

Bachelorarbeit

Multi-Photon-Photoemission an Gold-Nanospitzen mit sichtbarem und nah-infrarotem Licht

Multiphoton-photoemission at gold nanotips with visible and near-infrared light

angefertigt von

Michael Alexander Lohmann

aus Randburg (RSA)

am 4. Physikalischen Institut

Bearbeitungszeit: 1. April 2016 bis 15. Juli 2016

Betreuer: Dr. Reiner Bormann und Benjamin Schröder

Erstgutachter: Prof. Dr. Claus Ropers

Zweitgutachter: Prof. Dr. Christian Jooß

Zusammenfassung

Ziel der Arbeit ist die erstmalige Untersuchung des nichtlinearen Photoeffektes aus Gold-Nanospitzen über einen großen Wellenlängenbereich. Dafür wurde ein Optisch Parametrischer Verstärker (OPA) verwendet, der Laserlicht mit kontinuierlich durchstimmbarer Wellenlänge liefert. Der Laser-Puls wurde dazu verwendet, mit Multi-Photon-Photoemission Elektronen aus der Oberfläche auszulösen.

Es zeigt sich, dass die Nichtlinearität (entspricht der Anzahl an benötigten Photonen) im untersuchten Bereich nicht stufenförmig (wie im einfachsten Modell), sondern annähernd linear ist.

Stichwörter: lokalisierte Elektronenemission, Gold Nano-Spitze, multiphoton Photoemission

Abstract

The aim of this work is to determine the work function of Au nanotips. An optic parametric amplifier was used to continuously vary the laser wavelength. The fs-Laserpulses extracted electrons with multiphoton photoemission.

The results do show a nearly linear growth in the examined region instead of a stepfunction (like the simplest model).

Keywords: localized electron emission, gold nano-tip, multiphoton photoemission

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Austrittsarbeit	3
2.2. Mechanismen der Photoemission	3
2.3. Fowler-DuBridge-Theorie der Multiphoton-Photoemission	6
2.4. Der Schottky-Effekt	7
3. Experimentelle Vorgehensweise	9
3.1. Supressor-Extraktor Geometrie	10
3.2. Intensitätsabhängiger Photostrom	11
3.2.1. Spannungsscan	12
3.3. Laser	12
3.4. Zählalgorithmus der Elektronen	13
4. Ergebnisse	17
4.1. Intensitätsabhängigkeit	17
5. Diskussion und Ausblick	23
5.1. Degradation der Spitze	23
5.2. Stufen \Rightarrow Gerade	23
5.3. Die Elektronische Zustandsdichte	24
A. Anhang	27

Nomenklatur

Lateinische Buchstaben

Variable	Bedeutung	Einheit
U_{Tip}	Spannung zwischen Spitze und Extraktor	V
U_{Sup}	Spannung zwischen Suppressor und Extraktor	V
U_p	Ponderomotive Energie	J
e	Elementarladung	Q
m_e	Elektronenmasse	kg
I	Intensität des Lasers	Wm^{-2}

Griechische Buchstaben

Variable	Bedeutung	Einheit
λ	Wellenlänge	nm
ω	Frequenz	Hz
γ	Keldysh-Parameter	
Φ	Austrittsarbeit	eV

Indizes

Index	Bedeutung
e	Elektron
Tip	Nano-Spitze
Sup	Supressor

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
OPA	Optisch Parametrischer Verstärker
MCP	Micro Channel Plate
SHG	Second Harmonic Generation
TEM	Transmissions Elektronen Mikroskop
UTEM	Ultrafast TEM
ULEED	Ultrafast Low Energy Elektron Defraction
ATP	Above Threshhold Photoemission

1. Einleitung

Ein grundlegendes Verständnis der Materie ist ein essentielles Ziel der Forschung. Daher wurden gerade seit den dreißiger Jahren des 19. Jahrhunderts immer ausgefeiltere Mikroskopietechniken entwickelt¹⁷. Die höchsten räumlichen Auflösungen bieten hierbei noch immer Rastertunnelmikroskope (engl. *scanning tunneling microscopy*, kurz STM) und Transmissionselektronenmikroskope (*transmission electron microscope*, kurz TEM). Deren Auflösungsvermögen, welches wichtig ist, um makroskopische Prozesse auch auf mikroskopischer Skala zu verstehen, liegt zwar auf atomarer Ebene ($\approx 1 \text{ \AA}$), jedoch ist die Zeitauflösung beider Methoden sehr begrenzt. Gerade um dynamische Prozesse wie strukturelle Änderungen und Phasenübergänge zu untersuchen ist dies jedoch wichtig. Um auch die temporale Auflösung zu erhalten, ist eine Elektronenquelle notwendig, welche räumlich kohärente kurze Elektronenpulse bereitstellt (z.B. Gulde et al.¹⁰).

Eine Lösungsmöglichkeit besteht darin, Nanospitzen mit Femtosekunden-Laserpulsen zu beleuchten. Die kleine Emissionsfläche, die durch Feldverstärkung und elektrostatische Felder auf den nanometrischen Apex begrenzt ist, gewährleistet eine hohe räumliche Kohärenz der e^- -Pulse. Dieser Ansatz wurde bisher schon erfolgreich in der ultraschnellen niedrigenergetischen Beugung von Elektronen (ULEED) und der ultraschnellen Transmissionselektronenmikroskopie (UTEM) verwendet (z.B. Gulde et al.¹⁰ und Barwick et al.²). <+Dabei wird die hohe Zeitauflösung durch das Pump-Probe verfahren erreicht, bei dem das Experiment sehr häufig wiederholt wird und durch Aufnahmen zu unterschiedlichen Zeitpunkten ein Verlauf aufgenommen wird. Ein Laserpuls regt beispielsweise einen Phasenübergang an. Der Elektronenpuls trifft nun mit variabler Verzögerung auf die zu untersuchende Position. Dies ist allerdings nur machbar bei reversiblen Prozessen.+>

Um ein Elektron zu emittieren kann entweder die Energie eines einzelnen Photons ausreichen, um die Austrittsarbeit zu überwinden, oder es muss Multiphotonemission stattfinden. Dabei treffen N Photonen annähernd gleichzeitig auf ein Elektron. Die Wahrscheinlichkeit der Emission ist proportional zu I^N , wobei I die Intensität

1. Einleitung

des einfallenden Lichtes beschreibt.

Allerdings stellten dabei zahlreiche Publikationen (s. Tab. ??) fest, dass bei der Intensität der emittierten Elektronen eine nicht erwartete Anzahl an benötigten Photonen benötigt wird. So stellte man bei vielen Experimenten beispielsweise eine benötigte Anzahl von 4.4 Photonen zur Auslösung fest.

In dieser Arbeit soll diese nichtlineare Photoemission einer systematischen Untersuchung über einen breiten Wellenlängenbereich erfolgen. Im genauen wird eine Gold-Nanospitze mit fs-Pulsen mit 1.5 eV bis 2.7 eV Photonenergie beleuchtet.

Um die Wellenlänge des Lasers verändern zu können wurde einen Optisch Parametrischen Verstärker (OPA) verwendet, mit dessen Hilfe sich die Wellenlänge des Lasers kontinuierlich von 250 – 20 000 nm durchstimmen lässt (Ausgangsleistungen nach Hersteller in Abb. A.1). Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Bereich von 460 bis 850 nm untersucht.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Begriffe und Formeln für diese Arbeit eingeführt, sowie die dahinterstehende Theorie erklärt.

2.1. Austrittsarbeit

Mit dem Begriff Austrittsarbeit wird die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus einem Atom oder Festkörper zu entfernen. Sie ist material- und strukturspezifisch.

Für das in dieser Arbeit verwendete Gold sind in Tabelle 2.1 einige Messwerte aufgeführt, welche mit verschiedensten Methoden ermittelt wurden. Zu erkennen ist, dass sie von der jeweiligen Kristallfläche abhängt. Aber auch bei der gleichen Kristallebene finden sich Unterschiede in den Ergebnissen (z.B. gibt es zu der (1 1 1)-Ebene Messwerte von 5.3 bis 5.5 eV)

2.2. Mechanismen der Photoemission

Photoemission (PE) beschreibt die Auslösung von Elektronen aus Materie durch Bestrahlung mit Licht. Dabei muss die absorbierte Energie die Austrittsarbeit übersteigen.

