante a zu

$$s = \frac{a}{\delta(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}. \quad (2.21)$$

Im Fall eines bcc-Gitters ist $\delta = 1$ für eine gerade Summe $h + k + l$ des Miller-Index, für eine ungerade Summe ist $\delta = 2$ [27]. Der Winkel α ist gegeben durch

$$\cos\alpha = \frac{hh' + kk' + ll'}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}(h'^2 + k'^2 + l'^2)^{1/2}}. \quad (2.22)$$

Die Ringzählmethode soll hier am Beispiel von Abb. 2.6 erläutert werden. Wolfram hat eine Gitterkonstante von $a_W = 3.2 \text{ \AA}$ [35]. Daraus ergibt sich eine Stufenhöhe von $s_{011} = 2.23 \text{ \AA}$. In diesem Bild erkennt man 5 ± 1 Stufen/Ringe zwischen (011) und (121). Der Winkel ist $\alpha_{(011)(121)} = 30^\circ$. Der Radius ergibt sich dadurch mit Gleichung 2.20 zu $r = 8.3 \pm 1.6 \text{ nm}$.

Man kann sogar räumliche Variationen des lokalen Krümmungsradius bestimmen, indem man den Radius zwischen verschiedenen kristallographischen Polen bestimmt.

Die Anwendbarkeit der Methode beschränkt sich jedoch auf Spitzenradien zwischen 5...100 nm. Die untere Grenze ist durch die Schwierigkeit gegeben, bei kleinen Radien, d.h. hoher Vergrößerung, die kristallographischen Pole/Richtungen zu erkennen. So wird es zunehmend schwieriger, Ringe/Stufen zu zählen [31]. Die obere Grenze ist durch die Überschlagsfestigkeit des Aufbaus gegeben: Bei uns konnten wir bis zu +17 kV an Spitzen anlegen, was mit $k = 4$ und Helium als Bildgas in eine obere Grenze des Krümmungsradius von 100 nm resultiert. Bei großen Spitzen wird es außerdem zunehmend schwierig, die Stufen und Atome klar aufzulösen.

Best-Bild-Feldstärke in FIM

Die theoretische Best-Bild-Feldstärke bei FIM mit Wolframspitzen und Helium als bildgebendem Gas ist bekannt [27]:

$$F(r) = 47.5 \text{ GV/m} - 0.035 \text{ GV/m} * (r/\text{nm}). \quad (2.23)$$

Sie hängt damit auch leicht vom Spitzenradius ab. Man kann daraus und mittels Gleichung 2.15 sowie der experimentell bestimmten Best-Bild-Spannung den Faktor kr bestimmen. Es ergibt sich im Beispiel von Abb. 2.6 mit $r \sim 10 \text{ nm}$ also $kr = U/F = 6.3 \text{ kV}/47 \text{ GV/m} = 134 \text{ nm}$.

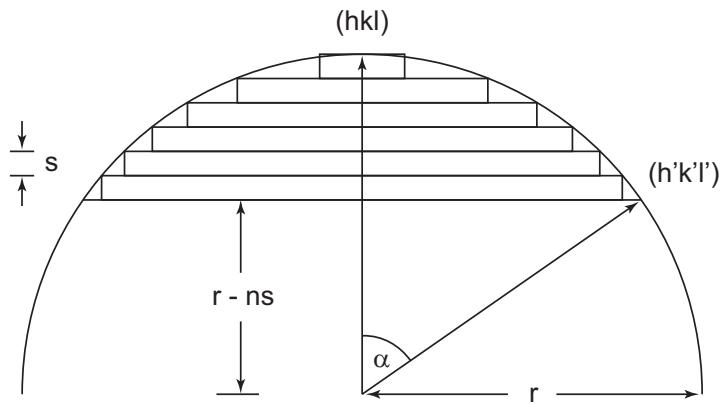


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Ringzählmethode. Aus der Anzahl der Stufen mit Stufenhöhe s und dem Winkel α zwischen den Richtungen mit Miller-Index (hkl) und $(h'k'l')$ kann man den Radius bestimmen. Die Stufen der Kristallebenen erzeugen höhere Felder, dadurch sind sie in FIM gut erkennbar undzählbar.

Durch Kombination mit dem aus der Ringzählmethode bestimmten Radius kann man dadurch auch den geometrischen Abschwächungsfaktor k für diese Spitze bestimmen: Er beträgt in dem Beispiel $k = 134 \text{ nm}/8 \text{ nm} = 17$, damit in relativ guter Übereinstimmung mit [31]. Der Fehler bei der etwas subjektiven Bestimmung der Best-Bild-Spannung liegt bei wenigen Prozent [27].

Fowler-Nordheim-Graph

Mit der Fowler-Nordheim-Gleichung ergibt sich ein linearer Verlauf, wenn man den integrierten Strom logarithmiert und über den Kehrwert der Spannung $1/U$ aufträgt (siehe Abb. 2.5). Aus der Steigung kann man durch Gleichung 2.19 kr bestimmen. Dabei muss man jedoch den Wert der Austrittsarbeit als bekannt voraussetzen. Ist die angenommene Austrittsarbeit unterschätzt (überschätzt), z.B. durch Adsorption von Fremdatomen [36], so ist der Faktor kr entsprechend überschätzt (unterschätzt).

Feldemissionsspektrum

Durch das Messen des Feldemissionsspektrums und durch die Anpassung der Theoriekurve (Gleichung 2.14) erhält man die Feldstärke und dadurch den Faktor kr . Zu beachten ist, dass der Faktor k in diesem Fall ein anderer sein wird als im FIM-Modus, da er geometrieabhängig ist. Die geometrische Anordnung der Elektroden ist für den Faktor entscheidend. So haben wir in der Spektrometergeometrie die Extraktionsanode (den „Spektrometerrüssel“) nur 1 – 3 mm von der Spitze entfernt (siehe Abb. 2.11). Dadurch ist der Abschirmungsfaktor etwa 30 Prozent kleiner als für die Geometrie, bei der die MCP etwa 4 cm vor der Spitze ist. Bei gleicher Potentialdifferenz zwischen Spitze und „Rüssel“ und zwischen Spitze und MCP ist das Feld im ersten Fall somit etwa 30

Prozent größer. Dies hängt aber stark vom Abstand von Spitze zu Rüssel ab, so dass der Faktor von Spitze zu Spitze um etwa 10 Prozent streuen kann. Außerdem ist das Ergebnis von kr von der angenommenen Austrittsarbeit abhängig (wie bei der Bestimmung aus dem Fowler-Nordheim-Graphen).

Optische Feldverstärkung

Laut Abb. 2.23 hängt die optische Feldverstärkung vom Radius der Spitze ab. Kann man nun die optische Feldverstärkung messen (durch Vergleich zwischen Theorie und Experiment im Photoemissionsexperiment), erhält man dadurch den Krümmungsradius. Dies ist sicherlich die schwierigste Methode, da zum Beispiel die Spotgröße des Lasers sehr gut bekannt sein muss.

2.4 Vakuumkammer und Elektronenspektrometer

In diesem Abschnitt wird der Aufbau der Vakuumkammer (Abb. 2.9) detailliert dargestellt. Für die Feldionenmikroskopie und um die Spitzenoberfläche möglichst sauber zu halten ist Ultrahochvakuum ($p \sim 10^{-10}$ mbar) erforderlich. Erreicht wird dies bei uns durch die Kombination einer Vorpumpe¹, einer Turbomolekularpumpe² und zweier passiver Pumpen (Iongetterpumpe³ und Titansublimator⁴). Die Titan-Sublimationspumpe befindet sich an einem T-Stück nahe an der Hauptkammer, so dass der Pumpleitwert hoch ist. Mit der Turbopumpe wird durch die Ionenpumpe gepumpt. Weiterhin besteht die Möglichkeit, das System mit einem Eckventil zwischen Ionenpumpe und Turbopumpe abzuschliessen. Ein Restgasanalysator⁵ ist zur Lecksuche und zur Bestimmung des Restgasspektrums kurz vor der Turbopumpe angeschlossen.

Nach dem Brechen des Vakuums und dem Einbau einer neuen Spitze wird die Kammer für etwa 6 – 8 h bei 120 °C ausgeheizt. Danach wird eine frische Titanschicht als Pumpschicht aufgetragen⁶. Dadurch kann man einen Druck von etwa 5×10^{-10} mbar routinemäßig erreichen. Der Druck ist dominiert von Restwasserstoff, der aus den Stahlkammerwänden herausdiffundiert. Bei diesem Druck ist die sogenannte Monolagenbildungszeit, die Zeit zur Bildung einer einzelmolekularen Schicht, etwa 30 min für H₂ [37]. Der Druck kann noch um etwa eine Größenordnung verringert werden, wenn die Titansublimationspumpe noch mit flüssigem Stickstoff heruntergekühlt wird. Dabei erhöht sich die passive Pumpleistung der Titanschicht um einen Faktor 2 bis 7, je nach Gassorte(laut [38]). Dadurch kann ein Enddruck von 4×10^{-11} mbar erreicht werden, gemessen

¹Pfeiffer Vacuum DUO 10M, Pumpleistung 10 m³/h.

²Pfeiffer Vacuum HiPace 80, Pumpleistung 67 l/s (kurz Turbopumpe) für N₂.

³Gamma Vacuum TiTan CV 100L, Pumpleistung 100 l/s.

⁴Gamma Vacuum TSP, 3 Filamente, mit Kryoschild

⁵Stanford Research System RGA 100

⁶Das Filament wird erst für 30 s ausgeheizt bei 35 A und danach für 30 s bei 47 A erhitzt, um das Titan auf der Oberfläche zu deponieren.

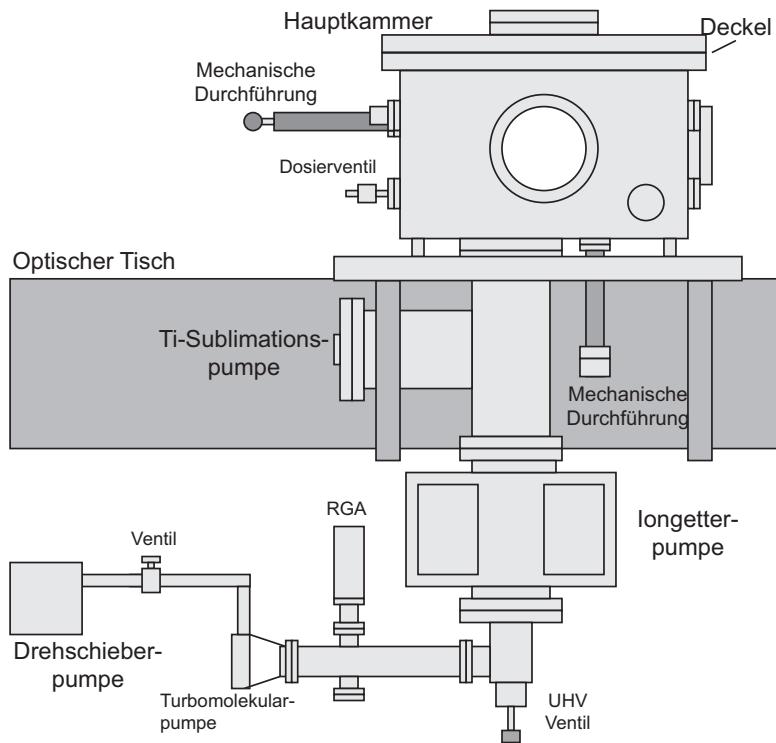


Abbildung 2.9: Überblick über den Aufbau des Vakuumsystems.

mit der Ionisationsdrucksonde⁷, die oben an der Kammer angebracht ist.

Die eigentliche Experimentierkammer (Abb. 2.10) ist quaderförmig⁸. Sie birgt ausreichend Platz für verschiedene Komponenten im Kammerinneren und ermöglicht einen bequemen Zugang ins Innere, wenn der obere rechteckige Deckel abgenommen wird. Die Dichtung ist ein Aluminium-Draht mit 1.6 mm Durchmesser und einer rechteckigen Form, welche den Deckelumfang nachbildet. Es war leider nur durch starkes Anziehen der Schrauben (Drehmoment von 120 N/m und stellenweise mehr) und durch Ausheizen der Kammer möglich, den Deckel zuverlässig leckfrei zu schliessen, da eine Stufe durch den Hersteller am Flansch nicht, wie eigentlich vorgesehen, eingefräst wurde (laut Hersteller sollte dabei die Dichtung aus Gold besser funktionieren). An der Kammer befinden sich die Flansche, welche die elektrischen Durchführungen für die Spitze, den Detektor und für das Spektrometer bereitstellen. Es besteht die Möglichkeit, mit zwei mechanischen Durchführungen wahlweise zwei verschiedene Detektoren vor die Spitze zu bewegen. Zum einen befindet sich eine Vielkanalplatte (MCP) etwa 4 cm von der Spitze entfernt (siehe Abb. 2.11). Dabei handelt es sich um einen ortsauflösenden Elektronendetektor mit einem dynamischen Bereich von etwa 4 Größenordnungen (von Einzelelektronennachweis bis zu pA bei maximaler Rückseitenspannung). Mit diesem kann

⁷Leybold IONIVAC IE 514

⁸CVT Ltd.UK

man z.B. das räumliche Emissionsmuster studieren oder auch FIM-Bilder aufnehmen. Um das Energiespektrum der Elektronen zu vermessen, kann man mittels der mechanischen Durchführungen die MCP herausfahren und ein Spektrometer vor die Spitze zu positionieren.

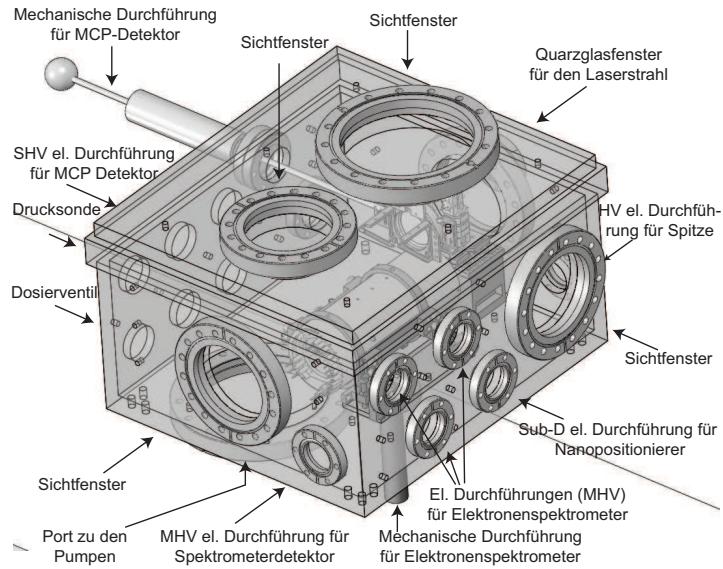


Abbildung 2.10: Überblick über den Hauptteil der Vakuumkammer. Die Portbelegung ist eingezzeichnet.

2.4.1 Elektronenspektrometer

Das Elektronenspektrometer ist ein sogenanntes Gegenfeldspektrometer [39, 25]. Dieses wurde in Zusammenarbeit mit der Firma STAIB Instruments entwickelt (Abb. 2.11).

Prinzipiell werden die Elektronenprojektionen von der Spitze erst mit einem elektronenoptischen Linsensystem kollimiert und dann mit einem Gegenfeld, das durch ein engmaschiges Gitter E erzeugt wird, abgebremst. Die Filter- bzw. Abbremsspannung definiert dadurch einen Hochpass in der Energie für Elektronen: Alle Elektronen, die mindestens eine gewisse Gesamtenergie (vorgegeben durch die Filterspannung) haben, werden durch das Gitter transmittiert und dann auf einer MCP detektiert. Das gemessene Signal ist somit integriert über alle Energien bis zu dieser Minimalenergie. Die Filterspannung des Gitters wird nun gerastert und man misst die Zählrate in Abhängigkeit der Spannung. Eine typische Messkurve ist in Abb. 2.12a) gezeigt.

Der Aufbau sei nun im Einzelnen erklärt: Die Spitze ist bei den Spektrometermessungen auf Erdpotential gelegt. Durch Anlegen einer positiven Spannung U_{L0} an die erste Elektrode $L0$ wird ein entsprechend hohes statisches Feld an der Spitze erzeugt. Dieses Feld sorgt dafür, dass ein gewisser Anteil der Elektronen durch die Apertur in das Spektrometer gelangen. Die Linsenelemente $L1$, $L2$ und $L3$ sorgen nun dafür, dass

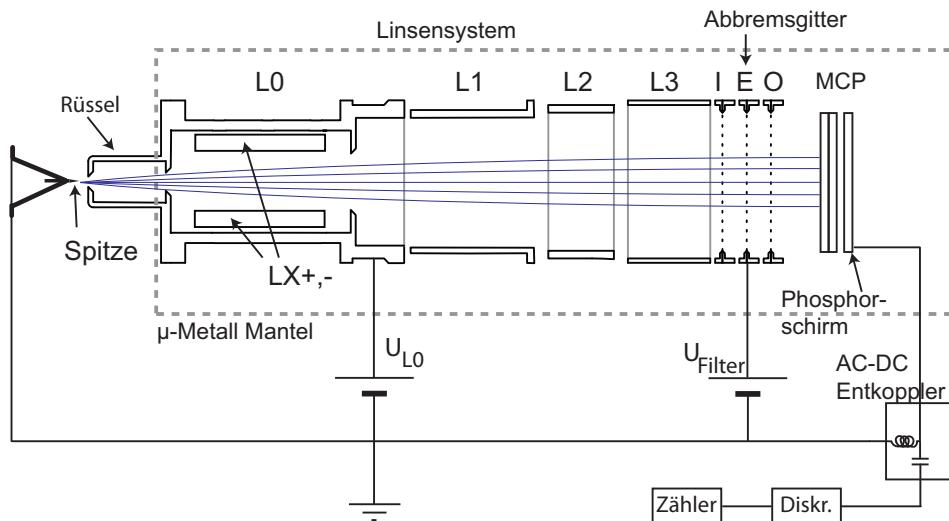


Abbildung 2.11: Layout des Gegenfeldspektrometers. Elektronentrajektorien sind als blaue Linien eingezeichnet. Die Elektronen werden durch das Linsensystem kollimiert, am Abbremsgitter E energiefiltert und schließlich mit einem Elektronendetektor registriert.

der Elektronenstrahl durch geeignete Spannungen an diesen Elektroden kollimiert wird. Dahinter befinden sich drei Gitter: das mittlere ist das eigentliche Abbremsgitter, die anderen sind relativ zum Abbremsgitter auf einem +10 V höheren Potential gehalten. Durch diese kleine Potentialdifferenz verhindert man einen großen Felddurchgriff, den sogenannten „Butzenscheiben-Effekt“. Darunter versteht man die Verformung der Äquipotentiallinien am Gitter. Diese liegen dann nicht exakt parallel zur Gitterebene, sondern ragen etwas zur anderen Seite durch.

Die Elektronen, die das Abbremsgitter passieren können, werden nachbeschleunigt, indem an der MCP-Vorderseite eine Spannung von +150 V anliegt. Diese induzieren eine Elektronenlawine, die auf den Phosphorschirm trifft. Der Elektronen-Puls wird dann kapazitiv ausgekoppelt und dadurch von der Hochspannungsseite isoliert. In einem Diskriminatorkreislauf werden dann die Pulse in TTL-Pulse umgewandelt und in einer Zählerkarte registriert.

Die absolute Detektionseffizienz, das Verhältnis von gezählten Pulsen zu emittierten Elektronen, beträgt etwa 0.1...1%. Dominiert ist der Verlust an Zählrate durch den begrenzten Akzeptanzwinkel des Spektrometers. Um die oben genannte Effizienz zu erreichen sollte die Spitze gut ausgerichtet sein und die Emissionsrichtung der Elektronen auf der elektronenoptischen Achse des Spektrometers liegen. Dabei entfällt in etwa ein Verlustfaktor 4 auf die Umwandlung der Elektronenpulse in registrierte TTL-Pulse (dies kann man durch Vergleich vom optischen Zählen auf dem Phosphorschirm der MCP zu der Zählrate in der Datenerfassungssoftware überprüfen). Der Rest geht durch den begrenzten Akzeptanzwinkel verloren. Sofern bei Messungen die Detektionseffizienz viel schlechter ist als der oben genannte Wert, so kann die Schwelle des Diskriminators nicht

optimal eingestellt sein, so dass man diese dann Ändern sollte.

Zur Justage des Spektrometers betrachtet man die Feldemission. Ziel ist es, dass die Elektronenbahnen möglichst optimal kollimiert werden, so dass ein möglichst großer Anteil der Elektronen parallel auf das Abbremsgitter trifft. Es zeigt sich, dass im Fall optimaler Justage die MCP relativ homogen ausgeleuchtet ist. Wenn man die Filterspannung variiert, sollte die Messkurve möglichst viele Elektronen bei hohen Energien (d.h. sehr kleinen Filterspannungen) aufzeigen. Auch sollte die Messkurve möglichst konstant verlaufen, sobald alle Elektronen durchgelassen werden und man über einen größeren Bereich die Filterspannung variiert. Als Stellschrauben dienen die Spannungen an den Linsen L_1 bis L_3 . Ihre Spannungen U_{L1} bis U_{L3} sind proportional zur Abzugsspannung U_{L0} (über einen Spannungsteiler mit Potentiometern realisiert). Wenn man also die Abzugsspannung ändert, so werden die anderen Spannungen entsprechend proportional mitgeändert. Dieses Design wird daher gewählt, da die elektronenoptischen Eigenschaften von Linsen in erster Näherung nur durch das Verhältnis der Spannungen definiert sind. Bei der Justage ändert man diese Proportionalitätskonstante, und damit die elektronenoptischen Eigenschaften. Hat man die Linsen für eine Abzugsspannung optimiert, so sollte das Spektrometer dann auch für andere Extraktionsspannungen gut justiert sein. Ändert man jedoch die Extraktionsspannung sehr stark (mindestens etwa 50 %), so kann es nötig sein, die Linsen nach obigem Vorgehen nachzustellen.

Hat man nun eine Kurve aufgenommen, so erhält man durch Ableiten der Kurve das Spektrum. Zur Bestimmung der Fermi-Energie, also zur Kalibrierung der Energieskala, nutzen wir die bekannten Eigenschaften der Feldemission: In etwa bei der Fermi-Energie E_F eines Metalls findet man auf der Energieachse den Feldemissionspeak. Wir nehmen ein Feldemissionsspektrum auf und vergleichen dieses mit der Theoriekurve (nach Gleichung 2.14). Ein Fit ergibt die Position der Fermi-Energie (siehe Abb. 2.13). Aus Vergleich der theoretischen mit der experimentellen Halbwertsbreite kann man eine Auflösung von etwa 80 meV bestimmen. Da das statistische Schrot-Rauschen der Zählrate beim Ableiten jedoch verstärkt wird, muss man die Daten auf besondere Weise auswerten: Die Messpunkte werden einem Glättungsalgorithmus unterworfen, der das Thema des nächsten Abschnittes ist. Außerdem nimmt das Schrotrauschen mit \sqrt{N} zu, so dass man bei niedrigen Elektronenenergien (links im Scan bei Abb. 2.12) ein höheres Rauschen hat, als bei hohen Elektronenenergien. Dies ist ein Nachteil eines Gegenfeldspektrometers im Vergleich zu z.B. einem hemisphärischen Spektrometer, bei dem jeweils nur Elektronen in einer gewissen Energiebreite ΔE detektiert werden und nur diese zum Schrotrauschen beitragen.

2.4.2 Datenanalyse und -auswertung

Die typischen Daten eines Scans sind in Abb. 2.12a) dargestellt. Der Fehlerbalken wurde im Sinne einer Mindestfehlerabschätzung mit \sqrt{N} als Schrotrausch-dominiert angenommen. Andere Fehlerquellen könnten sein. Die Dunkelzählrate, die allerdings im Experiment meist vernachlässigbar gering ist. Eine große Fehlerquelle ergibt sich aus

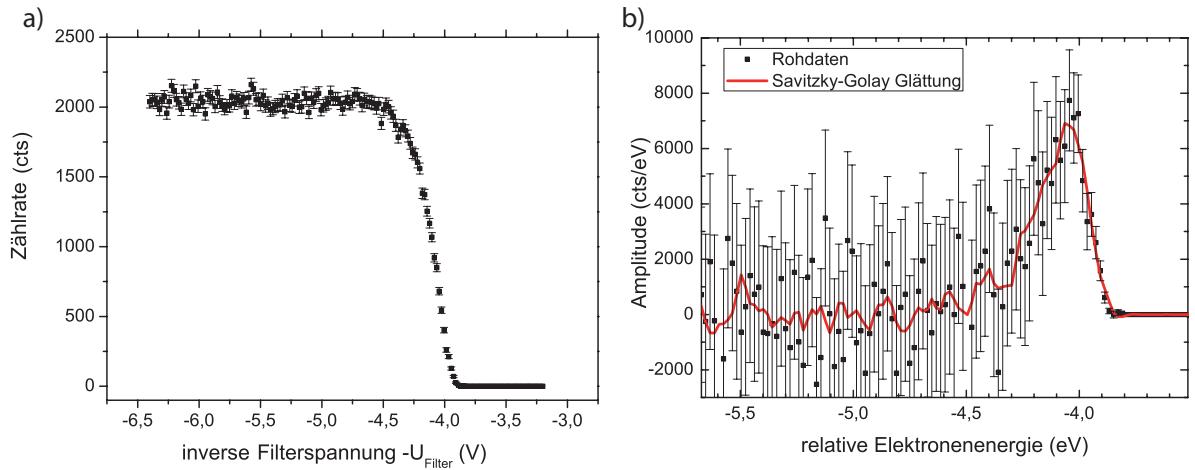


Abbildung 2.12: a) Dargestellt ist eine typische Spektrometermesskurve für einen Feldemissionsstrom von der Spitze. Ganz links werden alle Elektronen durchgelassen. Der Fehlerbalken ist unter der Annahme von Schrotrausch-dominierten Fluktuationen angegeben. Die Schrittweite ist 20 meV. b) Hier ist das Spektrum dargestellt, welches durch Ableitung des Scans von a) erhalten ist. Der Fehlerbalken ergibt sich durch die Differentiation und dem Schrotrausch-dominierten Fehlerbalken aus a.). Er wächst zu niedrigen Energien stark an, da das Rauschen durch die Ableitung sich in eine große Rauschamplitude übersetzt. Durch Glätten mit dem Savitzky-Golay-Algorithmus über 0.2 eV mit einem Polynom 3. Ordnung wird die Kurve rauschärmer (rote Linie; siehe Text für Details). Zu sehen ist der Feldemissionspeak.

instabilem Feldemissionsstrom. Dies kann nicht-stetige Sprünge in der Zählrate verursachen. Daher wurde immer über viele Scans gemittelt, um die auftretenden Sprünge wegzumitteln. Die Ableitung der Messkurve ist in Abb. 2.12b) als schwarze Punkte dargestellt. Der Fehlerbalken ist aus dem Fehlerbalken des Scans bestimmt. Zwei benachbarte Punkte im Scan bei der Energie $E_1, E_2 = E_1 + \Delta E$ haben in etwa gleiche Zählrate N . Der Schrotrauschannteil ist damit $\sigma_{1,2} = \sqrt{N}$. Beim Ableiten ergibt sich dann der Fehler, unkorreliertes Rauschen vorausgesetzt, $\sigma_E = \frac{\sqrt{(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}}{\Delta E} = \sqrt{2}\sigma/\Delta E$. Man sieht, dass es extrem schwierig ist, ohne Glätten etwas im Rauschen zu erkennen. Dies liegt darin begründet, dass Differentiation eine lokale Operation ist. Durch die Einbeziehung der nächsten Nachbarpunkte sollte man glattere Kurven erhalten. Eine bewährte Möglichkeit dazu ist den Savitzky-Golay-Algorithmus [40] anzuwenden. Bei diesem Algorithmus handelt es sich um eine Verallgemeinerung des gleitenden Durchschnitts. Der Wert an einer Stelle wird mit der Methode der kleinsten Quadrate für die Koeffizienten für ein Polynom n -ten Grades unter Berücksichtigung S nächstliegender Punkte bestimmt. Die Parameter des Algorithmus sind somit die Anzahl an Punkten S , die man zum Berechnen an einer Stelle benutzt und die Ordnung n des Polynoms, das man zum Approximieren an der Stelle nutzt. Die Anwendung dieses Algorithmus

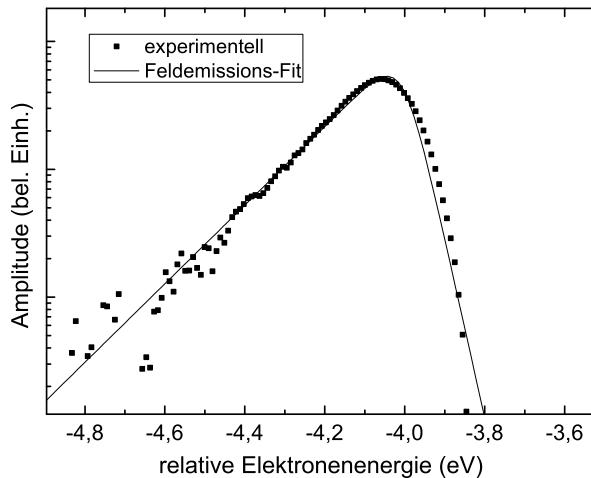


Abbildung 2.13: Logarithmisch dargestelltes Feldemissionsspektrum mit hoher Zählstatistik. Durch Vergleich der experimentellen Daten mit der Theoriekurve, kann man die Position der Fermi-Energie bestimmen. Sie liegt hier bei -4.0 eV .

setzt voraus, dass man die Messkurve gut durch ein Polynom mit den obigen Parametern annähern kann. Bei Daten mit sehr niedriger Zählrate (wie bei späteren Messungen gezeigt) hat es sich bewährt, mehrmals nacheinander zu glätten. Man erkennt, dass das Ergebnis nach einmaligem Glätten bereits ein deutlich niedrigeres Rauschlevel hat.

