

CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT ZU KIEL

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT

MASTERTHESIS

Untersuchung plasmonischer Anregungen in TMDC-Gold-Hybridsystemen

Autor:

Dennis TRAUTWEIN

Erstgutachter:

Prof. Dr. Michael BAUER

Matrikelnummer:

1006250

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Holger KERSTEN

*Thesis eingereicht zur Erlangung
des akademischen Grades Master of Science*

in der

Arbeitsgruppe Bauer
Institut für Experimentelle und Angewandte Physik

4. Dezember 2017

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	vii
Abbildungsverzeichnis	ix
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Übergangsmetalldichalkogenide	3
2.1.1. Überblick	3
2.1.2. Geometrische Struktur	4
2.1.3. Elektronische Struktur	5
2.1.4. Exzitonische Eigenschaften	5
2.2. Oberflächenplasmon-Polariton	10
2.2.1. Einführung	10
2.2.2. Dispersionsrelation – Zwei Halbräume	11
2.2.3. Modenkopplung an dünnen Schichten	12
2.3. Exzitonen – Oberflächenplasmonenkopplung	19
3. Aufbau & Messmethoden	21
3.1. Photoemissionselektronenmikroskopie	21
3.2. Lasersysteme	23
3.3. Dispersionsmessungen	24
3.4. Zeitaufgelöste Messungen	25
3.5. Lichtmikroskopie	25
3.6. Rasterkraftmikroskopie	27
3.7. PEEM-Controller	27
4. Probensystem	29
4.1. Wahl des Substrats	30
4.2. Evaluation präparativer Methoden	31
4.3. Probencharakterisierung	35
4.3.1. Korrelation AFM – optische Mikroskopie	36
4.3.2. Korrelation AFM – PEEM	40
4.4. Alternative Probengeometrie	43

5. Referenzuntersuchungen an dünnen Goldfilmen	47
5.1. 25 nm Goldfilm auf Siliziumsubstrat	48
5.1.1. Probengeometrie	48
5.1.2. Längenkalibrierung	49
5.1.3. Dispersionsmessung	53
5.1.4. Modenzuordnung	60
5.2. 15 nm Goldfilm auf Siliziumsubstrat	62
5.3. Vergleich der Referenzmessungen	66
5.4. Zwischenergebnis	67
6. Dispersionsmessungen an TMDC-Gold-Hybridsystemen	69
6.1. MoS ₂ -Gold-Hybridsystem	69
6.1.1. Dispersionsmessung	70
6.2. MoSe ₂ -Gold-Hybridsystem	74
6.2.1. Längenkalibrierung	75
6.2.2. Dispersionsmessungen	75
6.2.3. Modenzuordnung	79
6.2.4. Zeitaufgelöste Messung	81
7. Zusammenfassung	85
Literaturverzeichnis	87
Anhang	91
A. Fehlerrechnung Längenkalibrierung	91
B. Linienprofile der LR-SPP Referenzmessung an 15 nm Goldfilm	92
C. Leistungsdichtespektren der MoS ₂ Dispersionsmessungen	93
D. Leistungsdichtespektren der MoSe ₂ Dispersionsmessungen	94
Danksagung	97
Eidesstattliche Erklärung	99

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie (<i>engl.</i> a tomic f orce m icroscopy)
AG	Arbeitsgruppe
DFT	Dichtefunktionaltheorie
FFT	Schnelle Fourier-Transformation (<i>engl.</i> f ast f ourier t ransform)
LDS	Leistungsdichtespektrum
LP	Linienprofil
LR-SPP	Long-Range Oberflächenplasmon-Polariton
MCP	Multikanalplatte (<i>engl.</i> m ulti- c hannel p late)
MoS₂	Molybdändisulfid
MoSe₂	Molybdändiselenid
MoTe₂	Molybdäditellurid
PEEM	Photoemissionselektronenmikroskop (<i>engl.</i> p hotoemission e lectron m icroscopy)
PPE	Photonen-Photoemission (<i>engl.</i> p hoton p hotoemission)
px	Pixel
RGB	R ot, G rün, B lau
SiO₂	Siliziumdioxid
SPP	Oberflächenplasmon-Polariton (<i>engl.</i> s urface p lasmon p olariton)

SR-SPP	Short-Range Oberflächenplasmon-Polariton
TaS₂	Thalliumdisulfid
TMDC	Übergangsmetalldichalkogenid (<i>engl.</i> transition metal dichalcogenide)
UHV	Ultrahochvakuum
WS₂	Wolframdisulfid
WSe₂	Wolframdiselenid

Tabellenverzeichnis

2.1. Anregungsenergien von A- und B-Exzitonen ausgewählter TMDCs	8
5.1. Werte der Längenkalibrierung der Vakuum-25 nm Gold-Silizium-Probe . .	50
5.2. Fit-Parameter des Vergleichs der Referenzmessungen	67

Abbildungsverzeichnis

2.1. Periodensystem der Elemente	4
2.2. Atomare Geometrie und Bandstruktur von MoS_2	5
2.3. Auswirkungen der System-Dimensionalität auf Exzitonen. Realraumdarstellung und optisches Absorptionsspektrum	7
2.4. Brechungs- und Absorptionsindex von MoS_2 und MoSe_2	9
2.5. Illustration der Propagationseigenschaften eines Oberflächenplasmons . . .	10
2.6. Dispersionsrelationen des Gold-Vakuum-SPPs und eines Modellsystems . .	11
2.7. Elektromagnetische Feldlinienverläufe der symmetrischen und antisymmetrischen SPP-Moden in einem dünnen Metallfilm in symmetrischer dielektrischer Umgebung	13
2.8. Dreidimensionale Darstellung der Lösungen der impliziten SPP- Dispersionsrelation für eine symmetrische dielektrische Umgebung	15
2.9. Schnittlinien der komplexen numerischen Lösung der impliziten SPP- Dispersionsrelation mit der Nullebene	16
2.10. Numerisch berechnete Dispersionsrelation für ein Vakuum–60 nm Gold–Glas-System	17
2.11. Dispersionsrelationen für Vakuum–Gold–Glas-Systeme mit variabler Goldfilmdicke	17
2.12. Numerisch berechnete Dispersionsrelationen für ein Vakuum–Drude-Metall–Vakuum Probensystem (25 nm und 50 nm)	18
2.13. Erwarteter Verlauf der Oberflächenplasmonendispersionsrelation unter Vorhandensein einer exzitonischen Anregung	19
2.14. Schematische Darstellung der Energieniveaueybridisierung zweier Wasserstoffatome	20
3.1. PEEM Schemazeichnung	22
3.2. Schemazeichnung des Messaufbaus	23
3.3. PEEM-Aufnahme mit Plasmonenwelle & schematische Darstellung des Ursprungs des Beating-Patterns	24
3.4. Lichtmikroskopaufnahmen von MoS_2 mit verschiedenen Lagendicken aus Referenz [1]	26
3.5. PEEM-Controller Bildschirmfoto	28
4.1. Schemazeichnung der Probengeometrie, die für die Messungen an den TMDC-Gold-Hybridssystemen verwendet wurden	29
4.2. Kontrast als Funktion der Lichtwellenlänge und Dicke der SiO_2 -Schicht . .	30

4.3. Lichtmikroskopaufnahmen des Einflusses der SiO ₂ -Schichtdicke auf den Farbkontrast von MoS ₂ -Ablagerungen	31
4.4. Einmalig gespaltenes MoS ₂ auf einem 300 nm SiO ₂ /Si Wafer	32
4.5. Rückstände verschiedener Klebebänder auf einem 300 nm SiO ₂ /Si-Substrat	33
4.6. Einfluss von Klebstoffrückständen auf PEEM-Aufnahmen	34
4.7. Einfluss alternativer Präparationstechniken auf die lichtmikroskopische Probenantwort	34
4.8. Lichtmikroskopie-, PEEM- und AFM-Bilder des für Korrelationszwecke verwendeten Probenoberflächenbereichs	35
4.9. Höhenprofil von MoS ₂ auf 300 nm SiO ₂ /Si-Substrat	36
4.10. Korrelation der Lichtmikroskopfarbkanäle mit einem AFM-Höhenprofil anhand von MoS ₂	37
4.11. Farbkontrastdifferenz von MoS ₂ auf 300 nm SiO ₂ /Si in Abhängigkeit der Lagenzahl	38
4.12. Farbkontrastdifferenz MoS ₂ auf 300 nm SiO ₂ /Si in Abhängigkeit der Lagenzahl – aus Ref. [1]	38
4.13. Farbkontrastdifferenz von MoS ₂ auf 300 nm SiO ₂ /Si in Abhängigkeit der Flockendicke – 2 nm und 5 nm Intervallbreiten	41
4.14. Korrelation eines PEEM-Intensitätsprofils mit einem AFM-Höhenprofil anhand von MoS ₂	42
4.15. Schemazeichnung zweier Probengeometrien, die für die Messungen an den TMDC-Gold-Hybridsystemen in Betracht gezogen wurden	43
4.16. Alternative Probengeometrie mit Goldplattformen und MoS ₂ -Ablagerungen als lichtmikroskopische und PEEM-Aufnahme	44
4.17. AFM-Höhenprofil einer MoS ₂ -Flocke auf einer Goldplattform	45
5.1. Schemazeichnung der Probengeometrie, die für die erste Referenzmessung verwendet wurde; Lichtmikroskopaufnahme der untersuchten Probenoberfläche	47
5.2. PEEM-Bilder einer Probenplattform der 25 nm Referenzmessung in verschiedenen Vergrößerungsstufen. Illustration der Längenkalibrierung	48
5.3. Illustration der für die Längenkalibrierung relevanten Geometrie	49
5.4. Längenkalibrierungsdaten des Übersichtsbildes der Referenzmessung an 25 nm Goldfilm	50
5.5. Intensitätsprofil der LR-SPP-Messung der 25 nm Goldprobe für die Längenkalibrierung	51
5.6. Wiederholung der Abbildung 5.2 mit Maßstabsbalken	52
5.7. PEEM-Aufnahmen der SR-SPP-Messreihe 25 nm Goldprobe zu verschiedenen Anregungsenergien	53
5.8. Beispielauswertung eines PEEM-Bildes der SR-SPP-Messung an der 25 nm Goldprobe	54
5.9. Beispielauswertung eines PEEM-Bildes der LR-SPP-Messung an der 25 nm Goldprobe	56

5.10. PEEM-Aufnahmen der LR-SPP-Messreihe 25 nm Goldprobe zu verschiedenen Anregungsenergien	56
5.11. Normierte Leistungsdichtespektren der SR-SPP-Messung an der 25 nm Goldprobe	57
5.12. Normierte Leistungsdichtespektren der LR-SPP-Messung an der 25 nm Goldprobe	58
5.13. Gemessene Dispersionsrelationen für ein Vakuum–25 nm Gold–Silizium-System	59
5.14. Gemessene Dispersionsrelationen für ein Vakuum–25 nm Gold–Silizium-System mit berechneten Modenverläufen	60
5.15. Schemazeichnung der Probengeometrie, die für die zweite Referenzmessung verwendet wurde; Lichtmikroskopaufnahme der untersuchten Probenoberfläche	62
5.16. PEEM-Aufnahmen der LR-SPP-Messreihe an der 15 nm Goldprobe zu verschiedenen Anregungsenergien	63
5.17. Beispielauswertung eines PEEM-Bildes der LR-SPP-Messung an der 15 nm Goldprobe	63
5.18. Normierte Leistungsdichtespektren der LR-SPP-Messung an der 15 nm Goldprobe	64
5.19. Gemessene Dispersionsrelation des Vakuum–15 nm Gold–Silizium-Systems	65
5.20. Vergleich der Gold-Vakuum-SPP-Propagationslänge aus den Referenzmessungen an 15 nm und 25 nm Goldfilmproben	66
6.1. Probengeometrie der MoS ₂ -Messungen	69
6.2. Lichtmikroskopbilder und PEEM-Aufnahme der untersuchten MoS ₂ -Flocke	70
6.3. PEEM-Aufnahmen der Dispersionsmessung an MoS ₂	71
6.4. Beispielauswertung eines PEEM-Bildes der LR-SPP-Messung an einer mit 25 nm Gold bedeckten MoS ₂ -Flocke auf 300 nm SiO ₂ /Si-Substrat	72
6.5. Gemessene Dispersionsrelation an einem Vakuum-25 nm Gold-MoS ₂ Probensystem und Gold-MoS ₂ -SPP-Dispersionsrelation	73
6.6. Lichtmikroskopaufnahme der untersuchten MoSe ₂ Flocke vor und nach Aufdampfen des Goldfilms. Veranschaulichung der PEEM-Längenkalibrierung	74
6.7. PEEM-Aufnahmen der LR-SPP-Dispersionsmessung an MoSe ₂	76
6.8. Beispielauswertung eines PEEM-Bildes der LR-SPP-Messung an dem MoSe ₂ -Gold-Hybridsystem	76
6.9. PEEM-Aufnahmen der SR-SPP-Dispersionsmessung an MoSe ₂	77
6.10. Beispielauswertung eines PEEM-Bildes der SR-SPP-Messung an dem MoSe ₂ -Gold-Hybridsystem	77
6.11. Gemessene Dispersionsrelationen eines Vakuum–25 nm Gold–MoSe ₂ Probensystems	78
6.12. Modenzuordnung der Vakuum–25 nm Gold–MoSe ₂ -Messdaten	80
6.13. Daten der zeitaufgelösten Messung an einem Vakuum–25 nm Gold–MoSe ₂ -Probensystem	81

6.14. Laserpulsspektrum für die zeitaufgelöste Messung an der Vakuum–25 nm Gold–MoSe ₂ -Probengeometrie	82
B.1. Linienprofile der LR-SPP-Referenzmessung an 15 nm Goldfilm	92
C.2. Normierte Leistungsdichtespektren der LR-SPP-Messung an dem MoS ₂ - 25 nm Gold-Hybridsystem	93
D.3. Normierte Leistungsdichtespektren der LR-SPP-Messung an dem MoSe ₂ - 25 nm Gold-Hybridsystem	94
D.4. Normierte Leistungsdichtespektren der SR-SPP-Messung an dem MoSe ₂ - 25 nm Gold-Hybridsystem	95

1. Einleitung

Zweidimensionale Materialien haben nach der Entdeckung von Graphen 2004 großes Aufsehen erregt. Monolagen eines Stoffes präparieren zu können, war eine große Entdeckung und barg das Potential, kleinere elektronische Bauteile realisieren zu können, als es bislang möglich war. Neben Miniaturisierungsbestrebungen sind jedoch die vom Volumenkristall abweichenden physikalischen Eigenschaften von größerer Relevanz. So hat Graphen eine höhere Leitfähigkeit als Kupfer und ist bruchfester als Stahl trotz einer Materialdicke von unter 1 nm [2]. Es ist daher nicht verwunderlich, dass auch andere quasi-zweidimensionale Materialien in das Blickfeld aktueller Forschung gerückt sind. Zu diesen gehört beispielsweise eine Teilmenge der Übergangsmetalldichalkogenide (TMDCs, *engl.* **t**ransition **m**etal **d**ichalcogenide), die wegen vieler herausragender Eigenschaften im Fokus aktueller Forschung stehen [3]. Man beobachtet zum Beispiel bei MoS₂, einem viel untersuchten Vertreter der TMDCs und beispielsweise bekannt als Schmiermittel oder Absorber, nach dem Übergang vom Volumenkristall zur Monolage einen Wechsel von indirektem zu direktem Halbleiter [1].

Ein anderes Gebiet, das noch viel Forschungspotential bietet ist die sogenannte Plasmonik, die sich mit dem Auftreten von propagierenden Ladungsdichteoszillationen an einer Metall-Isolator-Grenzschicht befasst. Dieses Phänomen wird Oberflächenplasmon-Polariton (SPP, *engl.* **s**urface **p**lasmon **p**olariton) genannt. SPPs verhalten sich sehr ähnlich zu Licht, sind im Gegensatz zu diesem aber durch ihre starke Bindung an die Grenzschicht in der Lage, das Beugungslimit zu umgehen. Daher werden sie auf die Möglichkeit untersucht, die unterschiedlichen Stärken von Elektronik und Photonik zu kombinieren [4, 5].

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Wechselwirkung von SPPs mit Exzitonen in einem TMDC-Gold-Hybridsystem untersucht werden. In der Arbeitsgruppe (AG) stehen für das Projekt als zentrale Instrumente zwei Femtosekunden-Lasersysteme zur Anregung von SPPs an der TMDC-Gold-Grenzschicht und ein Photoemissionselektronenmikroskop (PEEM, *engl.* **p**hoto**e**mission **e**lectron **m**icroscopy) zur orts aufgelösten Abbildung dieser Effekte zur Verfügung. Liegt die Energie der SPP anregenden Photonen im Bereich einer Exzitonenenergie des TMDCs, ist eine Kopplung zu erwarten. Die energetischen Zustände sind an diesem Punkt entartet und es sollte ein sogenanntes „Avoided-Crossing“ in der Plasmonendispersion zu beobachten sein. Dies ließe sich mit dem verfügbaren PEEM in Verbindung mit den Lasersystemen nachweisen.