PE lässt sich in mindestens fünf Bereiche unterteilen, welche sich in der eingestrahlten Intensität I unterscheiden:

- *klassischer (linearer) Photoeffekt* Der klassische Photoeffekt nach EINSTEIN⁷ besagt, dass Elektronen aus einem Festkörper nur dann ausgelöst werden, wenn ein einzelnes Photon genügend Energie W_{Ph} besitzt, um die Auslösearbeit Φ zu leisten. Diese ist bedingt durch die unterschiedliche Ladung von Atomkern und Elektron, weshalb sich diese anziehen und Energie aufgewendet werden

2. Grundlagen

Quelle und Jahr	Kristallfläche	Austrittsarbeit [eV]	Methode
Fowler ⁸ , 1931	?	4.9	th
DuBridge ⁶ , 1932	?	4.81	ph
Sachtler et al. ¹⁸ , 1966	?	5.30 bis 5.45	ph
Trasatti and Sergio ²¹ , 1974	?	4.8	ec
Pescia and Meier ¹⁶ , 1982	(1 1 1)	5.5	ph
Kötz et al. ¹² , 1986	?	5.1 ± 0.15	XPS
Lecoeur et al. ¹³ , 1990	(1 1 1)	5.30 ± 0.05	ph
	(3 1 1)	5.16 ± 0.07	Kontakt
	(1 1 0)	5.12 ± 0.07	Kontakt
	(2 1 0)	4.96 ± 0.07	Kontakt
Linde ¹⁴ , 2004	(1 0 0)	5.47	ph
	(1 1 0)	5.37	ph
	(1 1 1)	5.31	ph

Tab. 2.1.: Auftragung verschiedener Austrittsarbeiten nach verschiedenen Publikationen. Abkürzungen Methoden: th = thermisch, ph = photoelektrisch, ec = elektrochemisch, XPS = Röntgen-Photoelektron-Spektroskopie, Kontakt = Kontaktpotential zu (1 1 1)-Facette

muss, um sie zu trennen. Die Bilanzgleichung lautet dann

$$W_{\text{El}} = W_{\text{Ph}} - \Phi \quad .$$

Es muss also gelten $W_{\text{Ph}} \geq \Phi$, damit die kinetische Energie des Elektrons W_{EL} positiv ist. Eine größere Photonenenergie bewirkt eine höhere Überschussenergie. Kann man diese messen, so kann man Rückschlüsse auf die Austrittsarbeit schließen und mit der <+PhotoElektron Spektroskopie+> eine Analyse der Inhaltsstoffe einer Probe machen Für typische Metalle gilt $\Phi \approx 4 \dots 7 \text{ eV}$ was einer Wellenlänge von höchstens 300 nm entspricht¹⁴.

- *Multi-Photon-Emission* Nach Einstein ist nur die Photonenenergie ausschlaggebend für die Fähigkeit des Lichtes, Elektronen zu emittieren. Allerdings trifft dies nur für kleine Intensitäten zu, da im Rahmen einer störungstheoretischen Betrachtung des Emissionsprozesses gezeigt werden kann, dass für große Intensitäten des eingestrahlten optischen Feldes die Wahrscheinlichkeit mit I^N ansteigt, dass N Photonen <+annähernd gleichzeitig+> auftreffen und wechselwirken. Dann berechnet sich die kinetische Energie der Elektronen aus der

folgenden Formel:

$$W_{\text{El}} = N \cdot W_{\text{Ph}} - \Phi$$

Im Experiment lässt sich N durch die Variation der eingestrahlten Lichtintensität bei gleichzeitiger Messung des Elektronenstroms bestimmen.

- *Optische Feldemission* Im Gegensatz zur Multi-Photon-Photoemission wird bei der Feldemission kein Photon absorbiert, um das Elektron anzuregen. Vielmehr wird das Atompotential durch das eingestrahlte elektrische Feld derart verformt, dass ein elektronischer Tunnelprozess stattfinden kann.
- *Photo-assisted field-emission* Dabei tunnelt das Elektron analog zur optischen Feldemission heraus, wird jedoch vorher durch ein oder mehrere Photonen angeregt, was die Tunnelwahrscheinlichkeit erhöht.
- *Above Threshold Ionisation* Absorbiert ein Elektron mehr Photonen, als es zum Überwinden der Austrittsarbeit benötigen würde, so kann es deutlich höhere kinetische Energien besitzen, als anders ausgelöste.

In welchem Bereich man sich befindet, kann man anhand der Größe des sogenannten KELDYSH-Parameters feststellen¹¹. Dieser berechnet sich nach

$$\gamma = \sqrt{\frac{\Phi}{2U_p}} \quad , \quad (2.1)$$

wobei mit U_p die ponderomotive Energie bezeichnet wird, welche der mittleren kinetischen Energie der Elektronen im oszillierenden Lichtfeld entspricht:

$$U_p = \frac{e^2 F^2}{4m_e \omega^2} \quad . \quad (2.2)$$

Hierbei bezeichnet e die Elementarladung, m_e die Elektronenmasse, sowie F die elektrische Feldstärke an der Spitze, welche mit der Frequenz ω oszilliert. Die kinetische Energie der Elektronen ist nach dem Auslösen nicht konstant, da das elektrische Feld sich verändert (zeitlich und räumlich) und so das Elektron immer wieder beschleunigt und verzögert wird.

Die elektrische Feldstärke wird durch die Feldverstärkung an Nanostrukturen verstärkt. Dies bedeutet, dass die Feldlinien, welche senkrecht auf der Oberfläche stehen, bei kleinen Krümmungsradien dichter beieinander liegen, was einem stärkerem

2. Grundlagen

Feld entspricht (s. *Lightning-Rod-Effect*). Für eine Kugel mit Radius r , an der eine Spannung U anliegt, ist das elektrische Feld $E = \frac{U}{r}$ nach[?]. Die sogenannte Feldverstärkung ist das Verhältnis von verstärktem zu eingestrahlttem Feld.

Ist $\gamma \ll 1$ (F groß \Rightarrow optisches Feld größer als atomares Potential), so wird die Emission bestimmt durch das Tunneln der Elektronen. Für $\gamma \gg 1$ (F klein \Rightarrow atomares Potential überwiegt) werden die Atome durch Multi-Photon Prozesse ionisiert.

In dem verwendeten Aufbau war $12 \leq \gamma \leq 22$, was dem Multi-Photon-Regime entspricht.

2.3. Fowler-DuBridge-Theorie der Multiphoton-Photoemission

Die Multiphoton-PE kann durch die FOWLER-DUBRIDGE-Theorie beschrieben werden³⁹. Nach ihr setzt sich der Elektronenstrom aus

$$J = \sum_{N=0}^{\infty} J_N = \sum_N \sigma_N I^N \quad , \quad (2.3)$$

mit

$$\sigma_N = \alpha_N A \left(\frac{e}{\hbar\omega} \right)^N (1 - R_\omega)^N T^2 F \left(\frac{N \cdot \hbar\omega - \Phi}{k_B T} \right) \quad (\text{Wirkungsquerschnitt})$$

$$\text{und} \quad F(x) = \int_0^\infty dy \ln(1 + e^{-(y+x)}) \quad (\text{Fowler-Funktion}).$$

zusammen. Hierbei ist $A = 120 \text{ A cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$ die Richardson-Konstante, k_B die Boltzmann-Konstante, e die Elementarladung und R_ω die Oberflächenreflektivität. Des Weiteren ist T die Temperatur, $\hbar\omega$ die Photonenenergie und α_N ist eine materialspezifische Konstante, welche die restlichen bisher unberücksichtigten Prozesse berücksichtigt (z.B. Streuung im Metall und Reflektionswahrscheinlichkeit an der Oberfläche)⁵.

Mit der Fowler-Funktion wird die dominante Ordnung des nichtlinearen Prozesses ausgewählt.

Wichtig für diese Arbeit ist die Proportionalität des Elektronenstroms zu der Laserintensität mit der Potenz N , sowie die Tatsache, dass σ_N für $N \leq \frac{\Phi}{\hbar\omega}$ und $N \gg \frac{\Phi}{\hbar\omega}$ sehr klein ist.

In den Messungen wurde statt der Intensität die Leistung P mit einem Powermeter gemessen. Da jedoch die Intensität die eingestrahlte Leistung pro Fläche ist und sich diese durch die Reduzierung der Intensität bei konstanter Wellenlänge nicht ändert, gilt $I \propto P$. In einem doppellogarithmischen Plot verursacht die Proportionalität einen Achsenabschnitt, aber keine Steigungsänderung.

Die Austrittsarbeit kann jedoch zum Beispiel durch den sogenannten Schottky Effekt verändert werden.