2.5 Lasersystem und optischer Aufbau

Für alle hier präsentierten Messungen der Photoemission wurden Pulse eines Kerr-Linsen-modengekoppelten Titan:Saphir-Oszillators mit Wiederholrate von 80 MHz und einer Pulslänge von etwa 6 fs benutzt⁹. Er hat eine maximale Ausgangsleistung von etwa 600 mW, was 7 nJ Pulsennergie entspricht. Das Spektrum und eine typische nahezu chirp-freie interferometrische Autokorrelationsspur sind in Abb. 2.15 zu sehen. Auf der Wegstrecke vom Laser zur Vakuumkammer werden etwa 80 – 90 mW an Leistung für die Phasenstabilisierung abgezweigt (siehe Abschnitt 2.5.1). Durch das breite Laser-Spektrum ist es außerdem nötig, die Dispersion zu kompensieren. Diese wird hauptsächlich durch das Vakuumfenster, durch das der Laserstrahl in die Kammer gefädelt wird, sowie durch das Abschwächerrad und die etwa 3 m Luft hervorgerufen. Im Kammerinneren befindet sich die Fokussieroptik (ein Off-axis-Parabolspiegel mit einer Brennweite $f = 15\text{ mm}$ von der Firma Kugler), mit dem der Laserstrahl auf eine Spotgröße von etwa $2.4 \pm 2\text{ }\mu\text{m}$ ($1/e^2$ -Radius der Intensität) am Ort der Spitze fokussiert wird. Die Spitze ist auf einem x-y-z-Nanopositioniersystem¹⁰ installiert.

⁹Venteon < 8 fs Pulse:One Power Edition.

¹⁰Von Attocube: Zwei ANPx101 (horizontal) und ein ANPz101 (vertikal)

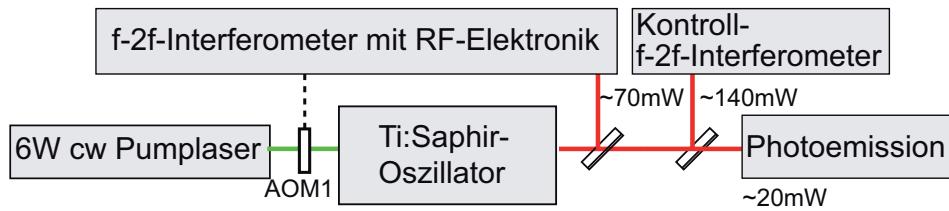


Abbildung 2.14: Übersicht des optischen Aufbaus. Ein Teil des Lichts wird zur Stabilisierung in das f-2f-Interferometer geschickt. Die dann phasenstabilen Pulse werden zum Photoemissionsexperiment geleitet. Bei den Messungen konnte dabei mit dem Kontrollinterferometer die Langzeitstabilität der Phase überprüft werden, da langsame Drifts sich sonst in den Messungen negativ niederschlagen würden.

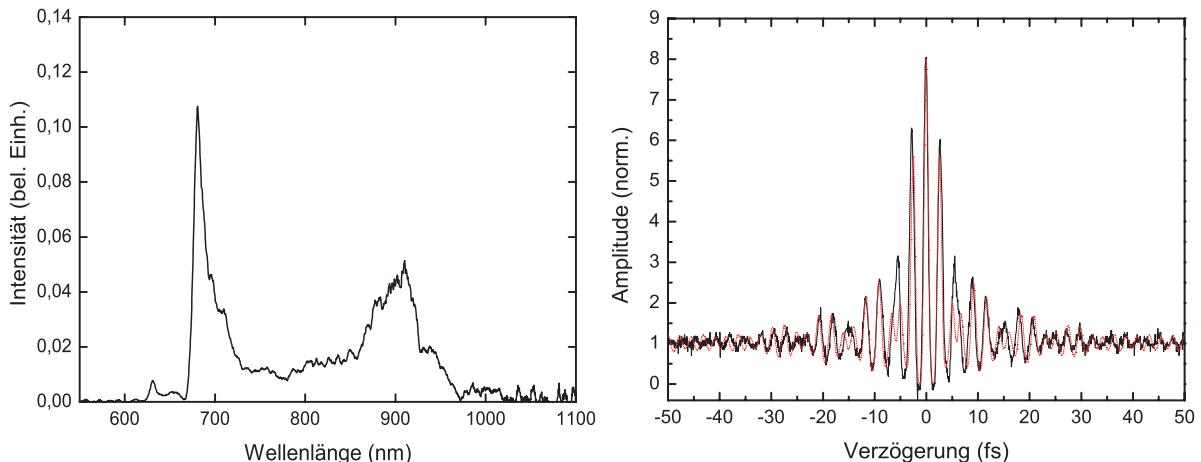


Abbildung 2.15: Spektrum und Autokorrelationsspur der Ti:Sa-Oszillator-Pulse. Die Zentralwellenlänge ist 820 nm und entspricht 1.51 eV (Schwerpunkt des Spektrums im Frequenzraum). Rot gestrichelt ist die berechnete Spur unter der Annahme von flacher spektraler Phase. Sie entspricht einer Pulslänge (FWHM) von 5.1 fs.

Die Dispersionskompensation geschieht durch zwei Paar DCMs (engl. *double-chirped-mirror*)¹¹. Es besteht die Möglichkeit, ein Michelson-Interferometer in den Strahlengang einzufügen, um die Aufnahme von Autokorrelationsspuren zu ermöglichen. Dabei kann entweder ein BBO (Beta-Bariumborat) oder die Spitze als nichtlineares Element dienen. Im ersten Fall ist das detektierte Signal frequenzverdoppeltes Licht, im zweiten Fall betrachtet man den Photoemissionsstrom aus der Spitze. Als weiteres wichtiges Element sei noch eine Halbwellenplatte erwähnt¹², die dafür sorgt, dass die Polarisation des Lichts parallel zur Spitzenachse liegt. Dadurch stellt man sicher, dass die Feldverstärkung am Apex der Spitze am höchsten ist. Von den weiteren nötigen Spiegeln zur Strahlführung (M1 bis M8) seien die zwei zur Strahljustage benötigten besonders hier

¹¹Venteon DCM blue; das andere von V. Pervak hergestellt, nicht näher bekannt.

¹²Special Optics 8 – 9012 – $\frac{1}{2}$ – 600 – 900

herausgehoben. Da der Auftreffwinkel auf den Off-Axis-Parabolspiegel besonders kritisch in die Fokusgröße eingeht, ist es entscheidend, dass die Justage möglichst optimal ist. Die Strategie ist eine Optimierung, d.h. Maximierung des Photostroms der Spitze durch iteratives Bewegen der Spiegel M8 und M4 und gleichzeitigem Neupositionieren der Spitze.

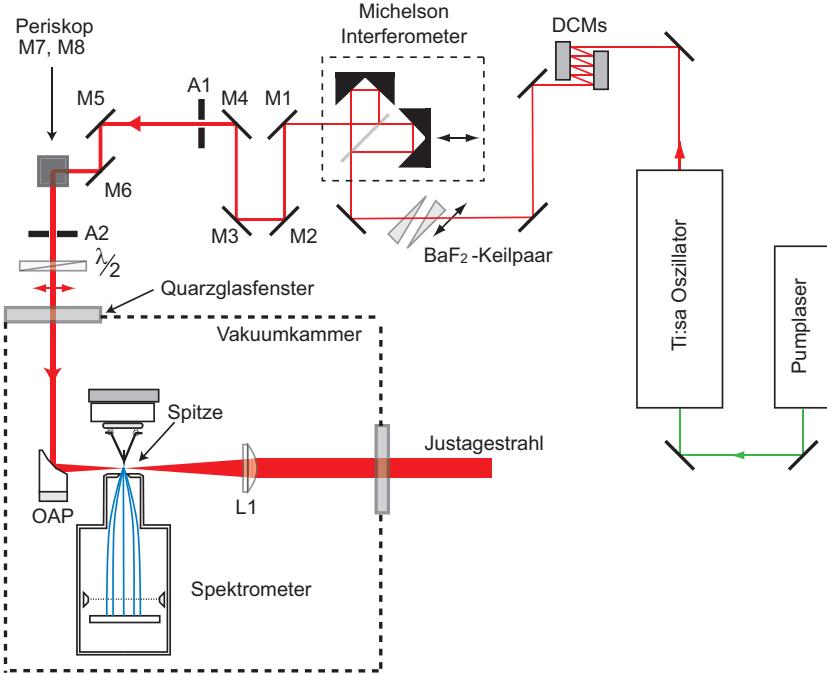


Abbildung 2.16: Übersicht des optischen Aufbaus für das Photoemissionsexperiment. Die Pulse des Ti:Sa werden zur Hauptkammer geleitet. Dabei wird die Dispersion durch Reflexion an Paaren von gechirpten Spiegeln (DCM) kompensiert. Außerdem können die Pulse in einem Michelson-Interferometer aufgespalten werden.

2.5.1 Phasenstabilisierung

Für die Messungen der Abhängigkeit der Photoemission von der Träger-Einhüllenden-Phase (kurz CE-Phase, von engl. *carrier-envelope phase*) brauchen wir phasenstabile Pulse. Das heisst ϕ_{CEO} , die CE-Phase, soll von Puls zu Puls nicht variieren, sondern während einer Messung zeitlich konstant bleiben. Dazu muss die Träger-Einhüllende-Offset-Frequenz, also die Modulationsfrequenz der Phase, auf $f_{CEO} = 0$ stabilisiert sein:

$$\frac{d\phi_{CEO}}{dt} = \dot{\phi}_{CEO} \equiv 2\pi \times f_{CEO} \stackrel{!}{=} 2\pi \times 0 \text{ Hz}. \quad (2.24)$$

Diese Phase variieren wir dann kontrolliert von Messung zu Messung. Dies ist anders als bei einer typischen spektroskopischen Anwendung des Frequenzkamms, in der eine Stabilisierung der Offset-Frequenz f_{CEO} bei einem Wert ungleich Null ausreichend

ist. Diese wird dabei meist bei \sim MHz stabilisiert. Um die Stabilisierung der Offsetfrequenz zu erreichen, wird die f-2f-Interferometer-Methode, auch Selbstreferenzierung genannt [41, 42], benutzt (Abb. 2.17). Dabei geht man von einem oktavbreiten Frequenzkamm aus. Der kurzwellige Anteil wird mit dem frequenzverdoppelten langwelligen Anteil überlagert. Die entstehende Schwebung hat eine deutliche Frequenzkomponente bei der Offset-Frequenz. Man sieht im RF-Spektrum des Photodiodensignals noch die Repetitionsrate, aber auch $f_{\text{rep}} - f_{\text{CEO}}$ erscheint als Schwebungssignal. Man sollte also überprüfen, dass man auf die richtige Schwebung stabilisiert. Dies kann man mit dem Kontrollinterferometer (siehe unten) überprüfen. Um das oktavbreite Spektrum zu erhalten, wird es in unserem Fall in einer hoch-nichtlinearen Faser (PCF, photonic crystal fiber) verbreitert. Dazu werden die Pulse mittels eines Objektivs eingekoppelt. Der langwellige Anteil wird mit einem dichroitischen Spiegel abgetrennt und in einem periodisch gepolten Lithium-Niobat Kristall (PPLN) frequenzverdoppelt. Danach wird er wieder mit dem kurzweligen Anteil überlagert und auf einen Photodetektor gegeben. Wie bereits erwähnt, ist die niedrigsfrequente Schwebung dann die Offset-Frequenz f_{CEO} . Da man diese jedoch schlecht direkt auf $f_{\text{CEO}} = 0$ Hz stabilisieren kann (hohe Anfälligkeit für Hintergrunddrifts im Signal), bedient man sich eines Tricks: im 2f-Arm des Interferometers wird mit einem akustooptischen Modulator (AOM2 in Abb. 2.18) die Frequenz um eine feste Frequenz (in unserem Fall $f_{\text{AOM}} = 49$ MHz) verschoben. Diesen AOM betreibt man in der ersten Beugungsordnung. Die erzeugte f-2f-Schwebung wird schließlich auf diese Frequenz stabilisiert. Das Signal auf der Photodiode hat dann die Komponente $f_{\text{PD}} = f_{\text{CEO}} + f_{\text{AOM}}$ auf die man stabilisiert. Damit erzeugt man jedoch effektiv phasenstabile Pulse mit $f_{\text{CEO}} = 0$ Hz. Das Photodiodensignal wird RF-gefiltert und verstärkt und schliesslich in einem Phasendetektor (PD) mit der Referenzfrequenz gemischt. Das erzeugte Signal wird dann zu einem Fehlersignal gewandelt¹³ und auf den akustooptischen Modulator (AOM1) (siehe Abb. 2.14)) gegeben, der die Pumpleistung des Oszillators variiert. Dadurch ändert sich die Intensität der Pulse im Oszillator, was über den Kerr-Effekt den Brechungsindex ändert. Dies wiederum führt zu einer unterschiedlichen Phasen- zu Gruppengeschwindigkeit, und dies beeinflusst direkt die Offset-Frequenz. Zur Synchronisation der verschiedenen Frequenzgeneratoren ist noch ein gemeinsames 10 MHz Uhrensignal an den Zähler und den AOM-Frequenzgenerator gekoppelt.

Zur Charakterisierung der Stabilisierung und zur Überprüfung, dass diese korrekt und verlässlich läuft, wird ein weiteres f-2f-Interferometer genutzt [44], welches sich außerhalb der Regelschleife (engl. *out-of-loop* genannt) befindet. Der schematische Aufbau ist in Abb. 2.19 links dargestellt. Die Pulse wurden mit einem off-axis-Parabolspiegel in einen periodisch gepolten Lithium-Niobat-Kristall fokussiert. In diesem Kristall geschehen die nötigen Prozesse der spektralen Verbreiterung und der Frequenzverdoppelung. Im Gegensatz zu dem regulären f-2f-Interferometer hat man hier nur einen Arm, was die Justage deutlich erleichtert und auch relative Fluktuationen zwischen unterschiedli-

¹³Mit einem Proportional-Integral-Regler, umgangssprachlich „Lock-Box“ genannt.

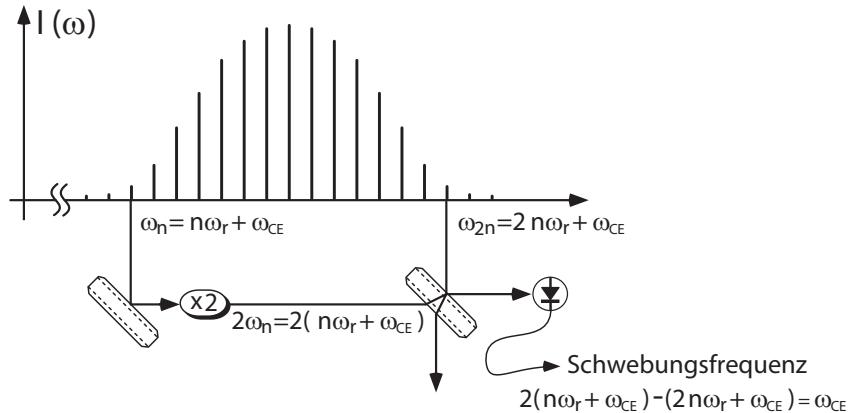


Abbildung 2.17: Grundlegende Darstellung der f-2f-Selbstreferenzierung eines Frequenzkammes zur Stabilisierung der Offset-Frequenz. Der niedrfrequente Anteil des Spektrums wird frequenzverdoppelt und mit dem hochfrequenten Anteil überlagert. Die entstehende Schwebungsfrequenz hat einen Anteil bei der Offset-Frequenz ω_{CEO} (Abb. gemäß [43]).

chen Armen verhindert. Nach der Rekollimation wird der Strahl mit einem Gitter spektral aufgespalten. Im grünen Bereich des Spektrums ist dann das f-2f-Schwebungssignal bei f_{CEO} sichtbar. Um zu überprüfen, dass die f_{CEO} -Stabilisierung funktioniert, kann man die Offset-Frequenz auf zum Beispiel $f_{CEO} = 1 \text{ Hz}$ einstellen. Nun kann man mit bloßem Auge die Schwebung bei einem Hertz im grünen Spektralbereich sehen. Es lässt sich dadurch gut überprüfen, ob die Phasenstabilisierung prinzipiell funktioniert. Um quantitativ die Phasenstabilisierung zu vermessen, wurde das Photodiodensignal gemessen. Die durchschnittliche erreichte Stabilität der Phase wurde dadurch auf unter 100 mrad RMS (*root-mean-square*, Standardabweichung) während etwa 4 min gemessen (Abb. 2.20). Sehr kritisch für die Phasenstabilität hat sich die Einkopplung in die PCF (photonische Kristallfaser) erwiesen. Als letzten Spiegel vor der Einkopplung in das Mikroskopobjektiv haben wir einen piezogesteuerten Spiegelhalter benutzt. Wenn man minimal die Einkopplung verändert hat, hat sich die Phase im Kontrollinterferometer drastisch geändert. Dies könnte an einer sich ändernden relativen akkumulierten Phase der beiden Frequenzbereiche (f-2f) in der Faser liegen. Temperaturschankungen, wie sie mit einer instabileren Klimaanlage in frühen Stadien des Experiments beobachtet wurden, haben wir ebenfalls als Ursache für eine sich stark ändernde Einkopplung in die PCF ausgemacht. Mit dem piezogesteuerten Spiegelhalter und mit verbesserter Temperaturstabilität war die Stabilität der CE-Phase jedoch deutlich verbessert, was sich in dem oben genannten Wert niederschlägt.

Um nun die Phase bei Messungen kontrolliert in definierten Schritten um $\Delta\phi_{CEO}$ zu ändern, haben wir für die Zeit Δt die Offset-Frequenz auf einen Wert f_{CEO}^0 verschieden von Null gestellt: $2\pi \times f_{CEO}^0 \times \Delta t = \Delta\phi_{CEO}$. Dazu haben wir die Referenz-Frequenz um einen Wert $\Delta f = f_{CEO}^0$ geändert und sie nach der Zeit t wieder auf Null gestellt.

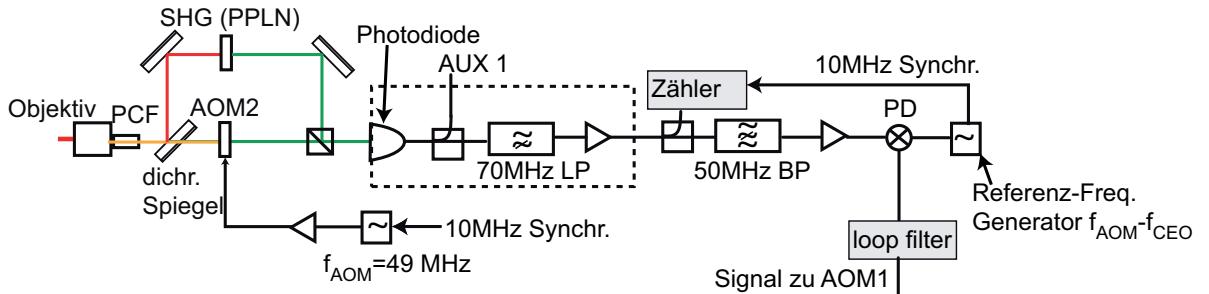


Abbildung 2.18: f-2f-Interferometer mit zugehöriger Radio-Frequenz-Filtrelektronik. Das Licht wird zu einer Oktave in einer nichtlinearen Faser (PCF) spektral verbreitert und der langwellige Anteil wird in einem Lithium-Niobat Kristall (SHG-PPLN) frequenzverdoppelt. Die Überlagerung mit dem kurzweligen Anteil auf einem Photodetektor ergibt das Schwebungssignal. Nach entsprechender RF-Filterung (LP: low pass; BP: band pass) des Signals wird es in einem Phasendetektor (PD) mit der Referenzfrequenz gemischt. Das erzeugte Fehlersignal steuert dann den akustooptischen Modulator (AOM1), der die Pumpleistung des Oszillators variiert.

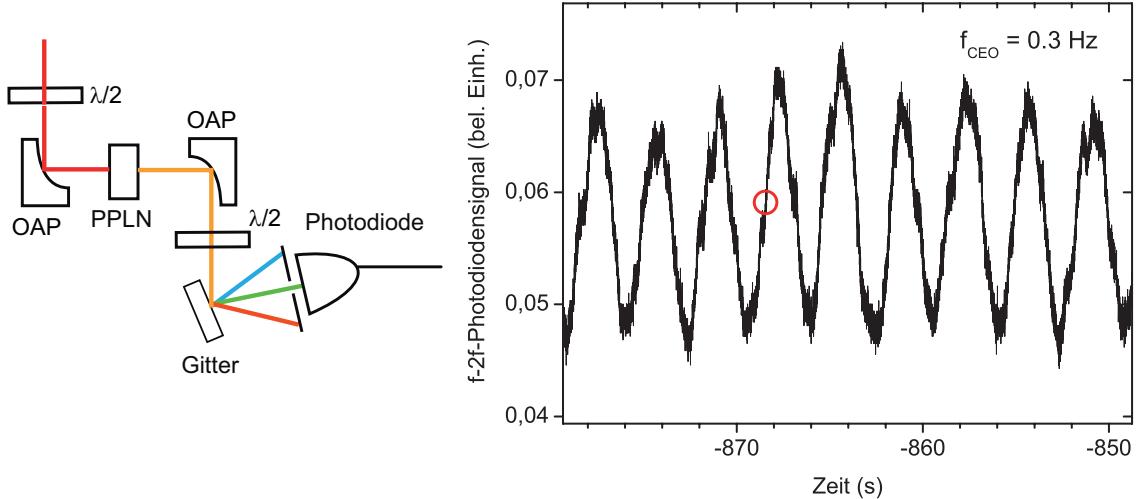


Abbildung 2.19: Das out-of-loop f-2f-Interferometer und Photodiodensignal. Links: Schematischer Aufbau des Kontrollinterferometers. Es ist im Vergleich zu dem konventionellen f-2f-Interferometer wesentlich einfacher im Aufbau und in der Justage. Dies ist dadurch bedingt, dass die spektrale Verbreiterung und die Frequenzverdoppelung zusammen in demselben Element, nämlich in einem periodisch gepolten Lithium-Niobat Kristall (PPLN) geschieht [44]. OAP: Off-Axis Parabolspiegel. Rechts: Schwebungssignal aufgenommen mit einer Photodiode bei $f_{CEO} = 0.3$ Hz. Die Referenzphase ist mit einem roten Kreis gekennzeichnet (siehe Text für Erläuterung dazu).