Um den soeben skizzierten Weg zu beschreiten, müssen einige Voraussetzungen geschaffen und damit einhergehende Fragen diskutiert werden. Zunächst sollte eine schnelle, einfache und verlässliche Methode zur Präparation und Charakterisierung der TMDC-Hybridproben erarbeitet werden. Dazu gehört unter anderem, sich für eine von zwei möglichen Probengeometrien zu entscheiden: Das Gold kann sich entweder zwischen

Substrat und TMDC oder das TMDC zwischen Substrat und Gold befinden. In beiden Fällen ist es fraglich, ob die Oszillationen des elektrischen Feldes der SPPs durch das TMDC beziehungsweise Gold mit Hilfe des PEEMs detektiert werden können. Im Verlauf der Arbeit stellt es sich als zielführender heraus, das Gold nachträglich auf das mit TMDC bedeckte Substrat aufzubringen, sofern die Goldschicht dünn genug ist. Da bei dieser Geometrie sowohl an der Gold-Vakuum- als auch an der Gold-TMDC-Grenzfläche SPPs angeregt werden, koppeln diese. Es muss daher das Verhalten von SPPs an dünnen Goldfilmen studiert werden. Erst mit diesem Wissen lassen sich Messungen an den eigentlichen TMDC-Gold-Hybridproben fundiert interpretieren.

Der Beginn dieser Arbeit widmet sich den Grundlagen, die für die Interpretation der experimentellen Ergebnisse relevant sind. Zunächst werden die Übergangsmetalldichalkogenide mit ihren geometrischen und elektronischen Eigenschaften vorgestellt. Da Exzitonen ein zentraler Bestandteil der Arbeit sind, wird auf diese ein besonderer Schwerpunkt gelegt. Das Quasiteilchenkonzept des Exzitons wird ausführlich eingeführt, die Besonderheiten in 2D-Systemen werden aufgezeigt und anschließend speziell auf die TMDCs übertragen. Der darauffolgende Teil gibt eine Beschreibung der Oberflächenplasmon-Polaritonen in verschiedenen dielektrischen Umgebungen und Geometrien. Es werden die Dispersionsrelation und das Verhalten der SPPs in symmetrischer sowie asymmetrischer dielektrischer Umgebung diskutiert. Nachdem der lokalisierte Part, das Exziton, und der propagierende Part, das SPP, beschrieben wurden, werden die erwarteten Konsequenzen aus deren Wechselwirkungen diskutiert.

Danach werden die in dieser Arbeit verwendeten Messinstrumente und Messmethoden behandelt. Zunächst wird die Photoemissionselektronenmikroskopie in Verbindung mit dem vorhandenen Lasersystem vorgestellt und anschließend erklärt, wie Dispersionsmessungen und zeitaufgelöste Messungen durchgeführt werden. Des Weiteren werden ein lichtmikroskopisches Verfahren zur Lagendickebestimmung von TMDC-Rückständen, die Rasterkraftmikroskopie und ein selbst entwickeltes Messprogramm vorgestellt.

Im Anschluss widmet sich ein Kapitel dem Probensystem mit Schwerpunkt auf den präparativen Methoden, der Charakterisierung und der Diskussion der Probengeometrie. Korrelationsexperimente liefern die Möglichkeit, anhand von TMDC-Farbgebungen mittels der Lichtmikroskopie auf die Schichtdicke zu schließen.

Referenzuntersuchungen an dünnen 15 nm und 25 nm dicken Goldfilmen sind Thema des nächsten Kapitels. Die Längenkalibrierung der PEEM-Bilder, die Auswertung der Dispersionsmessungen und die physikalische Einordnung der Messergebnisse werden hier behandelt.

Im letzten Kapitel dieser Arbeit werden schließlich die Messungen an TMDC-Gold-Hybridssystemproben vorgestellt. Messungen an MoS_2 und MoSe_2 liefern Dispersionskurven, die mit Berechnungen verglichen werden.

2. Grundlagen

In dieser Arbeit soll die Wechselwirkung von Oberflächenplasmonen mit Exzitonen in einem TMDC-Gold-Hybridsystem studiert werden. Dieses Kapitel führt in die Grundlagen der wesentlichen Bestandteile dieser Untersuchung ein. Es werden die Exzitonen in den TMDCs, die SPPs an einer Goldgrenzfläche und die Wechselwirkung beider Teilchen beschrieben. Der Abschnitt über die TMDCs gibt einen Überblick über die geometrischen und elektronischen Eigenschaften dieser Materialklasse. Ein besonderes Augenmerk wird dort auf eine zunächst allgemeine Beschreibung des Exzitons gelegt, bevor das Modell im Rahmen der TMDCs behandelt wird. Der zweite Abschnitt befasst sich mit dem Oberflächenplasmon-Polariton. Dort wird ein Schwerpunkt auf die Beschreibung der Propagationseigenschaften in dünnen Metallfilmen gelegt. Ein numerisches Modell, das solche Systeme beschreibt, wird vorgestellt und die Berechnungen verifiziert. Im letzten Abschnitt werden beide Bereiche zusammengeführt und die Kopplung der lokalisierten mit der propagierenden Mode im Modell einer Energieniveaubybridisierung beschrieben.

2.1. Übergangsmetalldichalkogenide

2.1.1. Überblick

In den letzten Jahren sind Übergangsmetalldichalkogenide (TMDCs) wegen der Änderung ihrer physikalischen Eigenschaften beim Übergang vom Volumenkristall zur Monolage in das Blickfeld aktueller Forschung gerückt [2]. TMDCs sind Materialien mit einem stöchiometrischen Verhältnis von MX_2 . Dabei entspricht M einem Übergangsmetall- und X einem Chalkogenatom. Es existieren ca. 60 verschiedene Zusammensetzungen, die ein weites Spektrum an elektronischen Eigenschaften abdecken [2, S. 2]. Unter ihnen existieren Isolatoren, Halbleiter, Halbmetalle sowie Metalle [7, S. 196].

Übergangsmetalle sind in den Nebengruppen 3 bis 12 und die Chalkogene in der Hauptgruppe 16 zu finden, was anhand des Periodensystems der Elemente in Abbildung 2.1 nachvollzogen werden kann. In Blau sind dort diejenigen Übergangsmetalle markiert, die in TMDC-Verbindung mit den grün hervorgehobenen Chalkogenelementen eine lagenartige Kristallstruktur ausbilden [6, S. 263f.]. Ungefähr 40 der insgesamt ca. 60 TMDCs fallen unter diese Kategorie. Diese Schichtkristallverbindungen sind von besonderem Interesse, da es ihre Struktur erlaubt, Monolagen zu isolieren, womit wiederum die vom Volumenkristall stark abweichenden physikalischen Eigenschaften einhergehen [8, 2]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente ausschließlich an den Schichtkristallen Molybdädisulfid (MoS_2) und Molybdädiselenid (MoSe_2) durchgeführt, deren Übergangsmetall sich in Nebengruppe 6 befindet. Beide Materialien sind Halbleiter und weisen qualitativ eine ähnliche Bandstruktur auf.

	1	2											13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	Lant.	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	Act.	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo

Abbildung 2.1.: Das Periodensystem der Elemente. In blau sind diejenigen Übergangsmetalle markiert, die in Verbindung mit den grün markierten Chalkogenatomen einen TMDC-Schichtkristall ausbilden. Die etwas schwächer hervorgehobenen Elemente Cobalt, Nickel, Rhodium und Iridium bilden lediglich mit einer Teilmenge der markierten Chalkogene einen Schichtkristall. Abb. nach Ref. [2, S. 3] und [6, S. 264].

2.1.2. Geometrische Struktur

Spricht man im Kontext der TMDCs von einer Monolage ist eine drei Atomlagen dicke Struktur gemeint. In Abbildung 2.2a ist die Geometrie einer solchen Monolage in der Drauf- (oben) und Seitensicht (unten) zu sehen. Die Schicht der grau dargestellten Übergangsmetalle ist auf beiden Seiten von jeweils einer Lage der in gelb dargestellten Chalkogenatome umschlossen. Diese Struktur besitzt typischerweise eine Dicke von 6 Å bis 7 Å [6, S. 263]. Innerhalb der Ebene sind sowohl die Übergangsmetall- als auch die Chalkogenatome hexagonal angeordnet und kovalent gebunden. Mehrere Monolagen binden sich jedoch über die deutlich schwächeren Van-der-Waals-Kräfte, was eine Spaltung entlang dieser einzelnen Schichten ermöglicht und somit die Präparation von sehr ebenen Kristalloberflächen und die Isolation von Monolagen zulässt [8]. Dies ist eine, für die in Kapitel 4.2 beschriebenen Verfahren der Probenpräparation, fundamental wichtige Eigenschaft.

Auch die Ausrichtung der beiden Chalkogenebenen zueinander spielt eine wichtige Rolle. Beispielsweise kommt MoS₂ in der Natur größtenteils in der sogenannten H-Struktur (H – hexagonal) vor [9, S. 16]. In diesem Fall sind die Chalkogenatome an der Übergangsmetallebene gespiegelt. In anders gearteten Strukturen kann es vorkommen, dass die Chalkogenatomschichten nicht in Deckung sind, was Auswirkungen auf die Inversionssymmetrie und Größe der Einheitszelle hat. Beides beeinflusst wiederum die elektronische Struktur des Systems. Weitere Information und eine detailliertere Beschreibung hierzu sind in Ref. [7], [10] oder [2, S. 29ff.] zu finden.

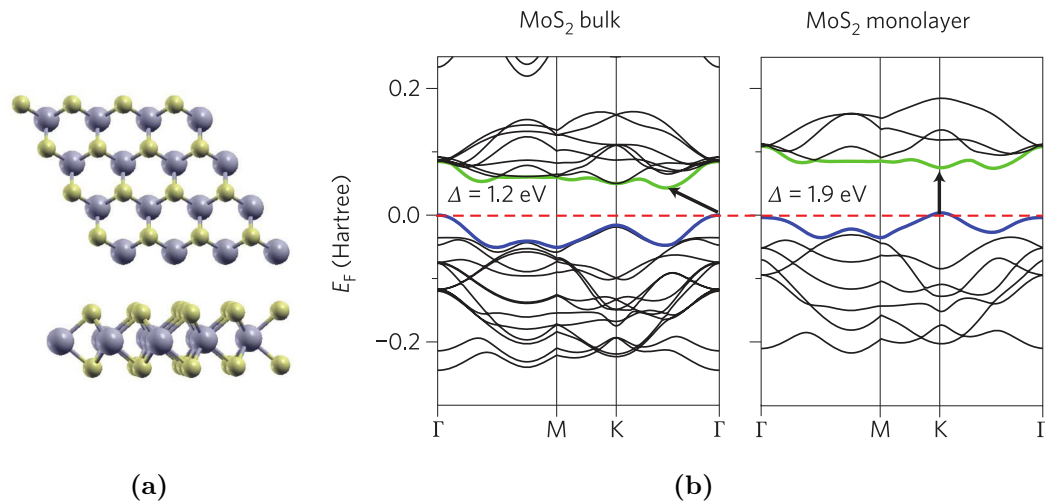


Abbildung 2.2.: (a): Geometrische Struktur von MoS₂ in Drauf- (oben) und Seitenansicht (unten). Die grauen Kugeln entsprechen dem Übergangsmetall und die gelben den Chalkogenatomen [11, S. 54]. (b) Elektronische Bandstruktur von MoS₂ für den Volumenkristall (*links*) und die Monolage (*rechts*). Die Kurven sind mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie berechnet. Grün und blau sind jeweils das Leitungs- und Valenzband markiert. Die schwarzen Pfeile geben die Größe der Bandlücke an. Im Volumenkristall ist sie indirekt und in der Monolage direkt. [3, S. 703]

2.1.3. Elektronische Struktur

Alle TMDCs mit Übergangsmetall aus der 6. Nebengruppe besitzen eine qualitativ ähnliche elektronische Struktur mit denselben Merkmalen [3]. Die folgenden Ausführungen beziehen sich ausschließlich auf MoS₂, gelten daher jedoch ebenso für die anderen Materialien MoSe₂, Wolframdisulfid (WS₂), Wolframdiselenid (WSe₂), etc. In Abbildung 2.2b ist die Bandstruktur von MoS₂ für die beiden Grenzfälle des Volumenkristalls und der Monolage gezeigt. Der Volumenkristall besitzt, ausgehend vom Γ -Punkt des Valenzbandes eine indirekte Bandlücke von 1,2 eV. Dies ist durch einen schwarzen Pfeil gekennzeichnet. Die kleinste direkte Bandlücke liegt am K-Punkt und ist etwas größer als die indirekte. Erst bei einer isolierten Monolage im rechten Diagramm ist die direkte Bandlücke am K-Punkt die global kleinste in der Bandstruktur. Daher ist die MoS₂-Monolage ein direkter Halbleiter. Diese Tatsache hat die Materialklasse aufgrund potentieller Anwendungen so populär für aktuelle Forschung gemacht.

2.1.4. Exzitonische Eigenschaften

Einführung

Die folgenden Ausführungen sind anhand der Quellen [12, S. 591ff.] und [13, S. 123ff.] erarbeitet worden. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf dem exzitonischen Verhalten der TMDCs. Exzitonen sind elementare, elektrisch neutrale Anregungen des Festkörpers, bestehend aus einem Elektron-Loch-Paar. Wird ein Festkörper beispielsweise optisch

mit einer Energie angeregt, die größer als die Bandlücke ist, kann ein Elektron aus dem Valenz- in das Leitungsband angehoben werden, wobei ein Loch zurückbleibt. Die Beschreibung beschränkt sich dann im Allgemeinen auf zwei unabhängige Teilchen. Reicht die Anregungsenergie nicht aus, um das Elektron in das Leitungsband zu heben, kann es zu einer elektrisch neutralen Anregung kommen, bei der das Elektron nicht vollständig vom Loch getrennt wird. Es umkreist das Loch aufgrund der Coulombanziehung weiterhin mit größerem Radius. Diese elementare Anregung des Festkörpers kann als eine Einheit mit dem Namen „Exziton“ beschrieben werden. Es ist, wie zum Beispiel das Phonon oder Plasmon, ein Quasiteilchen. Damit Loch und Elektron bei der Anregung nicht voneinander getrennt werden, ist es Voraussetzung, dass sich beide Ladungsträger mit derselben Gruppengeschwindigkeit $v_g = \hbar^{-1} \partial E / \partial k$ bewegen [13, S. 128]. $\hbar$ ist dabei das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum und $E(k)$ die Bandstruktur mit $E \equiv$ Energie und $k \equiv$ Wellenvektor. Da mit einer optischen Anregung ein quasi senkrechter Übergang einhergeht, ist diese Voraussetzung besonders an den Hochsymmetriepunkten erfüllt. Die Energiebänder besitzen dort meist ein Extremum. Das bedeutet, dass der Gradient und somit ebenfalls die Gruppengeschwindigkeit verschwinden. Abhängig von Exzitonradius und Stärke der Coulombwechselwirkung kann zwischen schwach gebundenen Wannier-Mott-Exzitonen und stark gebundenen Frenkel-Exzitonen unterschieden werden.

Wannier-Mott-Exzitonen

Die definierende Eigenschaft von Wannier-Mott-Exzitonen ist die Größe des Exzitonradius [13, S. 125]. Dieser muss wesentlich größer sein als der atomare Abstand. Man findet sie in Materialien mit einer großen dielektrischen Konstante und kleinem Bandabstand, wie es bei Halbleitern der Fall ist [12, S. 629]. Wegen der hohen Permittivität in diesen Materialien werden die Coulombkräfte zwischen Elektron und Loch durch die Valenzelektronen des Festkörpers abgeschirmt. Ein großer Exzitonradius und eine geringe Bindungsenergie in der Größenordnung von 10 meV sind die Folge. Aufgrund des großen Exzitonradius kann über die Ladungsträger zwischen Elektron und Loch gemittelt und ein homogenes Dielektrikum angenommen werden. Dies erlaubt die Beschreibung des Systems analog zu dem eines Wasserstoffatoms. Entsprechend existieren auch angeregte Exzitonenzustände, die den durch die Hauptquantenzahl beim Wasserstoffatom gegebenen Zuständen ähneln. Den Grundzustand bezeichnet man als A- und den ersten angeregten Zustand als B-Exziton.

Frenkel-Exzitonen

In Materialien mit kleiner Permittivität, wie es in Molekül-, Edelgas- oder Ionenkristallen der Fall ist, sind Elektron und Loch stark aneinander gebunden und umkreisen sich in geringem Abstand. Meist befinden sie sich noch in derselben oder benachbarten Einheitszelle und besitzen Bindungsenergien im Bereich von 0,1 eV bis 1 eV, weshalb sie sich stark von Interbandübergängen unterscheiden und daher vergleichsweise einfach nachgewiesen werden können.