2.4. Der Schottky-Effekt

Der sogenannte SCHOTTKY-Effekt ermöglicht die Verringerung der Austrittsarbeit. Dies ist möglich, da sich Elektron und die induzierte Sipegelladung durch ihr unterschiedliches Vorzeichen in der Ladung anziehen. Auf langen Distanzen nimmt die Reduktion des Potentials durch die attraktive Bildladung jedoch ab, sodass zum Emittieren ohne zusätzliches Feld noch die volle Austrittsarbeit $E_\infty - E_F$ geleistet werden muss (Abb. 2.1 in schwarz). Wirkt jedoch eine elektrische Feldstärke (in diesem Fall eine angelegte Spannung zwischen Spitze und Extraktor, eingezeichnet in rot), so wird das Potential im Vergleich zu dem gestrichelten Fall ohne Spiegelladung um

$$\Delta W = \sqrt{\frac{e^3 F}{4\pi\epsilon_0}} \quad (2.4)$$

$$\text{mit} \quad F = \frac{U}{k \cdot r} \quad (2.5)$$

erniedrigt. Für die hier verwendeten Parameter $r = 45 \text{ nm}$ und $U_{\text{Tip}} = 100 \text{ V}$ ergibt sich eine Feldstärke von $F = 0.35 \text{ V nm}^{-1}$. Daher wird die Austrittsarbeit um $\Delta W = 0.7 \text{ eV}$ gesenkt.

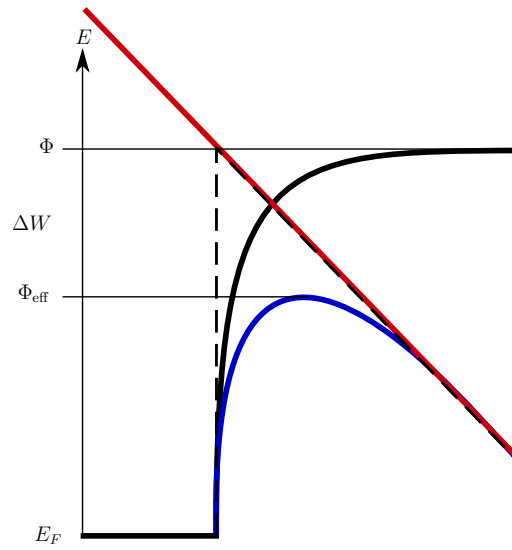


Abb. 2.1.: Schematische Darstellung des Schottky-Effektes. Eingezeichnet ist das ungestörte potential in schwarz, das externe Feld in rot, das resultierende Potential in blau und das Potential ohne den Schottky-Effekt mit externem Feld gestrichelt. Deutlich zu sehen ist, dass mit dem Effekt die Austrittsarbeit von Φ auf Φ_{eff} gesenkt wird.

3. Experimentelle Vorgehensweise

Im Rahmen des folgenden Kapitels soll das verwendete Experiment näher erläutert werden.

In der hier vorgestellten Arbeit wurde der in Abb. 3.1 dargestellte Aufbau verwendet. Dieser beinhaltet einen fs-Laser, dessen Leistung mit einem kontinuierlichen ND-Filtrerrad variabel abgeschwächt werden kann. Dieser ist in der Achse der Spitze polarisiert. Um die Laserintensität zeitlich zu stabilisieren wird ein Teil des transmittierten Strahls mit einem Beamsplitter auf den Messkopf eines Powermeters geleitet, welches mit einer Feedback-Schleife das Filtrerrad steuert. Der restliche Teil des Strahls wird mit einer in drei Richtungen beweglichen Linse auf die Spitze fokussiert. Kleinere Korrekturen der Strahlposition werden so durch einen nicht zentralen Einfall auf die Linse korrigiert.

Die emittierten Elektronen werden (wie in Grafik 3.2 dargestellt) zunächst mit der Beschleunigungsspannung U_{Tip} zum Extraktor hin beschleunigt. Der Supressor, dessen Spannung U_{Sup} jedoch bei den hier durchgeführten Versuchen auf dem selben Potential (100 V) lag, wie die Spitze, fokussiert den Elektronenstrahl, damit die Elektronen auf die MCP treffen.

Anschließend treffen die einzelnen Elektronen (wie in Abb. 3.2 zu sehen) auf eine Micro Channel Plate (MCP), welche orts aufgelöst die Elektronen verstärkt. Die austretenden Elektronenbündel treffen daraufhin auf einen Phosphorschirm, den sie punktuell zum Leuchten anregen. Dieses kann nun mit einem CCD-Chip aufgenommen werden und dient als Datenquelle zur Auswertung.

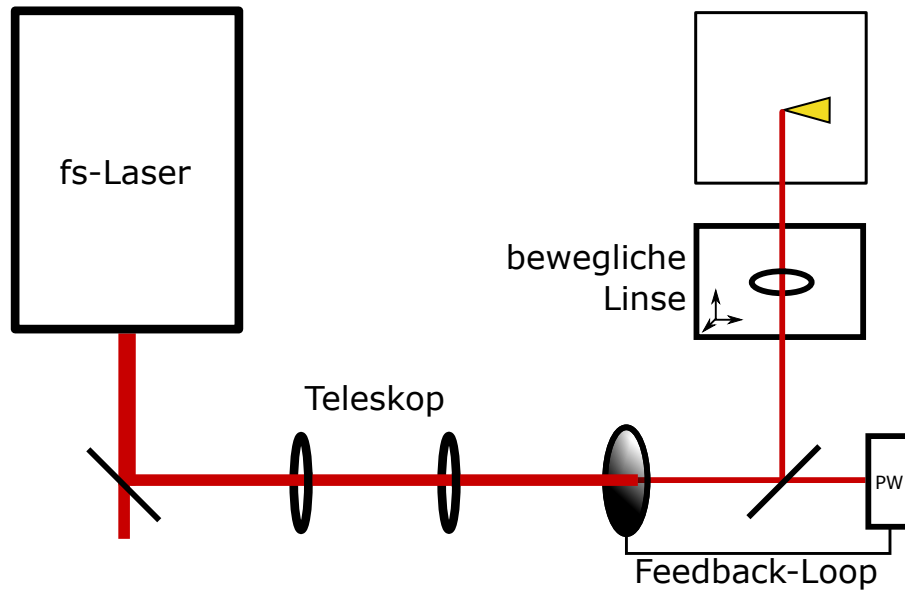


Abb. 3.1.: Schematischer Aufbau des Strahlengangs: Der Laserstrahl wird zunächst mit Hilfe eines Beamsplitters abgeschwächt, durch ein Teleskop (Vergrößerung 1:1) kollimiert woraufhin die Laserleistung mit einem kontinuierlichen ND-Filtrerrad erneut reduziert wird. Dieses wird über einen weiteren Beamsplitter mit einem Powermeter (PW) in einer Feedback-Schleife gesteuert. Die Strahlposition wird durch eine bewegliche Linse festgelegt. <+Feedback-Schleife in Bild ersetzen+>

3.1. Supressor-Extraktor Geometrie

Die hier verwendete Geometrie (Abb. 3.2) besteht aus der Spitze, einem Supressor und einem Extraktor.

Die Spitze wurde aus einem geglühten Golddraht mit einem Durchmesser von 0.25 mm durch elektrochemisches Ätzen mit Salzsäure hergestellt (ausführliche Ausführungen hierzu in ¹⁹ und ¹⁵). Das anschließende Ausglühen hat den Effekt, dass die zu Beginn polykristalline Struktur größere Körner gleicher Kristallstrukturen ausbildet. Daher ist der Apex mit hoher Wahrscheinlichkeit monokristallin, was dazu führt, dass keine weiteren Facetten (und damit Austrittsarbeiten) durch Korngrenzen hinzukommen.

Die Abmaße des verwendeten Aufbaus sind in Abb. 3.2 dargestellt. Die Entfernung zwischen Suppressor und Extraktor beträgt 1.44 mm, die Länge der Spitze 0.29 mm. Der Apex ist von der MCP 26 mm entfernt, welche einen Durchmesser von 26 mm hat. Die Apertur des Extraktors hat einen Durchmesser von 3 mm.