Alternativ kann man auch direkt den Phasenwinkel der Referenzfrequenz am Referenzfrequenzgenerator ändern. Dass die Änderung der Phase entsprechend funktioniert, kann

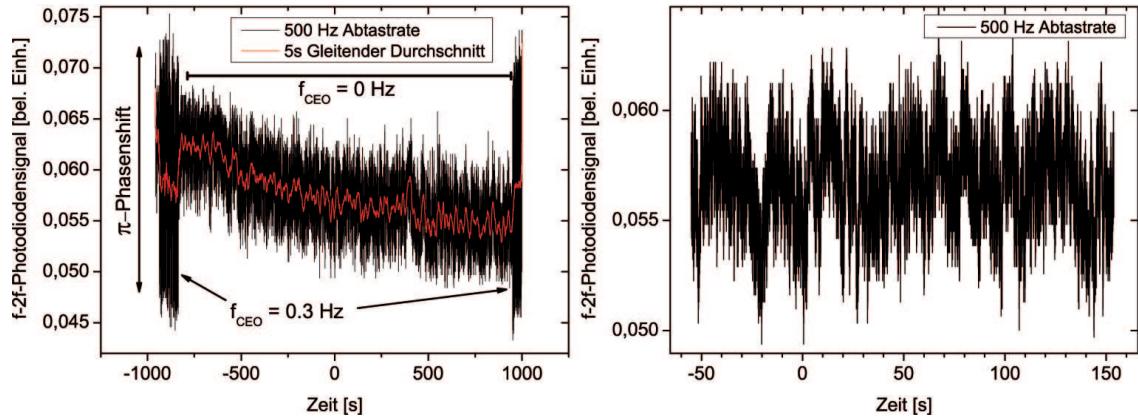


Abbildung 2.20: Stabilität der Phase im Experiment. Links dargestellt ist das Signal des Kontroll-Interferometers außerhalb der Regelschleife über einen Zeitraum von etwa 30 min (schwarz) und ein gleitender Durchschnitt des Signals (rot). Im Bereich großer Amplitudens modulation am Anfang und am Ende der Spur war $f_{CEO} = 0.3 \text{ Hz}$ eingestellt, dazwischen war $f_{CEO} = 0 \text{ Hz}$. Man sieht einen langsamen Drift vom Anfang bis Ende um $\Delta\phi < \pi$. Er ist vermutlich durch sich ändernde Einkopplung in die nichtlineare Faser des Stabilisierungsinterferometers begründet. Diese Einkopplungsänderung ist wahrscheinlich durch thermischen Drift begründet. Rechts ist ein kürzerer Zeitabschnitt der linken Abbildung dargestellt. Die Streuung über diesen dargestellten Bereich ist $\Delta\phi_{RMS} \approx 70 \text{ mrad}$.

man am Kontroll-Interferometer überprüfen. Wichtig ist jetzt noch zu wissen, in welche Richtung man die Phase verändert hat, wenn man am Referenzoszillator eine positive Offsetfrequenz einstellt (im Sinne der Definition der Phase in Gleichung 3.2). Die Änderung der CE-Phase kann man auch durch Verschieben von Bariumfluorid-Keilen im Strahlengang erreichen. Dafür kann man sich das Vorzeichen leicht herleiten: Da in Materialien normaler Dispersion (wie BaF₂ um 800 nm) die Gruppengeschwindigkeit stets kleiner als die Phasengeschwindigkeit ist¹⁴, bewirkt eine Erhöhung der Materialdicke im Strahlengang eine Erhöhung der Verzögerung der Einhüllenden zur Trägerwelle. Dies ist gleichbedeutend mit einer Erhöhung des Phasenwinkels in Gleichung

$$E(t) = E_0 f(t) \cos(\omega t + \phi_{CEO}). \quad (2.25)$$

Durch Vergleich kann man so immer die Richtung der Phasenänderung in unserem Setup überprüfen. Im Falle der Messungen hier bewirkte eine Erhöhung des Phasenwinkels am Referenzoszillator eine Verkleinerung des Phasenwinkels im Sinne von Gleichung 3.2.

Bei den Messungen, in denen über einen langen Zeitraum ($\sim 30 - 60 \text{ min}$) die Phase kontrolliert schrittweise verändert wurde, um Photoemissionsspektren aufzunehmen, war es wichtig, dass langsame Drifts der CE-Phase bemerkt und korrigiert wurden. Dazu sind wir folgendermaßen vorgegangen: Anfangs wurde die Phase ϕ_0 gewählt, um die im

¹⁴es gilt $\frac{1}{v_g} = \frac{1}{v_{ph}} + \frac{dn}{d\omega} |_{\omega_0}$. Für Materialien mit normaler Dispersion ist der zweite Summand positiv und führt zu einer kleineren Gruppengeschwindigkeit v_g als Phasengeschwindigkeit v_{ph} .

Kontrollinterferometer die Phasenmodulation symmetrisch maximal und minimal wurde (siehe rechte Teilabb. 2.19). Dies war dann die Referenzphase, sie liegt genau in der Mitte zwischen maximalem und minimalem Photodiodensignal. Driftete das Signal im Laufe der Zeit bei dieser eingestellten Phase vom Symmetriepunkt weg, so haben wir manuell die Phase wieder auf die Referenzphase gestellt. Dieses Verfahren funktioniert dann gut, wenn man keine relativen Drifts der Phase zwischen dem Kontrollinterferometer und dem Ort der Messungen hat. Dies haben wir in einer Messung überprüft und haben keinen signifikanten Drift gemessen.

2.6 Optische Feldverstärkung an Metallspitzen

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen der optischen Feldverstärkung kurz erörtert. Daran schließt sich die Anwendung auf Metallnanospitzen an, wobei ein paar grundlegende Charakteristika von Simulationen zur Feldverstärkung dargestellt werden. Diese Simulationen werden für unsere Geometrie und Materialien angewandt deren Ergebnisse hier dargestellt werden.

Optische Feldverstärkung an Nanostrukturen wurde bereits in vielen Systemen beobachtet und genutzt (siehe [45] für eine Übersicht). Feldverstärkung bedeutet dabei, dass die optische Intensität, und damit auch elektrische Feldstärke, in der Nähe der Oberfläche von Nanostrukturen überhöht ist. Der Effekt beruht auf einer kollektiven Anregung von Elektronen der Nanostruktur durch das Lichtfeld. So konnten z.B. im verstärkten Nahfeld von zwei sich gegenüberliegenden Goldprismen mit atomaren Gasen hohe Harmonische erzeugt werden. Die dazu nötigen treibenden Lichtintensitäten waren durch die Feldüberhöhung in etwa um einen Faktor 100 geringer als üblicherweise, so dass ein Lasersystem mit Wiederholraten von 100 MHz genutzt werden konnte [46]. Gemeinsam ist allen Systemen in denen man Feldverstärkung beobachtet, dass die typischen Strukturgrößen deutlich kleiner sind als die Wellenlänge des anregenden Lichts. Es ist hauptsächlich zwischen zwei verschiedenen Effekten zu unterscheiden: Zum einen gibt es resonante Strukturen. Dies sind entweder Plasmonenresonanzen, die sehr von der dielektrischen Funktion des Materials abhängen oder Antennenresonanzen, in Analogie zur Antennentheorie in dem Radiofrequenzbereich. Die letzteren sind längenabhängige Resonanzen. Zum anderen gibt es nicht-resonante Strukturen, bei denen die Feldverstärkung auch meist geringer ist. Diese kommen in unserem Fall zum Tragen.

Eine Metallnanospitze ist kein isoliertes Nanoteilchen, da die Spitzte nach hinten als unendlich lang angesehen werden kann. Es ist somit keine resonante Struktur. Auch die treibende Wellenlänge nicht nahe einer Resonanz. Wolfram hat eine recht hohe Dämpfung bei optischen Frequenzen, so dass propagierende Plasmonen nicht angeregt werden können. In unserem Fall führen induzierte Polarisationseffekte zu hohen Feldstärken, da an den scharfen Strukturen sich die Feldlinien bündeln, ähnlich zu der Feldüberhöhung an Blitzableitern (daher auch in der Literatur als Blitzableitereffekt bezeichnet). Dadurch wird die Lichtintensität signifikant überhöht. Für Wolframspitzen wurden ex-

perimentell Werte für die Feldverstärkung von 2 bis 6 gefunden, je nach Geometrie und Größe der Spitze [47, 48, 13, 14, 49, 16, 17]. Wir haben Simulationen durchgeführt,

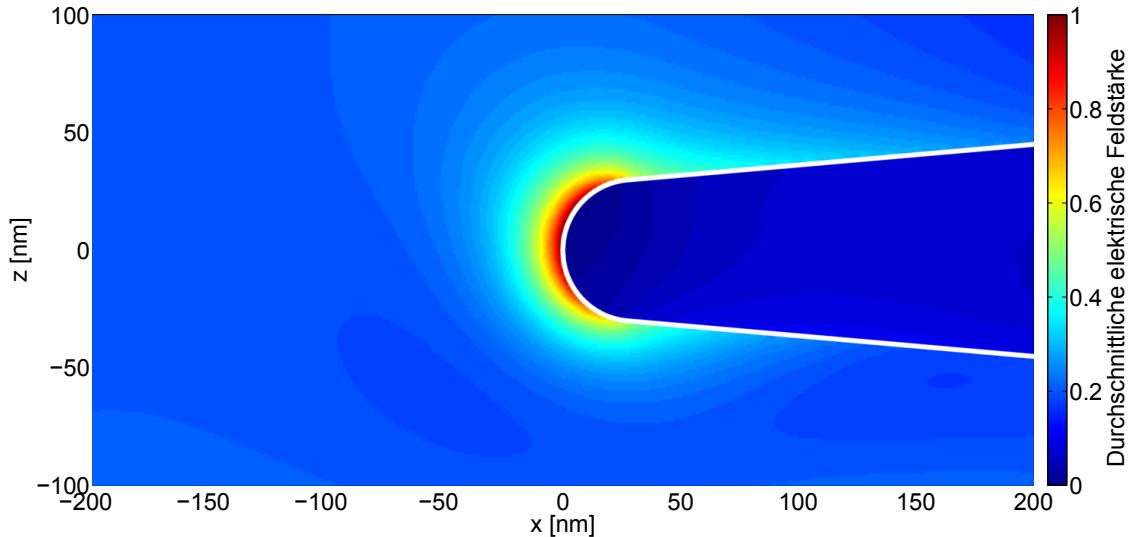


Abbildung 2.21: Simulierte Feldverstärkung an einer Wolfram Spitze mit folgenden Parametern: Spitzenradius 30 nm, Wellenlänge 800 nm. Das Laserlicht trifft von unten auf die Spitze. Das verstärkte Feld ist sehr lokalisiert am Apex der Spitze und ist deutlich kleiner als die Wellenlänge des treibenden Feldes. Eine leichte räumliche Asymmetrie ist erkennbar [50].

die diese Feldverstärkung für unsere Spitzengeometrie und für Wolfram teilweise theoretisch reproduzieren können. Benutzt wurde dabei eine Algorithmus der die Maxwell-Gleichungen mit Randbedingungen löst. Der Algorithmus heisst Finite-Differenzen im Zeitbereich (engl. *finite-difference-time-domain method*, FDTD) Methode¹⁵(siehe [50] für weitere Details). Es bestätigt sich dabei, dass die Feldverstärkung sich gut mit einem konstanten multiplikativen Faktor ξ beschreiben lässt, wenn man die Amplitude der Einhüllenden betrachtet. Die Pulslänge und zeitliche Struktur bleibt dabei fast exakt erhalten (Abb. 2.22). Ein leichtes Nachschwingen des elektrischen Nahfeldes erkennt man auf der 30 fs-Zeitskala. Außerdem ist die Träger-Einhüllenden-Phase verschoben zwischen treibendem und Nahfeld. Das Nahfeld und damit die CEP-Phase ist um etwa $\Delta\phi_{CEO} = -0.45 \pi$ zum treibenden Feld verzögert. Die Antwortfunktion ist damit nur nahezu instantan. Die Einhüllende des lokalen verstärkten Nahfeldes an der Spitzoberfläche kann unter Vernachlässigung des Nachschwingens und der CEP-Verschiebung geschrieben werden als

$$f_{\text{verst}}(t) = \xi f_0(t), \quad (2.26)$$

wobei $f_0(t)$ die Einhüllende des elektrischen Feldes ohne Spitze ist. Neben diesem Verstärkungsfaktor ξ findet man die schon erwähnte Verschiebung $\Delta\phi_{CEO}$ der Träger-Einhüllenden-Phase zwischen dem treibenden Feld und dem verstärkten Feld. Dies sei hier

¹⁵Es wurde das Software Paket FDTD Solutions 7.5 von LUMERICAL genutzt.

vernachlässigt, wird jedoch später in Kapitel 4 relevant. Räumlich kann in der Nähe der Spitzenoberfläche auf der Vakuumseite der Feldabfall gut durch ein Dipolfeld beschrieben werden, wobei die Position des Dipols in etwa am Mittelpunkt des Kreises liegt, der den Apex der Spitze annähert:

$$E_{verst}(r) = E_{verst}(r_0) \frac{r_0^2}{r^2}. \quad (2.27)$$

Hier entspricht $r = 0$ der Position des Kreismittelpunktes. Die Oberfläche ist somit bei $r = r_0$. Auf unsere Parameter angewandt, ergibt sich mit einem Spitzenradius von $r = 20 \text{ nm}$ schon etwa 4 nm von der Oberfläche eine Intensität, die auf die Hälfte abgefallen ist. Dies wird im Abschnitt 3.4.1 von Bedeutung sein.

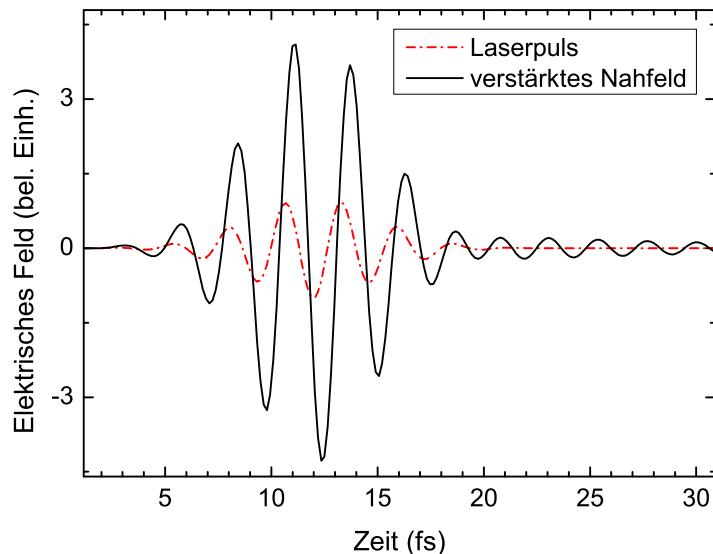


Abbildung 2.22: Zeitliche Struktur des verstärkten Lichtfeldes und des treibenden Feldes. Das Amplitudenverhältnis der Einhüllenden ergibt direkt die Feldverstärkung und ist hier knapp 5. Ein Nachschwingen ist erkennbar und eine Verschiebung der Träger-Einhüllenden-Phase. Parameter: Wolfram-Spitze mit $r = 10 \text{ nm}$, Pulslänge etwa 6 fs. Bei einer Goldspitze und bei größeren Spitzen ist das Nachschwingen deutlich schwächer (Ergebnisse aus [50]).

Der Krümmungsradius einer Spitze ist ein experimentell wichtiger und wählbarer Parameter. Es stellt sich damit auch die Frage nach der Abhängigkeit der Größe der Feldverstärkung von dem Radius. Es zeigt sich sowohl in Simulationen als auch im Experiment, dass eine schärfere Spitze eine höhere Feldverstärkung aufweist. Dies ist sichtbar in Abb. 2.23: Dort sind Simulationsergebnisse für 800 nm treibende Wellenlänge dargestellt als Funktion des Krümmungsradius. Ausgehend von 2.5 bei 60 nm steigt die Feldverstärkung bei 10 nm Spitzten auf über 5 an. Für unser Experiment ist es daher von Vorteil mit möglichst kleinen Metallspitzen zu arbeiten. Die Abhängigkeit der Feldverstärkung von der Wellenlänge des treibenden Feldes kann man sich über ein

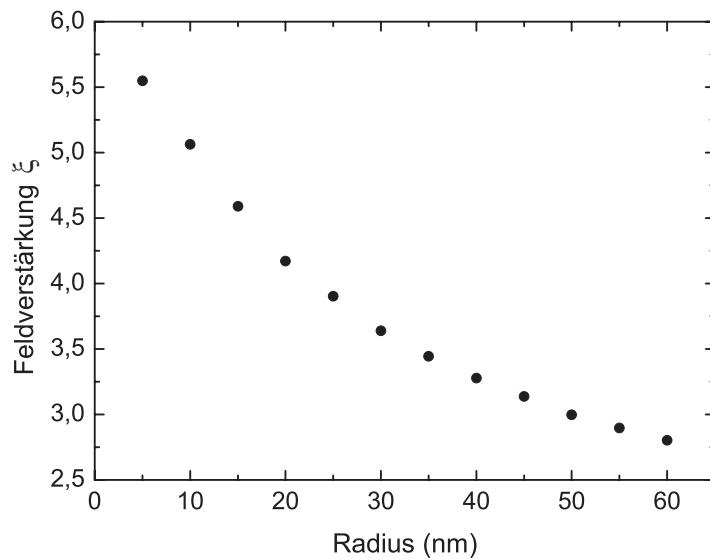


Abbildung 2.23: Feldverstärkung einer Wolframspitze als Funktion des Krümmungsradius bei Anregung mit $\lambda = 800$ nm. Experimentell kann man Spitzen mit Mindestgröße von 6 nm gut herstellen.

Längenskalierungsargument herleiten: Wenn man bei festem Radius die Wellenlänge vergrößert, so erhöht sich die Feldverstärkung auch entsprechend. Gleiche dielektrische Funktion vorausgesetzt, entspricht die Feldverstärkung bei Vergrößerung der Wellenlänge einer Feldverstärkung bei entsprechender proportionalen Verkleinerung der Spalte bei ursprünglicher Wellenlänge. Dies ergibt sich daraus, dass nur die Längenverhältnisse in die Simulation mit eingehen, keine absoluten Längen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Feldverstärkung es uns ermöglicht Photoemission von Metallen bei hohen verstärkten Laserintensitäten mit einem einfachen Lasersystem zu messen. Das Erreichen dieser hohen Intensitäten wäre ohne Feldverstärkung nur mit einem verstärkten, komplexeren Lasersystem möglich. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bei hohen Intensitäten sind nun das Thema der nächsten beiden Kapitel.

3 Starkfeldeffekte in Above-Threshold Photoemission

In diesem Kapitel werden experimentelle Beobachtungen und theoretische Erklärungen von Above-Threshold Photoemission und von Starkfeld-Effekten in unserem Experiment dargestellt. Above-Threshold Photoemission ist ein Effekt, der bei Elektronenemission von Gasen oder auch von Festkörpern durch intensive Lichteinstrahlung auftritt. Dabei werden Elektronen mit höherer Energie beobachtet als man durch die Bedingung des (Multiphotonen-)Photoeffekts erwartet: Obwohl die Energie von n Photonen ausreicht, damit ein Elektron die Austrittsarbeit ϕ bzw. die Bindungsenergie W_{bind} überwindet und emittiert wird, findet man im Spektrum Elektronen bei höheren Energien, die einer Absorption von mehr als n Photonen entsprechen. Diese bilden meist Peaks im Spektrum, an denen man die Anzahl absorbiertener Photonen ablesen kann.

Starkfeldeffekte treten bei hohen Lichtintensitäten auf. Hohe Intensität bedeutet hier, dass die Oszillationsenergie, die ein freies Elektron in dem Lichtfeld besitzt, vergleichbar oder größer als die Photonenergie ist. Diese Effekte äußern sich zum Beispiel in der Verschiebung oder im ganzen Verschwinden von Photonenpeaks. Im folgenden Kapitel werden diese Phänomene am Beispiel der Photoemission von scharfen Metallspitzen dargestellt. Zuerst jedoch wird ein Überblick über schon bekannte Resultate gegeben.

3.1 Above-Threshold Ionisation von atomaren Gasen

Sehr schnell nach der Entwicklung von den Güte geschalteten Rubidium-Lasern begann Mitte der sechziger Jahre die Multiphotonen-Ionisationsphysik durch die Entdeckung von hoch nichtlinearer Gasionisation im Fokus eines solchen Laserstrahls [51]. In den ersten Jahren wurde stets der gesamte Ionisationsstrom (integriert über alle Energien) bei Gasdurchbruch gemessen. Es ergab sich dabei eine hoch-nichtlineare Abhängigkeit des Stroms von der Laserintensität (meist jedoch etwas niedrigerer Ordnung als man es von der Störungsrechnung erwartet hätte). Man ging (in Analogie zum photoelektrischen Effekt nach Einstein) davon aus, dass das ionisierte Elektron das Atom verlässt, sobald es die minimal notwendige Anzahl an Photonen absorbiert hat. Die erwartete kinetische Energie ist also

$$W_{\text{kin}} = NW_{\text{ph}} - W_{\text{bind}} \quad (3.1)$$

mit N der Anzahl absorbiertener Photonen, W_{ph} der Photonenergie und W_{bind} der Bindungsenergie des Elektrons. Erstaunlicherweise wurde in einem der ersten Elektronen-

spektren ein um eine Photonenenergie höherer Satellitenpeak beobachtet [52]. Diesen Prozess nennt man *above-threshold ionization* (ATI). Bei späteren Messungen hat man sogar Serien von bis zu 7 [53] (siehe Abb. 3.1) und mehr Peaks beobachtet, die äquidistant mit der Photonenenergie waren. Das Interessante bei dieser Beobachtung ist die

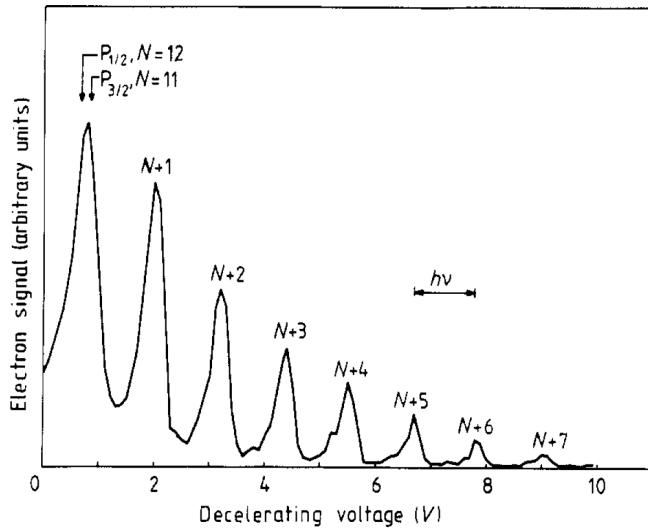


Abbildung 3.1: Photoionisationsspektren von Xenon Atomen bei $\lambda = 1064 \text{ nm}$ und einer Intensität von etwa 10^{12} W/cm^2 . Eine ganze Serie von Peaks ist sichtbar. Entnommen aus [53].

Tatsache, dass das bereits befreite Elektron keine weiteren Photonen absorbieren kann, da bei einem solchen Prozess Impuls- und Energieerhaltung nicht gleichzeitig erfüllt werden können. Daher muss im Prozess das verbleibende Atom ein Teil des Impulses aufnehmen.

Bei höheren Intensitäten wurde eine weitere überraschende Entdeckung gemacht: Die Peaks niedrigster Ordnung verschwanden nach und nach mit zunehmender Laserintensität (siehe Abb. 3.2 von unten nach oben) [54]. Dieser Effekt wird Peakunterdrückung genannt, oder englisch *channel closing*. Erklärt werden kann dieser Effekt durch AC-Stark-Verschiebung bzw. der ponderomotiven Verschiebung der Kontinuumszustände durch die hohe Lichtintensität. Dies ist näher erläutert im Abschnitt 3.3. Knapp gesagt werden die Zustände im Vakuum durch das Lichtfeld so stark zu höherer Energie verschoben, dass irgendwann eine gewisse Energie $N * W_{\text{ph}}$ nicht mehr ausreicht um das Elektron aus dem Atom in das Lichtfeld zu heben. Der Peak N-ter Ordnung im Spektrum verschwindet dann.

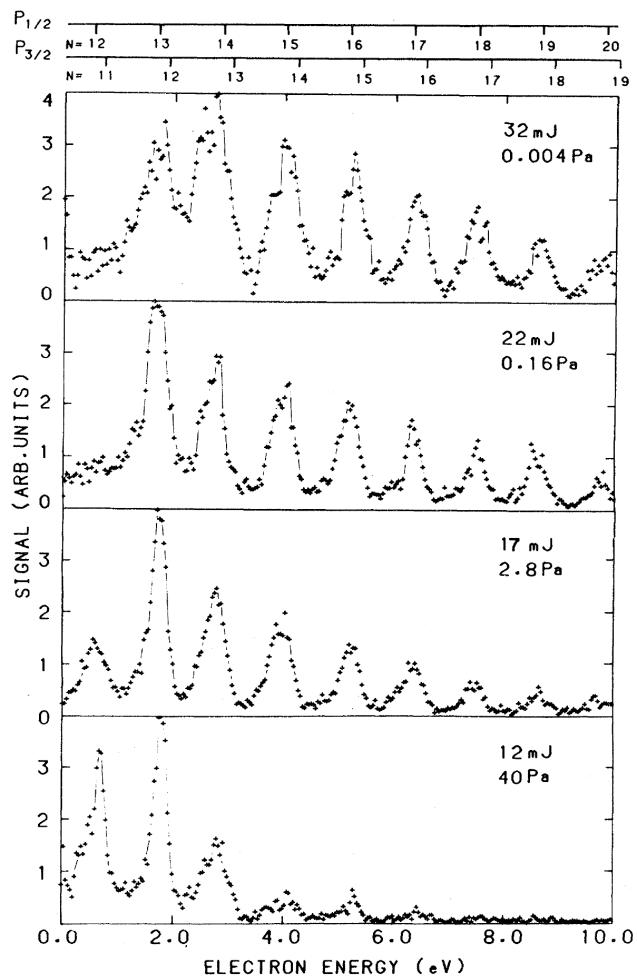


Abbildung 3.2: Photoionisationsspektren von Xenon-Atomen bei $\lambda = 1064 \text{ nm}$, Pulslänge von 10 ns und einer Intensität von etwa $2.4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (unten) bis $6.4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (oben). Der Peak niedrigster Energie (zwischen $0 \dots 2 \text{ eV}$) verschwindet mit zunehmender Intensität (von unten nach oben) vollständig. Entnommen aus [54].

3.2 Above-Threshold Photoemission von Festkörpern

Nachdem bereits im Kapitel 2 Grundlagen zur Photoemission bei Festkörpern gelegt wurden, sollen hier die Effekte dargestellt werden, die nicht im perturbativen Rahmen erklärt werden können. Die erste Beobachtung von Above-Threshold Photoemission wurde mit 8 ns langen Pulsen von einer Kupferoberfläche mit Intensitäten bei etwa 0.5 GW/cm^2 erreicht [55]. 3 Replika der Fermikante im Elektronenspektrum bei höheren Energien gesehen wurden, die auch etwa ganzzahlige Vielfache der Photonenenergie als Abstand aufweist. Probleme gab es jedoch bei der Interpretation, da die Signal-vs-Intensitäts-Skalierung im log-log-Plot eine Ordnung von 3 ergab, nicht 4 wie man es

aus dem Quotienten Austrittsarbeit zu Photonenenergie ($\phi/E_{\text{ph}} = 4.6 \text{ eV}/1.17 \text{ eV} \simeq 4$) erwarten sollte.

In einem weiteren Experiment wurden diese letzten Zweifel ausgeräumt [56]: Beobachtet wurden 2-Photonen und 3-Photonenreplika der Fermi-Kante im Photoemissionspektrum. Durch Variation der Photonenenergie verschoben sich diese zwei Kanten entsprechend proportional ihrer Ordnung, wie man es erwartet. Beide Experimente sind aber noch voll im perturbativen Regime, wo der Keldysh-Parameter viel größer als 1 ist und in dem man noch keine Starkfeldeffekte findet.