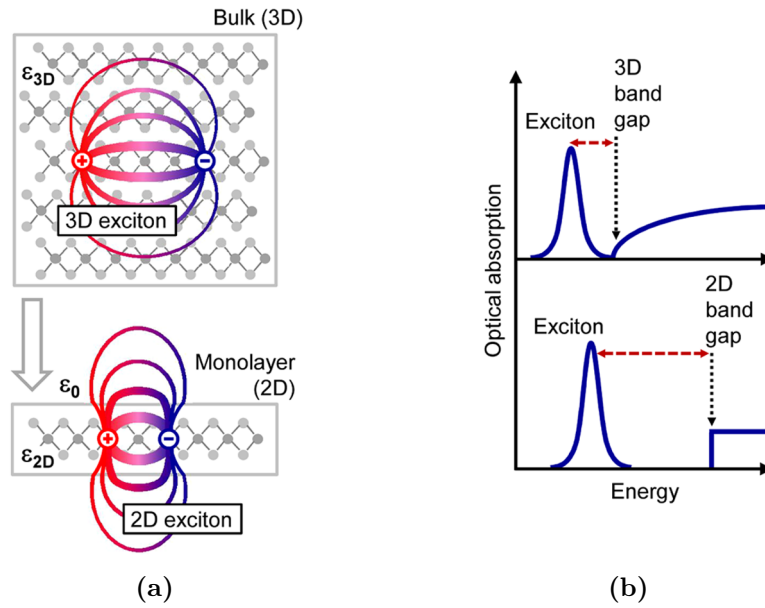


Abbildung 2.3.: (a) Elektron und Loch gebunden zu einem Exziton im Volumenkristall und in der Monolage. Die Änderung der dielektrischen Umgebung ist durch die unterschiedlichen ϵ_i kenntlich gemacht. (b) Qualitative Darstellung der Auswirkungen von Dimensionsänderung und den unterschiedlichen dielektrischen Umgebungen auf das optische Absorptionsspektrum. Zum einen erwartet man im 2D-Fall eine leicht erhöhte Quasiteilchenbandlücke und aufgrund der stärkeren Elektron-Loch-Wechselwirkung eine höhere Exzitonenbindungsenergie. Ersteres äußert sich durch die leichte Verschiebung des Exzitonenspeaks und Letzteres durch den größeren Abstand vom Peak zur Bandkante. Aus Ref. [14, S. 2] und [2, S. 323]

Exzitonen in 2D-Systemen

Exzitonen in zweidimensionalen Systemen weisen Charakteristika beider eben vorgestellten Exzitonensarten auf. Zum einen umkreisen sich die Ladungsträger im nm-Abstand, zum anderen liegen die Bindungsenergien in Größenordnungen der Frenkel-Exzitonen bei > 100 meV. Der substantielle Anstieg der exzitonischen Bindungsenergien lässt sich auf die sogenannte Quantenbeschränkung und die reduzierte dielektrische Abschirmung zurückführen. Anhand der Abbildung 2.3a lassen sich beide Effekte erläutern. Im unteren Teil der Abbildung ist zu erkennen, dass die Teilchenbewegung nicht wie im Volumenkristall in allen Dimensionen frei, sondern in einer Raumdimension beschränkt ist. Die Beschreibung des Systems erfolgt dann über das Modell des Quantentopfes. Elektron und Loch des Exzitons werden in einem solchen System auf einen geringeren Abstand gezwungen, wodurch sich das anziehende Potential erhöht [13, S. 204]. Die Bindungsenergien hängen daher von der Dimensionalität des Systems ab [2, S. 322]. Eine theoretische Betrachtung sagt voraus, dass die Exzitonenbindungsenergien in perfekten 2D-Systemen um den Faktor vier größer ist als in gleichartigen 3D-Systemen. Aufgrund von Tunneleffekten in die Potentialbarrieren des Quantentopfes wird dieser Faktor in der Realität jedoch nicht erreicht [13, S. 204].

	MoS ₂	MoSe ₂	MoTe ₂	WS ₂	WSe ₂
Anregungsenergie A-Exziton/eV	1,78	1,50	1,06	1,84	1,52
Anregungsenergie B-Exziton/eV	1,96	1,75	1,36	2,28	2,00

Tabelle 2.1.: Berechnete Anregungsenergien für A- und B-Exzitonen ausgewählter TMDC-Monolagen mit Übergangsmetall aus der 6. Nebengruppe aus Ref. [15, S. 3]

Der zweite Grund für die erhöhten exzitonischen Bindungsenergien in 2D-Systemen ist die reduzierte dielektrische Abschirmung. Der untere Teil von Abbildung 2.3a zeigt, dass die elektrischen Feldlinien aus dem Material herausragen und dort eine andere dielektrische Umgebung spüren. Wenn dieses Dielektrikum das Feld geringer abschirmt als es bei dem Volumenkristall der Fall wäre, sind höhere exzitonische Bindungsenergien und die weitere Erhöhung des erwähnten Verstärkungsfaktors die Folge.

In Abbildung 2.3b sind qualitativ die Auswirkungen der eben erläuterten Effekte auf ein optisches Absorptionsspektrum gezeigt. Zum einen erwartet man im 2D-Fall eine leicht erhöhte Quasiteilchenbandlücke und aufgrund der stärkeren Elektron-Loch-Wechselwirkung eine höhere Exzitonenbindungsenergie [14, S. 1]. Ersteres äußert sich durch die leichte Verschiebung des Exzitonenpeaks und Letzteres durch den größeren Abstand vom Peak zur Bandkante. Die Konsequenz dieser Überlegungen ist, dass die Exzitonen in 2D-Systemen daher sowohl Frenkel- als auch Wannier-Mott-Charakteristiken aufweisen.

Exzitonen in TMDCs

Tabelle 2.1 gibt berechnete Quasiteilchenbandlücken für die A- und B-Exzitonen von fünf TMDC-Monolagensystemen an, auf deren Grundlage die Wahl des untersuchten Probensystems gefällt wurde [15, S. 3]. Die Energien sind nicht zu verwechseln mit den oben erwähnten exzitonischen Bindungsenergien. Sie beschreiben hier die für die Anregung der Exzitonen benötigte Energie. Wie in Teil 3.2 ausführlicher behandelt wird, kann das verwendete Lasersystem von ca. 1,44 eV bis 1,75 eV (720 nm bis 870 nm) durchgestimmt werden. Nur MoSe₂ und WSe₂ liegen mit dem A-Exziton in diesem Bereich. Die Wahl für die Dispersionsmessungen fiel auf MoSe₂, da Signaturen des B-Exzitons potentiell auch noch messbar sind (vgl. Tabelle 2.1). MoS₂ ist aufgrund der Verfügbarkeit und geringeren Kosten für die in Abschnitt 4.2 beschriebene Evaluation präparativer und charakterisierender Verfahren verwendet worden.

In Abbildung 2.4 sind der Brechungsindex n und Absorptionsindex k für die Volumenkristalle von MoS₂ und MoSe₂ in Abhängigkeit der Wellenlänge aufgetragen. Der Absorptionsindex weist in beiden Fällen zwei klare Signaturen auf, die exzitonischen Anregungen zuzuordnen sind. In den Graphen sind die beiden Peaks mit Pfeilen markiert und die zugehörigen Energien in eV beschriftet. Der experimentell zugängliche Wellenlängenbereich ist blau schattiert. Die Exzitonenpeaks von MoS₂ liegen außerhalb dieses Bereichs, wohingegen sich das A-Exziton von MoSe₂ klar innerhalb davon befindet.

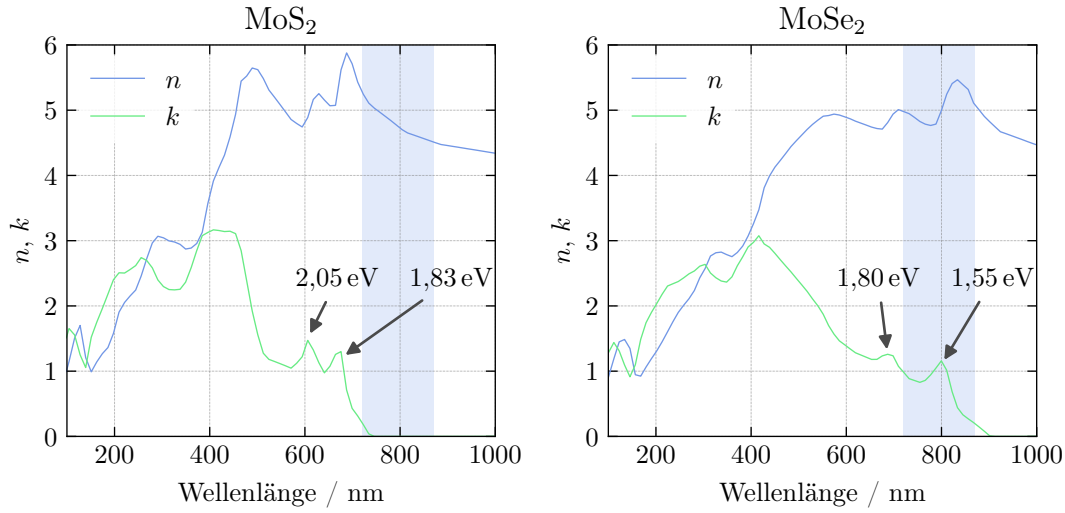


Abbildung 2.4.: Brechungsindex n und Absorptionsindex k für die Volumenkristalle von MoS₂ und MoSe₂. Im Absorptionsindex sichtbare Exzitonenpeaks sind mit Pfeilen markiert. Die Daten stammen aus [17] mit der Originalquelle [18]. Der blau hinterlegte Bereich zeigt den experimentell zugänglichen Energiebereich.

Die dort gezeigten Anregungsenergien für den Volumenkristall sind allerdings größer als diejenigen einer Monolage aus der Tabelle 2.1. Dies ist nicht mit der oben erwähnten Vergrößerung der Quasiteilchenbandlücke beim Übergang zur Monolage in Einklang zu bringen.

Um diesen scheinbaren Widerspruch aufzulösen, sei darauf hingewiesen, dass Rechnungen basierend auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT), wie sie in der Tabelle gezeigt sind, weniger Vertrauen zugesprochen werden sollte als Messungen an den realen Systemen. Beispielsweise wurde in Ref. [16] der deutliche energetische Anstieg der Exzitonenpeaks in einem optischen Absorptionsspektrum beim Übergang vom MoS₂-Volumenkristall zur Monolage beobachtet. Die exzitonenischen Anregungsenergien für das MoS₂-Bulksystem stimmen dort mit den Werten aus Abbildung 2.4 überein. Die Tabelle 2.1 ist hier lediglich gezeigt, da auf Basis jener Werte die Wahl des TMDCs gefällt wurde und der Gedankenprozess an dieser Stelle skizziert werden sollte. Da sich die Anregungsenergien vom 3D- zum 2D-System nicht stark ändern, gelten die oben genannten Argumente für die Wahl von MoSe₂ weiterhin.

Des Weiteren sei hier festgehalten, dass im Rahmen der Arbeit keine Notwendigkeit zur Präparation von Monolagen besteht, es jedoch aufgrund der höheren Bindungsenergie und der damit einhergehenden höheren Stabilität erstrebenswert ist.

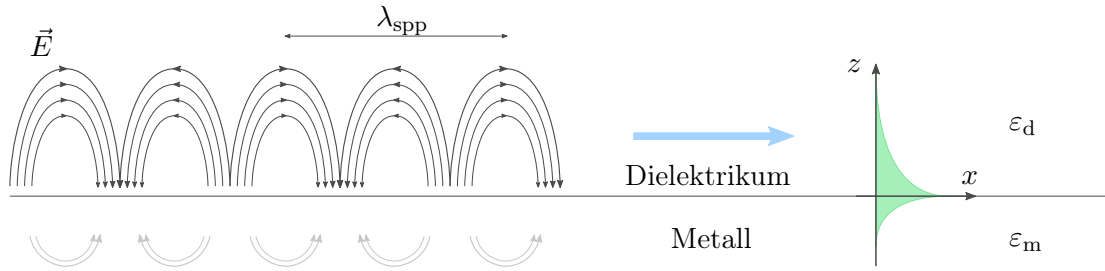


Abbildung 2.5.: Verlauf der elektrischen Feldkomponenten $\vec{E}$ von Oberflächenplasmonen. Rötliche Bereiche entsprechen einer Region mit lokalem Elektronenüberschuss und bläuliche Bereiche Regionen mit einem Elektronenmangel. Der Graph auf der rechten Seite zeigt qualitativ die exponentielle Abhängigkeit der elektromagnetischen Feldintensitäten von der Grenzflächenentfernung. λ_{spp} entspricht der SPP-Wellenlänge. ϵ_m und ϵ_d stellen die Permittivitäten des Metalls bzw. des Dielektrikums dar.

2.2. Oberflächenplasmon-Polariton

2.2.1. Einführung

Ein idealisiertes Modell beschreibt Plasmonen als quantisierte, longitudinale, im Gas freier Elektronen propagierende Oszillationen der Ladungsdichte [12, S. 636]. Der longitudinale Charakter schließt eine Kopplung an elektromagnetische Wellen aus, da die elektrischen Felder beider Schwingungen senkrecht aufeinander stehen. Oberflächenplasmonen hingegen breiten sich an einer Metall-Isolator-Grenzfläche aus und haben durch die spezielle Geometrie eine transversal-elektrische Komponente. In Abbildung 2.5 ist die Anordnung dieser Felder zu sehen. Entlang der Oberfläche ist die Ladungsdichteoszillation durch die alternierenden Farben Blau und Rot gekennzeichnet. Die rötlichen Bereiche entsprechen dabei einer Region mit lokalem Elektronenüberschuss und die bläulichen Bereiche Regionen mit einem Elektronenmangel. Durch diese Ladungsverteilung entstehen elektrische Felder, deren Verlauf durch die gekrümmten Pfeile angedeutet ist. Da die Oszillation stark an der Oberfläche lokalisiert ist, entstehen innerhalb des Metalls und des Dielektrikums auch transversale Komponenten des elektrischen Feldes. Dadurch können Plasmonen direkt mit Photonen wechselwirken. Das entstandene System kann erneut als Einheit mit der Bezeichnung Oberflächenplasmon-Polariton (SPP, *engl.* surface plasmon polariton) betrachtet werden. Polaritonen sind „gekoppelte elektrische Polarisations-Photon-Wellen“ [13, S. 262]. Obwohl ebenfalls Volumenplasmonen oder lokalisierte Oberflächenplasmonen existieren, wird im Folgenden mit den Begriffen „Oberflächenplasmon“ oder auch nur „Plasmon“ immer das SPP gemeint sein. Im rechten Bereich der Abbildung ist qualitativ die exponentielle Abhängigkeit der elektromagnetischen Feldintensitäten von der Grenzflächenentfernung gezeigt. Die Intensität fällt im Metall schneller ab als im Dielektrikum. λ_{spp} entspricht der Wellenlänge des Oberflächenplasmons.

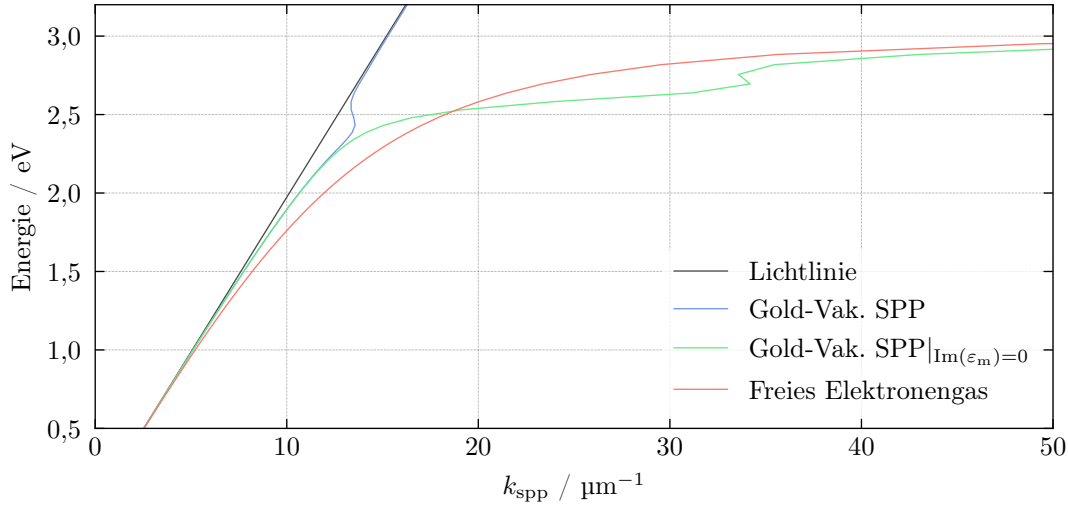


Abbildung 2.6.: Dispersionsrelationen von Gold-Vakuum- und Drude-Metall-Vakuum-Oberflächenplasmonen. Als Referenz ist die Lichtlinie gezeigt. Anhand Gleichung 2.1 wurde die Dispersionsrelation des Gold-Vakuum-SPPs mit $\varepsilon_d = 1$ für Vakuum und ε_m mit Daten aus [19] von [17] für Gold berechnet. Für die grüne Kurve wurde rein reell gerechnet und daher die Dämpfung ignoriert. Die rote Kurve folgt dem Drude-Modell und nimmt in dem Metall ein freies Elektronengas mit $\varepsilon_m(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$ [5, S. 12] an, wobei ω_p , die Plasmafrequenz, willkürlich auf $6,5 \text{ fs}^{-1}$ festgelegt wurde. Auch bei dieser Berechnung wurde Dämpfung nicht berücksichtigt.