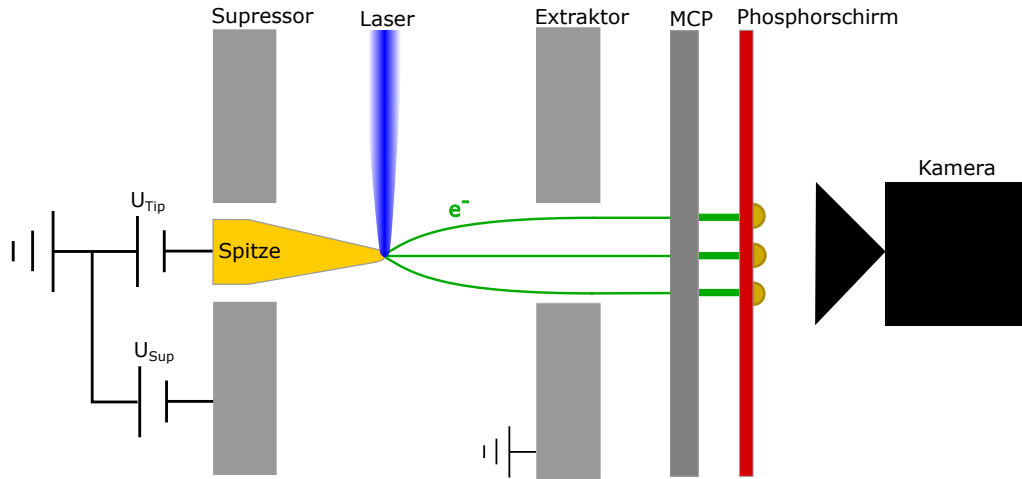


Abb. 3.2.: Detektion der Fotoelektronen: Die vom Laser aus der Spitze emittierten Elektronen werden durch die Spannung U_{Tip} zum Extraktor hin beschleunigt. Durch U_{Sup} werden sie zusätzlich fokussiert. Mit Hilfe einer Micro Channel Plate (MCP) werden die Einzelelektronen verstärkt, so dass sie einen Phosphorschirm zum Leuchten anregen, was von einem CCD-Sensor aufgenommen wird. <+Geometrie und Abstände einzeichnen+>

3.2. Intensitätsabhängiger Photostrom

Ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Bestimmung des intensitätsabhängigen Photostroms in Abhängigkeit der Wellenlänge.

Dabei wird der Photostrom in Abhängigkeit der Laserintensität bei konstanter Wellenlänge gemessen. Nach Gleichung 2.3 gilt $J \propto I^N$, wodurch sich N als Geradensteigung in einem doppel-logarithmischen Plot ablesen lässt.

Als größter Störfaktor stellte sich bei den Messungen heraus, dass die Strahlposition sich bei geänderter Wellenlänge verstellte. Dies führte dazu, dass der Strahl augenscheinlich bei leichten Korrekturen noch immer am Apex zu sein schien, obwohl er in Wirklichkeit auf einem anderen hellen Spot war. Damit lässt sich begründen, dass einige Daten deutliche Ausreißer waren, welche an der exakt selben Position auch vergleichbare Werte lieferten. Bei einer erneuten Messung unter Beachtung der genauen Position des Apex konnten diese Ausreißer jedoch nicht nachvollzogen werden.

Um sicherzugehen, dass die gezählten Elektronen nur vom Apex kommen können, hätte man die Supressorspannung auf ca. 123 V erhöhen müssen. Dann verschiebt sich der Abschneidepunkt so weit nach vorne, dass keine anderen mehr durchkommen (Abschneidepunkt siehe Bormann⁴, S. 71 ff.). Das Problem hierbei ist jedoch, dass

3. Experimentelle Vorgehensweise

die Elektronen in diesem Fall sehr fokussiert auf dem Phosphorschirm auftreffen, was dazu führt, dass man sie nicht einzeln zählen kann (siehe Kapitel 3.4). Deshalb wurden bei den hier vorgestellten Messungen immer Spitze und Supressor auf die selbe Spannung gestellt (soweit keine andere Bemerkung gilt $U_{\text{Tip}} = U_{\text{Sup}} = 100 \text{ V}$).

3.2.1. Spannungsscan

Im Rahmen eines Spannungsscans wurde versucht, die Verringerung der Austrittsarbeit durch das Anlegen eines statischen Feldes zu vermessen. Durch den sogenannten Schottky-Effekt[?] sinkt die Austrittsarbeit bei richtig gepoltem Feld, da das Potential herabgebogen wird.

$$V(x) = \Phi - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} - \frac{eFx}{4\pi\epsilon_0} \quad (3.1)$$

Durch das Automatisieren der Messung konnten immer wieder vergleichbare Bedingungen hergestellt werden.

3.3. Laser

In dem verwendeten Aufbau wurde ein Lasersystem der Firma *Light Conversion* verwendet. Dieses besteht aus einem Pumplaser (PHAROS), welcher 200 fs Pulse mit einigen mJ an Pulsenergie und 100 kHz Repetitionsrate zum Pumpen des Optisch Parametrischen Verstärkers (ORPHEUS) bereitstellt. Dieser erzeugt wiederum Pulse mit Pulslängen von $\approx 200 \text{ fs}$ in einem Resonator mit einem nichtlinearen optischen Kristall¹. Dabei entstehen zwei Laserstrahlen unterschiedlicher Wellenlänge (das sogenannte Signal mit höherer Energie und Idler mit größerer Wellenlänge). Um an dem Experiment nur einen der beiden zu bekommen, muss der andere mit einem Wellenlängenseparator getrennt werden. Jedoch funktioniert die optisch parametrische Verstärkung nur in einem relativ zu dem gewünschten Fenster kleinen spektralen Bereich um die eingestrahnten Frequenzen. Wünscht man höhere Energien, so muss der Strahl noch einmal frequenzverdoppelt werden. Diese sogenannte Second-Harmonic-Generation (SHG) ist jedoch sensitiv auf das interne Beampointing, so dass selbst ein relativ geringer Luftzug mit seinen Dichteschwankungen schon deutliche Einbrüche in der Intensität bedeutet.

<+Pulslänge+> <+Spektrum+>

3.4. Zählalgorithmus der Elektronen

Für die Auswertung wurde der Elektronenstrom computergestützt ausgewertet. Als Datenquelle dienten 2D-Intensitäts-Aufnahmen, welche von der Kamera aus Grafik 3.2 aufgenommen werden.

<+Begründung für Elektronen zählen?+>

Um die Anzahl der Elektronen auf den einzelnen Bildern zu bestimmen, gibt es zwei Möglichkeiten:

- Elektronen maschinell zählen: Ein Algorithmus, welcher in jedem Bild die Elektronen zählt. Nachteil: erkennt möglicherweise falsche Elektronen oder findet keine vorhandenen (insbesondere bei hohen Intensitäten)
- Helligkeit integrieren: Die Helligkeit der einzelnen Pixel summieren. Nachteil: sind die Elektronen nicht vergleichbar in der Helligkeit, so gibt der Algorithmus eine falsche Anzahl heraus. Insbesondere kleine Anzahlen an Elektronen in einem Bild kann diese Methode nur schlecht ermitteln.

Der in dieser Auswertung verwendete Algorithmus bestimmt zunächst aus Bildern ohne Elektronensignal die toten Pixel, indem er diejenigen aussortiert, welche über 100 Bilder gemittelt mehr als 120% des Mittelwerts haben. Dies wurde getan, um nicht versehentlich scheinbare Elektronen zu detektieren, welche aus fehlerhaften Pixeln des CCD-Chips resultieren können.

Folgend werden die Elektronen in der Region Of Interest (ROI - dem Bereich des Bildes, der tatsächlich den Phosphorschirm beinhaltet) gezählt. Damit das Rauschen einen möglichst geringen Effekt hat, werden alle Pixel unter einer bestimmten Schwelle (hier einem Wert von 12, da fast alle Pixel in einem unbeleuchteten Bild unter diesem Wert liegen) auf Null gesetzt. Dann wird das Bild gefaltet mit einer Matrix

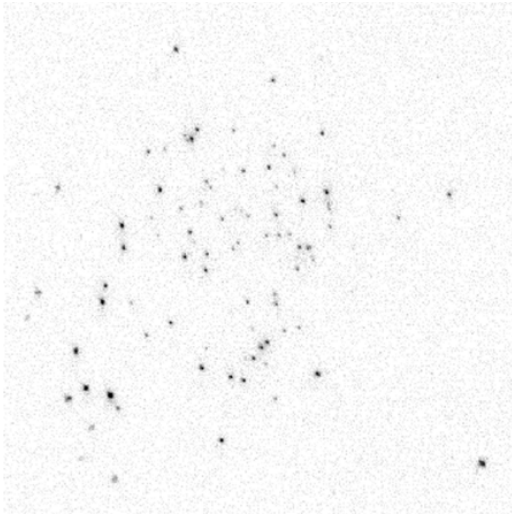
$$A = \begin{pmatrix} 1/9 & 1/6 & 1/4 & 1/6 & 1/9 \\ 1/6 & 1/3 & 1/2 & 1/3 & 1/6 \\ 1/4 & 1/2 & 1 & 1/2 & 1/4 \\ 1/6 & 1/3 & 1/2 & 1/3 & 1/6 \\ 1/9 & 1/6 & 1/4 & 1/6 & 1/9 \end{pmatrix}$$

3. Experimentelle Vorgehensweise

um verbleibendes Rauschen zu filtern. Ein Beispiel für ein gefaltetes Bild ist in Abb. 3.3(b) dargestellt. Nach einem weiteren Threshold, über den die gefalteten Daten kommen müssen um weiteres Rauschen zu minimieren, werden die Maxima in den Daten gesucht. Daher kann dieser Algorithmus sehr dicht beieinanderliegende Elektronen nicht auseinanderhalten. Die Anzahl und Position der Maxima in den verarbeiteten Daten sollte dann mit denen der Elektronen übereinstimmen.