Erste Anzeichen für Starkfeldeffekte fanden Farkas et al. [57] mit Pulsen eines CO₂ Lasers ($\lambda = 10 \mu\text{m}$), die sie auf eine Goldoberfläche richteten. Ein Absinken der Nichtlinearität in doppelt-logarithmischer Darstellung der Zählrate über Laserintensität wurde als Anzeichen für einen sogenannten dynamischen Tunneleffekt bewertet. Später wurde ein Absinken der Steigung auch bei Dombi et al. [58] und Ropers et al. [15] beobachtet. Hier ist diese Steigungsänderung theoretisch durch einsetzendes "channel closing", also das Schließen von Kanälen niedriger Photonenordnung erklärt. Dies folgt nun im nächsten Abschnitt.

3.3 AC-Stark-Verschiebung und Peakunterdrückung

Die interessante Beobachtung von Peakunterdrückung bei hohen Intensitäten [54, 15] soll hier theoretisch erläutert werden.

Es stellt sich heraus, dass bei hohen Lichtintensitäten die Gleichung 3.1 um einen Korrekturterm erweitert werden muss. Der Einfachheit halber betrachten wir ein räumlich konstantes Lichtfeld $E(t)$ eines Laserpulses gemäß

$$E(t) = E_0 f(t) \cos(\omega t + \phi_{CEO}) \quad (3.2)$$

mit E_0 maximalen Amplitude des elektrischen Feldes, $f(t)$ der zeitlichen Pulseinhüllenden, ϕ_{CEO} der Träger-Einhüllenden-Phase und der Kreisfrequenz ω . Ein freies Elektron oszilliert in diesem Lichtfeld mit durchschnittlicher kinetischer Energie

$$U_p(t) \equiv \frac{1}{2} m \langle v_{\text{osc}}^2 \rangle_t = \frac{e^2 (E_0 f(t))^2}{4m\omega^2} \quad (3.3)$$

mit der Elementarladung e , und der Elektronenmasse m . Diese Energie wird ponderomotive Energie U_p genannt. Man beachte, dass streng genommen die ponderomotive Energie für Wenig-Zyklen-Pulse schlecht definiert ist, da sich die Einhüllende auf der Zeitskala eines optischen Zyklus ändert.

Wird ein Elektron zur Zeit t aus dem Metall von einem Anfangszustand bei der Energie W_i in einen Kontinuumszustand $W_f'(t)$ im Vakuum gehoben, so ist dieser Endzustand im Lichtfeld zu höherer Energie verschoben, und zwar um die ponderomotive Energie $\Delta W(t) = U_p(t)$. Wenn nun die Lichtwelle abklingt (gemäß der Einhüllenden $f(t)$), dann verliert das Elektron diese Oszillationsenergie wieder, denn sie wird an das

Lichtfeld abgegeben. Das Elektron befindet sich zuletzt in dem ungestörten Zustand $W_f(t_{\text{end}} = W'_f(t) - \Delta W(t))$. Zusammenfassend kann man daher sagen, dass die Endenergie $W_f(t_{\text{end}})$ des emittierten Elektrons um die ponderomotive Energie abnimmt. Die rechte Seite von Gleichung 3.1 ist also um die ponderomotive Energie zu vermindern:

$$W_{\text{kin}} = NW_{\text{ph}} - (W_{\text{bind}} + U_p) \quad (3.4)$$

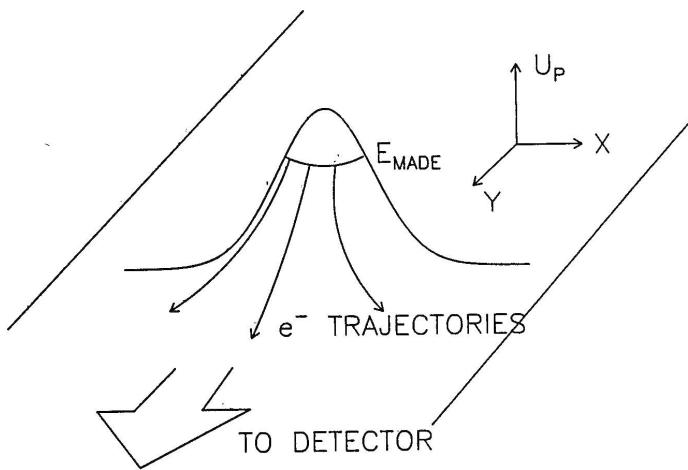


Abbildung 3.3: Darstellung der ponderomotiven Beschleunigung. Gezeigt ist das ponderomotive Potential in der Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichts (Z-Richtung). Es ist proportional zur Lichtintensität. Elektronen, die an einer Stelle emittiert werden, spüren eine Kraft proportional zu $-\nabla U_p$ und werden entsprechend ponderomotiv beschleunigt (entnommen aus [59]).

Für ein festes N , also einer festen Anzahl an absorbierten Photonen, ist ab einer gewissen Intensität die ponderomotive Energie so groß, dass keine positive kinetische Energie erreicht wird: Das Elektron kann nicht aus dem um das Lichtfeld ergänztem Bindungspotential emittiert werden. Man sagt auch, dass „der (N -te) Kanal schließt“. Dies ist die Erklärung für das Verschwinden des Peaks niedrigster Ordnung, wie es in Abb. 3.2 zu sehen ist.

Ein weiteres Detail ist noch nötig um zu erklären, warum man in dem eben genannten Experiment nicht die intensitätsabhängige Peak-Verschiebung zu niedriger Energie sieht, wie es Gleichung 3.4 eigentlich erwarten ließe. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Verschiebung für sehr lange Lichtpulse wird durch die sogenannte ponderomotive Beschleunigung exakt ausgeglichen. Sehr lange bedeutet hierbei, dass das Lichtfeld zeitlich wieder abgeklungen ist, wenn sich das Elektron noch voll im Bereich hoher räumlicher Intensität befindet. Die ponderomotive Beschleunigung ist eine Gradientenkraft, die auf ein freies Elektron in einem Lichtfeld wirkt, wenn das Elektron die räumliche Variation, den Intensitätsgradienten des Lichtfeldes, erfährt (siehe Abb. 3.3). Diese Gradientenkraft führt dazu, dass das Elektron dadurch beschleunigt wird und (maximal) U_p an Energie

gewinnt [59]. Ob das Elektron durch diese Kraft eine signifikante Beschleunigung erfährt, hängt von der räumlichen und zeitlichen Variation des Lichtfeldes und der kinetischen Energie des Elektrons ab [60]. Der entscheidende Parameter ist das Verhältnis zwischen der räumlich transversalen Pulsbreite (parallel zur Elektronenausbreitung) ω_0 und der zeitlichen Pulslänge τ :

$$v_{\text{krit}} \sim \frac{\omega_0}{\tau} \quad (3.5)$$

Ist die Geschwindigkeit viel größer als dieses Verhältnis, welches v_{krit} genannt sei, so kann das Elektron die ponderomotive Energie bzw. Oszillationsenergie vollständig in gerichtete Bewegungsenergie, sogenannte Driftenergie, umwandeln, während das Lichtfeld noch da ist: Es „surft“ den räumlichen ponderomotiven Potentialberg herunter. Das Elektron kann sich aus dem Laserfokus herausbewegen, ohne dass das Lichtfeld zeitlich abgeklungen ist (siehe Abb. 3.3). Daher beobachtet man in diesem Fall keine Verschiebung der Photoelektronenordnungen, da diese Beschleunigung den Kontinuumsshift gerade ausgleicht. Dieses Regime wird auch Langpulslimit genannt. In früheren Experimenten mit ps-Pulslängen war man meist innerhalb dieses Regimes, so dass man zwar eine Peak-Unterdrückung, aber keine Peakverschiebung beobachtet hatte. In neueren Experimenten kann man auch das Kurzpulslimit leicht erreichen, so dass die Peak-Verschiebung experimentell beobachtbar wird. Betrachtet man nur die Pulslänge von wenigen fs und die Fokusgröße von ein paar μm , so könnte man denken, dass unser Experiment in jedem Fall dem Kurzpulslimit zuzuordnen ist ($3\text{ eV} \cong 1\text{ nm/fs}$). Da jedoch in unserem Fall der räumliche Abfall des Nahfeldes der Spitze auf nm-Skala stattfindet, zeigt es sich, dass wir selbst bei unseren Parametern leicht im Langpulslimit sein können. Eine solche Abschätzung für realistische Parameter soll im Abschnitt 3.4.1 gemacht werden.

3.4 Experimentelle Beobachtung

Nun sollen die experimentellen Resultate vorgestellt werden. Der experimentelle Aufbau ist bereits in Kapitel 2.3 beschrieben. Die folgenden Messungen sind mit einer Spitze mit einem Radius von etwa 10 nm gemacht worden (bestimmt aus der Kombination von Best-Bild Spannung von +7.65 kV und der Ringzählmethode). Photoemissionsspektren für zunehmende Laserintensitäten sind in Abb. 3.4 zu sehen. Die Intensitäten haben wir im Bereich von $1.9...4.7 \times 10^{11}\text{ W/cm}^2$ variiert. In Referenz [16] sind die Intensitäten einen Faktor 2 zu niedrig. Hier stimmen sie bis auf einen systematischen Fehler von maximal 30%. Der systematische Fehler ist in der sehr sensiblen Justage des Eingangsstrahls auf den Off-axis-Parabolspiegel begründet. Ein nicht ganz perfekter Auftreffwinkel führt zu einer Vergrößerung des Fokus in der Messung. Auch die statische Feldstärke ist in Referenz [16] zu niedrig angegeben, sie betrug bei den Messungen etwa $F_{\text{DC}} = 1.2\text{ GV/m}$. Die allgemeine Form des Spektrums ist ein exponentieller Abfall der Zählrate zu höheren Energien. Mit steigender Intensität wird dieser Abfall flacher. Erkennbar ist eine feinere Struktur: Peaks oder Stufen sind in den Spektren sichtbar. Bei niedriger Intensität

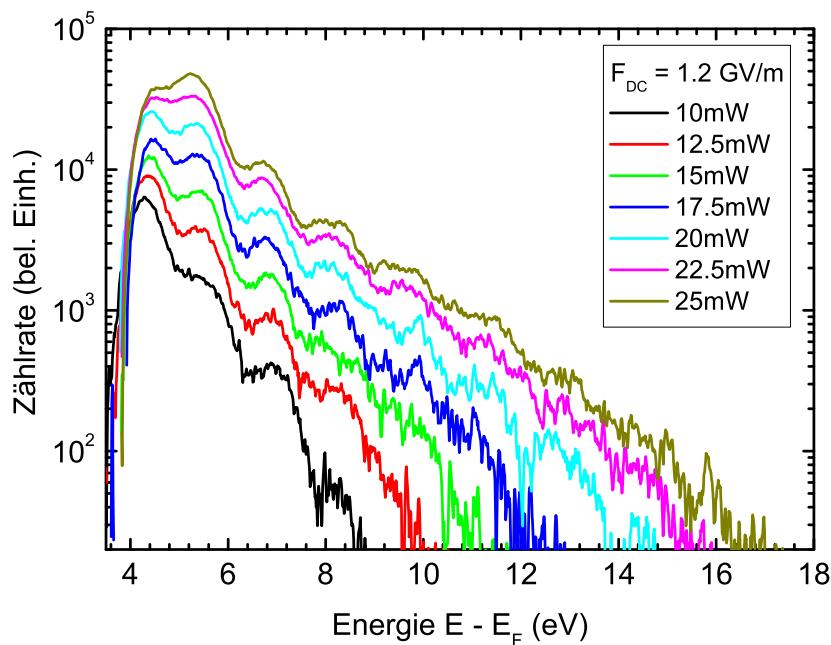


Abbildung 3.4: Elektronenspektren für ansteigende Intensitäten. Die Energieachse ist relativ zur Fermi-Energie. Die Intensitäten sind $\{1.9, 2.3, 2.8, 3.3, 3.7, 4.2, 4.7\} \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$.

sieht man hauptsächlich einen Peak bei etwa $E - E_F = 4.5 \text{ eV}$. Elektronen, die diesen Peak bilden, wurden durch drei Photonen angeregt ($n = 3$) und emittiert. Jedoch sind bereits zwei Peaks höherer Ordnung sichtbar. Mit zunehmender Intensität sind mehr und mehr Ordnungen auszumachen. Bei der höchsten Intensität sind Elektronenenergien von bis zu 16 eV über der Fermi-Energie sichtbar (entspricht einer Anregung durch ~ 10 Photonen).

Bestimmt man mittels eines Fits von Gauß-Peaks (beispielhaft gezeigt rechts in Abb. 3.5) die Positionen der verschiedenen Ordnungen, so gelangt man zu dem Graphen links in Abb. 3.5. Ein linearer Fit ergibt, dass die Peaks einen Abstand von etwa 1.5 eV haben; dies stimmt recht gut mit der mittleren Photonenenergie von 1.56 eV überein, die wir aus dem Laserspektrum bestimmt haben. Die Position des Peaks niedrigster Ordnung bei etwa 4.5 eV scheint etwas zu hoch zu liegen, was wahrscheinlich auf ein teilweises Beschneiden der linken Flanke durch den Schottky-Effekt zurückzuführen ist. Daher wurde dieser Punkt in der linearen Regression nicht berücksichtigt. Ein paar Worte zu der erwarteten und gemessenen Austrittsarbeit: Die Absenkung der Barriereförde durch den Schottky-Effekt beträgt für dieses statische Feld etwa 1.3 eV. Für eine W(310)-Oberfläche ergäbe sich daher eine effektive Barriereförde von $\phi_{\text{eff}} = 3 \text{ eV}$. Da wir jedoch experimentell eine Barriereförde von etwa 4.2 eV bestimmen, ist die Austrittsarbeit im Experiment in etwa bei 5.5 eV. Dies ist wahrscheinlich durch Adsorption von Restgas begründet [36]. Man sieht eine zeitliche Erhöhung der Austrittsarbeit auf Minutenstufe direkt nach der Feldevaporation. Die Austrittsarbeit erhöht sich um etwa

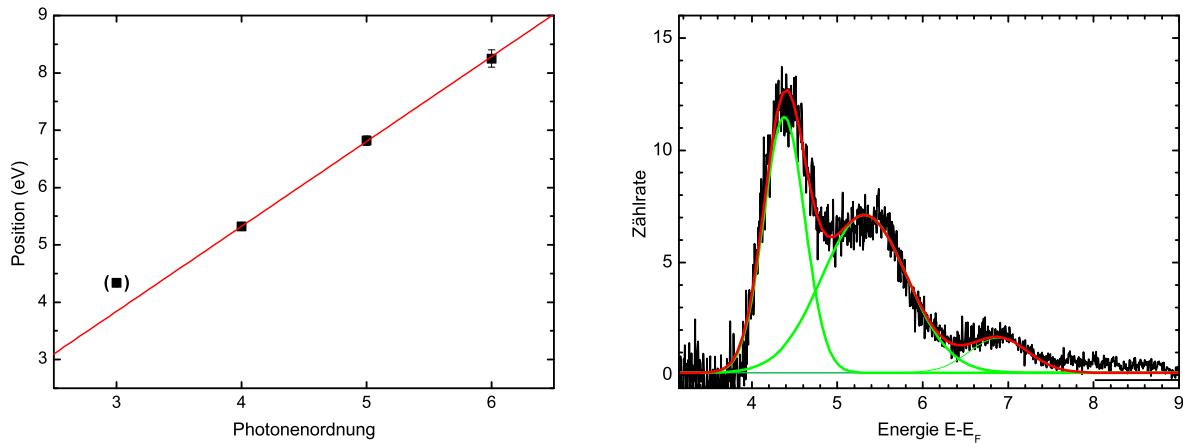


Abbildung 3.5: Links: Position der Maxima auf der Energieachse. Eine lineare Approximation liefert eine Steigung von etwa (1.48 ± 0.02) eV. Dies liegt in etwa im erwarteten Bereich der mittleren Photonenenergie von 1.56 eV. Der Offset des linearen Fits mit dem Ursprung der Energieachse bei E_F ist -0.6 eV. Rechts: Beispielhafter Fit zur Bestimmung der Peakpositionen. In grün sind die individuellen Gauß-Peaks, in rot ist die Summe dieser Peaks dargestellt.

1 – 2 eV. Außer der geänderten Barrierenhöhe findet sich aber kein Einfluss dieser auf die gemessenen Ergebnisse.

Auffällig ist das Verhalten des Peaks um 5.5 eV: Er gewinnt an relativer Stärke zu dem Peak niedrigster Ordnung und überholt ihn schliesslich an Signalstärke (gut in Abb. 3.6 mit linearer Skala erkennbar). Dies kann als Manifestation von Peakunterdrückung angesehen werden. In diesem Intensitätsbereich ist jedoch kein vollständiges Schließen des Kanals zu beobachten: Die ponderomotive Energie liegt, wenn man eine Feldverstärkung von 5 annimmt, bei etwa 0.6 eV und ist damit noch kleiner als die Photonenenergie, jedoch nicht mehr vernachlässigbar.

Betrachtet man den Bereich niedriger Elektronenenergien genauer, so sieht man in Abb. 3.7, dass einige Minima und Maxima mit steigender Intensität zu niedriger Energie wandern. Trägt man die Position der ersten beiden Minima und des zweiten und dritten Maxima als Funktion der Spitzenintensität auf (Abb. 3.7), so sieht man, dass sie sich fast perfekt linear mit der Intensität verschieben. Die Steigung der Minima und Maxima unterscheidet sich bis zu einem Faktor von 6. Unter Annahme, dass wir uns im Kurz-Pulslimit befinden und dass sich die Anfangszustände der Elektronen nicht verschieben, sollte die Verschiebung äquivalent zur ponderomotiven Energie sein. Die ponderomotive Energie kann man nach Gleichung 3.3 ausrechnen und ergibt eine Steigung von $-U_p/I_L = -5.5 \cdot 10^{-14}$ eV/(W/cm²), mit I_L als Spitzenintensität. Die durchschnittliche Steigung der vier Geraden liegt bei etwa $(-5 \pm 2.5) \cdot 10^{-13}$ eV/(W/cm²). Sie liegt damit im Experiment um den Faktor 11 höher als erwartet.

Diese erhöhte Steigung kann man verstehen, wenn man die Feldverstärkung berück-

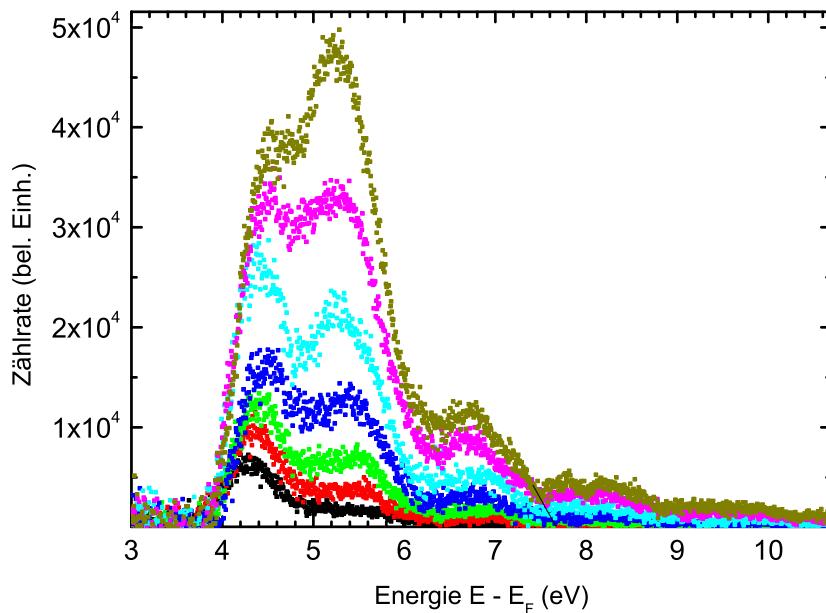


Abbildung 3.6: Wie Abb. 3.4, nur linear geplottet. Erkennbar sind 3 Peaks, die den Kanälen $n=3,4$ und 5 entsprechen. Erkennbar ist die Unterdrückung des Peaks niedrigster Energie: Mit zunehmender Intensität gewinnt der $n=4$ Peak an relativer Stärke zu dem $n=3$ Peak.

sichtigt (siehe Abschnitt 2.6). Unter der Annahme, dass wir uns im Kurzpulslimit befinden, können wir den Wert der Feldverstärkung aus dem Unterschied zwischen theoretisch erwarteter und experimentell bestimmter Peakverschiebung extrahieren: Die Feldverstärkung ergibt sich zu $\sqrt{\frac{(-U_p/I_L)_{\text{exp}}}{(-U_p/I_L)_{\text{theo}}}} = \sqrt{11} = 3.3$. Ob die Annahme des Kurzpulslimits gerechtfertigt ist, soll im folgenden Abschnitt untersucht werden.

3.4.1 Kurz- versus Langpulslimit

Um zu entscheiden, ob die photoemittierten Elektronen ponderomotiv beschleunigt werden und dadurch einen Teil der Lichtverschiebung wieder ausgleichen könnten, soll hier anhand zweier Beispielrechnungen gezeigt werden. Wir beziehen uns auf die Bemerkungen im Zusammenhang mit Gleichung 3.5. Das Ergebnis dieser Abschätzung wird die kritische kinetische Energie sein, ab der die Elektronen signifikant ponderomotiv beschleunigt werden. Das verstärkte elektrische Nahfeld einer Spitze fällt räumlich quadratisch ab (siehe Gleichung 2.27). Wir gehen von einer Spitz mit Radius r und von einem Lichtpuls mit der vollen Halbwertsbreite in der Intensität von $\tau = t_{\text{FWHM}}$ aus. Die zentrale Frage in dieser Abschätzung lautet: Wie schnell müssen die Elektronen mindestens sein, damit sie (wenn sie beim Intensitätsmaximum emittiert werden) nach einer Propagationszeit von $\tau/4$ sich nur noch bei der halben Ursprungsintensität befinden? $\tau/4$ ist so gewählt, dass der Laserpuls zeitlich noch kaum abgeklungen ist (das

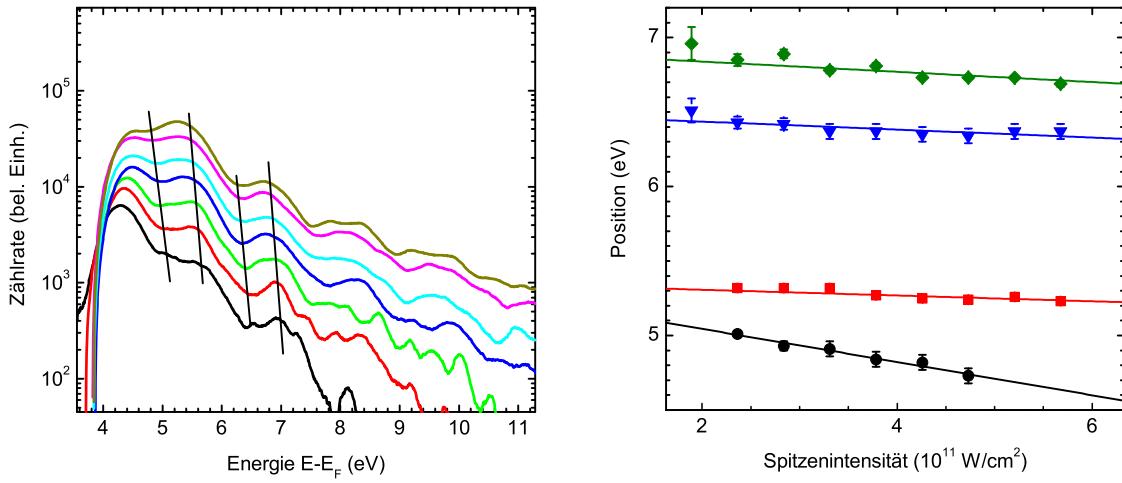


Abbildung 3.7: Ponderomotive Verschiebung der Peaks. Links: Vergrößerter Bereich bei niedriger Energie von Abb. 3.4 und mit stärkerer Glättung. Man erkennt dass einige Minima und Maxima (Peaks) mit höherer Intensität zu niedrigerer Energie wandern. Rechts: Position der Maxima (Peaks) und Minima als Funktion der Peak-Intensität (Punkte). Extrahiert mit Gausschen Peak fits wie in Abb. 3.5. Dargestellt sind die Peakpositionen von $n=4$ (rot), $n=5$ (grün) und der Minima links von beiden Peaks (schwarz und blau). Die Linien stellen lineare Fits dar. Alle dargestellten Features bewegen sich zu niedrigen Energien mit höher werdender Intensität

zeitliche Abklingen sei daher hier vernachlässigt). Es ergeben sich für eine Pulslänge von $\tau = 6$ fs und einem Krümmungsradius $r = 10$ nm bzw. $r = 50$ nm die kinetische Energie von $E_{10\text{ nm}} = 4.5$ eV bzw. $E_{50\text{ nm}} = 110$ eV. Man sieht also, dass bei einer sehr scharfen Spitze die ponderomotiven Beschleunigung auf jeden Fall im Elektronenspektrum bei höherer kinetischer Energie beobachtbar ist.

Eine Bemerkung dazu: Wenn der Laserpuls zeitlich länger ist, so ist es natürlich auch mit noch niedrigerer Elektronenenergie möglich im Langpulslimit zu sein. Außerdem führt der Einfluss des statischen Feldes natürlich auch zu einer zusätzlichen Beschleunigung der emittierten Elektronen, so dass bei hohen statischen Feldern die Elektronen auch schneller aus dem Nahfeld entweichen können. Die Größenordnung des beschleunigenden statischen Feldes liegt gerade in dem interessanten Bereich (mit typischem Wert von 1 V/nm und der Umrechnung zwischen kinetischer Energie und Geschwindigkeit: 3 eV \cong 1 nm/fs). Ein genaues Vermessen der ponderomotiven Beschleunigung könnte es ermöglichen, den Abfall des Nahfeldes an der Spitze zu vermessen. Dies könnte man zum Beispiel durch Vergleich von Spektren mit Spitzen unterschiedlichen Krümmungsradien erreichen.

3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Messungen zu Photoemission, die durch Wenig-Zyklen-Pulse induziert wurde, von scharfen Wolframspitzen dargestellt. Dabei zeigt sich Above-Threshold Photoemission als äquidistante Maxima im Elektronenspektrum ab unverstärkten Intensitäten von etwa $2 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$. Elektronenenergien bis zu 15 eV über der Fermikante konnten detektiert werden. In den Spektren zeigen sich außerdem Starkfeldeffekte, genauer Verschiebung und Unterdrückung von Maxima. Diese Beobachtungen konnten durch Verschiebung der Kontinuumszustände im intensiven Lichtfeld erklärt werden. Durch quantitative Analyse dieser Verschiebung konnte ein Wert von etwa 3 für die Feldverstärkung extrahiert werden, der niedriger als die erwartete Verstärkung von etwa 6 ist. Dies könnte zum Teil an einer ponderomotiven Beschleunigung der Elektronen liegen, die in der Analyse nicht berücksichtigt ist. Auch könnten die Anfangszustände ebenso eine Verschiebung zeigen (AC-Stark-Effekt) welche den zu erwarteten Wert weiter verringern könnte. Das Auftauchen der Starkfeldeffekte bei nominal niedrigen Spitzenintensitäten kommt durch das verstärkte Nahfeld an der Spitze zustande. Dadurch dass die ponderomotive Energie im Nahfeld fast so groß wie die Photonenenergie ist, hat die zeitliche Struktur des elektrischen Feldes einen starken Einfluss auf die Elektronendynamik. Noch deutlichere Auswirkungen des elektrischen Feldes auf die Elektronendynamik werden im folgenden Kapitel dargestellt.