2.2.2. Dispersionsrelation – Zwei Halbräume

Die relevanten Propagationseigenschaften der SPPs ergeben sich aus ihrer Dispersionsrelation. Nach Lösung der Maxwell-Gleichungen ergibt sich für ein an einer Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum mit den dielektrischen Funktionen ε_m und ε_d propagierendes Oberflächenplasmon-Polariton die Dispersionsrelation [5, S. 26]:

$$k_{\text{spp}} = k_0 \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}}. \quad (2.1)$$

k_0 ist dabei die Kreiswellenzahl der anregenden elektromagnetischen Welle mit $k_0 = \omega/c$, wobei ω für die Kreisfrequenz des Lichts und c für dessen Geschwindigkeit steht. Alle in 2.1 beteiligten Größen und damit auch k_{spp} hängen von der Kreisfrequenz ω ab und sind im Allgemeinen komplexwertig. Die Gleichung gilt nur für ein System, das aus zwei Halbräumen besteht, wie es in Abbildung 2.5 skizziert ist.

Die zuvor in Abbildung 2.2b gezeigten Bandstrukturen sind die Dispersionsrelationen von Elektronen unter Vorhandensein eines periodischen Gitterpotentials. Für die Oberflächenplasmonen ist das Analogon dazu in Abbildung 2.6 gezeigt. Dort ist die Dispersionsrelation eines Oberflächenplasmons an einer Gold-Vakuum-Grenzfläche in Blau dargestellt. Sie liefert die beiden relevanten Propagationseigenschaften Phasengeschwindigkeit v_{ph} und Gruppengeschwindigkeit v_{gr} des SPPs gemäß $v_{\text{ph}} = \hbar^{-1} E(k)/k$

und $v_{\text{gr}} = \hbar^{-1} \partial E(k) / \partial k$ [20, S. 227 ff.]. $\hbar$ steht dabei für das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum und E für die Energie. Des Weiteren ist zur Referenz die Vakuumlichtlinie eingezeichnet. Sie ist lediglich eine Gerade gegeben durch $E(k) = \hbar c k$ und besitzt daher keine dispersiven Eigenschaften. Man erkennt, dass zwischen Lichtlinie und Dispersionskurve der Gold-Vakuum-SPPs ein Impulsversatz existiert, der für eine erfolgreiche Anregung von Oberflächenplasmonen mit Licht überwunden werden muss. Eine Kante in der Probengeometrie ist scharf definiert im Ortsraum und liefert daher einen quasi beliebigen Impulsübertrag im Impulsraum. Aus diesem Grund wird weiter unten mit Proben experimentiert, die Plattformen besitzen, an deren Kanten Plasmonen angeregt werden können. Auch an Kanten von TMDC-Rückständen ist es möglich, plasmonische Untersuchungen anzustellen. Die rote Kurve zeigt die idealisierte Dispersionsrelation eines SPPs an einer Vakuum-Metall-Grenzfläche. Die Elektronen im Metall folgen dem Drude-Modell eines freien Elektronengases ohne Dämpfung. Die dielektrische Funktion $\varepsilon_{\text{Drude}}$ ist in dem Fall gegeben durch [5, S. 12]:

$$\varepsilon_{\text{Drude}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_{\text{p}}^2}{\omega^2}. \quad (2.2)$$

ω_{p} steht hier für die Plasmafrequenz des freien Elektronengases und ω für die Lichtkreisfrequenz. Dieses Modell beschreibt gut das Verhalten der grünen Gold-Vakuum-Dispersionsrelation in Abbildung 2.6 unter Vernachlässigung des imaginären Anteils der dielektrischen Funktion von Gold.

2.2.3. Modenkopplung an dünnen Schichten

Im späteren Verlauf der Arbeit werden Messungen an dünnen < 50 nm Goldfilmen, die auf beiden Seiten von je einem unterschiedlichen Dielektrikum umgeben sind, vorgestellt. In diesem Fall können an beiden Grenzflächen des Films Oberflächenplasmonen angeregt werden. Die Filmdicke ist derart gering, dass die evaneszenten Felder beider Wellen im Metall koppeln und sich als Konsequenz zwei Moden mit symmetrischem und antisymmetrischem Charakter ausbilden können. Zunächst soll hier der einfachere Fall einer symmetrischen dielektrischen Umgebung qualitativ diskutiert werden, um danach die Erkenntnisse auf eine asymmetrische Umgebung zu erweitern. Es wird ein Modell vorgestellt, das dieses System beschreibt.

Symmetrische Umgebung

In Abbildung 2.7 ist ein dünner Metallfilm mit der Permittivität ε_{m} gezeigt, der auf beiden Seiten von einem Dielektrikum mit der Permittivität ε_{d} umschlossen ist. Rötliche Bereiche innerhalb des Metalls entsprechen dabei einem lokalen Elektronenüberschuss und bläuliche Bereiche einem lokalen Elektronenmangel. Dargestellt sind im linken Fall die antisymmetrische und im rechten Fall die symmetrische Mode, wobei sich die Symmetriangaben aufgrund des transversal-magnetischen Charakters der Plasmonenwelle auf die magnetische Feldkomponente H_y beziehen. Die verschiedenen grünen Kurven zeigen den elektrischen und magnetischen Feldverlauf in einem zeitlichen und örtlichen

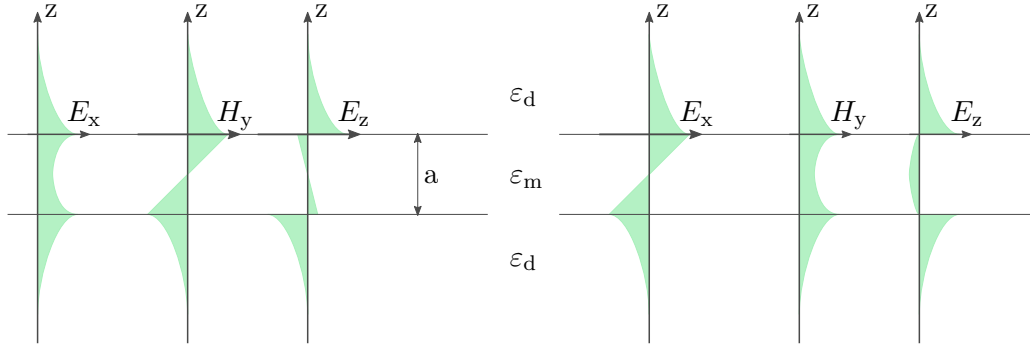


Abbildung 2.7.: Elektromagnetische Feldlinienverläufe der symmetrischen und antisymmetrischen SPP-Moden in einem dünnen Metallfilm in symmetrischer dielektrischer Umgebung. Rötliche Bereiche innerhalb des Metalls entsprechen einem lokalen Elektronenüberschuss und bläuliche einem lokalen Elektronenmangel. *Links:* antisymmetrische Mode. *Rechts:* symmetrische Mode. Die Symmetrieangebaben beziehen sich aufgrund des transversal-magnetischen Charakters der SPP-Welle auf die magnetische Feldkomponente H_y . Alle Feldverläufe entsprechen einem zeitlichen und örtlichen Maximum. E_x hat eine Phasendifferenz zu den anderen Feldern von einer halben Periode. Die Stärken und Abklinglängen der Felder sind willkürlich gewählt und können nicht untereinander in Relation gesetzt werden. Mit Informationen aus [21, S. 16].

Maximum der SPP-Welle. Die elektrische Feldkomponente E_x ist dabei um eine halbe Periode zu den anderen beiden Feldern phasenverschoben. Die Stärken und Abklinglängen sind willkürlich gewählt, weshalb die Felder nicht relativ miteinander verglichen werden können. Der Feldverlauf kann jedoch qualitativ interpretiert werden. Die antisymmetrische Mode auf der linken Seite von Abbildung 2.7 ist im Allgemeinen stärker gebunden als die symmetrische auf der rechten Seite [21, S. 17]. Da die Dämpfung der Welle durch den Betrag der E_x -Komponente bestimmt ist, erfährt die symmetrische Mode, aufgrund des Nulldurchgangs von E_x im inneren des Metalls, eine geringere Abschwächung. Im antisymmetrischen Fall besitzt die E_x -Komponente im gesamten Metалldurchgang einen endlichen Wert und ist stärker gedämpft. Man bezeichnet daher die symmetrische Mode als Long-Range Oberflächenplasmon-Polariton (LR-SPP) und die antisymmetrische als Short-Range Oberflächenplasmon-Polariton (SR-SPP) [22, S. 11].

Asymmetrische Umgebung

In dieser Arbeit werden ausschließlich Probengeometrien mit asymmetrischer dielektrischer Umgebung untersucht. 15 nm und 25 nm dünne Goldfilme sind auf der einen Seite von Vakuum und auf der anderen von entweder Silizium oder einem TMDC umgeben. Im Allgemeinen ist die Kopplung der SPPs von beiden Grenzflächen bei asymmetrischer Umgebung etwas geschwächt, denn ihre Wellenlängen sind für eine bestimmte Anregungsenergie verschieden [21, S. 18]. Dennoch bilden sich wie im symmetrischen Fall zwei Moden mit symmetrischem und antisymmetrischem Charakter aus. Die symmetrische Mode ist in dieser Geometrie immer durch Leckstrahlung ins Dielektrikum höherer Brechzahl mehr

oder weniger stark gedämpft, da ihre Dispersionsrelation bei geringeren Wellenvektoren als der Lichtlinie dieses Dielektrikums liegt [21, S. 19]. Eine stark reduzierte Propagationslänge, die aus dieser Leckstrahlung resultiert, konnte bei Messungen an dünnen Filmen beobachtet werden. Weiterführende Informationen sind auch in Ref. [23] zu finden.

Implizite Dispersionsrelation

Für ein System mit asymmetrischer dielektrischer Umgebung gilt die implizite Dispersionsrelation [5, S. 31]

$$e^{-2 k_m \cdot a} = \left(\frac{k_m/\varepsilon_m + k_{d1}/\varepsilon_{d1}}{k_m/\varepsilon_m - k_{d1}/\varepsilon_{d1}} \right) \cdot \left(\frac{k_m/\varepsilon_m + k_{d2}/\varepsilon_{d2}}{k_m/\varepsilon_m - k_{d2}/\varepsilon_{d2}} \right), \quad (2.3)$$

wobei k_i mit $i \in \{m, d_1, d_2\}$ durch

$$k_i^2 = k_{\text{spp}}^2 - k_0^2 \varepsilon_i \quad (2.4)$$

gegeben ist. Die Indizes d_1 und d_2 entsprechen den dielektrischen Umgebungen über und unter dem Metallfilm. a steht für die Dicke des Films. Die ε_i stehen für die Permittivitäten der jeweiligen Bereiche und k_0 für die Kreiswellenzahl des einfallenden Lichts. ε_i und k_0 sind von der Anregungsfrequenz ω abhängig. In Abbildung 2.7 sind einige der gezeigten Größen eingezeichnet. Die dielektrischen Funktionen über und unter dem Metallfilm sind hier jedoch nicht mehr identisch. Für $a \rightarrow \infty$ reduziert sich die Gleichung zu der Dispersionsrelation 2.1 zweier ungekoppelter SPP-Moden an den jeweiligen Grenzflächen [5, S. 32]. Das durch Gleichung 2.3 beschriebene Modell wird weiter unten für die Interpretation von Dispersionsmessungen an Proben mit asymmetrischer dielektrischer Umgebung verwendet. Für die Gleichung existiert keine analytische Lösung, weshalb sie numerisch gelöst werden muss.

Verifikation der numerischen Lösungen

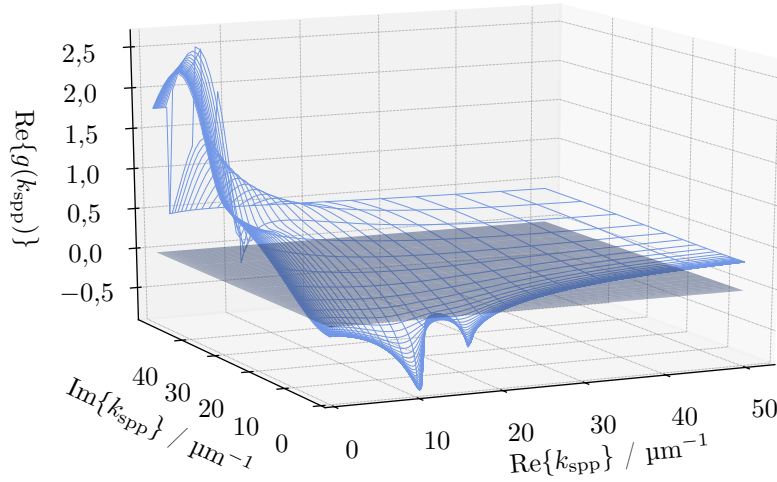
Zur numerischen Lösung der Gleichung 2.3 wird ein selbst geschriebenes Programm verwendet, dessen Korrektheit hier verifiziert werden soll. Zunächst wird das Problem auf die Suche nach Nullstellen reduziert:

$$g(a, k_i, \varepsilon_i) := \left(\frac{k_m/\varepsilon_m + k_{d1}/\varepsilon_{d1}}{k_m/\varepsilon_m - k_{d1}/\varepsilon_{d1}} \right) \cdot \left(\frac{k_m/\varepsilon_m + k_{d2}/\varepsilon_{d2}}{k_m/\varepsilon_m - k_{d2}/\varepsilon_{d2}} \right) - e^{-2 k_m \cdot a} \stackrel{!}{=} 0. \quad (2.5)$$

Zum Lösen der Funktion werden die Anregungsfrequenz ω , Metallfilmdicke a und die Permittivitäten ε_i der drei Bereiche vorgegeben. Dadurch bleibt lediglich k_{spp} als frei wählbare Variable in k_i übrig. Die Abhängigkeiten von $g(a, k_i, \varepsilon_i)$ reduzieren sich daher zu $g = g(k_{\text{spp}})$. Diese Funktion wird für eine Schar von komplexen k_{spp} gelöst. Verschwinden die Werte des Real- und Imaginärteils von g zu einem bestimmten k_{spp} , ist eine, von im Allgemeinen mehreren, Nullstellen gefunden. Jede Nullstelle entspricht einer möglichen Mode.

Das Vorgehen sei im Folgenden an einem konkreten Beispiel für eine asymmetrische Vakuum–Gold–Glas-Geometrie vorgeführt. Für das Vakuum wird $\varepsilon_{d1} = 1$, für das Glas

Realteil der Lösungen



Imaginärteil der Lösungen

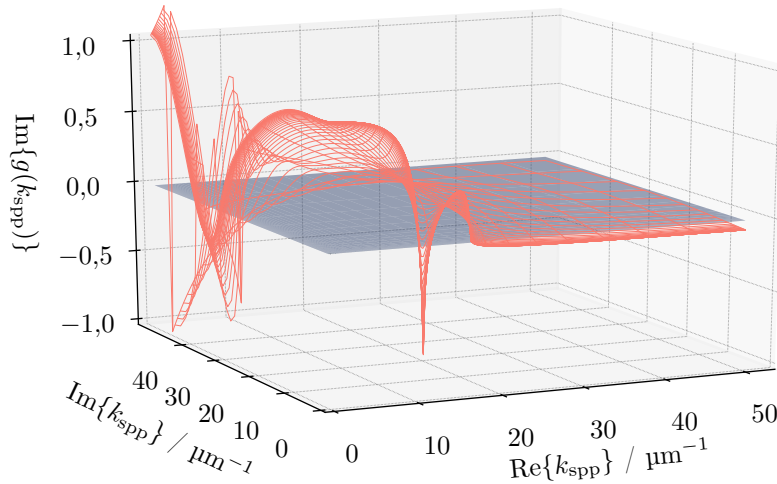


Abbildung 2.8.: Dreidimensionale Darstellung der Lösungen der Funktion $g(k_{\text{spp}})$ aus Gleichung 2.5 für einen 60 nm dicken Goldfilm umgeben von Vakuum und Glas ($\varepsilon = 2,25$) bei einer Anregungslichtfrequenz von $3,3 \text{ fs}^{-1}$ (ca. 2,2 eV im Vakuum). Die Schnittlinien der Flächen mit der Nullebene geben die Nullstellen der Funktion. Sie sind in Abbildung 2.9 zu sehen. Punkte, an denen der Real- und Imaginärteil von g gleichzeitig die Nullebene schneiden, sind Lösungen der Gleichung 2.5.