In Abb. 3.3(a) kann man die ROI eines typischen Bildes erkennen. Zu erkennen ist, dass die Elektronen noch räumlich getrennt sind. Daher ist es nicht verwunderlich, dass die in Bild 3.3(c) noch zusätzlich eingetragenen gefundenen Elektronen in guter Übereinstimmung mit den von Menschen erkannten liegen.

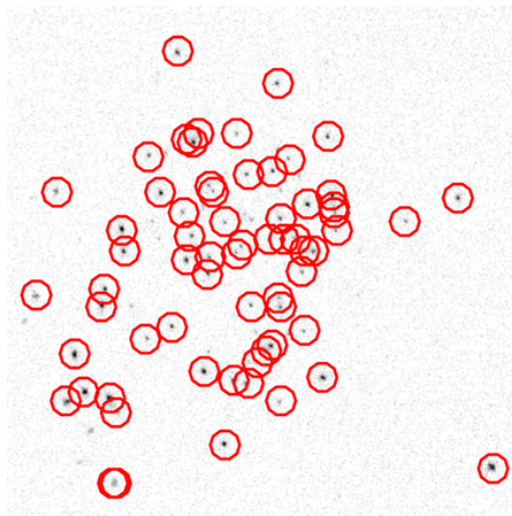
Bei einer zu großen Elektronenrate (bzw. Belichtungszeit) kann der Algorithmus zwischen einzelnen Elektronen nicht mehr differenzieren. Dies geschieht langsam und von der Mitte, wo die meisten Elektronen auftreten, beginnend. Daher sinkt die Steigung der Messpunkte zum Beispiel in Diagramm 4.1(b) langsam.



(a) Wellenlänge 460 nm, Belichtungszeit 10 ms, Laserleistung 109 μ W



(b) Bild (a) gefaltet mit Matrix A



(c) Bild (a) mit den vom Algorithmus gefundenen Elektronenpositionen

Abb. 3.3.: Vergleich von Aufnahmen des Phosphorschirms und den darauf gefundenen Elektronenpositionen

4. Ergebnisse

In diesem Kapitel soll die Auswertung der Daten präsentiert werden.

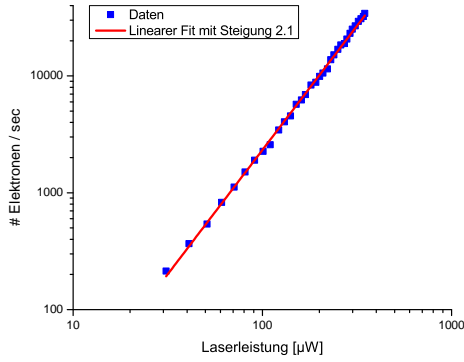
4.1. Intensitätsabhängigkeit

In Abb. 4.1 sind beispielhaft für Wellenlängen von 480 nm, 520 nm und 690 nm die Anzahl der Elektronen gegen die Intensität des Laserstrahls doppellogarithmisch aufgetragen. Es lässt sich eindeutig ein linearer Zusammenhang erkennen, welcher ebenfalls gefittet ist. Bei sehr schwachen Laserintensitäten ist offensichtlich, dass die Streuung der Werte stark zunimmt. Da dies jedoch mit einer unzureichenden Anzahl an Elektronen in Bildern zu erklären ist, wurden die linearen Regressionen ohne die Werte, welche weniger als 10 Elektronen pro Sekunde haben, durchgeführt. Auch konnte der Algorithmus zum Elektronenzählen bei großen Anzahlen an Elektronen nicht zwischen diesen differenzieren, so dass die zugehörigen Werte, wie in Grafik 4.1(b) von Hand aussortiert werden mussten. Betrachtet man die Bilder mit den $<+ \text{'abknickenden'} +>$ Daten, an denen der Algorithmus Elektronen findet, so lässt sich erkennen, dass er ab einer gewissen Dichte viele nicht mehr zählt.

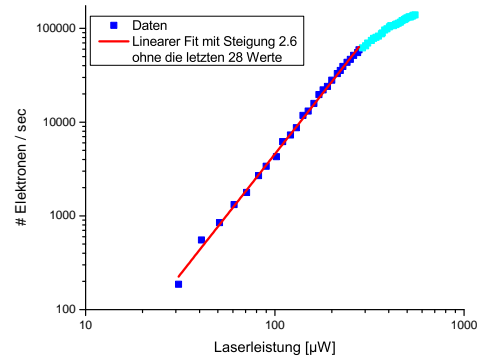
Der Wert dieser Steigungen wird wiederum in Abb. 4.3 für die jeweilige Wellenlänge eingetragen.

Plottet man wie in Abb. 4.3 zu sehen alle Steigungen, so ergibt sich nicht das einfachste zu erwartende Bild einer Treppenfunktion. Die Gründe hierfür können vielfältig sein: zum Beispiel ist im Gegensatz zu den meisten bisherigen Messungen der Austrittsarbeit wie in Tabelle 2.1 nicht eine einzige Kristallebene an der Oberfläche, sondern durch die runde Spitze sind viele verschiedene Facetten an der Oberfläche. Da jedoch alle Ebenen eine unterschiedliche Austrittsarbeit besitzen, erhält man eine Überlagerung der verschiedenen Austrittsarbeiten, wodurch auch Nichtlinearitäten von 2.5 eine sinnvolle Erklärung bekommen, da die eine Fläche einen 2-Photonen-

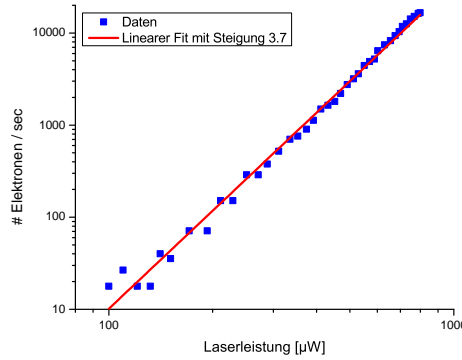
4. Ergebnisse



(a) 480nm - Gefittete Steigung: 2.1 ± 0.2



(b) 520nm - Gefittete Steigung ohne die letzten 28 Werte: 2.6 ± 0.1



(c) 690nm - Gefittete Steigung: 3.7 ± 0.1

Abb. 4.1.: Beispielhafte Auftragung des Elektronenstroms gegen die eingestrahlte Intensität zu drei beispielhaften Wellenlängen.

Prozess, eine andere jedoch einen 3-Photonen-Prozess haben kann. Dies führt dazu, dass man sowohl energiearme, als auch energiereiche Elektronen detektieren können müsste. Dies wäre im Rahmen einer zukünftigen Messreihe empfehlenswert zu überprüfen. Sollte die Hypothese der Überlagerung verschiedener Multiphotonen-Prozesse zutreffen, so kann man bei größeren Wellenlängen keine energetisch schmalbandigen Elektronen zum Beispiel für das Ultrafast Low Energy Electron Defraction (ULEED) Experiment mit dieser Methode bereitstellen. Dies benötigt sehr energetisch schmalbandige Elektronen, damit die Elektronenpulse durch Dispersion nicht zu stark verlängert werden, was die Zeitauflösung verringern würde $<+^?+>$.