4 Rückstreuung und Träger-Einhüllenden-Phaseneffekte in Photoemission

Dieses Kapitel handelt von Elektronenrückstreuung und dabei beobachteten Träger-Einhüllenden-Phaseneffekten (kurz CEP-Effekte, von engl. *carrier-envelope phase*) in Photoemission von Metalloberflächen. In den Photoemissionsspektren beobachtet man ein Plateau bei hoher kinetischer Energie (siehe Abb. 4.1), welches man durch den Prozess von Rückstreuung erklären kann. Wie bei Rückstreuung von atomaren Gasen, zeigt sich auch hier eine große Abhängigkeit der Rückstreuung von der Träger-Einhüllenden-Phase (CE-Phase). Dies ist die erste Beobachtung von CE-Phaseneffekten in Photoemissionsspektren von metallischen Festkörpern, die auch mit einem einfachen theoretischen Modell verstanden werden konnten [17]. Darüber hinaus wird die Nutzung der beobachteten Phaseneffekte zur Phasenstabilisierung des Lasers diskutiert. Außerdem kann die maximale Energie rückgestreuter Elektronen als Maß für die maximale Lichtintensität im Nahfeld an der Spitze dienen und so die Feldverstärkung quantitativ ausmessen.

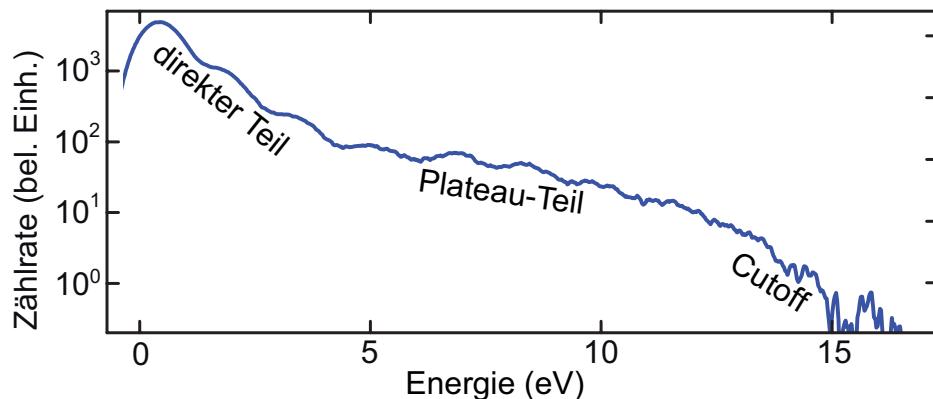


Abbildung 4.1: Beobachtetes Photoemissionsspektrum. Sichtbar ist der sogenannte direkte Teil im Spektrum bei niedrigen Energien zwischen 0 ... 5 eV und der Plateau-Teil > 5 eV. Im Plateau ist die Zählrate über einen großen Bereich fast konstant, bis sie am sogenannten Cutoff mit stärkerer Steigung auf Null absinkt. Die (unverstärkte) Spitzenintensität betrug etwa $\sim 4 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ und das statische Feld etwa 0.4 GV/m.

52 Rückstreuung und Träger-Einhüllenden-Phaseneffekte in Photoemission

4.1 Beobachtungen

4.1.1 Experimentelles Vorgehen

In den folgenden Messungen wurde eine W(310)-Spitze verwendet, die etwa 10 . . . 20 nm Krümmungsradius am Apex der Spitze zeigte. Dieser Radius wurde sowohl aus der Best-Bild-Spannung (Annahme: $k = 14$, siehe Abschnitt 2.3.3) als auch ex-situ aus einer Elektronenmikroskopaufnahme abgeschätzt. Um Phaseneffekte im Photoemissionsspektrum zu sehen, haben wir die Laserpulse zuerst phasenstabilisiert (siehe Sektion 2.5.1). Die Stabilität der Phase wurde parallel mit dem Kontrollinterferometer außerhalb des Regelkreises überprüft. Photoemissionsspektren mit jeweils konstanter Phase wurden dann aufgenommen. Bevor ein neues Spektrum gemessen wurde, haben wir die CE-Phase durch Änderung des Phasenwinkels am Referenzoszillatator geändert. Die phasenstabilen Lichtpulse wurden in gleicher Weise wie auch in Kapitel 2.3 beschrieben auf die Spitze fokussiert.

4.1.2 Ergebnisse

Ein phasengemitteltes Spektrum ist in Abb. 4.2a) dargestellt [17]. Dabei wurde etwa 1 Elektron/Laserpuls emittiert. Bei wenigen Elektronen pro Puls ist der Einfluss der gegenseitigen Coulombabstoßung der Elektronen nach der Emission (Raumladungseffekt) vernachlässigbar. An die Spitze wurde eine Spannung von 50 V angelegt, welche sich in ein statisches Feld von etwa 0.4 GV/m übersetzt. Auf der Energieachse ist die kinetische Energie angegeben, deren Nullpunkt an der linken Kante des Spektrums liegt. Sie ist damit die um die effektive Barriereförde verringerte Energie relativ zur Fermi-Energie (in Kapitel 3 wurde die Achse relativ zur Fermi-Energie gewählt). Dieser Nullpunkt entspricht der Position der Schottky-Barriere, also der um den Schottkyeffekt herabgesetzten effektiven Barriereförde $\phi_{\text{eff}} = 5.2 \text{ eV}$. Dies entspricht mit obiger statischen Feldstärke einer (feldfreien) Austrittsarbeit von etwa 6 eV. Wie auch schon in Kapitel 3.4 erwähnt fanden wir auch in diesen Messungen eine erhöhte Austrittsarbeit. Die (unverstärkte) Spitzenintensität betrug etwa $\sim 4 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ (240 pJ Pulsenegie). Im Spektrum kann man zwei Bereiche unterscheiden: Im ersten Bereich zwischen 0 . . . 5 eV wird der Hauptanteil der Elektronen emittiert. Die Zählrate nimmt vom Maximum ausgehend in etwa exponentiell zu höheren Energien ab. Außerdem erkennt man die Above-Threshold-Photoemissionspeaks. Ihre Ordnung ist in Abb. 4.2a) nummeriert. Der zweite Bereich beginnt bei 5 eV. Dort bildet sich ein Plateau aus, in dem die Zählrate zu höheren Energien viel weniger stark abfällt. Bei etwa 13 eV beginnt ein relativ scharfer Abfall der Zählrate der Cutoff genannt wird. Jenseits dieses Cutoffs detektieren wir Elektronen noch bis zu etwa 15 eV kinetischer Energie.

In Teilabbildung 4.2(b) sind nun die Spektren dargestellt mit variierter CE-Phase. Die Phase wurde insgesamt um 2π in $\pi/8$ – Schritten variiert. Um die Sichtbarkeit zu verbessern, haben wir den Bereich nach oben und unten entsprechend über insgesamt 4π

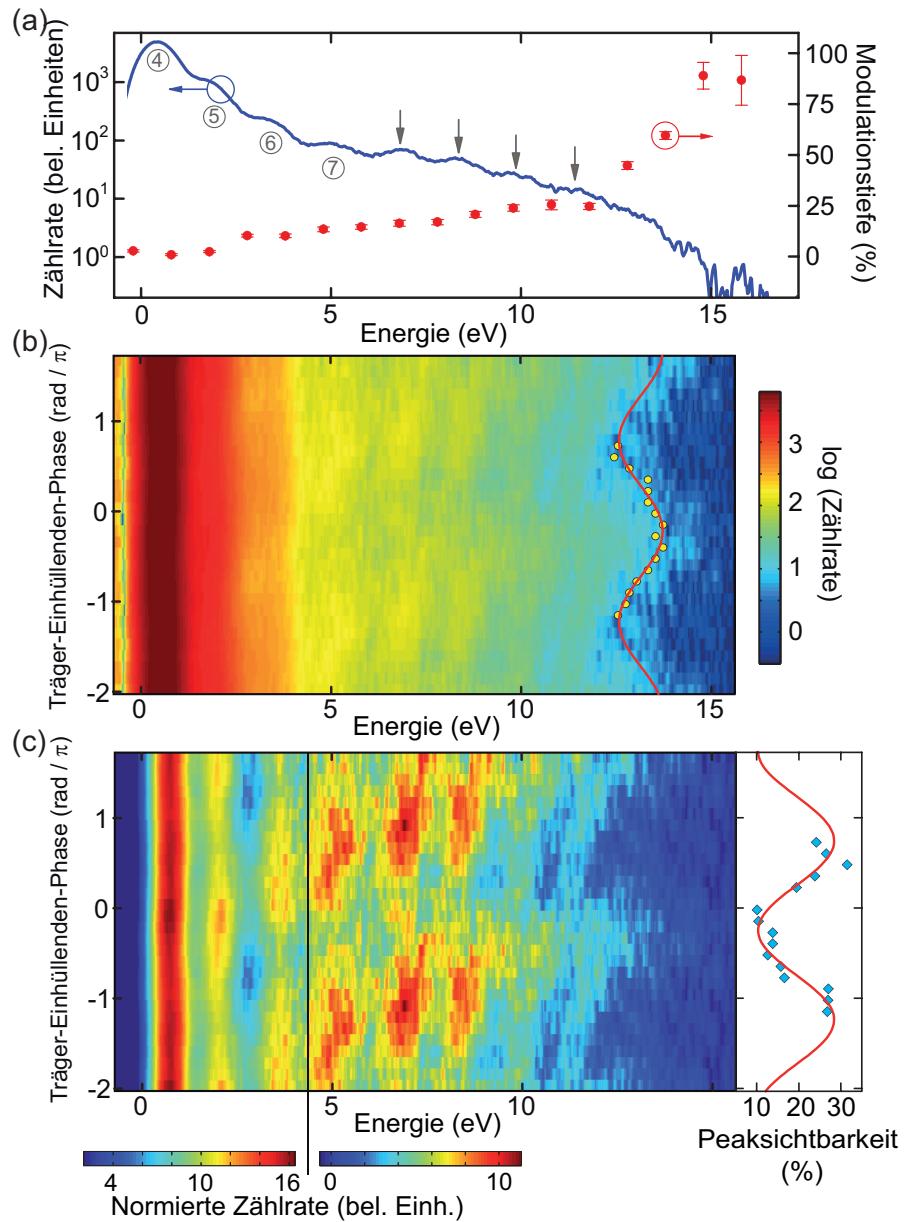


Abbildung 4.2: Beobachtete Träger-Einhüllenden-Phaseneffekte. a) Phasengemitteltes Spektrum (blau) und Modulationstiefe der Phaseneffekte (rote Punkte). Der direkte Teil erstreckt sich über 0 ... 5 eV, der Plateau-Teil über 5 ... 15 eV. b) Spektren als Funktion der CE-Phase. Die Energie-Position der Elektronen höchster Energie (gelbe Punkte und rote Linie) als Funktion der CE-Phase zeigt eine Modulation. c) Dieselben Daten wie in b), nur geteilt durch zwei exponentiell abfallende Kurven, um mehr Details zu erkennen: Die Peaksichtbarkeit im Plateau-Teil ist stark durch die CE-Phase moduliert (siehe auch rechts die quantitative Analyse der Peaksichtbarkeit; Abbildung aus [61]).

54 Rückstreuung und Träger-Einhüllenden-Phaseneffekte in Photoemission

fortgesetzt. Außerdem wurde das Spektrum entlang der Energieachse und der Phasenachse mit einem Savitzky-Golay-Filter geglättet (siehe Abschnitt 2.4.2). Man sieht bei hohen Energien eine deutliche Phasenmodulation der Zählrate. Die Energie, bis zu der noch Elektronen beobachtet werden, der „Cutoff“, ist für jede Phase durch einen gelben Punkt dargestellt. Die Bestimmung dieser Position ist in Abb. 4.3b) verdeutlicht. Zunächst wurden zwei exponentielle Abfälle im Bereich des Cutoffs gelegt. Es hat sich gezeigt, dass die Position des Schnittpunkts der beiden Abfälle als Definition der Cutoff-Position zu stark durch das statistische Rauschen schwankt. Dies eignet sich daher nicht gut als Definition der Cutoff-Position. Die Wahl einer Schwellzählrate, bei der die Position des Schnittpunkts festgelegt ist, war hinreichend robust gegen Fluktuationen. Diese Position ist phasenmoduliert: Sie schwankt von 12.3 eV bei 0.8π zu 13.6 eV bei -0.2π , sodass die CE-Phase direkt steuert, ob ein Elektron bei diesen hohen Energien emittiert wird, oder nicht. Man kann also durch das Lichtfeld einen elektrischen Strom auf sub-fs-Zeitskala schalten.

Um noch feinere Details zu erkennen, haben wir die Amplitude in den Spektren durch zwei exponentiell abklingende Kurven (im direkten Teil zwischen $0 \dots 5 \text{ eV}$, und im Plateau-Teil zwischen $5 \dots 15 \text{ eV}$) dividiert. Dies führt zu Abb. 4.2 (c) in der weitere Details nun erkennbar sind: Der Kontrast von Peaks ändert sich in Abhängigkeit von der CE-Phase. Dazu wurde die mittlere Sichtbarkeit als Funktion der CE-Phase für vier Peaks (siehe Pfeile in Abb. 4.2(a)) im Plateau-Teil quantitativ ausgewertet. Die Sichtbarkeit eines Peaks ist dabei definiert als $(A - B)/(A + B)$, wobei A die Zählrate am Maximum des Peaks ist und B der Durchschnitt der Minima links und rechts vom Maximum. In Abb. 4.3c) ist dies beispielhaft für eine Phase dargestellt. Das Ergebnis ist sichtbar in Abb. 4.2c). Die beiden Charakteristika Peaksichtbarkeit und Cutoff-Position verhalten sich genau entgegengesetzt: Bei der Phase mit der höchsten Sichtbarkeit beobachtet man die niedrigste Cutoff-Energie und bei der Phase mit der höchsten Cutoff-Energie die niedrigste Sichtbarkeit der Peaks. Es zeigt sich, dass die Position des niedrigsten Kontrastes mit der Position höchster Elektronenenergien bis auf $(80 \pm 160) \text{ mrad}$ zusammenfällt. Im folgenden Abschnitt 4.2 wird dies theoretisch dargelegt und erklärt. An dieser Stelle sei schon eine einfache Interpretation angeführt, welche die wesentlichen Merkmale zur Erklärung enthält:

Die gefundenen Ergebnisse kann man anschaulich als Interferenz von Elektronenmateriewellenpaketen in der Zeit-Energie-Domäne verstehen: Je nach CE-Phase gibt es während des Wenig-Zyklen-Pulses entweder einen oder zwei Zeitfenster, zu denen Elektronen mit hoher Energie emittiert werden können (siehe Abb. 4.4). Im Falle eines cos-Pulses gibt es nur ein solches Fenster: Man sieht keine Interferenz im Spektrum, erhält also eine deutlich geringere Peaksichtbarkeit. Bei einer um π verschobenen Phase, also einem Minus-Kosinus-Puls, gibt es zwei solche Zeitbereiche, welche genau durch eine optische Periode zeitlich getrennt sind. Die Elektronenwellenpakete interferieren und ergeben in der Energiedomäne eine Peakstruktur. Hier hat man also hohe Peaksichtbarkeit. Die Abstand der Peaks ist durch die Zeit-Energie Beziehung gegeben $\Delta E = h/\Delta T_{\text{opt}}$. Mit der optischen Periode und dem Planckschen Wirkungsquantum

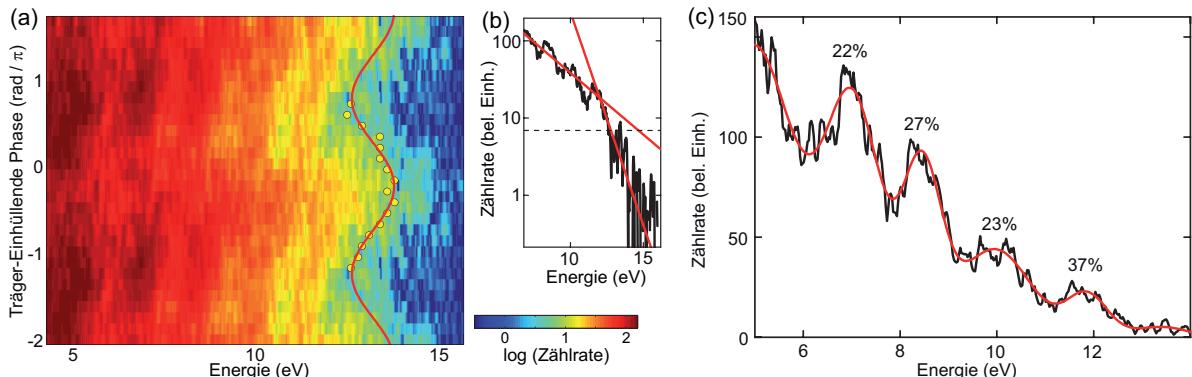


Abbildung 4.3: Änderung der Cutoff-Position mit der Phase und Bestimmung der Cutoff-Position. a) Die Modulation der Zählrate bei hohen Energien ist sichtbar. Mit gelben Punkten ist die Cutoff-Position für die verschiedenen Phasen dargestellt. Die rote Linie ist ein Sinus-Fit. b) Bestimmung der Cutoff-Position, hier am Beispiel bei der Phase -0.9π (Details siehe Text). c) Analyse der Peaksichtbarkeit, ebenfalls beispielhaft für $\phi_{CEP} = -0.9\pi$. Dargestellt ist die Zählrate als Funktion der Energie. Es wurden Gausspeaks an die Datenkurven angefittet. Der Zahlenwert ist die Sichtbarkeit des jeweiligen Peaks (siehe Text für Definition der Sichtbarkeit). Diese Sichtbarkeiten der Peaks wurden zu einem Wert gemittelt (aus [17]).

ergibt sich die Photonenergie als Abstand der Peaks. Dies passt interessanterweise mit dem Bild der Photonenordnung zusammen. Man kann von einem Doppelspaltversuch in der Zeit-Energie-Domäne sprechen. Statt der konjugierten Variablen Ort und Impuls im klassischen Young-Doppelspaltversuch, sind es hier die Zeit und die Energie, die, verknüpft über Fourier-Transformation, die Interferenz begründen [62]. In den folgenden beiden Abschnitten wird auf theoretische Modelle eingegangen, die die gerade dargestellte Sichtweise theoretisch untermauern.

4.2 Semiklassisches Drei-Stufen-Modell

Das Drei-Stufen-Modell, oder englisch auch *Simple Man's model (SMM)* wurde u.a. von Paul Corkum entwickelt [63, 64]. Es ist ein sehr anschauliches Modell, dass viele grundlegende Prozesse der Starkfeldionisation bei atomaren Gasen erfolgreich erklären kann. Es basiert darauf, den Prozess der Photoionisation in mehrere separate Schritte zu unterteilen. Die folgende Darstellung orientiert sich hauptsächlich an der Darstellung in [61, 17].

Der erste Schritt ist die eigentliche Ionisation des Atoms. Ausgehend von einer gewissen Ionisationsrate wird ein Elektron emittiert. Dabei wird allgemein meist eine Tunnelrate angenommen, d.h. eine exponentielle und vom Vorzeichen der Feldstärke abhängige Rate. Im zweiten Schritt wird daraufhin die Bewegung des Elektrons im Lichtfeld klassisch berechnet. Die Bewegung des Elektrons wird also durch das elektrische Feld des Lichts im Sinne der Lorentz-Kraft auf ein geladenes Punktteilchen bestimmt. Der dritte

56 Rückstreuung und Träger-Einhüllenden-Phaseneffekte in Photoemission

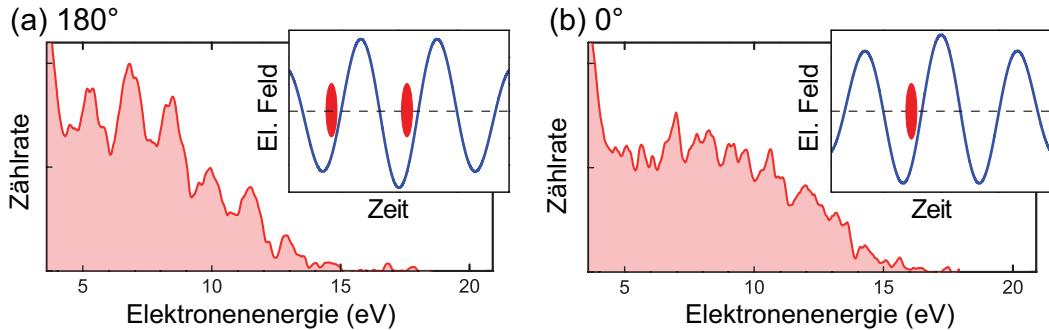


Abbildung 4.4: Schematische Erklärung der Phaseneffekte. Dargestellt sind Elektronenspektren bei hoher Energie für zwei um π verschobene Phasen. Der kleine Graph zeigt jeweils die zugehörige zeitliche Struktur des Wenig-Zyklen-Pulses. Darin ist auch der Emissionszeitpunkt in rot markiert. Links interferieren die Wellenpakete in der Energiedomäne, dies ergibt eine Interferenzstruktur in dem Spektrum. Rechts führt das Vorhandensein nur eines Zeitpunktes zu einem relativ glatten Spektrum ohne Peakstruktur.

Schritt kann zu verschiedenen Ergebnissen führen: Für manche Startzeitpunkte gelangt das Elektron direkt zum Detektor. Für andere Startzeitpunkte wird das emittierte Elektron zum Ion zurückgeschleudert und streut am Ion. Es hat dabei drei Möglichkeiten: Es rekombiniert dann entweder und gibt seine kinetische Energie und die frei werdende Bindungsenergie als ein Photon mit dieser Energie ab. Dies ist der Prozess, dem die Erzeugung hoher Harmonischer zugrunde liegt. Es kann aber auch ein weiteres Elektron herausschlagen (nicht-sequentielle Doppelionisation), oder auch elastisch am Ion streuen (Rückstreuung). Da es danach erneut im Lichtfeld propagiert, kann es dadurch hohe Endenergien erhalten. Dies führt dann zu ATI-Spektren hoher Ordnungen / hoher Energien (siehe [65] für eine Einführung). Wir erweitern das ursprüngliche Drei-Stufen-Modell noch (den Ausführungen von [66, 67] folgend) und wandeln es ab, um unser System möglichst treffend zu beschreiben. Dazu berechnen wir die integrierte Wirkung während der Propagation des Elektrons und bestimmen daraus eine quantenmechanische Phase des Elektrons. Dadurch ist es möglich die Interferenzfähigkeit der Elektronen im Modell zu berücksichtigen. Außerdem ist die Symmetriebrechung in unserem System in das Modell hereingenommen. Elektronen können nur in einen Halbraum emittiert werden, da der andere vom Metall eingenommen wird.

1. Stufe

Im ersten Schritt gehen wir von einer Keldysh-ähnlichen Ionisationsrate $W(t)$ aus, angelehnt an die Ammosov-Delone-Krainov (ADK) Rate [68]

$$W(t) = \frac{A}{|E(t)|} \Theta[-E(t)] \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m}\phi^{3/2}}{3\hbar|eE(t)|}\right). \quad (4.1)$$

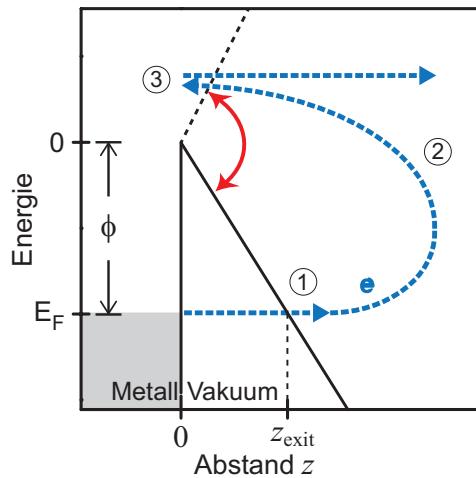


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Rückstreuung im Drei-Stufen-Modell: Die Bewegung des Elektrons beginnt im ersten Schritt am geometrischen Tunnelausgang. Im zweiten Schritt propagiert es im Lichtfeld und kann zur Metall-Vakuum-Grenzfläche zurückkehren, wo es dann im dritten Schritt elastisch streut. So kann es weitere Energie im Lichtfeld aufnehmen (aus [61]).

$E(t)$ ist das instantane elektrische Feld senkrecht zur Metall-Vakuum-Grenzfläche (definiert wie in Gleichung 3.2), $\Theta(x)$ die Heaviside-Stufenfunktion, m die Elektronenmasse, ϕ die Austrittsarbeit des Metalls, e die Elektronenladung, \hbar das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum und A eine Normierungskonstante.

Dazu sei folgendes erläutert: Bei atomaren Gasen können Elektronen in entgegengesetzte Richtungen vom Atom emittiert werden. Durch die bereits erwähnte Symmetriebrechung in unserem System erwartet man Ionisation nur für Elektronen aus dem Metall-Halbraum in den Vakuum-Halbraum, nicht in Richtung des Metall-Halbraums. Damit das negativ geladene Elektron also aus dem Metall vom Lichtfeld herausgezogen werden kann, muss das elektrische Feld in das Metall hineinzeigen. Diese damit vorzeichensensitive Emissionsrate führt zu dem Ausdruck mit der Heaviside-Funktion in Gleichung 4.1.

Nun bleibt noch die nichttriviale Frage, warum eine Tunnelrate zur Beschreibung des Experiments geeignet erscheint. Der Keldysh-Parameter in unserem Fall¹ liegt bei etwa $\gamma \approx 2$, also in etwa im sogenannten Übergangsbereich [69] zwischen $\gamma \ll 1$ (Tunnelregime) und $\gamma \gg 1$ (Multiphotonenregime). Dieser Übergangsbereich wird auch nichtadiabatisches Regime genannt. Es wurde in Experimenten gezeigt, dass bereits in diesem Bereich signifikante Tunnelanteile zu der Gesamtionsisationsrate beitragen [21]. Insofern ist es durchaus gerechtfertigt, die Tunnelrate für das Drei-Stufen-Modell zu benutzen. Trotz allem ist selbst im atomaren Fall das intermediaire Regime noch nicht vollständig verstanden, so dass in Zukunft sicherlich noch verfeinerte und genauere Ionisationsraten

¹Mit einem feldverstärkten instantanen elektrischen Feld von 12 GV/m

58 Rückstreuung und Träger-Einhüllenden-Phaseneffekte in Photoemission

sowie Theoriemodelle aufgestellt werden.