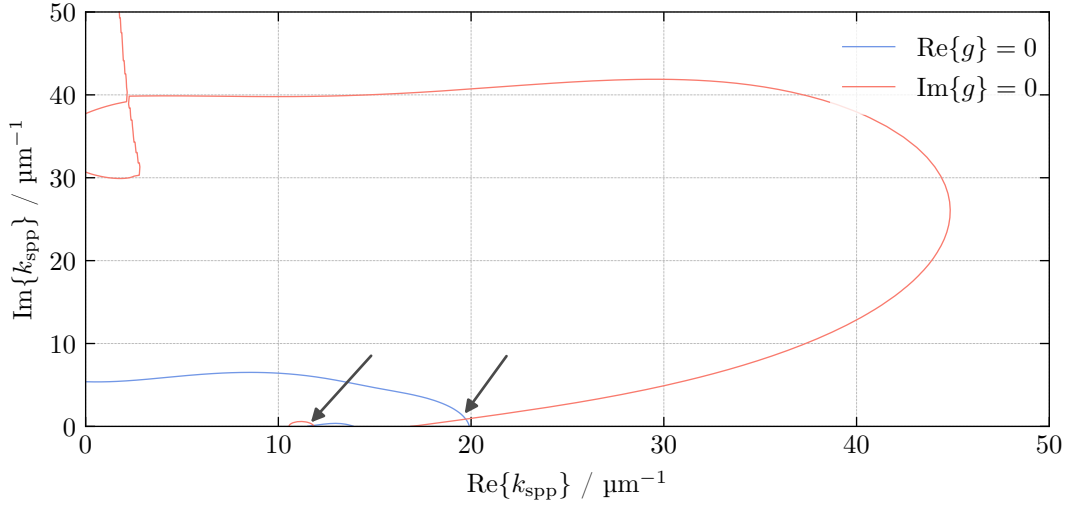


Abbildung 2.9.: Schnittlinien der in 2.8 gezeigten Flächen mit der Nullebene. An den Schnittstellen des Real- und Imaginärteils befinden sich Lösungen der Gleichung 2.5. Berechnet wurden die Daten für einen 60 nm dicken Goldfilm in Umgebung von Vakuum mit Permittivität $\varepsilon = 1$ und Glas $\varepsilon = 2,25$ bei einer Anregungskreisfrequenz von $3,3 \text{ fs}^{-1}$ (ca. 2,2 eV im Vakuum).

$\varepsilon_{d_2} = 2,25$ und für das Metall $\varepsilon_m \in \mathbb{C}$ die experimentell bestimmte dielektrische Funktion aus [19] für einen aufgedampften Goldfilm verwendet. Der Goldfilm habe eine Dicke von $a = 60 \text{ nm}$ und die Anregungskreisfrequenz liege bei $\omega = 3,3 \text{ fs}^{-1}$ (ca. 2,2 eV im Vakuum). Die Funktion $g(k_{\text{spp}})$ wird unter diesen Randbedingungen für eine diskrete Menge von $k_{\text{spp}} \in \{k \in \mathbb{C} \mid \text{Re}\{k\} \in [0, 50) \wedge \text{Im}\{k\} \in [0, 50)\}$ gelöst. In Abbildung 2.8 sind oben der Wert des Realteils und unten der Wert des Imaginärteils von $g(k_{\text{spp}})$ in Abhängigkeit des Real- und Imaginärteils von k_{spp} abgebildet. Außerdem ist die Nullebene eingezeichnet. An den Schnittstellen der Oberflächen mit der Nullebene ist die Gleichung $g(k_{\text{spp}}) = 0$ für entweder dessen Real- oder Imaginärteil erfüllt. Es ergeben sich Schnittlinien, die in Abbildung 2.9 gezeigt sind. Man kann zwei Schnittpunkte der realen und imaginären Linien bei ca. $k_{\text{spp}} = 19 + 1i$ und $k_{\text{spp}} = 12 + 0i$ erkennen. Beide Punkte sind mit Pfeilen markiert. Dies sind vollwertige Lösungen der Gleichung 2.3 und gleichzeitig mögliche Moden des Systems. Wird diese Analyse schrittweise für einen Bereich von Anregungsenergien wiederholt, so erhält man die Dispersionsrelationen der möglichen Moden.

In Abbildung 2.10 ist das Resultat einer solchen Analyse gezeigt. Gemäß dem eben beschriebenen Verfahren wurden für einen weiten Energiebereich die Schnittpunkte der Nullebenenschnittlinien bestimmt und zusammen mit der Anregungsenergie in den gezeigten Graphen eingetragen. Es sind zwei Moden zu erkennen, die der symmetrischen (links) und antisymmetrischen (rechts) entsprechen. Die Farbgebung der einzelnen Datenpunkte entspricht der Dämpfung an der jeweiligen Stelle gegeben durch den imaginären Anteil von k_{spp} . Es sind nur Schnittpunkte eingetragen, deren Imaginärteil kleiner ist als $10 \mu\text{m}$. Bei größeren Werten ist die Dämpfung so groß, dass die damit einhergehende geringe

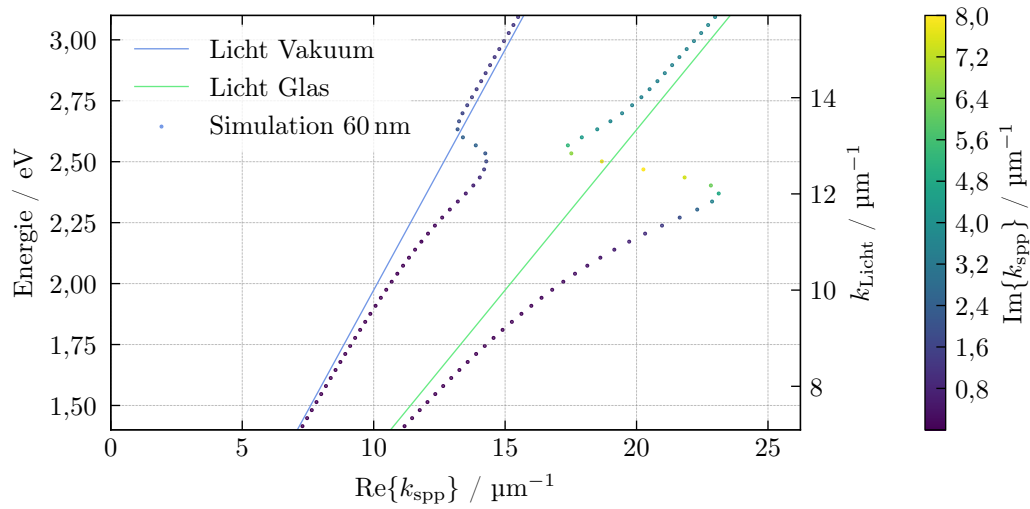


Abbildung 2.10.: Numerisch nach Gleichung 2.3 berechnete SPP-Dispersionsrelation für ein Vakuum–60 nm Gold–Glas-System mit Daten aus Ref. [19]. Für Glas wurde eine Permittivität von $\varepsilon = 2,25$ angenommen und für Vakuum eine von $\varepsilon = 1$. Die Farbgebung der einzelnen Datenpunkte spiegelt den Imaginärteil wieder.

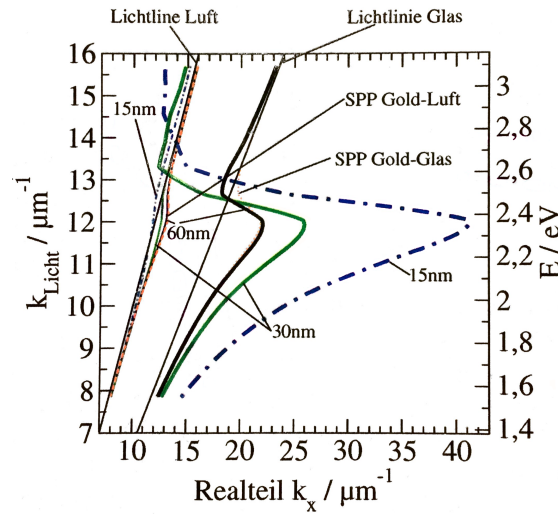


Abbildung 2.11.: SPP-Dispersionsrelationen für Vakuum–Gold–Glas-Systeme mit variablen Goldfilmdicken. Auch die in Abbildung 2.10 gezeigte numerisch berechnete Dispersionskurve für einen 60 nm dicken Goldfilm ist hier eingetragen. Die dünnen Linien entsprechen den symmetrischen und die dicken den antisymmetrischen Moden. Aus Ref. [21, S. 20].

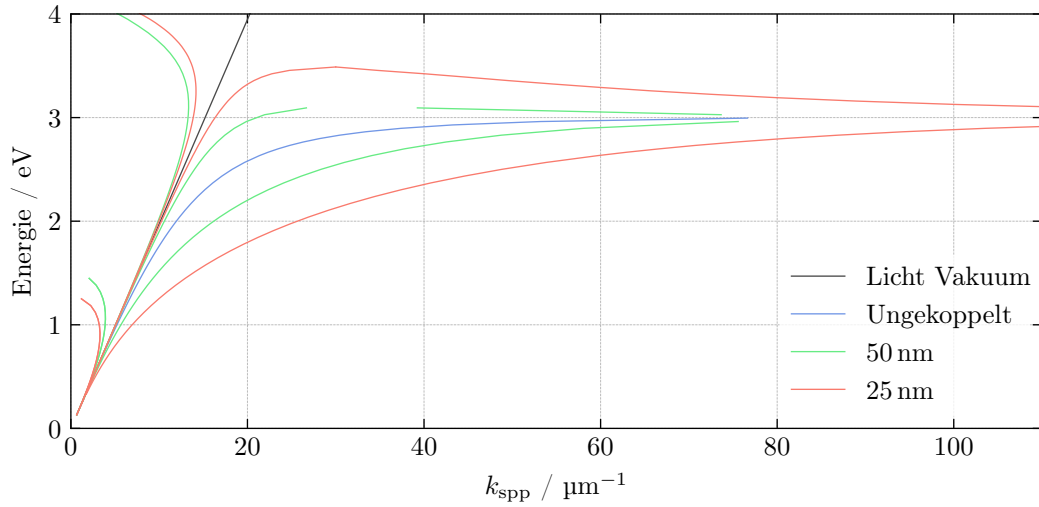


Abbildung 2.12.: Numerisch berechnete Dispersionsrelationen für ein Vakuum-Drude-Metall-Vakuum-Probensystem bei einer Anregungslichtfrequenz von $4,1 \text{ fs}^{-1}$ (ca. $2,7 \text{ eV}$ im Vakuum). Es ist zu erkennen, dass die Dispersionskurven symmetrisch um den ungekoppelten Fall (nach Gleichung 2.1) aufspalten. Die Dispersionsrelation der 25 nm dicken Metallschicht spaltet stärker auf als die der 50 nm Schicht. Es existieren zwei strahlende Moden links der Lichtlinie, wie auch in [23] theoretisch beschrieben. Die sichtbare Lücke in den Daten für die 50 nm Dispersionsrelation ist auf Diskretisierungsartefakte in der Berechnung zurückzuführen.

SPP-Propagationslänge außerhalb der experimentellen Auflösung liegt. Die darunterliegenden Abbildung 2.11 zeigt Referenzdaten (ebenfalls berechnet) aus [21, S. 20] mit denen diese numerischen Ergebnisse verglichen werden sollen. Die Kurven zeigen die SPP-Dispersionsrelationen eines identischen Vakuum-Gold-Glas-Systems mit verschiedenen Goldfilmstärken. Die dicken Kurven entsprechen den antisymmetrischen und die dünnen den symmetrischen Moden. Auch die eben numerisch bestimmte Dispersionskurve für das 60 nm System ist dort in schwarz eingezeichnet. Vergleicht man die Kurven der beiden Abbildungen, so ist eine hohe Übereinstimmung festzustellen, denn dieselben Merkmale sind wiederzufinden. Es sei jedoch erwähnt, dass für geringere Filmdicken der hier verwendete Algorithmus Schwierigkeiten hat, die symmetrischen Moden zu finden. Die antisymmetrischen Moden konnten jedoch zuverlässig gefunden werden.

Ein zweites, häufig in Lehrbüchern gezeigtes Modellsystem ist ein dünnes ungedämpftes Drude-Metall, symmetrisch umgeben von Vakuum. Für ein solches System werden aufgrund der Abwesenheit von Dämpfung nur die Nullstellen des Realteils $\text{Re}\{g\}$ bei $\text{Im}\{k_{\text{spp}}\} = 0$ in die Analyse mit aufgenommen. In Abbildung 2.12 sind diese Nullstellen mit der zugehörigen Energie für einen 25 nm und 50 nm dicken Goldfilm aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Dispersionsrelationen für beide Schichtdicken in vier individuelle Moden aufspalten. Zwei davon liegen links der Lichtlinie und werden aus diesem Grund auch als radiative Moden bezeichnet. Die anderen beiden liegen rechts der Lichtlinie und spalten symmetrisch von der Dispersionsrelation des ungekoppelten Systems auf. In grün

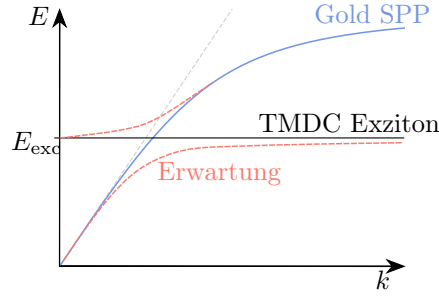


Abbildung 2.13.: Die blaue Kurve zeigt die Dispersionsrelation eines ungestörten Oberflächenplasmons. In rot ist der erwartete Verlauf unter Vorhandensein einer exzitonischen Anregung bei E_{exc} gezeigt.

ist in der Abbildung die Dispersionrelation nach Gleichung 2.1 für ein Drude-Metall-Vakuum-System eingezeichnet. Die Moden für den dünneren 25 nm Goldfilm spalten stärker auf als die des 50 nm Goldfilms. Diese Befunde decken sich mit der Ref. [5, S. 32], in der bei einer symmetrischen dielektrischen Umgebung ebenfalls eine Aufspaltung vom ungekoppelten System auftritt. Die Existenz von vier Moden, von denen zwei strahlend und zwei nicht-strahlend sind, wurde auch in [23] beschrieben. Aus diesen Gründen kann davon ausgegangen werden, dass das hier vorgestellte numerische Verfahren korrekte Ergebnisse liefert.

2.3. Exzitonen – Oberflächenplasmonenkopplung

Nachdem Exzitonen in TMDCs und Oberflächenplasmonen an Goldgrenzschichten diskutiert wurden, beschreibt dieser Abschnitt, was bei deren Kopplung in einem TMDC-Gold-Hybridsystem zu erwarten ist. In Ref. [24] wurde bereits die Wechselwirkung von Oberflächenplasmonen mit Exzitonen studiert. Dort handelt es sich aber um Exzitonen in einem organischen Halbleiter und nicht um welche in einem TMDC. In Ref. [25] wurden Exzitonen in einem TMDC (WSe_2) vermessen, jedoch stand dort die Kopplung an Lichtwellenleitermoden und nicht die SPPs im Vordergrund.

In beiden Arbeiten wurde ein sogenanntes „Avoided Crossing“ in der Dispersionsrelation der propagierenden Mode beobachtet. Dieses Verhalten ist in Abbildung 2.13 skizziert. Sie zeigt die aus der Kopplung erwartete Konsequenz für den Verlauf der SPP-Dispersionsrelation. Die blaue Kurve entspricht qualitativ der Dispersionsrelation eines Gold-Vakuum-SPPs und die horizontale Linie bei E_{exc} einer Exzitonenanregungsenergie. Die Vakuumlichtlinie ist grau gestrichelt eingezeichnet. In dieser Arbeit soll das Verhalten an dem Schnittpunkt aus der SPP-Dispersionsrelation und der exzitonischen Anregungsenergie untersucht werden.