In Abb. 4.2 ist die Nichtlinearität aus Diagramm 4.3 multipliziert mit der Photo-

nenenergie der jeweiligen Wellenlänge aufgetragen. Diese mittlere Energie, die bei einem Emissionsprozess benötigt wird. Zu erkennen ist, dass bei 480 nm eine Energie von 5.49 eV vorliegt. Dies passt gut zu den Literaturwerten. Dass die Gesamtenergie bei einem Emissionsprozess mit größeren Wellenlängen ansteigt, lässt sich so erklären, dass bei größeren benötigten Photonenanzahlen die Wahrscheinlichkeit, dass ein weiteres zeitgleich ankommt, größer ist. Mit dieser zusätzlichen Energie ist es dann jedoch möglich, nicht nur Elektronen von der Fermi-Kante, sondern auch aus dem d -Band zu emittieren. Da es von diesen jedoch nach Kapitel 5.3 um eine Größenordnung mehr Elektronen gibt, steigt die Wahrscheinlichkeit einer Emission.

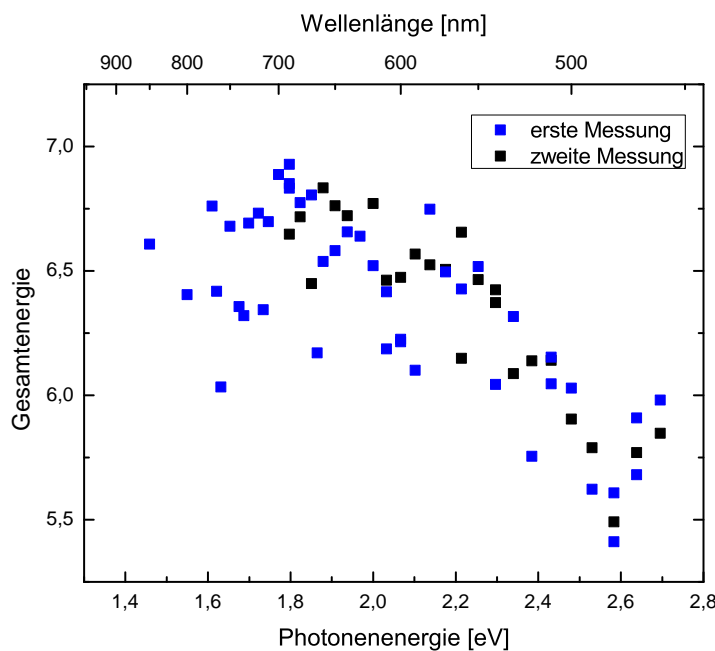


Abb. 4.2.: Auftragung der Nichtlinearität aus Abb. 4.3 multipliziert mit der jeweiligen Photonenenergie.

In Abb. 4.3 ist der Wellenlängenbereich aufgetragen, in dem doppelt gemessen wurde. Zu erkennen ist, dass die Kurven überwiegend in guter Übereinstimmung liegen und die Ausreißer durch Datenpunkte der jeweils anderen Kurve ausgeglichen werden. Allerdings ist es nicht auszuschließen, dass manche der Messwerte in blau nicht am Apex, sondern an dem nächsten hellen Spot 20 μm von der Spitze entfernt aufgenommen wurden. Dies führt dazu, dass manche Werte deutliche Abweichungen

4. Ergebnisse

von der Kurve zeigen. Es ist vermutlich nicht darin Begründet, dass die Messungen sehr streuen, da erneute Messungen an den selben Positionen kaum Abweichungen hatten.

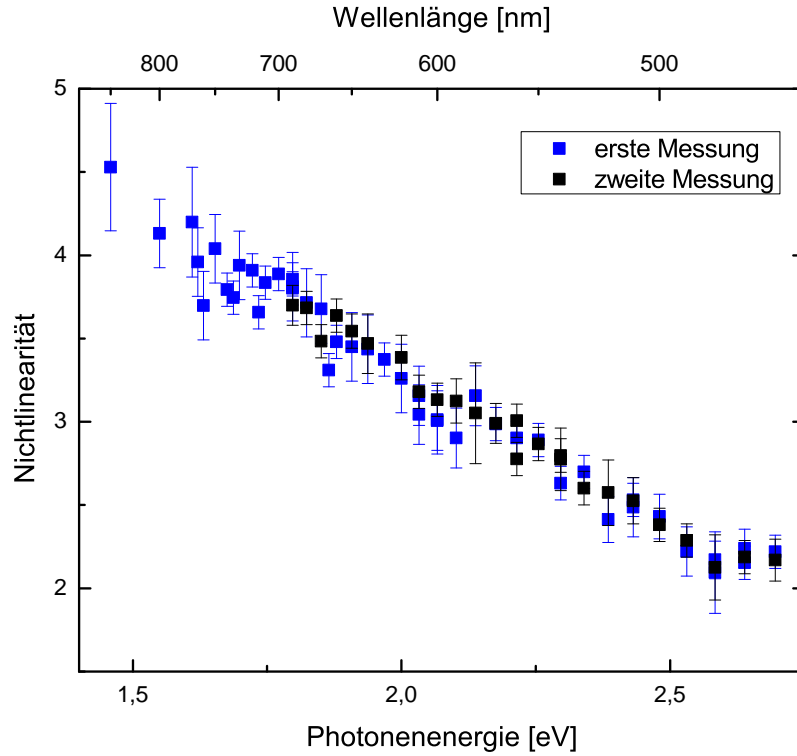


Abb. 4.3.: Vergleich der ersten mit der zweiten Messung der Nichtlinearität in dem doppelt vermessenen Wellenlängenbereich. Zu erkennen ist, dass die beiden Messreihen vergleichbare Ergebnisse lieferten und meist in den Fehlerintervallen der jeweils anderen.

In Grafik 4.5 sind ausgewählte Messreihen zusammen dargestellt. Erkennbar ist, dass mit steigender Wellenlänge die Geradensteigung zunimmt, der Achsenabschnitt jedoch nicht konstant ist. Die Farbe der Geraden entspricht in etwa der des Lichtes, bei der die Gerade gefittet wurde.

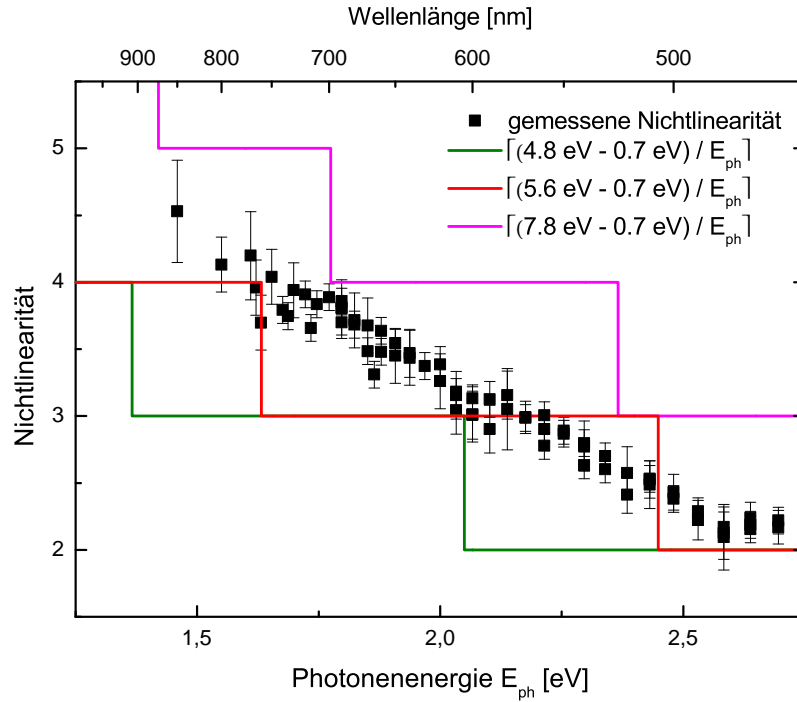


Abb. 4.4.: Daten aus Abb. 4.3 zusammen mit den einfachst denkbaren Modellen, welche eine Stufen sind. Eingetragen sind in grün mit 4.8 eV Austrittsarbeit ein niedriger Wert der Fermienergie aus²¹, welcher die Daten nach unten hin begrenzen sollte. In rot ist der höchste Wert einer Austrittsarbeit für eine Facette nach[?] eingezeichnet als Referenz, um zu sehen, ob Elektronen ausschließlich von der Fermikante kommen. Wäre dies der Fall, so müssten die Daten zwischen den beiden Kurven liegen. In pink ist dann die ungefähre Lage des *d*-Bandes eingezeichnet. Klar zu erkennen ist, dass die Messwerte zwischen der grünen und der pinken, jedoch auf beiden Seiten der roten Kurve liegen.