2. Stufe

Im zweiten Schritt des Drei-Stufen-Modells wird nun die klassische Trajektorie des emittierten Elektrons im Lichtfeld bestimmt. Diese Bestimmung geschieht mit einem einfachen Ansatz, in dem die Bewegung des Elektrons im Lichtfeld numerisch berechnet wird². Dadurch wird auch ermittelt, ob ein Elektron einer gewissen Startzeit im Lichtfeld zum Metall zurückkehrt oder nicht. Hier sind nur die Trajektorien weiter berücksichtigt, die innerhalb einer optischen Periode zum Metall zurückkehren. Zu welchen Startzeiten dies den Elektronen gelingt, hängt entscheidend davon ab, mit welchen Anfangsbedingungen (Anfangsort und -impuls) man sie starten lässt. In der ersten ursprünglichen Form des Drei-Stufen-Modells [63] wählte man den Anfangsort des Elektrons bei $z = 0$ und den Anfangsimpuls ebenfalls gleich Null. Man kann dann die maximale kinetische Energie für ein direktes Elektron (ohne Rückkehr zum Atom) zu $E_{\text{kin},\max}^{\text{direkt}} = 2U_p$ mit einer Startphase von 90° oder 270° (nach Definition des Pulses gemäß Formel 3.2) bestimmen. Diese entsprechen dem Minimum und Maximum des Vektorpotentials während eines optischen Zyklus. Lässt man elastische Rückstreuung am Atom zu, so ergibt sich eine Maximalenergie von $E_{\text{kin},\max}^{\text{rückstr}} = 10.007 U_p$ bei der Startphase von 262° und 18° für einmal gestreute Elektronen. Dies ist in den Sprachgebrauch der Starkfeld-Gemeinschaft unter dem Begriff des „ $10U_p$ -Gesetzes“ eingegangen. Berücksichtigt man in einer genaueren Betrachtung das Bindungspotential W_{bind} im Rahmen der Quanten-Orbit-Theorie (die hier nicht näher erläutert werden soll, siehe z.B. [70]), so ergibt sich eine Korrektur des $10U_p$ Gesetzes [71] für $\gamma < 1$:

$$E_{\text{cut-off}} \approx 10.007 U_p + 0.538 W_{\text{bind}}. \quad (4.2)$$

Diese röhrt von veränderten Anfangsbedingungen, im speziellen durch einen von Null verschiedenen Anfangsort und -impuls. In unserer Anwendung des Drei-Stufen-Modells haben wir den Einfluss des Bindungspotentials in den Anfangsbedingung auch berücksichtigt (jedoch nicht gemäß der Quanten-Orbit-Theorie): Das Elektron startet seine Trajektorie zur Zeit t_0 am Ende des geometrischen Tunnelausgangs bei $z_{\text{exit}}(t_0) = -\phi/[|e|E(t_0)] \neq 0$. Je nach Stärke des elektrischen Feldes $E(t_0)$ liegt der Tunnelausgang mehr oder weniger nah am Ort $z = 0$ (siehe Abb. 4.5). Der Anfangsimpuls ist gleich Null gesetzt. Der veränderte Anfangsort führt auch zu unterschiedlicher Startphase für maximale Rückstreuenergie (verglichen mit den obigen Werten). Durch die Symmetriebrechung gibt es außerdem nur eine Phase für maximale Energie der direkten und rückgestreuten Elektronen. In einer weiteren Verfeinerung des Modells, der oben angesprochenen Quanten-Orbit-Theorie, nimmt man einen Anfangsimpuls ungleich Null an; dies wurde aber hier nicht behandelt.

²Der eventuelle Einfluss eines atomaren Bindungspotentials wird hierbei im Sinne der Starkfeld-Näherung vernachlässigt.

3. Stufe

Im dritten Schritt des Modells trifft nun das Elektron zur Zeit t_1 bei $z = 0$ wieder auf das Metall, wo es unter der Annahme von vollkommen elastischer Streuung wieder wegpropagiert. Die Endenergie des Elektrons am Detektor ergibt sich aus Geburtszeitpunkt und Rückstreuzeitpunkt zu $E_{\text{kin}}(t_0, t_1) = p_1(t_0, t_1)^2/(2m)$ mit dem Driftimpuls des rückstreuenden Elektrons $p_1(t_0, t_1) = -|e|[2A(t_1) - A(t_0)]$ und dem Vektorpotential $A(t) = - \int_{-\infty}^t E(t') dt'$.

Als weiteres Charakteristikum berücksichtigen wir zusätzlich die Interferenz der Elektronenwellenpakete. Dazu ordnen wir jeder Trajektorie eine quantenmechanische Phase $\theta(t_0, t_1)$ zu. Sie ist definiert als $\theta(t_0, t_1) = S(t_0, t_1)/\hbar$, wobei $S(t_0, t_1)$ die klassische Wirkung während der Propagation ist. Bei der Herleitung des Ausdrucks für die Wirkung haben wir uns an [66] orientiert und erhalten

$$\begin{aligned} S(t_0, t_1) &= \int^{t_1} \{[p_1(t_0, t_1) + |e|A(t)]^2/(2m) + \phi\} dt \\ &\quad - \int_{t_0}^{t_1} \{[p_0(t_0) + |e|A(t)]^2/(2m) + \phi\} dt \end{aligned} \quad (4.3)$$

mit dem Driftimpuls des emittierten Elektrons ohne Rückstreuung $p_0(t_0) = -|e|A(t_0)$. Das erste Integral wird nur an der oberen Grenze berechnet. Des Weiteren muss die Austrittsarbeit ϕ noch wegen der quantenmechanischen Entwicklung des Anfangszustandes berücksichtigt werden. Prinzipiell sollte das Elektron auch eine Phase durch die Streuung erhalten. Diese muss jedoch hier nicht berücksichtigt werden, da jedes Elektron, das rückstreut, diese Phase erhält. Dadurch ergibt sich keine relative Phase zwischen den verschiedenen Trajektorien, unter der Annahme, dass die Streuphase unabhängig von der Energie ist. Um nun zu einem Spektrum zu kommen, werden für gegebene Endenergie E_{kin} alle Trajektorien, die zu dieser Endenergie führen, kohärent summiert, um die entsprechende Gesamtamplitude $P(E_{\text{kin}})$ bei dieser Energie zu erhalten. In der kohärenten Summe steht dabei für jede Trajektorie die entsprechende Phase:

$$P(E_{\text{kin}}) = \left| \sum_j \left\{ \sqrt{W(t_0^{(j)})} \exp[i\theta(t_0^{(j)}, t_1^{(j)})] \right\} \right|^2 \quad (4.4)$$

Die Summation geschieht über j zur Energie E_{kin} beitragenden Trajektorien. Die beitragenden Trajektorien können nun zu Interferenzeffekten im Spektrum führen. Dies soll hier an einer Beispielrechnung dargestellt werden (siehe Abb. 4.6).

Die Parameter für diese Beispielrechnung sind $\lambda = 800 \text{ nm}$, Pulslänge $\tau = 10.5 \text{ fs}$ (deutlich länger als im Experiment, um Ergebnisse zu verdeutlichen wenn mehr als zwei optische Zyklen zum Rückstrebereich beitragen), Peakfeldstärke $E_0 = 11.5 \text{ GV/m}$ und Austrittsarbeit $\phi = 5.2 \text{ eV}$. Im Spektrum sichtbar (siehe untere Teilabb. 4.6) sind Modulationen des Typs

$$P(E_{\text{kin}}) \propto B + C \cos(\Delta S/\hbar + \phi_0), \quad (4.5)$$

60 Rückstreuung und Träger-Einhüllenden-Phaseneffekte in Photoemission

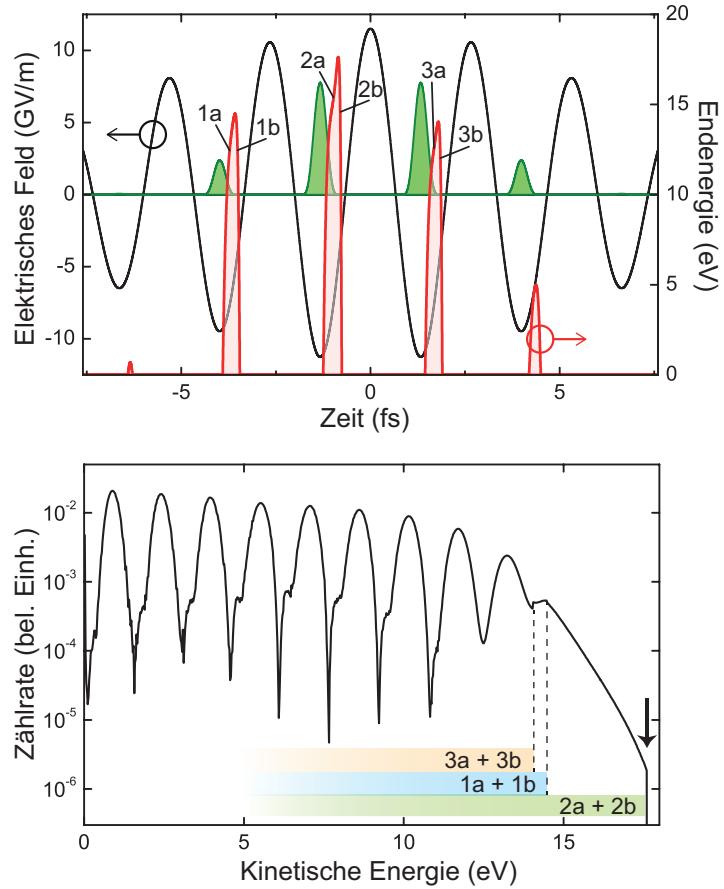


Abbildung 4.6: Illustration von Ergebnissen im Drei-Stufen-Modell. Oben dargestellt ist die zeitliche Struktur des elektrischen Feldes des treibenden Lichtpulses (schwarze Linie), die dazugehörige Ionisationsrate (grün) für rückstreuende Elektronen und deren Endenergie (rot). Hohe Endenergien ($> 10 \text{ eV}$) sind nur in kurzen Zeitfenstern innerhalb weniger Zyklen möglich, nummeriert mit 1 bis 3. Unten dargestellt ist das daraus resultierende Spektrum. Die Beiträge aus den optischen Zyklen führen darin zu Interferenz und Modulation des Spektrums mit der Periode der Photonenergie. Zu welchen Bereichen des Spektrums welche optischen Zyklen beitragen, ist farblich dargestellt (aus [61]).

die durch Interferenz zwischen zwei Trajektorien (1) und (2) verursacht werden. Die Differenz der Wirkungen ΔS ist

$$\Delta S = S_2 - S_1 \approx E_{\text{kin}} \Delta t_1, \quad (4.6)$$

wobei B und C Konstanten sind, Δt_1 der Unterschied in den Rückstreuzeitpunkten und ϕ_0 ein unbestimmter Phasen-Offset ist. Es können nun zwei Arten von Interferenzen in Spektren gefunden werden: Ist der Abstand der Rückstreuzeitpunkte, die zu einer Endenergie führen, gerade eine optische Periode T_{opt} , so führt Gleichung 4.6 zu einer Modulation im Spektrum mit der Photonenergie. Dies führt zu den Photonenecks

bei ATI bei hohen Energien. Dies wird *Interzykleninterferenz* genannt. Wenn man die obere Teilabb. 4.6 genau betrachtet, sieht man, dass für eine gegebene Energie auch innerhalb eines optischen Zyklus durchaus zwei Zeitpunkte beitragen können. Dies wird *Intrazykleninterferenz* genannt. Sie verursacht Modulationen mit größerer Periode im Spektrum. Die dazugehörigen Trajektorien werden in unserem Fall mit a und b bezeichnet. Da jedoch die Ionisationswahrscheinlichkeit für die b -Trajektorien vernachlässigbar gering ist, tragen sie nur varnachlässigbar zu den Spektren bei.

4.2.1 Simulationsergebnisse des Drei-Stufen-Modells

Das soeben vorgestellte Drei-Stufen-Modell wurde nun zur Simulation der gemessenen Spektren herangezogen. Eine gute Übereinstimmung wurde mit Parametern gefunden, die sehr nah an den experimentell erwarteten liegen. Es wurde ein 6.3 fs (Halbwertsbreite der Intensität) langer Puls verwendet mit einer Spitzfeldstärke von etwa 10.4 GV/m. Durch Vergleich mit der experimentell erwarteten unverstärkten Spitzfeldstärke von 1.8 ± 0.4 GV/m kann man eine Feldverstärkung von etwa 6 aus dem Quotienten beider Zahlen erhalten. Dies stimmt auf 20 % mit dem theoretischen Wert aus den Simulationen (mittels FDTD Methode, siehe Abschnitt 2.23) von etwa 4 – 5 überein.

An dieser Stelle soll nun zwischen Experiment und Simulationsergebnissen der CEP abhängigen Spektren verglichen werden (siehe Abb. 4.7). Recht gut erkennt man in der Abbildung b) und c) die zwei in Abschnitt 4.1.2 dargestellten Charakteristika: Bei einer CE-Phase von etwa π beobachtet man eine Modulation im Spektrum mit der Photonenergie als Periode. Eine dazu um π verschobene Phase führt zu keiner Modulation, dafür jedoch zu mehr Elektronen bei höchster Energie. Der Cutoff ist hier also zu höheren Energien verschoben. Man kann diese zwei Bereiche im Spektrum sehr gut im Bild der eben besprochenen Interferenz verstehen. Diese zwei Charakteristika sind sowohl in der Simulation als auch in den gemessenen Spektren zu finden. Ein deutlicher Unterschied sind die scharfen Grenzen zwischen dem Bereich mit Interferenz und dem ohne Interferenz in dem Phasen-Energie-Graphen. Dies kommt von der klassischen Natur des Modells. Es gibt scharfe Grenzen zwischen Einzyklen- und Zweizykleninterferenz. In einer voll quantenmechanischen Beschreibung ist diese scharfe Grenze aufgehoben (vgl. Abb. 4.9) wie auch in den experimentellen Daten. Aufschlussreich ist auch der Vergleich der Ergebnisse, wenn man andere Ionisationsraten verwendet. So sieht man in Abb. 4.7b) das Ergebnis für die genutzte feldsensitive Ionisationsrate und im Inset das Ergebnis für eine Multiphotonenionisationsrate (Annahme eines 4-Photonen-Prozesses), die proportional zu $\sim I(t)^4 \sim (f(t)^2)^4$ ist, wobei $I(t)$ die Intensitätseinhüllende und $f(t)$ die Feldeinhüllende des Pulses ist. Man sieht, dass die Gesamtform des Plateaus in beiden Fällen sich deutlich unterscheidet. Die Multiphotonenrate ergibt einen langsamem Anstieg in der Zählrate zu hohen Energien, gefolgt von einem sehr scharfen Abfall am Cutoff. Die Tunnelrate zeigt ein langsames Abfallen zu hohen Energien, wobei am Cutoff die Zählrate zunehmend stärker abfällt. Experimentell beobachtet man einen langsamen Abfall im Plateau, der im Cutoffbereich jedoch nicht sehr abrupt ausfällt.

62 Rückstreuung und Träger-Einhüllenden-Phaseneffekte in Photoemission

Daher scheint sich die Tunnelrate eher zur Beschreibung zu eignen. Wir betonen hier aber an dieser Stelle, dass diese Untersuchung keinen strikten Beweis für einen Tunnelprozess darstellt; weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen sollten noch folgen, um die beste Beschreibung der Ionisationsrate zu bestimmen.

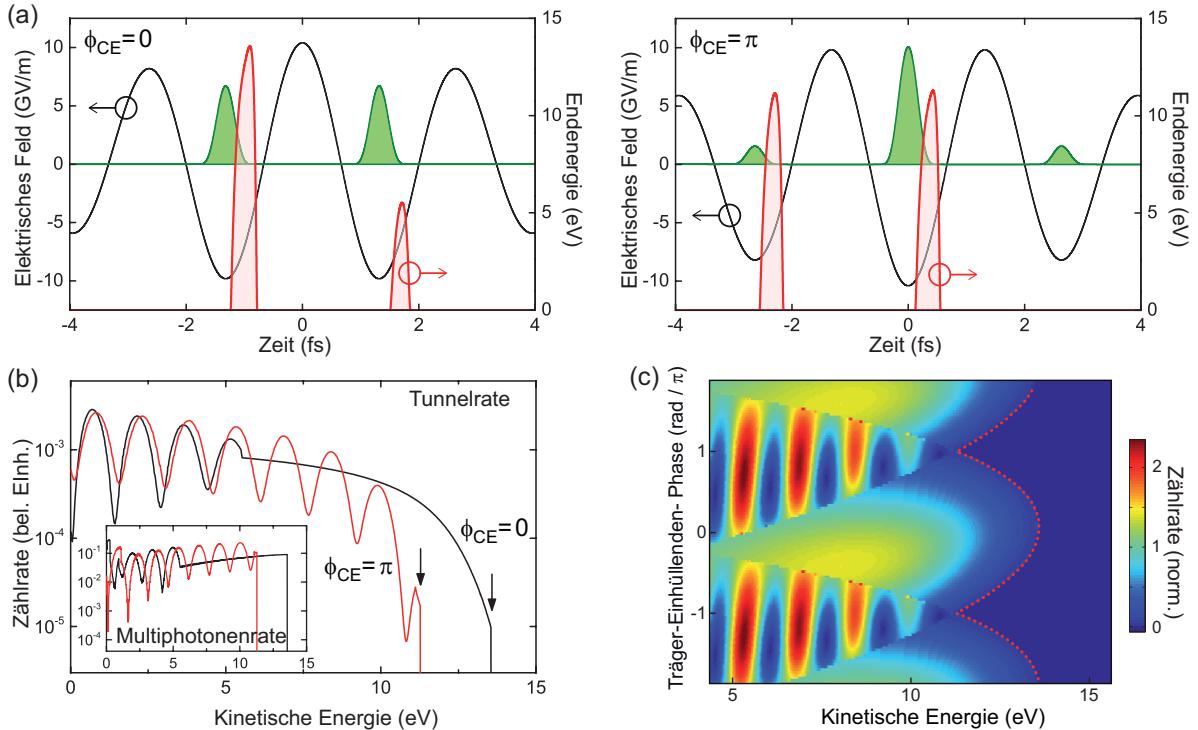


Abbildung 4.7: Simulationsergebnisse des Drei-Stufen-Modells für an das Experiment angepasste Parameter. Die Pulslänge beträgt etwa 6 fs, das maximale elektrische Feld 10.4 GV/m. Teilabb. a) zeigt den zeitlichen Verlauf (wie Abb. 4.6), für zwei verschiedene CE-Phasen. In b) sind die Spektren der zwei CE-Phasen für die zugrundeliegende Tunnelrate dargestellt. Eingebettet ist das resultierende Spektrum für die Multiphotonenrate (nicht feldauflöste Ionisation). In c) ist das CE-Phasenabhängige Spektrum dargestellt (vgl. zu Abb. 4.2; aus [61]).

4.3 Modellierung mit zeitabhängiger Schrödinger-Gleichung

Als einen weiteren Ansatz zur theoretischen Modellierung der Prozesse haben wir die Integration der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (TDSE) gewählt. Die Voraussetzungen des Modells und die Ergebnisse seien hier dargestellt. Die Schrödinger-Gleichung ist a priori quantenmechanischer Natur und daher prinzipiell eine realistischere Beschreibung. Die nicht triviale Schwierigkeit liegt in der Wahl des passenden Hamilton-Operators und des zugrundeliegenden Potentials. Eine weitere Schwierigkeit im Vergleich zum Drei-Stufen-Modell liegt in den intrinsisch intransparenten und schwieriger zu interpretierenden Ergebnissen. Die Ergebnisse werden in gewissem Maße durch eine „black-box“ erzeugt, so dass das intuitive Verständnis der zugrundeliegenden Prozesse schwerer aus den Ergebnissen zu extrahieren ist.

Den hier präsentierten Ergebnissen liegt ein Modell zugrunde, das in ähnlichen Experimenten bereits zur Modellierung herangezogen wurde [14, 72]. Es geht von einem 1-D kastenähnlichen Potential aus mit einer Tiefe von $W + E_F$ und einer Breite von etwa $\sim 2 \text{ \AA}$ (E_F ist die Fermi-Energie, W ist die Tiefe des Leitungsbandes von der Fermi-Energie gemessen; es entspricht also einem Metall in der freien Elektronengas-Näherung; siehe Abb. 4.8). Zusätzlich ist die Abrundung des Potentials durch die Bildladung eingebaut (analog zu den Ausführungen in Abschnitt 2.2). Ein statisches Feld der Größe F_{DC} ist im Vakuum-Halbraum überlagert. Auf der anderen Seite des Potentials ist eine unendlich hohe Potentialwand, die die Elektronenemission in diese Richtung verhindert. Dadurch wird die Symmetriebrechung in unserem System beschrieben; d.h. Elektronen können nur in den Vakuumhalbraum emittiert werden. Die transversale Breite des Potential-walls ist so schmal gewählt, dass die Grundzustandsenergie gerade der Fermi-Energie entspricht. Es wird also angenommen, dass die emittierten Elektronen genau von der Fermi-Energie kommen. Es handelt sich um ein 1-Elektronen-Modell, das jegliche Korrelationseffekte vernachlässigt. Zudem wird der Anfangszustand als ein diskreter Zustand in der Energie angenommen. Diese Vereinfachungen sind zunächst einmal sehr krude, jedoch zeigt es sich, dass viele der Beobachtungen mit diesem einfachen Modell beschrieben werden können.

Das zeitabhängige Potential im Hamilton-Operator ergibt sich nun aus dem eben beschriebenen statischen Potential, addiert um einen feldstärkenabhängigen Term, der die Wirkung des Lasers beschreibt und der nur im Vakuumhalbraum das Potential verändert. Das Laserfeld ist durch einen Gaußschen Puls in der Intensität im Zeitraum beschrieben. Die zeitliche Entwicklung des Anfangszustandes wird durch den Crank-Nicolson-Algorithmus berechnet. In der Simulation wurde ein räumliches (zeitliches) Gitter mit einer Schrittweite von 0.004 \AA (7.2 as) genutzt. Nachdem das Laserfeld abgeklungen ist, wird der entwickelte Zustand auf Impulszustände des Kontinuums projiziert. So erhält man das Spektrum der emittierten Elektronen.

Ein Kommentar zu dem Prozess der Rückstreuung: Es hat sich gezeigt, dass ein Groß-

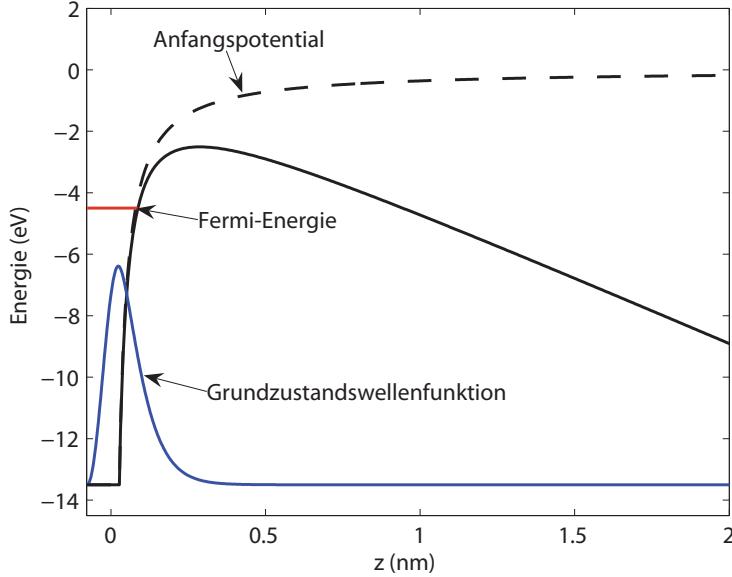


Abbildung 4.8: Schema des Potentialmodells der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Das ungestörte Potential (ohne Laser, schwarz gestrichelt) und die Anfangswellenfunktion (blau) ist dargestellt. Der Energienullpunkt entspricht dem Vakuumniveau. Das elektrische Feld des Lasers (hier 4.4 GV/m) führt zu einem Absenken des Potentials (schwarze Linie). Die Fermi-Energie für Wolfram ist eingezeichnet; die Breite des Kastenpotentials ist so gewählt, dass die Grundzustandsenergie gleich der Fermi-Energie ist. Die Gesamttiefe des Potentials ist an die Parameter von Wolfram angepasst.

teil der zurückkehrenden Elektronenwellenpakete in der Simulation an der unendlich hohen Potentialstufe zurückgestreut wird. Zu einem viel geringeren Anteil geschieht auch Rückstreuung an der abgerundeten Kante der Metall-Vakuum Grenzfläche. Prinzipiell ist es mikroskopisch nicht klar, an welchem Teil des Potentials das Elektron hauptsächlich rückstreuft. Vermutlich ist durch die geringe Eindringtiefe des Elektrons der Ort der Streuung die erste Atomlage. Die genaue Form des Streupotentials selbst ist unklar. Trotzdem sollte unsere Realisierung des TDSE Modells eine gute Beschreibung der prinzipiell ablaufenden Effekte liefern. Dies wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

4.3.1 Resultate und Diskussion

Ein mit der TDSE simuliertes und zum Vergleich ein gemessenes Spektrum sind in Abb. 4.9a) dargestellt. Man sieht, dass der direkte Teil des Spektrums nicht sonderlich gut zu den Daten passt. Im Plateau teil sieht die Übereinstimmung deutlich besser aus. Die allgemeine Form wird dort recht gut reproduziert, jedoch ist der Kontrast der Photonenordnungen in der Simulation deutlich höher als in den gemessenen Daten. Dies liegt vor allem an der Tatsache, dass nur ein einziger diskreter Anfangszustand in dem

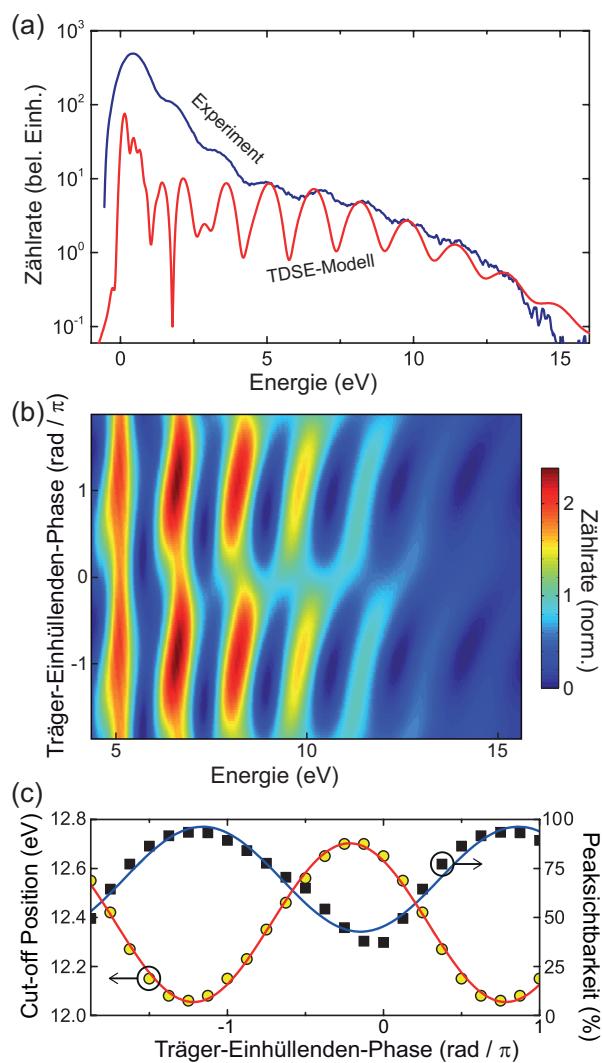


Abbildung 4.9: Ergebnisse der TDSE Simulation. In (a) ist das simulierte Spektrum mit einem gemessenen verglichen. (b) zeigt die Phasenabhängigkeit im Plateauteil des Spektrums. (c) Die Cutoff-Position und Peaksichtbarkeit als Funktion der CE-Phase (aus [61]).