Der erwartete Dispersionsverlauf der Oberflächenplasmonen ist in Rot in dem Diagramm eingetragen. Dieser weicht mit steigender Anregungsenergie immer weiter von der blauen Gold-SPP-Kurve ab und nähert sich asymptotisch der Exzitonenanregungsenergie

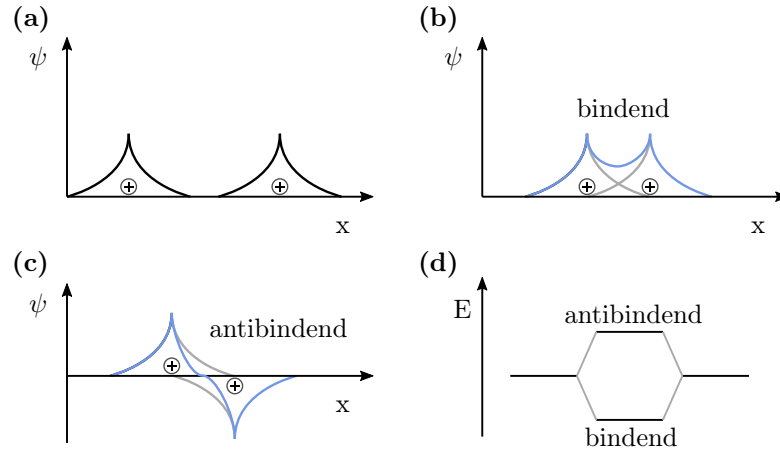


Abbildung 2.14.: (a) Wellenfunktionen zweier weit entfernter Wasserstoffatome. (b) Additive und (c) subtraktive Überlagerung dieser Wellenfunktionen bei genügend dichtem Kernabstand. (d) Aufspaltung der Energieniveaus im Zuge der Abstandsminimierung. Dies ist in Form eines „Avoided Crossings“ für die SPP-Dispersionsrelation in der Umgebung der Exzitonenanregungsenergie zu erwarten.

im TMDC. Bei höheren Energien nähert sich die Dispersionskurve wieder der ungekoppelten Kurve an. Dieses Verhalten wird als „Avoided Crossing“ bezeichnet. Liegt E_{exc} im experimentell zugänglichen Spektralbereich, kann mit Hilfe einer Dispersionsmessung die Kopplung untersucht werden.

Die Ursprünge dieses Verhaltens können anhand Abbildung 2.14 erklärt werden. In Teilbild 2.14a sind die Wellenfunktionen zweier weit entfernter Wasserstoffatome zu sehen. Beide zugehörigen Elektronen befinden sich auf demselben Energieniveau. Kommen sich die Atome näher und binden zu einem Molekül, entarten die Energieniveaus und es kommt zu einer additiven (Abbildung 2.14b) oder subtraktiven (Abbildung 2.14c) Überlagerung der Wellenfunktionen. Mit beiden Möglichkeiten geht ein jeweils unterschiedliches Energieniveau einher, was in Abbildung 2.14d illustriert ist. Die Niveaus besitzen bei einer großen Distanz zwischen den Atomen dieselbe Energie. Werden sie zusammengeführt, bildet sich ein niedrigeres, bindendes und ein höheres, antibindendes Energieniveau aus.

Die Energieniveaus an dem Schnittpunkt in Abbildung 2.13 sind ebenfalls entartet. Analog zu dem Wasserstoffatommodell hybridisieren die Niveaus und es kommt zu einer Aufspaltung, die sich in der Dispersionsrelation als ein „Avoided Crossing“ zeigt. Ziel dieser Arbeit ist es, Dispersionsmessungen in der Nähe eines solchen Schnittpunktes an einem TMDC-Gold-Hybridsystem durchzuführen und eine Kopplung in der eben beschriebenen Weise zu messen.

Die Signatur der Kopplung wird in der Realität nicht so stark sein, wie man aus der Abbildung 2.13 vermuten könnte. Bereits in Abbildung 2.6 zeigt die Dispersionsrelation der Gold-Vakuum-Plasmonen, die Dämpfungseffekte berücksichtigt, eine bei weitem nicht so stark ausgeprägte Signatur wie die Dispersionsrelation, die Dämpfungseffekte vernachlässigt. Ähnliches ist hier bei der Kopplung von SPPs an Exzitonen zu erwarten.

3. Aufbau & Messmethoden

Nachdem die physikalischen Hintergründe erläutert wurden, sollen in diesem Kapitel die verwendeten Messinstrumente und Messmethoden vorgestellt werden. Für die Untersuchung der SPP-Exzitonen-Wechselwirkung stehen als zentrale Apparaturen ein Photoemissionselektronenmikroskop und zwei Femtosekunden-Lasersysteme bereit. Für die Evaluation der Probenpräparation und die allgemeine Charakterisierung stehen ein Licht- und Rasterkraftmikroskop zur Verfügung. Es werden die Funktionsweisen der aufgezählten Instrumente und Messverfahren erläutert. Wegen der weiter oben in Abschnitt 2.1 dargelegten Gründe hat die Dicke des TMDCs einen besonderen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Materials. Aus diesem Grund wird in einem weiteren Abschnitt eine Methode zur schnellen TMDC-Schichtdickendiskriminierung mittels des Lichtmikroskops vorgestellt. Der letzte Teil beschreibt ein im Rahmen der Masterarbeit entwickeltes Messprogramm, das die Datenakquise bei PEEM-Messungen vereinfacht.

3.1. Photoemissionselektronenmikroskopie

Dieser Abschnitt stützt sich auf die Darstellungen in Ref. [27] und das Handbuch [28] des von der AG verwendeten Gerätes IS-PEEM der Firma *Focus GmbH*.

Die Photoemissionselektronenmikroskopie ist ein bildgebendes Verfahren für die Abbildung der Intensitätsverteilung von Elektronen, die durch Photoemission aus der Probe austreten – sogenannten Photoelektronen. In Abbildung 3.1 ist eine Schemazeichnung des Instruments zu sehen. Auf die Probe gerichtetes, energiereiches Licht (links im Bild) löst aufgrund des Photoeffekts Elektronen aus dem oberflächennahen Bereich. Nach Austritt befinden sie sich in einem starken, durch den Extraktor des PEEMs hervorgerufenen elektrischen Feld, das die Elektronen von der Probe weg durch eine Öffnung in das Innere des PEEMs beschleunigt. Über sogenannte Elektronenoptiken werden sie nun in einiger Distanz, von einer Multikanalplatte (MCP, *engl.* **multi-channel plate**) verstärkt, auf einem Fluoreszenzschirm fokussiert. Dieser wird von einer hochempfindlichen Kamera gefilmt, welche letztlich die digitalen Daten zur weiteren Auswertung liefert. Detailliertere Beschreibungen der Funktionsweise des gesamten Instruments sind in Ref. [28] zu finden. Die Elektronen müssen auf ihrem Weg zum Fluoreszenzschirm eine Strecke von ca. 1 m zurücklegen. Damit sie nicht aufgrund von Wechselwirkung mit anderen Teilchen für die Detektion verloren gehen, muss die Wegstrecke evakuiert sein. Es wird mit Drücken im Bereich von 10^{-10} mbar gearbeitet.

Die in einem PEEM-Bild vorhandene Intensitätsverteilung, und somit der Kontrast, hängt von dem Photoemissionsstrom ab. Dieser ist wiederum von der ortsabhängigen Austrittsarbeit der Probe und oberflächennahen elektrischen Feldern abhängig. Oberflä-

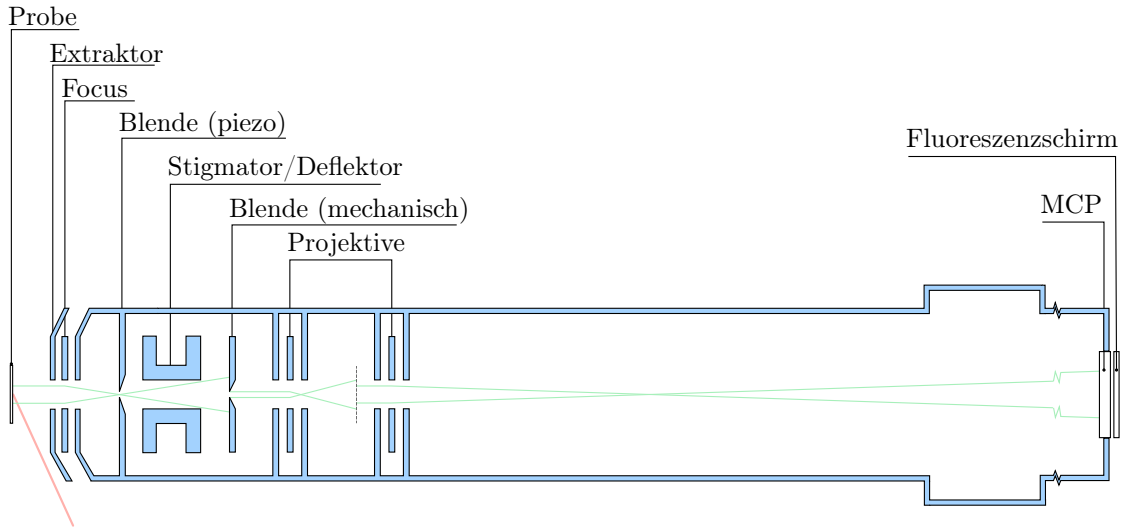


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der relevanten Komponenten des Photoemissions-elektronenmikroskops nach [26]. Elektronen werden mit energiereichem Licht (roter Strahl links) aufgrund des Photoeffekts aus der Probe gelöst und anschließend über sogenannte Elektronenoptiken auf einem Fluoreszenzschirm fokussiert, der von einer Kamera (nicht im Bild) abgefilmt wird.

chenplasmonen tragen aus diesem Grund entscheidend zum Photoemissionsstrom bei. Die lokale Ladungsdichte- oder abnahme durch die Plasmonenwelle führt zu elektrischen Feldern nahe der Oberfläche, die eine modulierte Elektronenausbeute in der Photoemission bedeuten. Das Auswerten der Welleneigenschaften dieser lateralen Intensitätsschwankungen in Abhängigkeit der Photonenanregungsenergie bildet das zentrale messtechnische Verfahren.

Ist die Energie der eingestrahnten Photonen geringer als die Austrittsarbeit der Probe, so kann keine Photoemission stattfinden. Das ist bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben der Fall. Unter Aufnahme mehrerer Photonen können Elektronen jedoch zusätzliche Energie beziehen und dennoch über einen mehrstufigen Prozess aus der Probe gelöst werden. Sind n Photonen an diesem Prozess beteiligt, so spricht man von n -Photonen-Photoemission (PPE, *engl.* **p**hoton **p**hotoemission). Der Photoemissionsstrom J bei einem solchen Prozess ist dabei proportional zu der Intensität I [29, S. 23]:

$$J \propto I^n . \quad (3.1)$$

Aufgrund dieses nichtlinearen Photoeffekts arbeitet man mit hohen Spitzenintensitäten der anregenden Photonen, um höherwertige PPE-Prozesse induzieren und auflösen zu können. Dafür sind ultrakurze Laserpulse notwendig. Zu diesem Zweck stehen in der AG zwei kommerzielle Femtosekunden-Lasersysteme bereit.

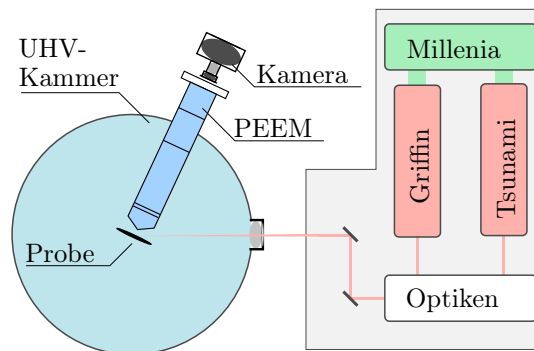
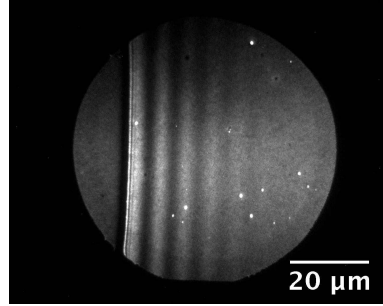


Abbildung 3.2.: Schemazeichnung des Messaufbaus. Der Dauerstrichlaser *Millenia* pumpt mit bis zu 10 W einen der beiden gepulsten Laser *Griffin* oder *Tsunami*. Über Optiken können die emittierten Pulse für das jeweilige Experiment angepasst und über ein Fenster in die Ultrahochvakuum (UHV)-Kammer geleitet werden.

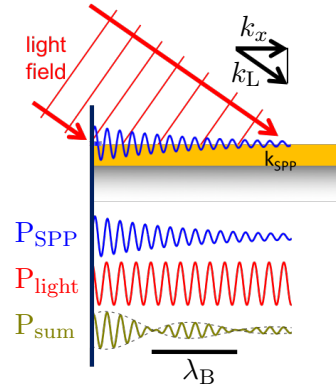
3.2. Lasersysteme

Hier aufgeführte Details stützen sich auf Ref. [30, 31] und während des Arbeitszeitraumes gesammelte Erfahrungswerte. In der AG stehen zwei kommerzielle Lasersysteme zur Verfügung, die Laserpulse im Femtosekundenbereich erzeugen können. Für die Messungen werden zum einen der *Griffin* Titan:Saphir-Laser der Firma *KMLabs Inc.* und zum anderen der *Tsunami* von *Spectra-Physics*, ebenfalls ein Titan:Saphir-Laser, verwendet. Sie werden mit dem *Millenia Pro* von *Spectra-Physics* betrieben, der bei 532 nm Dauerstrich eine maximale Pumpleistung von 10 W erreichen kann. Für die weiter unten gezeigten wellenlängenabhängigen Dispersionsmessungen wurde der *Tsunami* verwendet. Dieser liefert Pulse mit einer zeitlichen Länge von ca. 30 fs bis 100 fs und lässt sich von etwa 720 nm bis 870 nm durchstimmen. Mit einer mittleren Leistung von 1 W liegt er klar über den mittleren 0,6 W des *Griffin*. Dieser hingegen emittiert sehr breitbandig im Bereich von 670 nm bis 1100 nm, wodurch kurze Pulsdauern realisierbar sind. Für den *Griffin* sind Pulslängen im Bereich von 20 fs typisch und Pulsdauern von < 11 fs möglich. Die Zentralwellenlänge lässt sich ebenfalls variieren, jedoch arbeitet er am stabilsten bei 800 nm.

In Abbildung 3.2 ist der messtechnische Aufbau skizziert. Der Dauerstrichlaser *Millenia* pumpt mit bis zu 10 W die beiden gepulsten Laser *Griffin* und *Tsunami*. Es kann jedoch lediglich einer von beiden zur Zeit betrieben werden. Die Pulse im roten und nahen infraroten Spektralbereich beider Laser können über Optiken für den jeweiligen Anwendungsfall angepasst werden. Sie gelangen über ein Fenster in die Ultrahochvakuum-Kammer auf die Probenoberfläche, wo sie aufgrund des Photoeffekts Elektronen auslösen. Diese werden mit Hilfe des PEEMs auf einem Schirm fokussiert und mit der Kamera aufgenommen. Im Folgenden sei das Zusammenspiel aus PEEM und den beiden Lasersystemen anhand zweier messtechnischer Verfahren genauer erläutert.



(a) 795 nm



(b)

Abbildung 3.3.: (a) PEEM-Aufnahme eines Plasmonenmusters an einem 25 nm Goldfilm auf Silizium. Die Anregungswellenlänge beträgt ca. 795 nm. (b) Schematische Darstellung des Ursprungs des Beating-Patterns. Nach [32].

3.3. Dispersionsmessungen

Bei einer Dispersionsmessung wird abhängig von der Zentralwellenlänge der anregenden Laserpulse mit Hilfe des PEEMs die Antwort des Probensystems bestimmt. In Abbildung 3.3a ist ein typisches PEEM-Bild zu einer Anregungswellenlänge von 795 nm aus einer Dispersionsmessung gezeigt. Das Laserlicht muss zur Anregung von Oberflächenplasmonen parallel zur Einfallsebene polarisiert (p-polarisiert) sein. In dieser Arbeit ist dies für alle gezeigten PEEM-Aufnahmen der Fall, sofern der Laser als Anregungsquelle dient. Es ist klar ein Wellenmuster zu erkennen, das im Folgenden auch Plasmonenmuster oder Plasmonenwelle genannt wird. Es handelt sich bei diesem Muster jedoch nicht um das reine Plasmon, sondern um eine Schwebung aus anregendem Laserpuls und dem Oberflächenplasmon. Üblicherweise wird es mit dem englischen Begriff „Beating-Pattern“ bezeichnet. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 3.3b illustriert. Die einfallende Lichtwelle tritt mit dem angeregten Oberflächenplasmon über eine gewisse Strecke auf der Oberfläche in Wechselwirkung. Daraus resultiert eine Schwebung dessen Einhüllende, angedeutet durch die gestrichelten Linien in dem untersten Wellenverlauf, schließlich von dem PEEM detektiert wird [32]. Der Wellenvektor des Oberflächenplasmons $\vec{k}_{\text{spp}}$ ist mit dem Wellenvektor des Laserpulses $\vec{k}_{\text{L}}$ und dem Wellenvektor des Beating-Patterns $\vec{k}_{\text{B}}$ über

$$\vec{k}_{\text{spp}} = \vec{k}_{\text{L}} + \vec{k}_{\text{B}} \quad (3.2)$$

verknüpft. Für die Schwebung ist lediglich die Projektion von $\vec{k}_{\text{L}}$ auf die Probenoberfläche relevant. Nimmt man an, dass die Kopplungskante orthogonal zur Einfallsebene der Laserpulse steht, kann unter Berücksichtigung des Laserpulseinfallswinkels von 65° zur Probennormalen die vektorielle Schreibweise reduziert werden zu

$$k_{\text{spp}} = k_{\text{L}} \cdot \sin(65^\circ) + k_{\text{B}} \quad (3.3)$$

Ist die Anregungskante nicht orthogonal zur Einfallsebene, so muss auch dies in der Bestimmung von k_{spp} berücksichtigt werden. Eine Abhandlung darüber findet sich beispielsweise in [33, S. 51ff.].