4. Ergebnisse

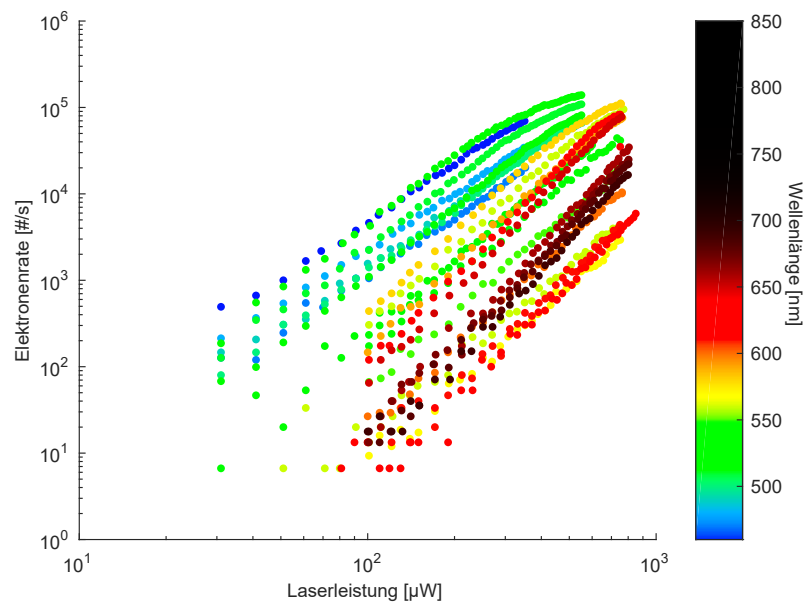


Abb. 4.5.: Ausgewählte Messreihen verschiedener Wellenlängen aufgetragen. Die Farbe der Messpunkte entspricht in etwa der wahrgenommenen Farbe des Lichts.

5. Diskussion und Ausblick

In diesem Abschnitt soll auf mögliche Fehlerquellen eingegangen werden, sowie ein Ausblick auf mögliche zukünftige ergänzende Experimente gegeben werden.

5.1. Degradation der Spitze

In Abb. 5.1 sind REM-Aufnahmen der verwendeten Spitze vor und nach dem Experiment gezeigt. Deutlich zu sehen ist, dass nach den Messungen sich Strukturen auf der Spitze befanden. Diese Hahnenkamm-ähnlichen Auswüchse haben sehr viel kleinere Radien. Allerdings ist es möglich, dass sie erst entstanden, als die Spitze aus der Vakuumkammer genommen wurde, um sie ins REM einzubauen. Bild 5.1(b) ist zwar etwas unscharf, jedoch scheint auch da schon der Krümmungsradius des Apex gegenüber 5.1(a) größer zu sein und eine Ausbuchtung nach oben entstanden zu sein. Dies ist insofern wahrscheinlich, als dass die Spitze vor dem Ausbau nicht besonders viele Elektronen emittiert hat, wie es bei einer hohen Feldüberhöhung zu erwarten gewesen wäre. Auch lässt sich ein leichter Farbkontrast zwischen der Spitze und dem gewachsenen erkennen, was dafür spricht, dass es sich bei dem angelagerten Material nicht um Gold handelt. Denkbar wäre es, dass beim Ausbau durch elektrostatische Felder Schmutz angezogen wurde und sich niedergeschlagen hat. Als Strahler, der sich ungefähr in der Mitte zwischen Apex und Gitter befand könnten die zwei Körner mit einem Durchmesser von 230 und 260 nm fungiert haben.

5.2. Stufen \Rightarrow Gerade

- Thermisches Heizen \Rightarrow höherenergetische Elektronen
- Absorption von niederenergetischeren Elektronen
- *d*-Band

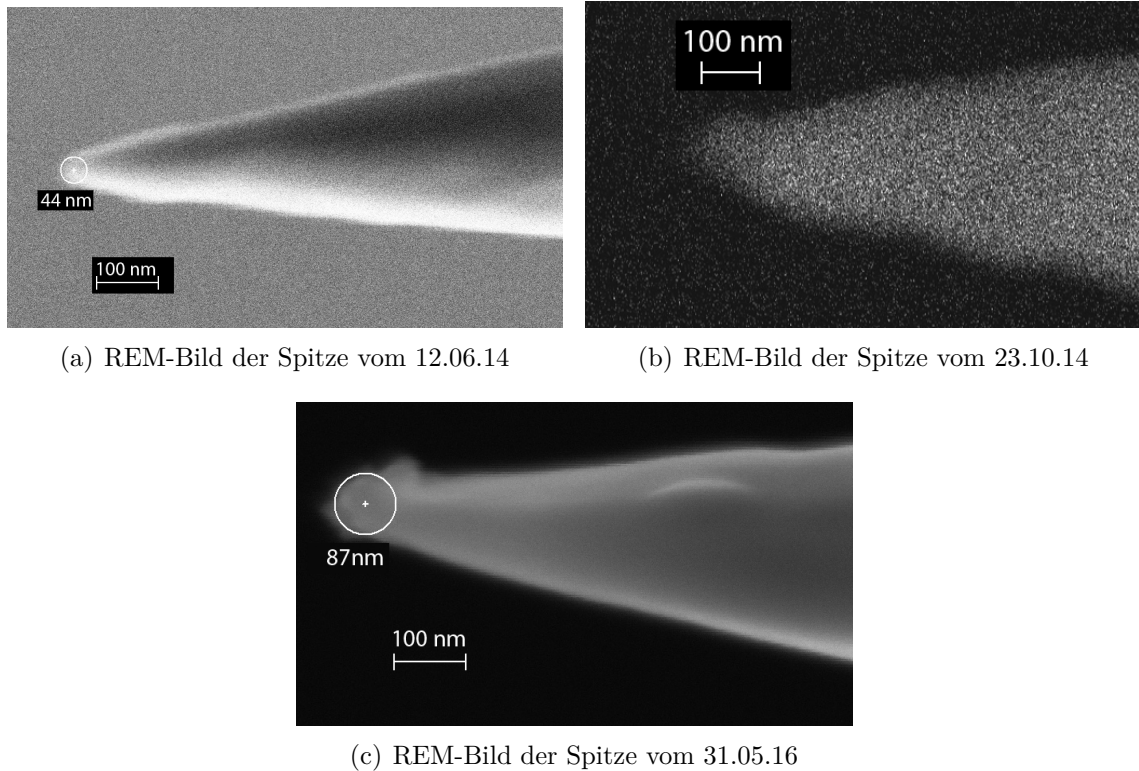


Abb. 5.1.: REM-Bild der Spitze vor und nach den Messungen.

- Schottky-Reduktion / heiße Elektronen tunneln
- Facetten mit unterschiedlicher Austrittsarbeit

5.3. Die Elektronische Zustandsdichte

Elektronen mit Spin $1/2$ müssen dem Pauli-Prinzip genügen, nach dem sich keine zwei Elektronen in dem selben Zustand befinden können. Dies führt dazu, dass mit dem hinzufügen von weiteren Elektronen zu einem System immer energetisch höhere Zustände besetzt werden müssen. Mit einem Band werden viele energetisch dicht beieinander liegende mögliche Zustände bezeichnet. In einem Isolator sind alle Bänder entweder komplett gefüllt, oder leer, was dazu führt, dass kein Strom fließen kann. Auch sind die Bänder im Gegensatz zu einem Halbleiter so weit entfernt, dass keine Elektronen aus einem gefüllten Valenzband (zum Beispiel durch thermische Fluktuation) in ein leeres Band (Leitungsband) kommt. Ist dies der Fall, so können sowohl Elektron, als auch Loch zu einem Stromfluss beitragen. Bei Metallen ist

mindestens eines der Bänder nur teilweise gefüllt, wodurch ein Strom fließen kann. Durch die Interaktion zwischen Kristallgitter mit dem periodischen Potential und den Elektronen ergibt sich die sogenannte elektronische Zustandsdichte. Mit der elektronischen Zustandsdichte werden die Anzahl von stationären Elektronenzuständen in einem Energieintervall und Volumen bezeichnet.

In Abb. 5.2 ist diese für Gold aufgeführt. Zu sehen ist, dass es um eine Größenordnung mehr Elektronen gibt, die im d -Band 2 eV weniger Energie besitzen, als die Fermi-Energie. Dies bedeutet, dass zur Ionisierung zwar ungefähr ein Photon mehr benötigt wird, es jedoch auch deutlich mehr Elektronen gibt.