Modell berücksichtigt ist und dass die experimentellen Daten geglättet wurden. Variiert man nun die CE-Phase bei der Simulation, so erhält man Spektren, die in Abb. 4.9b) in der gleichen Art dargestellt sind wie die experimentellen Daten in Abb. 4.2c). Die beste

66 Rückstreuung und Träger-Einhüllenden-Phaseneffekte in Photoemission

Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation im Plateau-Teil des Spektrums konnte mit folgenden Parametern erreicht werden: Eine Spitzenfeldstärke des Lichtpulses war $E_0 = 9.9 \text{ GV/m}$, wobei damit die Intensität in der Simulation bis auf etwa 5% mit der im Drei-Stufen-Modell benötigten Intensität übereinstimmt (siehe 4.2.1). Durch das statische Feld von etwa 0.4 GV/m ist die effektive Austrittsarbeit durch den Schottky-Effekt bei $\sim 5.2 \text{ eV}$, was einer (feldfreien) Austrittsarbeit von etwa $\phi = 6 \text{ eV}$ entspricht (siehe auch Diskussion in Kapitel 3). Die Pulslänge in der Simulation betrug 5.5 fs bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm. Durch Vergleich der Simulationsfeldstärke mit den experimentellen Erwartungen der Intensitäten (Spitzenfeldstärke ohne Spitze im Fokus von $(1.8 \pm 0.4) \text{ GV/m}$), kann man eine Feldverstärkung von etwa 6 aus obigem Wert der Feldstärke extrahieren. Der simulierte Wert von 5 für eine Spitze mit 10 nm liegt somit etwa 16 % unter diesem hier bestimmten Wert (Abb. 2.23). Die Simulationen zeigen eine gewisse Phase, in der man besonders gut die Peaks erkennen kann, wohingegen bei einer um etwa π verschobenen Phase der Peakkontrast deutlich geringer ist. Bei dieser Phase werden am meisten Elektronen mit hoher kinetischer Energie emittiert. Bestimmt man die Werte für Peaksichtbarkeit und Cutoff-Position mit der gleichen Methode wie für die experimentellen Daten, so erhält man die Abb. 4.9c). Um hier jedoch die Cutoff-Position gut ermitteln zu können, mussten die Spektren stark geglättet werden, da sonst die Peakstruktur zu deutlich war und eine verlässliche Bestimmung erschwerte. Zusammenfassend ist zu bemerken, dass die Modellierung innerhalb der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung mit dem gewählten Modellpotential und der Hamiltonoperator eine schon erstaunlich gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten erreicht. Trotz der eher Einzelatom-Perspektive, die das Modell einnimmt wird die Phasenabhängigkeit in den Photoemissionsspektren gut vorhergesagt.

4.4 Spitze als Phasensensor

Die Phaseneffekte wurden bei erstaunlich geringen Pulsenenergien ($\sim 200 \text{ pJ}$) beobachtet. Dies wird durch die Feldverstärkung an der Nanostruktur ermöglicht. Daher kommt die Frage auf, inwieweit sich eine solche Nanostruktur als extrem sensibler Sensor der CE-Phase eignet. In diesem Kapitel soll die Güte einer Feldemissionsspitze zur Messung der CE-Phase der treibenden Lichtpulse diskutiert werden. Zum einen liegt die Frage nahe, wie exakt und wie schnell die CE-Phase mit einer Metallspitze gemessen werden kann. Damit zusammenhängend soll diskutiert werden, ob es möglich ist, das Elektronensignal direkt zu nutzen, um die Offset-Frequenz f_{CEO} des zugrundeliegenden Oszillators zu stabilisieren. Zunächst zu der ersten Frage des Abschnittes, wie schnell die Phase bestimmt werden kann:

Zur experimentellen Umsetzung der Spitzenspitze als möglichst sensitiven Phasensensor wurde der experimentelle Aufbau etwas modifiziert: Statt des hochauflösenden Spektrometers mit geringem Akzeptanzwinkel wurde eine einfachere Version verbaut, die einen höheren Akzeptanzwinkel und damit höhere Elektronenzählarten ermöglichen sollte. Es

handelt sich dabei ebenfalls um ein Gegenfeld-Abbremspektrometer, nur ohne die kolimierenden Elektronenlinsen und Aperturen vor dem Abbremsgitter. Dazu wurden vor den räumlichen MCP-Elektronendetektor zwei engmaschige planare Kupfergitter (120 lines/inch) hintereinander gespannt. Die Spitze war auf Potential U_0 , das erste Gitter auf Masse gelegt und das hintere Gitter wurde auf eine Spannung nahe dem Spitzenpotential gelegt; dadurch konnte man die Elektronen in der Energie filtern. Es zeigt sich jedoch, dass es mit dieser Realisierung nicht möglich war, Elektronen in einem möglichst großen Raumwinkel gut in der Energie zu filtern. Die Ursache hierfür liegt in der fehlenden Kollimation der Elektronentrajektorien: Die Elektronen, die nicht in vollkommen normaler, also senkrechter, Richtung auf das Abbremsfeld treffen, verlieren nur den Anteil der Energie in Normalrichtung, so dass die restliche transversale Komponente die Elektronenbahn ablenkt, obwohl ihre Gesamtenergie ausreichen sollte das Gegenfeld zu überwinden. Trotzdem konnte der Raumwinkel leicht erhöht werden: Die Zählrate für die phasensensitiven Elektronen hoher Energie nahe des Cutoffs konnte in etwa um einen Faktor 10 im Vergleich zu dem anderen Spektrometer erhöht werden. Eine Verbesserung des Designs könnte durch konzentrische Abbremsgitter erfolgen, was die Signalstärke nochmals deutlich erhöhen sollte. Dabei werden die Gitter so angeordnet, dass der Mittelpunkt ihres Krümmungsradius an der Position der Spitze ist. Da die Elektronenbahnen in sehr guter Näherung radial verlaufen, führt dies im Idealfall dazu, dass die Elektronen über den gesamten Raumwinkel der Emission senkrecht auf die Gitter treffen. So ließe sich die Zählrate in etwa um einen weiteren Faktor 10-100 erhöhen.

Eine Messung mit den planaren Gittern zur Demonstration der Phaseneffekte ist in Abb. 4.10 a) zu sehen. Abgebildet ist der Photostrom der Elektronen des Cutoffbereichs als Funktion der Zeit, wenn der Laser mit einer Offsetfrequenz von 1 Hz betrieben wird. Die detektierten Elektronen besitzen hohe Energien ($E - E_F > 15 \text{ eV}$). Der Kontrast der Modulation ist etwa 30 % mit einer Amplitude von etwa 100 kcts/s. Approximiert man einen Sinus gemäß $y(t) = a + a_0 \sin(\pi(t - t_0)f_0)$ über 3 s an die Daten, so kann man daraus den Phasenfehler σ_ϕ aus dem statistischen Fehler σ_{t_0} des Parameters t_0 aus dem Fit ableSEN. Die Genauigkeit der Phasenbestimmung ist hier etwa $\sigma_{\text{phi}} = 20 \text{ mrad}$ in 3 s Messzeit.

Zur Bestimmung der tatsächlichen CE-Phase des treibenden Lichtpulses ist allerdings der Vergleich mit der Theorie nötig (siehe Abschnitt 4.2.1 und 4.3.1). Das setzt natürlich voraus, dass die theoretische Beschreibung korrekt ist. Darüber hinaus muss man nun noch die Phasenverschiebung zwischen treibendem Feld und Nahfeld kennen und herausrechnen. Erste Simulationen, mit denen auch die Feldverstärkungen berechnet wurden (siehe Abschnitt 2.6), ergeben für unsere Parameter (Geometrie und Material der Spitze) eine Verzögerung der Phase von etwa $\Delta\phi_{\text{CEO}} = -0.45\pi$ (für ein Lichtfeld wie in Gleichung 3.2) [73].

Um das Photoemissionssignal zur Offsetfrequenzstabilisierung f_{CEO} des Oszillators zu nutzen, muss die Signalstärke groß genug sein. Was *groß genug* heißt ist anschaulich gesprochen folgendes: Das Photoemissionssignal sollte es ermöglichen, die schnellen

68 Rückstreuung und Träger-Einhüllenden-Phaseneffekte in Photoemission

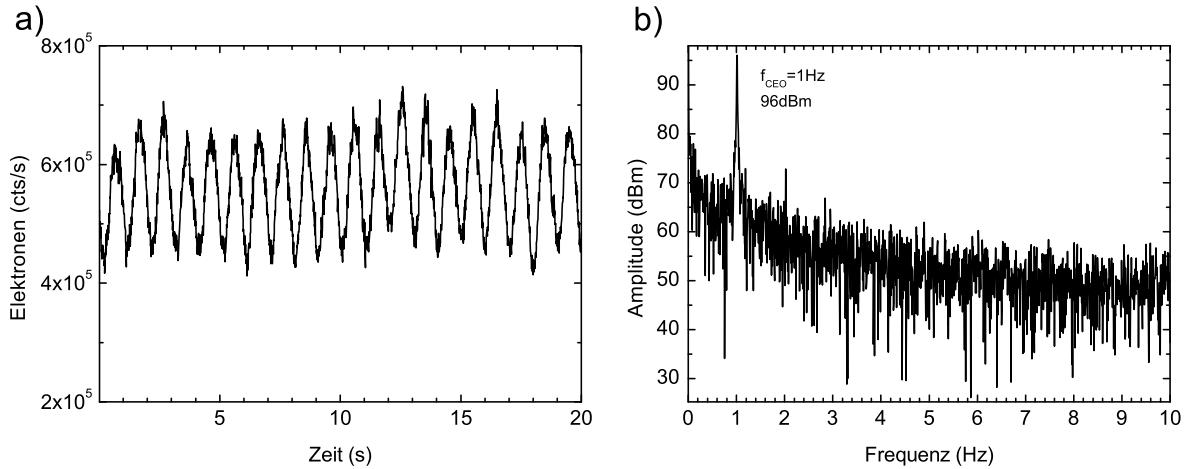


Abbildung 4.10: Phasenabhängiger Photoemissionsstrom. Links: Phasenmodulierter Emissionsstrom von Elektronen mit Energie $E - E_F > 15\text{ eV}$. Die Offsetfrequenz ist $f_{CEO} = 1\text{ Hz}$ und die Phasenamplitude beträgt etwa 100×10^3 detektierte Elektronen/s. Rechts: Rauschleistungsspektrum des Signals bei 8 mHz Auflösungsbandbreite. Das Maximum bei 1 Hz ist das f_{CEO} -Signal. Bei dieser Messung wurden etwa 20 Elektronen/Laserpuls emittiert bei 10 mW Durchschnittsleistung und $U_{tip} = 120\text{ V}$.

Schwankungen der Offset-Frequenz des freilaufenden Oszillators aufzulösen wenn man es mit einem Spektrumanalysator darstellt (und damit sind diese Schwankungen potentiell herausregelbar). Die Offsetfrequenz eines Ti:Sa-Oszillators schwankt erfahrungsgemäß etwa in einer Sekunde um $\sim 100\text{ kHz}$. Das Photodiodesignal in unserem Standard-f-2f-Stabilisierungsschema (siehe Abschnitt 2.5.1) muss in etwa ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 30 dB bei 100 kHz Auflösungsbandbreite haben, damit die Phasenstabilisierung gut funktioniert. Um abzuschätzen, wie groß der Photostrom mindestens sein muss, um diese Zahl zu erreichen, kann man vom Schrottrauschlimit ausgehen, welches klassisch nicht unterschritten werden kann. Man erhält mit der Definition des Dezibel

$$\text{dB} = 10 \log \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \quad (4.7)$$

bei gegebener Signal-/Rauschleistung P_1/P_2 und den obigen Forderungen: $P_1/P_2 = 10^{30\text{ dB}/10} = 10^3 = 1000$. Da das Signal-zu-Rauschverhältnis der Zählrate wie $A_1/A_2 = \sqrt{N}$ skaliert und die Leistung $P = A^2$ quadratisch von der Zählrate abhängt, ergibt sich $N = 1000$. Bei den geforderten 100 kHz entspricht dies einer Amplitude / Zählrate von 10^8 Elektronen/s. Das phasenabhängige Signal muss also eine Amplitude haben von 10^8 Elektronen/s um bei einer Schrottrausch-limitierten Detektion ein Signal-zu-Rauschleistungsverhältnis von 30 dB bei 100 kHz Auflösungsbandbreite zu unterstützen.

Dies entspricht einem Elektron pro Laserpuls und damit in etwa der typischerweise beobachteten Gesamtemissionsrate an Elektronen in unserem Experiment. Das phasenabhängige Signal ist im Plateau teil allerdings etwa zwei Größenordnungen niedriger als

das Gesamtsignal. Durch den Einsatz einer größeren Spitze und durch erhöhte Laserleistung war es möglich, die Signalstärke zu erhöhen. In Abb. 4.10 betrug die Amplitude etwa 10^5 Elektronen/s. Ist das Rauschen Schrottrausch-limitiert so fehlen damit mindestens ein Faktor 1000 an detektierten Elektronen um die benötigte Signalstärke zu erreichen. Wie realistisch ist eine Verbesserung des Systems, so dass man dies erreichen kann? Es gibt drei Ansatzpunkte:

- Vergrößerung des Raumwinkels des Energiefilters: Es sollte durch die konzentrischen Abbremsgitter möglich werden die Elektronen in der Energie über einen größeren Raumwinkel zu filtern. Maximal könnte man dadurch einen Faktor 100 gewinnen (1000-fach mehr Elektronen werden emittiert, als mit dem Gegenfeldspektrometer aus Abschnitt 2.4.1 detektiert; ein Faktor 10 wurde bereits durch den Einsatz der planaren Gitter vor der MCP gewonnen).
- Andere Emitter bzw. Emittiergeometrien: Man könnte einen Vielzahl an Nanoemittern in den Laserfokus plazieren, da der Laserfokus um 2 Größenordnungen die Emitterdimension übertrifft. Das Signal entsteht dadurch über Integration von vielen Emittoren. Diese Realisierung erscheint jedoch etwas unsicher, da bisher bei Phaseneffekten oft die Mittelung über eine Oberfläche und damit mehrere Feldverstärkungserhebungen die Effekte maskierten [74]. Alternativ könnte der Ansatz von zwei bis auf einen Abstand von ~ 10 nm sich gegenüberstehenden Feldemitterspitzen vielversprechend sein. Interessant ist dabei die Frage, ob man im direkten Teil des Spektrums auch Phaseneffekte mit viel größerer Signalstärke beobachten kann. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die Feldverstärkung signifikant größer als bei einer freistehenden Spitze ist (z.B. ergibt sich für zwei $r = 30$ nm Spitzen im Abstand von ~ 15 nm eine doppelt so hohe Feldverstärkung von $\xi = 7$ wie bei einer freistehenden Spitze).
- Kürzere Pulslänge oder größere Wellenlänge: Kürzere Pulse sollten die Phaseneffekte insgesamt sicherlich noch deutlich verstärken. So gibt es kommerziell einen Ti:Sa Oszillator der 4.4 fs Pulslänge unterstützt³. Einfacher und direkter sollte eine Verbreiterung des Spektrums mit dem bestehenden Lasersystem sein: In einer nichtlinearen Faser kann man die Pulse spektral verbreitern. Nach Ausgleichen der zusätzlich eingebrachten Dispersion sollten die kürzeren Pulse dann das Phasensignal vergrößern. Ein Lasersystem mit ultimativer Pulslänge, welches ebenfalls genutzt werden könnte, ist der Feldsynthesizer [75], der Pulslängen entsprechend einem einzelnen optischen Zyklusses generieren kann. Hier könnte man auch die Spitze als „Monitor“ für die Phase nutzen, da nur ein Bruchteil der Pulsennergie dazu benötigt würde, der Rest stünde dann für andere Experimente zur Verfügung. Nutzt man größere Wellenlängen, also Wenig-Zyklen-Pulse im IR, werden

³Pulse:ONE Ultrabroad von Venteon

70 Rückstreuung und Träger-Einhüllenden-Phaseneffekte in Photoemission

die ponderomotiven Effekte deutlich ausgeprägter und damit die Rückstreuenergien größer, da U_p mit λ^2 skaliert. Dies sollte ebenso eine höhere Amplitude der Phasenmodulation ermöglichen.

Durch eine Kombination dieser Maßnahmen sollte es möglich sein, die Signalstärke entsprechend zu erhöhen, so dass die Phasenstabilisierung eines Oszillators erreichbar wird.

Denkbar ist die Miniaturisierung eines solchen Phasensensor-/ Phasenstabilisierungssystems zu einer kleinen abgeschlossenen Glaszelle. Diese birgt die Metallspitze und ein Abbremsgitter mit einem Elektronendetektor. Die nötigen Ultrahochvakuumbedingungen könnte man erreichen, indem man die Glaszelle abschließt und mit einer passiven Getterschicht bedampft. Die Fokussierung kann außerhalb der Zelle geschehen. Ein solches System wäre wenigerfordernd, was die nötige Pulsenergie des Lasers angeht, als mittels eines konventionellem f-2f-Interferometer; dort brauchen wir etwa 80 mW, was 1 nJ Pulsenergie entspricht, was eine etwa vierfache Pulsenergie der in unserem Experiment benutzten Pulsenergien entspricht. Dieses miniaturisierte System wäre auch kostengünstiger als konventionelle Stabilisierungsschemata. Daher haben wir uns entschlossen die Patentierung eines solchen Systems zu beantragen⁴.

4.5 Maximale Elektronenenergie - ein Maß für die Feldverstärkung

Eine weitere Möglichkeit, die Feldverstärkung des Nahfeldes an einer Spitze zu bestimmen, ist die maximale detektierte Rückstreuenergie der Elektronen zu messen. Inspiriert ist dies dadurch, dass der Cutoff in StarkfelddExperimenten mit atomaren Gasen eine gute Möglichkeit ist, um mittels des $10-U_p$ -Gesetzes die tatsächliche Laserintensität im Fokus zu vermessen. In unserem Fall ergibt sich unter der Annahme der Gültigkeit des $10-U_p$ -Gesetzes und der Annahme des Lang-Pulslimits (Vgl. Abschnitt 3.4.1)

$$E_{\text{cut-off}} \approx 10.007 U_p + 0.538 W_{\text{bind}} + U_p = 11.007 U_p + 0.538 W_{\text{bind}}. \quad (4.8)$$

Die zusätzliche Addition von U_p kommt von der ponderomotiven Beschleunigung im Lang-Pulslimit. Das Zahlenbeispiel von Abschnitt 3.4.1 zeigt, dass die Elektronen für unsere Parameter schnell genug sind können, um dem verstärkten Nahfeld zu entkommen noch bevor es abgeklungen ist, so dass sie um den Betrag U_p ponderomotiv beschleunigt werden. In Abb. 4.11 sieht man Spektren aufgenommen als Funktion der Laserintensität. Mit steigender Intensität wird das Plateau immer deutlicher sichtbar. Die maximale Elektronenenergie wandert auch zu höherer Energie. Um die Position des Cutoffs, also die maximale Elektronenergie, möglichst genau zu bestimmen, haben wir eine gewisse Schwellzählrate gewählt, die die Cutoff-Position dadurch definiert. Diese Schwellzählra-

⁴Hommelhoff P., Krüger M., Schenk M.; Application PCT/EP2010/006990, *Method and device for sensing a carrier envelope characteristic of laser pulses, and applications thereof*

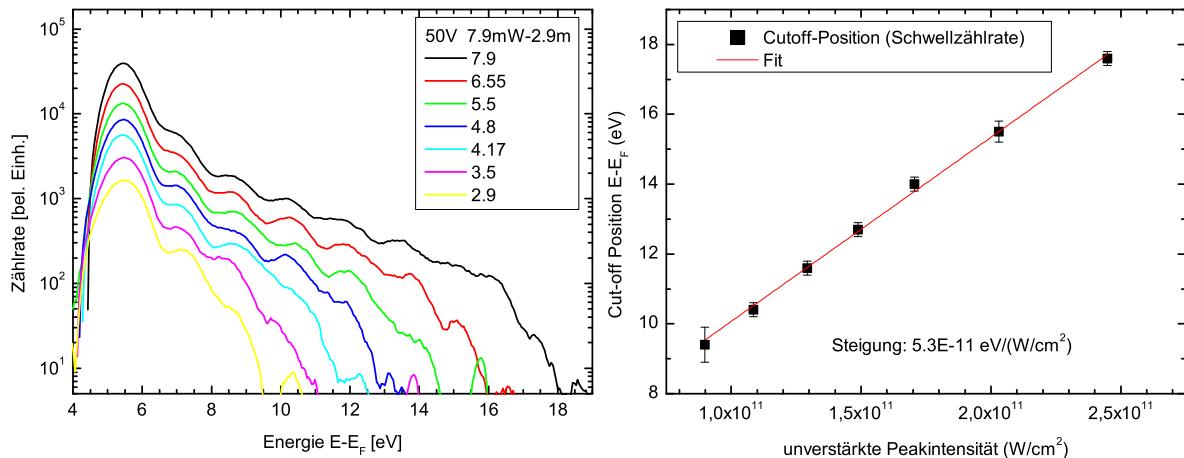


Abbildung 4.11: Ausbildung des Rückstreuplateaus. Links: Gemessene Spektren mit zunehmender Intensität. Die statische Feldstärke betrug etwa 0.7 GV/m. Rechts: Die maximale Elektronenenergie als Funktion der unverstärkten Peakintensität. Die Steigung beträgt etwa 960 U_p woraus sich eine Feldverstärkung von fast 10 ergibt.

te wurde in dem Spektrometerscan abgelesen (also im integrierten Signal). In Abb. 4.11 rechts ist das Ergebnis für die Methode mit der Schwellzählrate dargestellt. Die Position des Cutoffs verhält sich in sehr guter Näherung linear mit der Laserintensität. An den so bestimmten Punkten wurde ein linearer Fit durchgelegt. Es wurden auch alternative Methoden zur Bestimmung der Cutoff-Position genutzt: Zwei exponentielle Abfälle wurden an die Kurve gefittet, deren Schnittpunkt dann die Cutoff-Position definierte. Die verschiedenen Methoden ergaben bis auf 10% Abweichung eine ähnliche Steigung. Der y-Achsenabschnitt hängt hingegen systematisch von der Methode ab. Dieser wird aber hier nicht zur Auswertung benötigt.

Im Rahmen des semiklassischen Drei-Stufen-Modells sollte sich die maximale Rückstreuenergie wie in Gleichung 4.8 verhalten, also gemäß des modifizierten „10 U_p-Gesetzes“ linear mit der Intensität ansteigen. Die Steigung in Abb. 4.11 beträgt etwa 965 U_p. Sie kann man nun gleichsetzen mit 11 × ξ²U_p. Dabei sei U_p die (unverstärkte) ponderomotive Energie und ξ die Feldverstärkung. Es ergibt sich dadurch eine Feldverstärkung von 9.3. Theoretische Simulationen erhalten eine kleinere Feldverstärkung (ξ = 6 für r = 10 nm). Die Diskrepanz könnte durch Abweichungen vom 10-U_p-Gesetz stammen. Wir sind mit dem experimentellen Parametern im Übergangsbereich, und nicht im Bereich von γ < 1, in dem das 10-U_p-Gesetz typischerweise angewandt wird.

4.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die Photoemission bei hohen Intensitäten auf der Attosekundenzeitskala abläuft. Dabei beeinflusst die elektrische Feldstruktur des

72 Rückstreuung und Träger-Einhüllenden-Phaseneffekte in Photoemission

Wenig-Zyklen-Pulses stark die Dynamik eines emittierten Elektrons. Dies wurde durch Änderungen im Elektronenspektrum bei kontrollierter Änderung der Träger-Einhüllenden-Phase nachgewiesen. Spektrale Interferenz bei hohen Elektronenenergien kann als Doppelspaltversuch in der Zeit-Energie-Bereich interpretiert werden. Der Plateau-Teil bildet sich bei hohen Lichtintensitäten aus und stammt von elastischer Rückstreuung von Elektronen an der Metallocberfläche. Durch Änderung der Träger-Einhüllenden-Phase kann man den Photoemissionsstrom bei hoher kinetischer Energie am Ende des Plateau-Teils effektiv ein-/ausschalten. Das System einer metallischen Nanospitze eignet sich daher gut als Sensor für die CE-Phase. Durch die Feldverstärkung treten diese Effekte bei erstaunlich niedriger Pulsennergie auf ($\sim 200 \text{ pJ}$), so dass eine Feldemitterspitze als Phasensor bei sehr niedrigen Pulsennergien in Zukunft genutzt werden kann.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals Attosekundendynamik, Rückstreuung und hohe Ordnungen von Above-Threshold Photoemission mit Verschiebungen von Maxima im Spektrum, zusammengefasst Starkfeldeffekte genannt, als auftretende Mechanismen in Licht-Materie-Wechselwirkungen bei Festkörpernanostrukturen nachgewiesen und theoretisch modelliert.