Wird die Anregungswellenlänge sukzessive geändert und die Wellenlänge des Beating-Patterns gemessen, so kann mit Hilfe der Gleichung 3.3 eine Dispersionsrelation, wie sie bereits in Abbildung 2.6 gezeigt wurde, bestimmt werden. An ihr ließen sich etwaige Kopplungen an exzitonische Zustände in benachbarten Materialien festmachen.

3.4. Zeitaufgelöste Messungen

Bei einer zeitaufgelösten Messung regt ein Laserpuls das System zunächst an und ein weiterer fragt es nach einem definierten Zeitversatz ab. Solche Messungen werden aufgrund dieser Charakteristik auch Pump-Probe-Experimente genannt. Der Versatz ist über einen beliebigen Zeitraum konstant, sodass mehrere der Pulspaare das System in identischer Weise anregen und abfragen. Obwohl bei einer Pulsrepetitionrate im MHz-Bereich dies mehrere Millionen mal pro Sekunde geschieht, werden die Photoelektronen immer gleichartig von dem Grundzustand aus der Oberfläche gelöst werden, weil die Relaxationszeit des Systems ausreichend kurz ist. Infolgedessen sind die PEEM-Bilder bei einer Belichtungszeiten in der Größenordnung von Minuten zeitliche Mittelungen dieses Prozesses. Mit dieser Messtechnik kann durch Variation des Zeitversatzes die Dynamik der propagierenden Plasmonenwelle untersucht werden. Dafür ist der *Griffin* gut geeignet. Er liefert Pulse mit einer minimalen Dauer von bis zu < 11 fs bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm. In Verbindung mit dem PEEM kann daher die Plasmonenwelle auch als Entwicklung der Zeit abgefragt werden. Beschreibungen, wie der definierte Zeitversatz stabil erzeugt wird und detaillierte Erläuterungen des optischen Aufbaus sind in Ref. [30, S. 19ff.] zu finden. Aus den zeitaufgelösten Messungen können ebenfalls die Gruppen- und Phasengeschwindigkeit bestimmt werden.

3.5. Lichtmikroskopie

Lichtmikroskopie liefert die Möglichkeit, noch vor den eigentlichen Photoemissionsmessungen die Probe zu charakterisieren und auf vorher festgelegte Kriterien zu überprüfen. Bei dem in der AG verfügbaren Gerät handelt es sich um ein *Leica* DM 2500 Mikroskop mit der *Leica* EC3 Kamera. In Abschnitt 2.1 wurde der Einfluss der TMDC-Schichtdicke auf dessen elektronische und exzitonische Eigenschaften dargelegt. Eine der ersten Aufgaben war es daher, eine verlässliche Methode zur Lagendickenbestimmung von TMDC-Rückständen (im Folgenden auch *Flocken* genannt) zu entwickeln. Eine vielversprechende Methode wurde in Ref. [1, Hai Li et al.] vorgestellt. Die Arbeitsgruppe von Hai Li hat mit einem Lichtmikroskop Graphen und die drei TMDCs MoS_2 , WSe_2 und Thalliumdisulfid (TaS_2) auf Siliziumwafern mit einer 90 nm und 300 nm dicken Schicht Siliziumdioxid (SiO_2) untersucht. Warum sich diese Substrate besonders gut eignen, wird in Abschnitt 4.1 diskutiert. Die Mitarbeiter der Arbeitsgruppe waren in der Lage anhand der Farbkontrastunterschiede der Flocken im Vergleich zum reinen Substrat schnell und verlässlich die

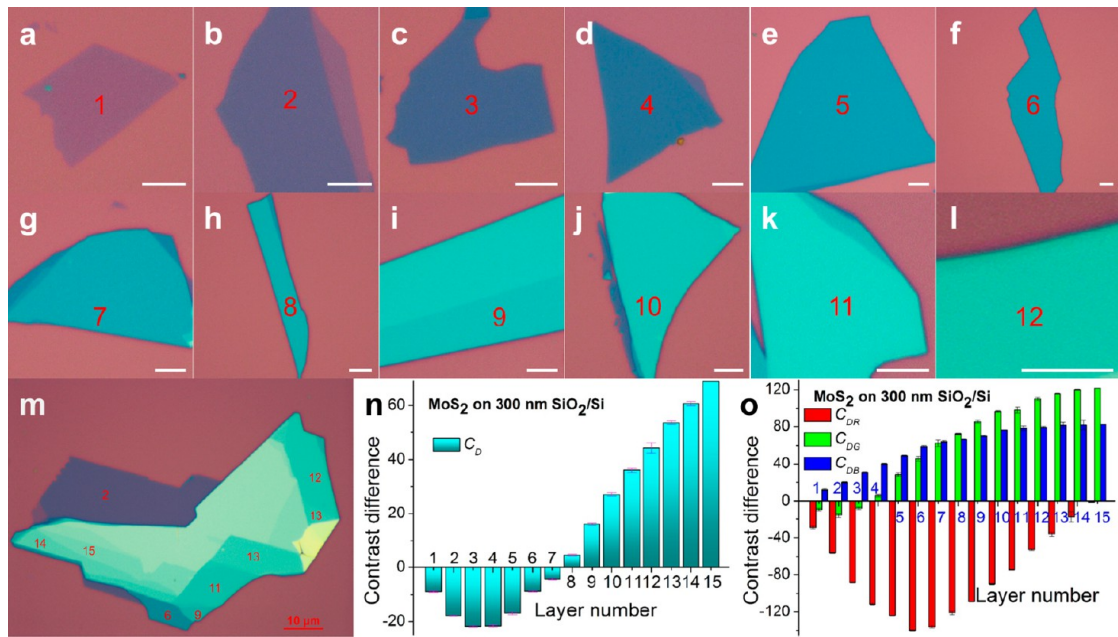


Abbildung 3.4.: (a – m) Lichtmikroskopaufnahmen von MoS₂ mit verschiedenen Lagendicken (rote Zahlen) auf 300 nm SiO₂/Si. Der Maßstabsbalken entspricht 5 μm. (n) Kontrastunterschiede des jeweiligen Graustufenbildes relativ zum Substrat. (o) Farbkontrastunterschiede der gezeigten Bilder relativ zum Substrat aufgeschlüsselt in die einzelnen Kanäle (siehe Diskussion). Aus Ref. [1]

Lagendicke zu bestimmen. Sie haben die RGB-Farbwerte des Substrats C_{SR} , C_{SG} , C_{SB} von den jeweiligen RGB-Farbwerten der Flocken C_R , C_G , C_B in verschiedenen Höhen subtrahiert und die resultierenden Farbkontrastdifferenzen

$$C_{DR} = C_R - C_{SR} ,$$

$$C_{DG} = C_G - C_{SG} ,$$

$$C_{DB} = C_B - C_{SB}$$

gegen die Lagenzahl aufgetragen. In Abbildung 3.4 ist eine solche Messung für MoS₂ auf einer 300 nm dicken SiO₂-Schicht gezeigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ebenfalls Untersuchungen an einem identischen Probensystem durchgeführt. In Teilbild 3.4n ist deutlich zu erkennen, dass die Kontrastdifferenz des Graustufenbildes mehrdeutig ist. Der Kontrastunterschied zum Substrat ist zum Beispiel für Lagenzahlen eins und sechs fast identisch. Es besteht daher die Notwendigkeit, die Analyse auf die einzelnen Farbkanäle auszuweiten. Das Ergebnis ist rechts davon in Bild 3.4o zu sehen. Es lässt sich dort eindeutig die Anzahl der Lagen voneinander unterscheiden. Dieses Verfahren ist eine schnelle und einfache Methode zur Lagendickenbestimmung. Es wird in Kapitel 4 ausführlicher analysiert und auf die in der Arbeitsgruppe verfügbaren Geräte übertragen. Dafür bedarf es einer Möglichkeit bei eigens präparierten Proben die die Höhe der TMDC-Rückstände bestimmen zu können. Hierfür steht ein Rasterkraftmikroskop zur Verfügung.

3.6. Rasterkraftmikroskopie

Um die Farbwerte der TMDC-Flocken mit deren Höhe in Relation setzen zu können, bedarf es eines Messinstruments, das topographische Informationen der Probenoberfläche im Subnanometer-Bereich liefern kann. Die Rasterkraftmikroskopie (AFM, *engl.* **a**tomic **f**orce **m**icroscopy) liefert eine solche topographische Abbildung mit einer Auflösung, die es ermöglicht, einzelne Monolagen der TMDCs zu unterscheiden. Die Höhe einer Monolage MoS₂ liegt beispielsweise bei 6,5 Å [3].

Ein Cantilever wird in einem von drei möglichen Betriebsmodi dicht über eine Oberfläche gebracht. Die auf die, je nach Betriebsmodus, oszillierende oder bewegungslose Spitze wirkenden Kräfte verändern ihre Schwingungsamplitude bzw. ihre Auslenkung relativ zur Probenoberfläche. Dies wird mit Hilfe eines Laserstrahls, der vom Rücken des Cantilevers reflektiert wird, in vergleichsweise großer Entfernung detektiert. Durch Anpassen des Probenabstandes zur Spitze mit Hilfe eines Regelkreises, kann die Amplitude bzw. die Auslenkung konstant gehalten werden. Aus Parametern des Regelkreises lässt sich daraufhin eine Höhenangabe für die jeweilige Position auf der Probenoberfläche berechnen. Durch zeilenweises Rastern erhält man so eine topographische Karte der Oberfläche. Eine genauere Beschreibung der Funktionsweise und Betriebsmodi eines Rasterkraftmikroskops ist in Ref. [34] zu finden.

Die weiter unten gezeigten AFM-Messungen wurden mit einem an der Syddansk Universität in Sønderborg verfügbaren Gerät durchgeführt. In diesem Projekt wird es als Referenzmessmethode verwendet mit der die lagenabhängige Antwort der Lichtmikroskopie bzw. des PEEMs verglichen wird.

3.7. PEEM-Controller

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Messprogramm entwickelt, das die Bedienung des PEEMs und der zugehörigen Kamera vereinfacht. Das PEEM wird über Drehregler einer externen Steuereinheit oder über eine serielle Schnittstelle angesteuert und die Kamera über ein Programm namens μ -Manager [35] bedient. Die serielle Schnittstelle wurde schon vor dieser Arbeit von einigen in der AG vorhandenen Scripten genutzt. Das entwickelte Programm ist ein in Java 1.8 geschriebenes Plugin für μ -Manager 2.0. Die Pluginschnittstelle erlaubt es, programmatisch Einfluss auf diverse Kameraeinstellungen zu nehmen und die Programmierung in Java ermöglicht es, gleichzeitig von der seriellen Schnittstelle des PEEMs Gebrauch zu machen. Die vorhandenen Scripte haben Prozesse wie das Auslesen und Speichern der PEEM-Parameter und die Aufnahme einer Optimierungsserie vereinfacht. Bei einer Optimierungsserie werden mehrere Bilder in Abhängigkeit eines PEEM-Parameters aufgenommen und im Anschluss der Parameter mit der besten Bildqualität für weitere Messungen gewählt. Beide Vereinfachungen wurden, neben anderen Kernfunktionen, mit verbesserter Handhabung in das neue Programm übernommen. In Abbildung 3.5 ist ein Bildschirmfoto der grafischen Benutzeroberfläche gezeigt. Die Kernfunktionalität besteht in den folgenden Punkten:

- Einfache Bildakquise über zwei Schaltflächen „Live“ und „Snap +“. Mit einem Klick

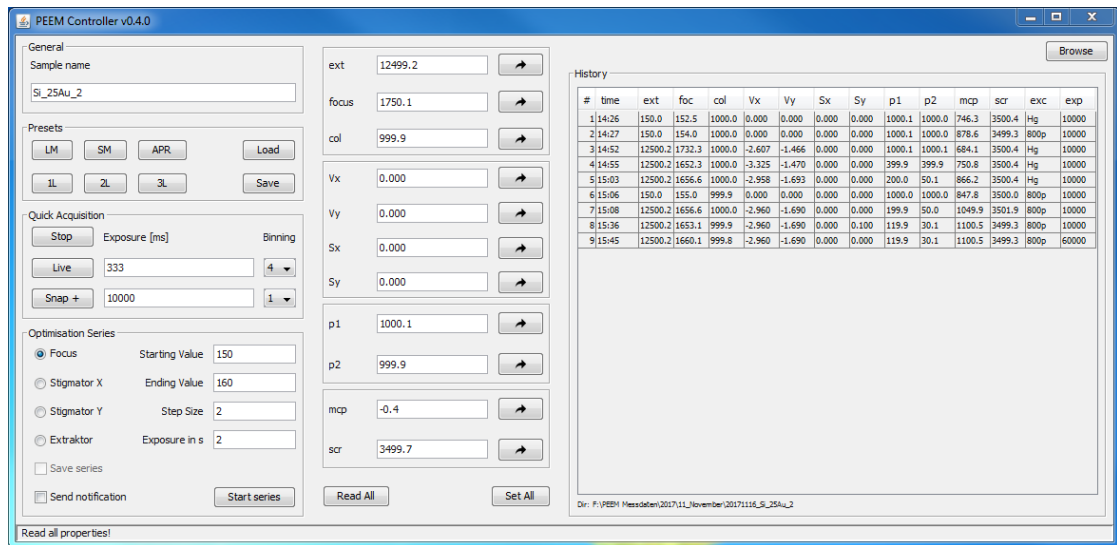


Abbildung 3.5.: Bildschirmfoto des μ -Manager-Plugins PEEM-Controller. Dieses ist ein im Rahmen der Masterarbeit entwickeltes Messprogramm. Es vereinfacht die Datenakquise. Der Funktionsumfang ist in den untenstehenden Stichpunkten aufgelistet.

- auf „Snap +“ werden die nebenstehenden Kameraeinstellungen übernommen, die die PEEM-Parameter ausgelesen und das entstandene Bild in eine festgelegte Ordnerstruktur gespeichert. Diese Dinge mussten zuvor manuell durchgeführt werden.
- Presets erlauben es, das PEEM in einen vordefinierten Stand zu versetzen. So kann beispielsweise schnell zwischen zwei Vergrößerungsstufen gewechselt werden.
- Mit einer Optimierungsserie kann ein PEEM-Parameter über ein vordefiniertes Intervall und eine vordefinierte Schrittweite variiert und zu jeder Einstellung ein Bild aufgenommen werden. Der Einfluss auf die Bildqualität und Bildschärfe kann so überprüft werden. Dies kann je nach Belichtungszeit bis zu 20 min dauern. Nach Abschluss der Serie kann optional eine Benachrichtigung auf ein Handy/Computer gesendet werden kann.
- Die PEEM-Parameter können über die mittleren Schaltflächen einzeln eingestellt werden. Dies ist komfortabler und genauer, als die dafür vorgesehenen Spannungsregler an der Steuereinheit zu verwenden.
- Es wird eine Historie von den am Messtag akquirierten Bildern gezeigt. Mit einem Doppelklick auf eine Zeile können die bei einem früheren Bild verwendeten PEEM-Einstellungen wiederhergestellt werden.
- Eine „Browse“-Funktion ermöglicht es, PEEM-Parameter vergangener Versuchstage komfortabel einzusehen.

4. Probensystem – Beschreibung, Präparation & Charakterisierung

Nachdem zuvor der Messaufbau und die Messmethoden erläutert wurden, widmet sich dieses Kapitel dem Probensystem. Art des Substrats, Technik der Präparation und Charakterisierung der TMDC-Rückstände unterlagen einem Erkenntnisprozess, der hier dargelegt werden soll. Das Resultat dieses Erkenntnisprozesses ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Zu sehen ist die für die eigentlichen TMDC-Gold-Hybridsystemmessungen verwendete Probengeometrie. Ein Siliziumwafer mit 300 nm dicker SiO_2 -Schicht wird mit TMDC-Flocken bedeckt und die gesamte Oberfläche mit einem 25 nm dicken Goldfilm bedampft. Die SPPs werden infolgedessen an der Gold-TMDC- und Gold-Vakuum-Grenzfläche angeregt. Der gesamte Probenpräparationsprozess beginnt mit der Deposition des TMDCs auf der SiO_2 -Oberfläche. Dazu wurden verschiedene Techniken evaluiert, deren Ergebnisse hier in einem Abschnitt vorgestellt werden. Anschließend werden die Flocken lichtmikroskopisch charakterisiert. So können die Lagendicken mittels des weiter oben in Abschnitt 3.5 erläuterten Verfahrens abgeschätzt werden. Außerdem ist es möglich, Beschädigungen oder Verunreinigungen durch die Deposition festzustellen. Im letzten Schritt wird ein Goldfilm aufgedampft.