Aufgrund der Tatsache, dass ein drei-Photonen-Prozess bei gleicher Intensität deutlich unwahrscheinlicher ist, als ein zwei-Photonen-Prozess, dieser Unterschied jedoch nicht so stark bei höheren Ordnungen ist, ist zu erwarten, dass je höher die Nichtlinearität ist, mehr Elektronen aus dem d -Band gelöst werden.

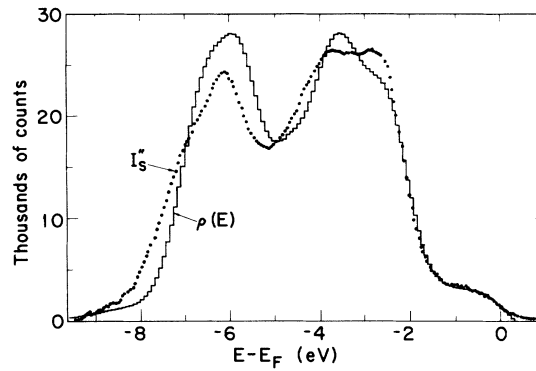


Abb. 5.2.: Elektronische Zustandsdichte aus²⁰

A. Anhang

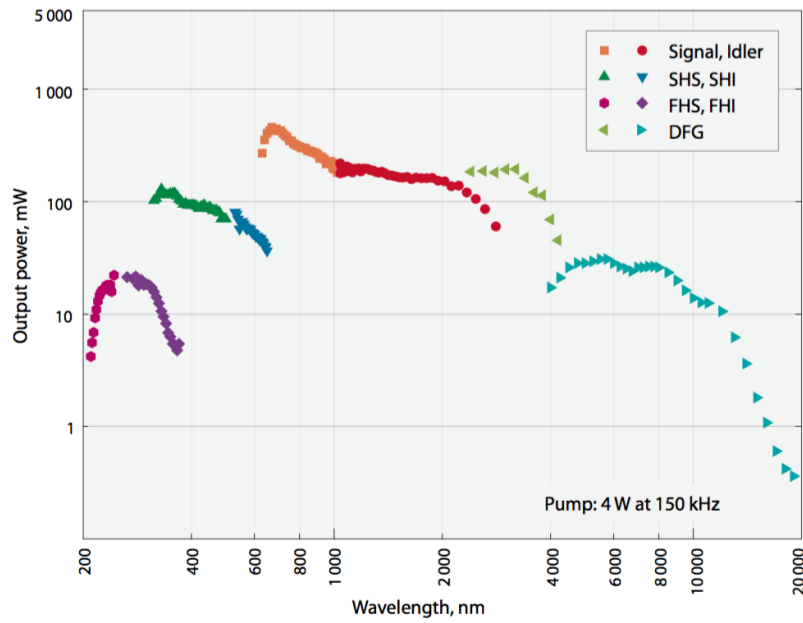


Abb. A.1.: Ausgangsleistung des Orpheus im gesamten emittierenden Wellenlängenbereich aus dem Datenblatt des Herstellers¹.

Literaturverzeichnis

- [1] Light Conversion Produktkatalog, 2013. URL <http://www.lightcon.com/upload/iblock/2db/2db3f7cec5ac57521f58ced3aa1eb9aa.pdf>. Abgerufen 27.06.2016.
- [2] B. Barwick, H. S. Park, O.-H. Kwon, J. S. Baskin, and A. H. Zewail. 4d Imaging of Transient Structures and Morphologies in Ultrafast Electron Microscopy. *Science*, 322(5905):1227–1231, Nov. 2008. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi: 10.1126/science.1164000. URL <http://science.sciencemag.org/content/322/5905/1227>.
- [3] J. H. Bechtel, W. Lee Smith, and N. Bloembergen. Two-photon photoemission from metals induced by picosecond laser pulses. *Phys. Rev. B*, 15(10):4557–4563, may 1977.
- [4] R. Bormann. *Development and characterization of an electron gun for ultrafast electron microscopy*. PhD thesis, Georg-August-Universität Göttingen, 2015.
- [5] R. P. Brogle. *Studies of Linear and Nonlinear Photoemission Processes in Metals and Semiconductors*. PhD thesis, University of California, Los Angeles, 1996.
- [6] L. A. DuBridge. A further experimental test of Fowler’s theory of photoelectric emission. *Physical Review*, 39(1):108, 1932. URL <http://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.39.108>.
- [7] A. Einstein. Ueber einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*. 322, Nr. 6, 1905.
- [8] R. H. Fowler. The analysis of photoelectric sensitivity curves for clean metals at various temperatures. *Physical Review*, 38(1):45, 1931. URL <http://materias.df.uba.ar/labo5a2013v/files/2013/02/FowlerPhysRev.38.45.pdf>.

- [9] J. Girardeau-Montaut and C. Girardeau-Montaut. Theory of ultrashort non-linear multiphoton photoelectric emission from metals. *Phys. Rev. B*, 51(19):13560–13567, may 1995.
- [10] M. Gulde, S. Schweda, G. Storeck, M. Maiti, H. K. Yu, A. M. Wodtke, S. Schäfer, and C. Ropers. Ultrafast low-energy electron diffraction in transmission resolves polymer/graphene superstructure dynamics. *Science*, 345(6193):200–204, July 2014. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi: 10.1126/science.1250658. URL <http://science.sciencemag.org/content/345/6193/200>.
- [11] L. V. Keldysh. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *Sov. Phys. JETP*, 20:1307-1314, 1965.
- [12] E. R. Kötz, H. Neff, and K. Müller. A ups, xps and work function study of emersed silver, platinum and gold electrodes. *Electroanal. Chem.*, 215(1):331, 1986. URL http://ac.els-cdn.com/0022072886870267/1-s2.0-0022072886870267-main.pdf?_tid=03905eb8-3920-11e6-b4a2-00000aacb35f&acdnat=1466672214_6cc7ac6d1b18c27e74e420e9af3a584a.
- [13] J. Lecoer, J. P. Bellier, and C. Koehler. Comparison of crystallographic anisotropy effects on potential of zero charge and electronic workfunction for gold (111), (311), (110) and (210) orientations. *Electrochimica Acta*, 35(9):1383, 1990. URL http://ac.els-cdn.com/001346869085010K/1-s2.0-001346869085010K-main.pdf?_tid=ecbd9aee-3932-11e6-8f11-00000aab0f01&acdnat=1466680336_4d980580dd7e59c46af8d5e42c3171f7.
- [14] D. R. Linde. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 84 edition, 2004. ISBN 978-0-8493-0484-2.
- [15] C. C. Neacsu, S. Berweger, and M. B. Raschke. Tip-enhanced raman imaging and nanospectroscopy: Sensitivity, symmetry, and selection rules. *Nanobiotechnology*, 3:172—196, 2007. doi: 10.1007/s12030-008-9015-z.
- [16] D. Pescia and F. Meier. Spin polarized photoemission from gold using circularly polarized light. *Surface Science*, 117(1):302–309, May 1982. ISSN 0039-6028. doi: 10.1016/0039-6028(82)90512-X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003960288290512X>.

- [17] E. Ruska and M. Knoll. Die magnetische Sammelspule für schnelle Elektronenstrahlen. *Z. techn. Physik*, pages 389—400, 1931.
- [18] W. M. H. Sachtler, G. J. H. Dorgelo, and A. A. Holscher. The work function of gold. *Surface Science*, 5(2):221–229, Oct. 1966. ISSN 0039-6028. doi: 10.1016/0039-6028(66)90083-5. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602866900835>.
- [19] S. Schmidt et al. Adiabatic nanofocusing on ultrasmooth single-crystalline gold tapers creates a 10-nm-sized light source with few-cycle time resolution. *ACS Nano*, 6:6040, 2012.
- [20] D. A. Shirley. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Physical Review Letters B, Volume 5, Number 12*, 1972.
- [21] Trasatti and Sergio. Operative (electrochemical) work function of gold. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 54(1):19–24, July 1974. ISSN 0022-0728. doi: 10.1016/S0022-0728(74)80376-1. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072874803761>.

Erklärung nach §13(8) der Prüfungsordnung für den Bachelor-Studiengang Physik und den Master-Studiengang Physik an der Universität Göttingen:

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Abschlussarbeit selbständig verfasst habe, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe und alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen wurden, als solche kenntlich gemacht habe.

Darüberhinaus erkläre ich, dass diese Abschlussarbeit nicht, auch nicht auszugsweise, im Rahmen einer nichtbestanden Prüfung an dieser oder einer anderen Hochschule eingereicht wurde.

Göttingen, den 18. August 2016

(Michael Alexander Lohmann)