Im Speziellen handelt es sich um Metallnanospitzen, bei denen Photoemission durch intensive, etwa 2 optische Zyklen andauernde Lichtpulse hervorgerufen wird. Die maximalen Lichtintensitäten von bis zu etwa 100 GW/cm^2 werden durch Feldverstärkung an der Spitze um einen Faktor von etwa 20-30 deutlich erhöht. Durch die sehr lokalisierte Feldverstärkung ist es so möglich, Effekte bei hohen Intensitäten zu studieren, ohne dass das Metall irreversibel zerstört wird. In dem verstärkten Nahfeld an der Spitze tritt bei diesen hohen Lichtintensitäten Above-Threshold Photoemission, also Photoemission hochenergetischer Elektronen, im Elektronenspektrum in Form von Maxima auf. Dabei haben wir auch Starkfeldeffekte beobachtet, wie Verschiebung der Maxima und Unterdrückung des Maximums bei niedrigster Energie. Sie treten auf, sobald die ponderomotive Energie, also die Oszillationsenergie eines freien Elektrons im Lichtfeld, vergleichbar groß wird wie die Photonenenergie. Diese Effekte können damit erstmals in einem sehr gut kontrollierten Festkörpersystem studiert werden.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde Rückstreuung von photoemittierten Elektronen an der Metalloberfläche nachgewiesen. Dabei wird, in einem klassischen Bild beschrieben, ein Photoelektron nach der Emission auf Attosekundenzeitskala durch das Lichtfeld zur Oberfläche zurückgetrieben und an dieser elastisch gestreut. Danach wird es erneut im Lichtfeld beschleunigt und erhält dadurch eine viel höhere kinetische Energie, als es direkte Emission ohne Rückstreuung ermöglicht. Da dieser Prozess empfindlich auf die genaue zeitliche Struktur des elektrischen Feldes ist, kann man durch kontrollierte Änderung der Träger-Einhüllenden-Phase des treibenden Wenig-Zyklen-Pulses den Photoelektronenstrom bei hohen Energien gezielt ein- und ausschalten. Dabei tritt eine Interferenzstruktur im Elektronenspektrum auf, die man als Interferenz von Elektronenmateriewellen interpretieren kann: Die Emission zu zwei Zeitpunkten mit einem Abstand von einer optischen Periode führt im Elektronenspektrum zu Interferenz mit der Photonenenergie als Abstand. Dies kann man als einen Doppelspaltversuch im Zeitraum ansehen, der im Energieraum zur Interferenz führt.

Ein solches System stellt einen extrem empfindlichen Sensor für die Träger-Einhüllenden-Phase dar, da die Phaseneffekte bereits bei einer Pulsennergie von $\sim 200 \text{ pJ}$ auftreten. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit auch ein Patent eingereicht, welches die potentielle Anwendbarkeit abdecken soll.

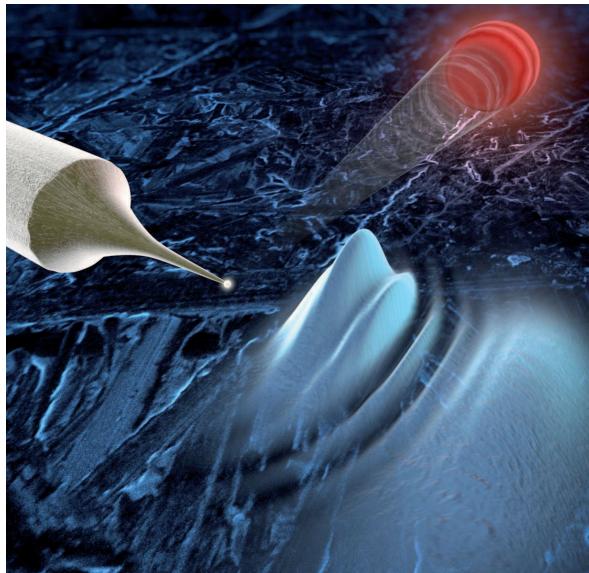


Abbildung 5.1: Künstlerische Darstellung der Elektronenwelleninterferenz. Ein Wenig-Zyklen-Puls (stilistisch dargestellt als rote Kugel) induziert Elektronenemission (blaue Wellen) von der metallischen Nanospitze. Die auftretende Interferenz zweier zueinander verzögerten emittierten Wellenpaketen ist als Streifenstruktur erkennbar. Grafik erstellt von C. Hackenberger.

Ausblick

Als logische Fortsetzung der beschriebenen Experimente ist zunächst die weitere Untersuchung von grundlegenden Starkfeldeffekten an einem Festkörpersystem zu nennen. Die hohe Kontrolle über die Form und Struktur des Nanoemitters bedeutet, dass man damit ein ideales Modellsystem hat, um solche Effekte in zukünftigen Experimenten weiter zu studieren. Die zeitlich und räumlich extrem lokalisierte Feldverstärkung ermöglicht es, zerstörungsfrei in Intensitätsbereiche zu gelangen, die bisher nicht untersucht werden konnten. Mit größerer treibender Wellenlänge sollte es möglich sein, tiefer in das optische Tunnelregime vorzudringen. Außerdem gibt es einen weiteren Kontrollparameter in unserem Aufbau: es besteht die Möglichkeit mittels des statischen Feldes die Elektronendynamik im Wechselspiel mit dem Lichtfeld zu beeinflussen. Durch die Dimensionen der Spitze kann man leicht statische Felder von einigen GV/m erreichen; dies liegt gerade in der Größenordnung der elektrischen Felder des intensiven Lichtfeldes und ist an

atomaren Gasen im freien Raum nicht zu erreichen.

Die Rückstreuung ermöglicht auch ein Ausmessen von Oberflächendynamik der Metalle auf der Attosekundenzeitskala, indem die rückstreuenden Elektronen an der Gitterstruktur gebeugt werden und diese Struktur im Fernfeld in der Beugungsstruktur abbilden. Damit wäre es möglich, eine dynamische Niedrigenergieelektronenbeugung wie bei LEED (engl. *low-energy electron diffraction*) an der Metalloberfläche durchzuführen (vgl. dazu Ref. [76] und Abb. 5.2), jedoch mit sub-fs-Auflösung.

Auch ein direkter Vergleich der Starkfeldeffekte des Festkörpers mit der bei atomaren Gasen beobachteten ist aufschlussreich. Freie Atome haben diskrete gebundene Energiezustände, wohingegen das Metall eine breite, kontinuierliche Zustandsdichte besitzt. In dieser Arbeit konnten die Beobachtungen erfolgreich mit diskreten Einzelzuständen modelliert werden. Es ist aber klar, dass Abweichungen sichtbar werden sollten, so dass eine genauere theoretische Untersuchung die Festkörpereigenschaften mit berücksichtigen sollte. Eine erste Untersuchung ist dazu von uns in Kollaboration mit der Burgdörfer-Gruppe an der TU Wien durchgeführt worden [73]. Darin wurde die Rückstreuung mit zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie in einem Jellium-Modell-Potential untersucht. Diese ersten Ergebnisse bekräftigen unsere Sichtweise der Rückstreuung: Teile der Elektronendichte kehren innerhalb einer optischen Periode zur Metalloberfläche zurück und streuen dort elastisch. Ein weiterer Unterschied zu Ionisation von atomaren Gasen ist die unterschiedliche räumliche Symmetrie. Durch die Metallgrenzfläche gibt es nur einen Halbraum, in den die Elektronen emittiert werden. Erste Ergebnisse zeigen, dass die unterschiedliche Symmetrie und die Abschirmung des Lichtfeldes im Metall einen großen Einfluss auf die gemessenen Spektren hat.

Ein anderer spannender Ausblick ist die Möglichkeit, hohe Harmonische des Lichtfeldes an einer Spitzke ohne Verwendung eines Gases zu erzeugen (*high-harmonic generation*, HHG). Da statt elastischer Rückstreuung die Rekombination des Elektrons mit dem Atom mit der Erzeugung von hohen Harmonischen einhergeht, sollte dieser Prozess bei uns auch möglich sein. Analog zur inversen Photoemission können Elektronen bei Rekombination mit dem Metall ihre Energie als Photonen abstrahlen. Der recht kleine Wirkungsquerschnitt für einen solchen Prozess könnte durch die hohe Repetitionsrate der Lichtpulse ausgeglichen werden. Nutzt man größere Wellenlängen, so erhöht sich die Rückstreuenergie entsprechend. Dies ist die Idee der Skalierung von HHG-Erzeugung zu großen Wellenlängen bei atomaren Gasen: die größeren Rückstreuemaximalenergien erhöhen die Bandbreite der HHG-Pulse. Dies erkauft man sich dabei jedoch mit einem starken Abfall der Zahl an erzeugten HHG-Photonen, da der Ertrag in etwa mit λ^{-5} skaliert [77]. Ein Faktor von λ^{-2} ist dabei der ansteigenden transversalen Ausdehnung des Wellenpakets geschuldet, da bei höheren Wellenlängen das Elektron durch die größere Rückstreuamplitude sich transversal verbreitert. Der Wechselwirkungsquerschnitt mit dem zurückgebliebenem Ion fällt dadurch stark ab. Dies wäre ein Faktor, der im Falle einer ausgedehnten Oberfläche nicht zu Buche schlagen sollte, da das rückstreuende Elektron sicher das Target trifft.

Eine vielversprechende zukünftige Stoßrichtung ist auch die Untersuchung der op-

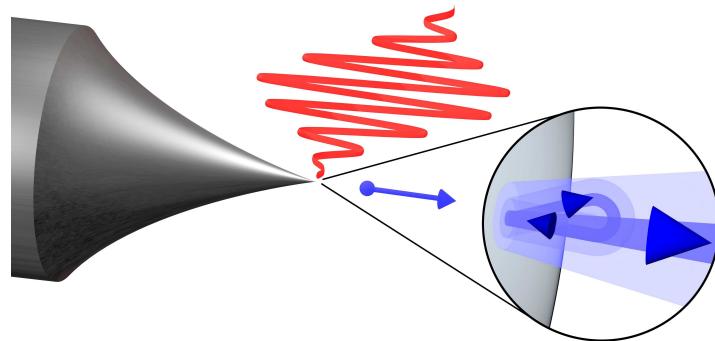


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Rückstreuoprozesses. Ein Wenig-Zyklen-Puls induziert Elektronenemission (blauer Punkt) von der metallischen Nanospitze. In der kleinen Ansicht ist die Trajektorie des rückstreuenden Elektrons als umkehrender blauer Pfeil eingezeichnet [17].

tischen Nahfeldverstärkung. Durch Messungen mit verschiedenen Spitzenmaterialien, Spitzenradien und Geometrien könnte man die Einflussfaktoren der Feldverstärkung überprüfen, und in einem weiteren Schritt optimale Bedingungen für möglichst hohe Feldverstärkungen schaffen. Der Vergleich mit der Photoemissionstheorie liefert bei solchen Untersuchungen die verstärkte Nahfeldintensität und daraus die Feldverstärkung. Deutlich höhere Werte für die Feldverstärkung scheinen durch Ausnutzen von Resonanzen möglich [45]. Durch Vergleich von phasenabhängigen Messungen im Nahfeld der Spitze mit phasensensitiven Effekten mit atomaren Gasen kann man die relative Phasenverschiebung des Nahfeldes zum treibenden Feld bestimmen.

Eine andere Emittergeometrie von zwei aufeinander zeigende Spitzen stellt eine weitere Idee dar: Diese Doppelspitzen zeigen eine höhere Feldverstärkung bei kleinem Abstand als eine freistehende Spitzte und könnten eine hohe Amplitude des phasenabhängigen Signals liefern. Sie wären eine erste Realisierung eines Attosekunden-Feldeffekttransistors, also eines elektrischen Schalters der auf Attosekundenzeitskala mithilfe eines optischen elektrischen Feldes betrieben wird.

Zusammenfassend kann man sagen, dass das Feld der laser-getriebenen Elektronenemission von scharfen Metallspitzen im Rahmen dieser Arbeit einen großen Schritt in Richtung Lichtwellenelektronik gemacht hat. Vielfältige Fragestellungen wurden adressiert und neue interessante Ergebnisse erzielt, welche das Verständnis der Licht-Materie-Wechselwirkung bei hohen Intensitäten verbessern.

Literaturverzeichnis

- [1] Einstein, A. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik* **322**, 132–148 (1905).
- [2] Goulielmakis, E. *et al.* Single-cycle nonlinear optics. *Science* **320**, 1614–1617 (2008).
- [3] Keldysh, L. V. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *Sov. Phys. JETP* **20**, 1307–1314 (1965).
- [4] Goulielmakis, E. *et al.* Attosecond control and measurement: Lightwave electronics. *Science* **317**, 769–775 (2007).
- [5] Hertz, H. Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung. *Annalen der Physik* **267**, 983–1000 (1887).
- [6] Reinert, F. & Hüfner, S. Photoemission spectroscopy—from early days to recent applications. *New Journal of Physics* **7**, 97 (2005).
- [7] Ferrini, G., Banfi, F., Giannetti, C. & Parmigiani, F. Non-linear electron photoemission from metals with ultrashort pulses. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A* **601**, 123–131 (2009).
- [8] Teich, M. C., Schroeer, J. M. & Wolga, G. J. Double-quantum photoelectric emission from sodium metal. *Phys. Rev. Lett.* **13**, 611–614 (1964).
- [9] Marinchuk, M. On the value of the multiquantum photocurrent. *Physics Letters A* **34**, 97–98 (1971).
- [10] Petek, H. & Ogawa, S. Femtosecond time-resolved two-photon photoemission studies of electron dynamics in metals. *Progress in Surface Science* **56**, 239–310 (1997).
- [11] Farkas, G., Tóth, C. & Kőházi-Kis, A. Above-threshold multiphoton photoelectric effect of a gold surface. *Opt. Eng.* **32**, 2476–2480 (1993).
- [12] Apolonski, A. *et al.* Observation of light-phase-sensitive photoemission from a metal. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 073902 (2004).
- [13] Hommelhoff, P., Sortais, Y., Aghajani-Talesh, A. & Kasevich, M. A. Field emission tip as a nanometer source of free electron femtosecond pulses. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 077401 (2006).

- [14] Hommelhoff, P., Kealhofer, C. & Kasevich, M. A. Ultrafast electron pulses from a tungsten tip triggered by low-power femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 247402 (2006).
- [15] Bormann, R., Gulde, M., Weismann, A., Yalunin, S. V. & Ropers, C. Tip-enhanced strong-field photoemission. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 147601 (2010).
- [16] Schenk, M., Krüger, M. & Hommelhoff, P. Strong-field above-threshold photoemission from sharp metal tips. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 257601 (2010).
- [17] Krüger, M., Schenk, M. & Hommelhoff, P. Attosecond control of electrons emitted from a nanoscale metal tip. *Nature* **475**, 78–81 (2011).
- [18] Colosimo, P. *et al.* Scaling strong-field interactions towards the classical limit. *Nat. Phys.* **4**, 386–389 (2008).
- [19] Mulser, P. & Bauer, D. Intense laser–atom interaction. In *High Power Laser-Matter Interaction*, vol. 238 of *Springer Tracts in Modern Physics*, 267–330 (Springer Berlin Heidelberg, 2010).
- [20] Reiss, H. R. Foundations of strong-field physics. In Yamanouchi, K., Schäfer, F., Toennies, J. & Zinth, W. (eds.) *Lectures on Ultrafast Intense Laser Science 1*, vol. 94 of *Springer Series in Chemical Physics*, 41–84 (Springer Berlin Heidelberg, 2011).
- [21] Uiberacker, M. *et al.* Attosecond real-time observation of electron tunnelling in atoms. *Nature* **446**, 627–632 (2007).
- [22] Murphy, E. L. & Good, R. H. Thermionic emission, field emission, and the transition region. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 1464–1473 (1956).
- [23] Schottky, W. Über den Einfluß von Strukturwirkungen, besonders der Thomson-schen Bildkraft, auf die Elektronenemission der Metalle. *Physikalische Zeitschrift* 872–878 (1914).
- [24] Burgess, R. E., Kroemer, H. & Houston, J. M. Corrected values of Fowler-Nordheim field emission functions $v(y)$ and $s(y)$. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 515 (1953).
- [25] Gadzuk, J. W. & Plummer, E. W. Field emission energy distribution. *Rev. Mod. Phys.* **45**, 487–548 (1973).
- [26] Young, R. D. Theoretical total-energy distribution of field-emitted electrons. *Phys. Rev.* **113**, 110–114 (1959).
- [27] Müller, E. W. & Tsong, T. T. *Field Ion Microscopy, Principles and Applications*. (Elsevier, 1969).

- [28] Klein, M. & Schwitzgebel, G. An improved lamellae drop-off technique for sharp tip preparation in scanning tunneling microscopy. *Rev. Sci. Instr.* **68**, 3099–3103 (1997).
- [29] Lucier, A.-S. *Preparation and Characterization of Tungsten Tips Suitable for Molecular Electronics Studies*. Master's thesis, Center for the physics of materials, McGill University (2004).
- [30] Gomer, R. *Field emission and field ionization* (Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 1961).
- [31] Schirmeisen, A. *Metallic Adhesion and Tunneling at the Atomic Scale*. Ph.D. thesis, Center for the physics of materials, McGill University (1999).
- [32] Müller, E. W. Das Feldionenmikroskop. *Z. Phys.* **131**, 136–142 (1951).
- [33] Panitz, J. A. Field-ion microscopy-a review of basic principles and selected applications. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **15**, 1281–1294 (1982).
- [34] Müller, E. W. In Marton, L. (ed.) *Adv. Electron. Electr. Phys.*, 83–179 (Academic Press Inc., New York, 1960).
- [35] Davey, W. P. The lattice parameter and density of pure tungsten. *Phys. Rev.* **26**, 736–738 (1925).
- [36] Yamamoto, S., Saitou, N. & Fukuhara, S. Field emission current instability induced by migrating atoms on W(310) surface. *Surf. Sci.* **71**, 191–198 (1978).
- [37] Jousten, K. *Handbook of Vacuum Technology* (Wiley-VCH, 2008), 1 edn.
- [38] Hoffman, D., Singh, B. & Thomas, J. *Handbook of vacuum science and technology* (Academic Press, 1998).
- [39] Young, R. D. & Müller, E. W. Experimental measurement of the total-energy distribution of field-emitted electrons. *Phys. Rev.* **113**, 115–120 (1959).
- [40] Savitzky, A. & Golay, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analytical Chemistry* **36**, 1627–1639 (1964).
- [41] Jones, D. J. *et al.* Carrier-envelope phase control of femtosecond mode-locked lasers and direct optical frequency synthesis. *Science* **288**, 635–639 (2000).
- [42] Holzwarth, R. *et al.* Optical frequency synthesizer for precision spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2264–2267 (2000).
- [43] Udem, T., Holzwarth, R. & Hänsch, T. W. Optical frequency metrology. *Nature* **416**, 233–237 (2002).

- [44] Fuji, T. *et al.* Monolithic carrier-envelope phase-stabilization scheme. *Optics Lett.* **30**, 332–334 (2005).
- [45] Stockman, M. I. Nanoplasmonics: past, present, and glimpse into future. *Opt. Express* **19**, 22029–22106 (2011).
- [46] Kim, S. *et al.* High-harmonic generation by resonant plasmon field enhancement. *Nature* **453**, 757–760 (2008).
- [47] Tsujino, S. *et al.* Ultrafast electron emission from metallic nanotip arrays induced by near infrared femtosecond laser pulses. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 193501 (2008).
- [48] Martin, Y. C., Hamann, H. F. & Wickramasinghe, H. K. Strength of the electric field in apertureless near-field optical microscopy. *J. Appl. Phys.* **89**, 5774–5778 (2001).
- [49] Yanagisawa, H. *et al.* Laser-induced field emission from a tungsten tip: Optical control of emission sites and the emission process. *Phys. Rev. B* **81**, 115429 (2010).
- [50] Thomas, S. *Electric Field Enhancement and Strong-Field Effects at Sharp Metal Tips Investigated with Few-Cycle Pulses from an Erbium-doped Fiber Laser*. Master's thesis, Technische Universität München, experimentelle Arbeit durchgeführt am Max-Planck-Institut für Quantenoptik (2011).
- [51] Agostini, P. *et al.* Multiphoton ionization of hydrogen and rare gases. *Quantum Electronics, IEEE Journal of* **4**, 667–669 (1968).
- [52] Agostini, P., Fabre, F., Mainfray, G., Petite, G. & Rahman, N. K. Free-free transitions following 6-photon ionization of xenon atoms. *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1127–1130 (1979).
- [53] Kruit, P., Kimman, J. & der Wiel, M. J. V. Absorption of additional photons in the multiphoton ionisation continuum of xenon at 1064, 532 and 440 nm. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **14**, L597 (1981).
- [54] Kruit, P., Kimman, J., Muller, H. G. & van der Wiel, M. J. Electron spectra from multiphoton ionization of xenon at 1064, 532, and 355 nm. *Phys. Rev. A* **28**, 248–255 (1983).
- [55] Luan, S., Hippler, R., Schwier, H. & Lutz, H. O. Electron-emission from polycrystalline copper surfaces by multi-photon absorption. *Europhys. Lett.* **9**, 489–494 (1989).
- [56] Banfi, F. *et al.* Ultrafast electron emission from metallic nanotip arrays induced by near infrared femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 037601 (2005).

- [57] Tóth, C., Farkas, G. & Vodopyanov, K. L. Laser-induced electron emission from an au surface irradiated by single picosecond pulses at $\lambda = 2.94 \mu\text{m}$. the intermediate region between multiphoton and tunneling effect. *Appl. Phys. B* **53**, 221–225 (1991).
- [58] Dombi, P. *et al.* Observation of few-cycle, strong-field phenomena in surface plasmon fields. *Optics Expr.* **18**, 24206 (2010).
- [59] Bucksbaum, P. H., Freeman, R. R., Bashkansky, M. & McIlrath, T. J. Role of the ponderomotive potential in above-threshold ionization. *J. Opt. Soc. Am. B* **4**, 760–764 (1987).
- [60] Jönsson, L. Energy shifts due to the ponderomotive potential. *J. Opt. Soc. Am. B* **4**, 1422–1425 (1987).
- [61] Krüger, M., Schenk, M. & Hommelhoff, P. Attosecond physics in photoemission from a metal nanotip. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **45**, 074006 (2012).
- [62] Paulus, G. G. & Bauer, D. Double-slit experiments in the time domain. *Lect. Notes Phys.* **789**, 303–339 (2009).
- [63] Corkum, P. B. Plasma perspective on strong-field multiphoton ionization. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1994–1997 (1993).
- [64] van Linden van den Heuvell, H. B. & Muller, H. G. *Studies in Modern Optics No 8, Multiphoton Processes*, 25 (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- [65] Becker, W. *et al.* Above-threshold ionization: From classical features to quantum effects. *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **48**, 35–98 (2002).
- [66] Milošević, D. B., Paulus, G. G., Bauer, D. & Becker, W. Above-threshold ionization by few-cycle pulses. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39**, R203–R262 (2006).
- [67] Paulus, G. G., Lindner, F., Walther, H. & Milošević, D. Phase-controlled single-cycle strong-field photoionization. *Physica Scripta* **T110**, 120–125 (2004).
- [68] Ammosov, M., Delone, N. & Krainov, V. Tunnel ionization of complex atoms and atomic ions in an electromagnetic field. *Sov. Phys. JETP* **64**, 1191–1194 (1986).
- [69] Yudin, G. L. & Ivanov, M. Y. Nonadiabatic tunnel ionization: Looking inside a laser cycle. *Phys. Rev. A* **64**, 013409 (2001).
- [70] Salières, P. *et al.* Feynman's path-integral approach for intense-laser-atom interactions. *Science* **292**, 902–905 (2001).
- [71] Busuladžić, M., Gazibegović-Busuladžić, A. & Milošević, D. High-order above-threshold ionization in a laser field: Influence of the ionization potential on the high-energy cutoff. *Laser Physics* **16**, 289–293 (2006).

- [72] Hommelhoff, P., Kealhofer, C. & Kasevich, M. A. Femtosecond laser meets field emission tip – a sensor for the carrier envelope phase? In *Proceedings of the 2006 IEEE International Frequency Control Symposium and Expositions, Vols 1 and 2*, 470–474 (2006).
- [73] Wachter, G. *et al.* Electron rescattering at metal nanotips induced by ultrashort laser pulses. *ArXiv e-prints arXiv:1201.0462* (2012).
- [74] Rácz, P. *et al.* Strong-field plasmonic electron acceleration with few-cycle, phase-stabilized laser pulses. *Applied Physics Letters* **98**, 111116 (2011).
- [75] Wirth, A. *et al.* Synthesized light transients. *Science* **334**, 195–200 (2011).
- [76] Huismans, Y. *et al.* Time-resolved holography with photoelectrons. *Science* **331**, 61–64 (2011).
- [77] Agostini, P. High intensity physics scaled to mid-infrared wavelengths. In Yamamotochi, K., Schäfer, F., Toennies, J. & Zinth, W. (eds.) *Lectures on Ultrafast Intense Laser Science 1*, vol. 94 of *Springer Series in Chemical Physics*, 85–109 (Springer Berlin Heidelberg, 2011).

Danksagung

Zuerst möchte ich mich ganz herzlich bei Peter Hommelhoff bedanken für das Vertrauen, die vielen Möglichkeiten zum experimentellen Austoben und für die sehr fruchtbaren Ideen, die diese Arbeit erst ermöglichten. Der sehr nahe Draht zum Experiment war wichtig damit schöne Ergebnisse entstehen konnten. Trotzdem war er nicht omnipräsent, so dass man die nötige Freiheit hatte, neue und erst einmal verrückt wirkende Ideen auszuprobieren. Außerdem war seine lockere, unkomplizierte Art immer von großem Vorteil.

Den alten Hasen, Michael Krüger und Johannes Hoffrogge danke ich für die tolle Mitarbeit. Michael zeigte immer vollen Einsatz, das Experiment mit voranzubringen. Seine Herzlichkeit und Offenheit ermöglichte eine sehr fruchtbare Zusammenarbeit in guter Atmosphäre. Johannes war mit mir der Doktorand der „ersten Stunden“. Die nötige Infrastruktur mit ihm aufzubauen war eine spannende Zeit, nicht zu erwähnen die tatkräftige, anpackende Unterstützung in jederlei Hinsicht. Den anderen UQO-Mitgliedern insgesamt möchte ich für einen verdammt guten Gruppengeist danken: John Breuer, Jakob Hammer, Michael Förster, Sebastian Thomas, Jan-Paul Stein, Lothar Maisenbacher, unseren Alumnis Max Eisele, Hanno Kaupp und Roman Froehlich.

Den weiteren Kollegen am MPQ danke ich für eine tolle, spannende aber auch sehr lustige Zeit, mir fallen da zum Beispiel ein: Sebastian Knünz, Tino Batteiger, Tobias Wilken, Andreas Vernaleken, Pascal del' Haye, Georg Anetsberger, Jens Dobrindt, Christian Sommer, Michael Motsch, Bastian Schröter, Caro Hahn und und...allen, die ich vergessen habe. Danke!

Unseren Technikern/Elektroniker Wolfgang Simon, Karl aka „Charly“ Linner und Helmut Brückner möchte ich danken für ihren Humor und ihre erstaunlich gelassene Art wenn man wieder mit Unmöglichkeiten, die man sich ausgedacht hatte, auf sie zukam.

Besonderer Dank auch an meine Verlobte, Dunja „bald-Schenk“ für Verständnis, wenn es mal wieder später wurde („Moment, ich gebe Dir mal Peter ans Telefon!“) und die Durchsicht dieser Arbeit auf sprachlicher Ebene.

Meiner Familie danke ich für ihre Unterstützung während Doktorarbeit und vorher während des gesamten Physik-Studiums, und dafür, dass ich die Möglichkeiten hatte, um zu dem zu kommen, wo ich jetzt stehe.