Wie in Abschnitt 2.1 gezeigt, haben Dimensionalität und dielektrische Umgebung der TMDC-Rückstände großen Einfluss auf deren elektronische und exzitonische Eigenschaften. Des Weiteren haben Oberflächenplasmonen evaneszente Abklinglängen im Nanometer-Bereich, die bei genügend dünnen Flocken mit dem Substrat wechselwirken können. Dies kann Einfluss auf die Propagationseigenschaften der SPP-Welle haben. Aus diesen Gründen beschäftigt sich dieses Kapitel mit der Reproduktion des in [1, Hai Li et al.] beschriebenen

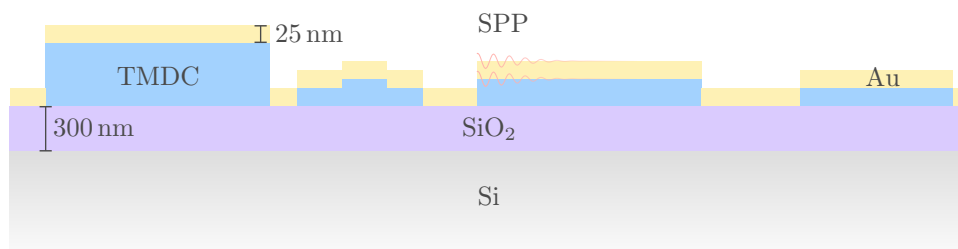


Abbildung 4.1.: Die für die eigentlichen Dispersionsmessungen zum Nachweis der SPP-Exziton-Wechselwirkung verwendete Probengeometrie. Ein Si-Wafer mit 300 nm dicker SiO_2 -Schicht wird mit TMDC-Flocken bedeckt und die gesamte Oberfläche mit einem 25 nm dicken Goldfilm bedampft. Die SPPs werden infolgedessen an der Gold-TMDC- und Gold-Vakuum-Grenzfläche angeregt.

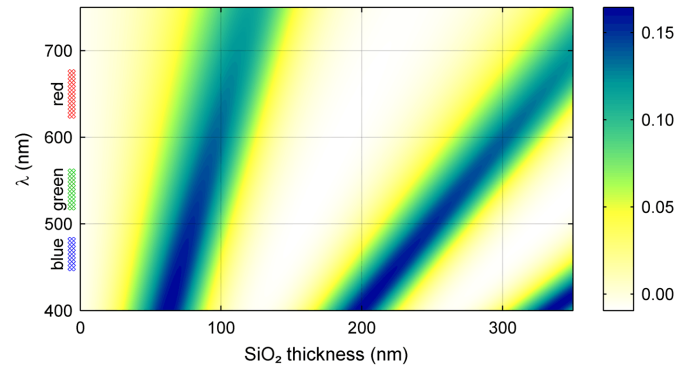


Abbildung 4.2.: Kontrast als Funktion der Lichtwellenlänge und Dicke der SiO_2 -Schicht. Kontrast ist hier definiert als relative Intensität des reflektierten Lichts in der An- und Abwesenheit von Graphen. Dies sind keine Messdaten, sondern Berechnungen eines Fresnel-Gesetz gestützten Modells. Im Bereich, in dem das menschliche Auge am empfindlichsten ist (ca. 600 nm), ist der Kontrast bei 100 nm und 300 nm SiO_2 -Schichtdicke am größten. Aus Ref. [36].

lichtmikroskopischen Verfahrens zur schnellen TMDC-Schichtdickenbestimmung. Zunächst werden die Wahl des Substrats diskutiert und die evaluierten Präparationstechniken detailliert erläutert. Im Anschluss wird das oben vorgestellte lichtmikroskopische Verfahren zur Lagendickendiskriminierung reproduziert und versucht, das Konzept auf PEEM-Aufnahmen zu übertragen. Der letzte Abschnitt stellt eine alternative Probengeometrie vor, die aufgrund der dort dargelegten Gründe jedoch verworfen wurde. Alle Messungen wurden lediglich mit MoS_2 durchgeführt, gewonnene Erkenntnisse jedoch auf alle TMDC-Schichtkristalle übertragen.

4.1. Wahl des Substrats

Um das in [1, Hai Li et al.] beschriebene lichtmikroskopische Verfahren zur schnellen TMDC-Schichtdickenbestimmung anwenden und so weit wie möglich auf deren Arbeiten aufbauen zu können, wurde versucht, das Probensystem möglichst anzugleichen. In deren Arbeit wurden als Substrat Siliziumwafer mit 90 nm und 300 nm dicken SiO_2 -Schichten verwendet. Diese SiO_2 -Schichtdicke eignet sich sehr gut, um große Kontrastunterschiede in der optischen Mikroskopie zu erhalten. In Ref. [36] wurde die Sichtbarkeit von Graphen in Abhängigkeit der SiO_2 -Dicke und Lichtwellenlänge untersucht. Man erhält den größten optischen Kontrast im sichtbaren Bereich bei ca. 100 nm und 300 nm dicken SiO_2 -Schichten [36]. Kontrast wurde dort als relative Intensität des reflektierten Lichts in der An- und Abwesenheit von Graphen definiert. In [1, Hai Li et al.] wurde unter anderem aufgrund dieses Befundes mit 90 nm und 300 nm gearbeitet. Auch wenn dort mehrere TMDCs, zusätzlich zu Graphen, untersucht wurden, ist der Schluss nachvollziehbar, dass die in [36] empfohlenen SiO_2 -Schichtdicken ähnlich gut geeignet für dünne TMDCs sind. In Abbildung 4.2 ist eine Modellberechnung zu sehen, die den optischen Kontrast von Graphen in Abhängigkeit der Lichtwellenlänge und SiO_2 -Dicke zeigt. Es ist abzulesen,

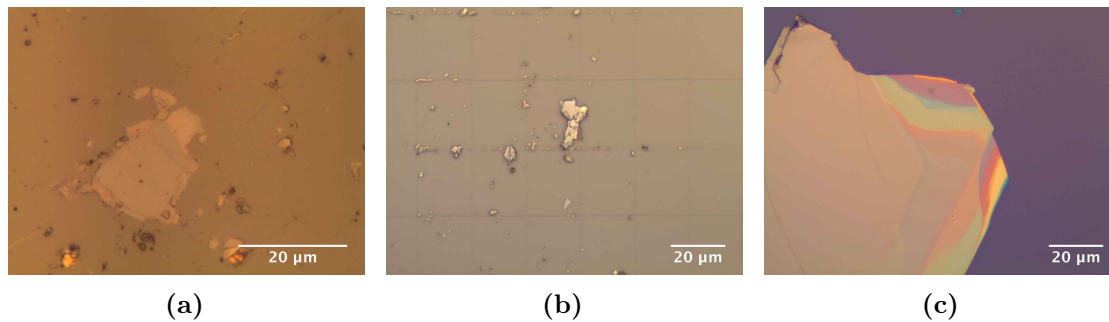


Abbildung 4.3.: Darstellung des Einflusses der SiO_2 -Schichtdicke auf den Farbkontrast der MoS_2 -Ablagerungen. **(a)** Siliziumwafer mit natürlicher Oxidschicht ($< 10 \text{ nm}$). **(b)** Schachbrettmuster-Probe mit SiO_2 -Plattformen, die jeweils über $1 \mu\text{m}$ hoch sind. **(c)** Siliziumwafer mit 300 nm SiO_2 -Schicht. **(a)** ist mit einer anderen Vergrößerung aufgenommen als Bilder **(b)** und **(c)**. Nur Bild **(c)** wurde mit der weiter unten beschriebenen Klebefilmtechnik präpariert.

dass im Bereich, in dem das menschliche Auge am empfindlichsten ist (ca. 600 nm [36]) der Kontrast bei 100 nm und 300 nm SiO_2 -Schichtdicke am größten ist.

Dieser Befund konnte im Rahmen der Arbeit nachvollzogen werden. In Abbildung 4.3 sind drei Substrate mit unterschiedlichen SiO_2 -Schichtdicken und aufgebrachttem MoS_2 zu sehen. Abbildung 4.3a zeigt ein Substrat mit natürlicher Oxidschicht. Natürlich gewachsene Oxidschichten auf Silizium sind in Zeitskalen bis 10^5 min (ca. 70 Tage) kleiner als 1 nm dick [37, S. 1273]. Da das genaue Alter der Probe nicht bekannt ist, wird die Dicke auf unter 10 nm geschätzt. Die danebenstehende Abbildung 4.3b zeigt eine Schachbrettmuster-Probe, deren SiO_2 -Plattformhöhe sich in Bereichen größer als $1 \mu\text{m}$ bewegt. In Abbildung 4.3c ist schließlich die beschriebene 300 nm SiO_2/Si Probe zu sehen, die deutliche Farbunterschiede an der Flockenkante zeigt. Diese lassen auf Schichtdickenunterschiede schließen. Auch in den ersten beiden Aufnahmen sind leichte Kontrastunterschiede zu erkennen, die jedoch bei weitem nicht so stark ausgeprägt sind wie im letzten Bild. Es sei angemerkt, dass das erste Bild mit einer stärkeren Vergrößerung als die anderen beiden aufgenommen und nur das letzte Bild mit der weiter unten beschriebenen Klebefilmtechnik präpariert wurde.

4.2. Evaluation präparativer Methoden

Nachdem die Wahl des zweckmäßigsten Substrats untersucht wurde, sollen hier die verschiedenen Präparationstechniken beschrieben werden. Um die Plasmonen-Exzitonen Wechselwirkung untersuchen zu können, ist es essentiell, eine verlässliche Methodik der Probenpräparation zu entwickeln. In diesem Abschnitt werden zwei Verfahren vorgestellt, mit denen versucht wurde, wenige Lagen TMDCs herzustellen. Das Ziel ist es, Flocken von ebenem, definiertem TMDC auf der Oberfläche eines gegebenen Substrates aufzubringen, ohne das Substrat selbst zu beschädigen oder grob zu verunreinigen. Grobe Verunreinigungen könnten die Vakuumtauglichkeit gefährden und unebene Oberflächen die Propagationseigenschaften der SPPs beeinflussen. Zu Beginn der Arbeit war in der AG

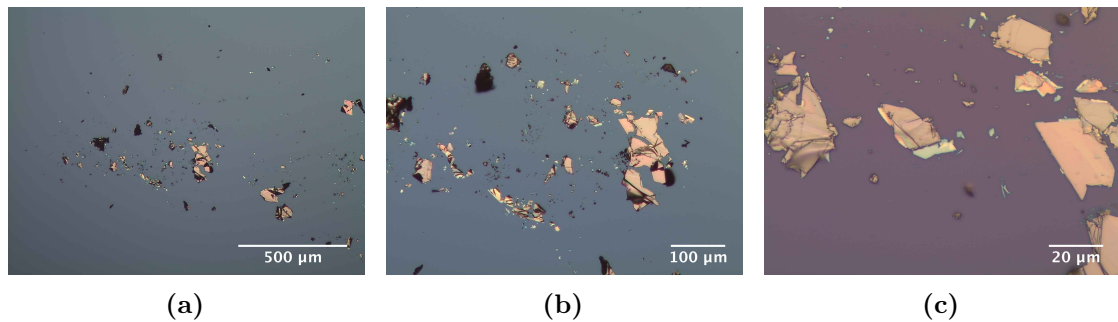


Abbildung 4.4.: Einmalig gespaltenes MoS₂ auf einem 300 nm SiO₂/Si Wafer. Die Bilder zeigen dieselbe Probe in verschiedenen Zoomstufen, ansteigend von links nach rechts. Die Flocken sind sehr dick im Vergleich zu den gewünschten wenigen Monolagen. Punktuell lassen sich potentiell dünne Flocken ausmachen. Diese Stellen sind jedoch viel seltener zu finden, als es bei mehrmaligem Spalten der Fall wäre.

nur wenig Wissen über mögliche Arten der Präparation von wenigen Lagen TMDCs vorhanden. Auch die Details der eben vorgestellten Abhängigkeit von der SiO₂-Schichtdicke waren nicht bekannt. Mechanische Exfoliation (aus dem *engl.* mechanical exfoliation) mit Hilfe von Klebeband ist eine der am weitesten verbreiteten Methoden zur Erzeugung von wenigen Lagen TMDCs [38, 3]. Wie weiter oben in Abschnitt 2.1.2 vorgestellt wurde, sind die einzelnen Lagen in der Ebene kovalent und untereinander über die schwachen Van-der-Waals-Kräfte gebunden. Daher lassen sich die Lagen mit Hilfe von Klebeband vergleichsweise einfach voneinander trennen. Das Vorgehen, das sich als das Effektivste erwiesen hat, sei hier für nachfolgende Arbeiten knapp beschrieben:

1. Ein Stück Klebeband mit der Klebefläche nach oben auf dem Tisch fixieren
2. Ein kleines Stück (1 mm³ reicht aus) TMDC lösen und auf dem fixierten Klebestreifen platzieren
3. Einen weiteren Klebestreifen mit der klebenden Seite auf das TMDC drücken und wieder lösen
4. Diesen Schritt so lange wiederholen, bis eine Fläche von der Größe der Probenoberfläche auf dem zweiten Klebeband bedeckt ist
5. Die mit TMDC bedeckte Fläche des zweiten Klebestreifens auf dem zu präparierenden Substrat mit einer Pinzette vorsichtig festdrücken
6. Den Streifen langsam von der Probenoberfläche lösen

Die Probenqualität kann demzufolge zum einen von der Anzahl an Kristallspaltungen (Wiederholungen von Schritt drei) und zum anderen von der Art des verwendeten Klebebandes abhängen. Die Abhängigkeit der Anzahl an Kristallspaltungen ist in Abbildung 4.4 zu sehen. Sie zeigt einmal gespaltenes MoS₂ in verschiedenen Vergrößerungsstufen. Es ist zu erkennen, dass es sich um sehr dicke Flocken handelt, die nicht großflächig verteilt sind. Um effektiv wenige Lagen TMDCs zu erzeugen, ist eine einmalige Spaltung nicht

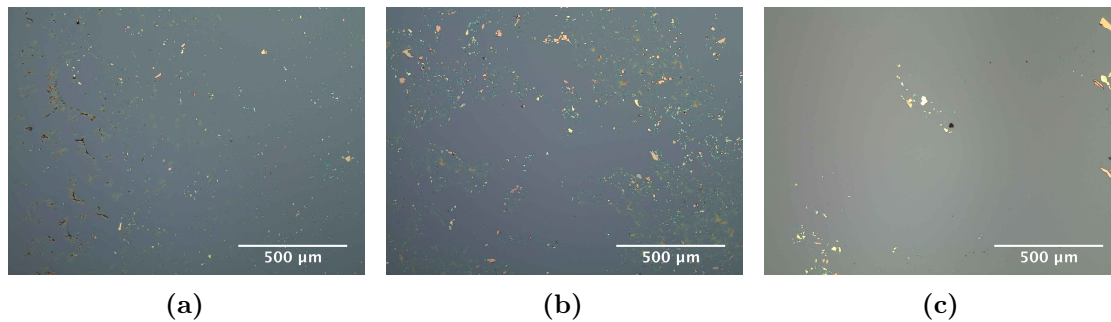


Abbildung 4.5.: Darstellung der Rückstände von verschiedenen Klebebändern auf einem 300 nm SiO_2/Si -Substrat. (a) transparenter Klebefilm. (b) matter Klebefilm. (c) Waferfolie. Auf den ersten beiden Bildern sind großflächig Klebstoffrückstände zu erkennen, die auf dem letzten Bild (c) fehlen.

ausreichend. Bei mehrmaligem Spalten ist die Ausbeute an dünnen und ebenen Flocken deutlich größer und auf einer größeren Fläche verteilt.

Der verwendete Klebefilm hat ebenfalls einen Einfluss auf die Probenqualität. In der Laufzeit des Projektes wurde mit drei verschiedenen Typen experimentiert. Einem transparenten Klebefilm (*Tesa*), einem transparent matten (*Tesa*) und mit blauer Waferfolie. Die ersten beiden werden im Folgenden auch als *konventionelle* oder *gewöhnliche* Klebefilme bezeichnet. Alle drei Artikel sind geeignet, um wenige Lagen TMDC auf der unempfindlichen 300 nm SiO_2/Si -Oberfläche zu präparieren. Sie unterscheiden sich in der Art und Menge der hinterlassenen Klebstoffrückstände und der Klebkraft. Letzterer Punkt schließt die Verwendung der konventionellen Klebebänder in Verbindung mit dünnen, empfindlichen Goldoberflächen aus. Beim Lösen des Films (Schritt sechs) wird diese mit abgelöst und zu großen Teilen zerstört. Dieser Fall wird im Rahmen einer alternativen Probengeometrie weiter unten in Abschnitt 4.4 ausführlicher diskutiert.

In Abbildung 4.5 sind mit der oben beschriebenen Technik präparierte Proben gezeigt. Verschieden ist nur die Art des verwendeten Klebebandes. In Abbildung 4.5a und 4.5b erkennt man deutliche Klebstoffrückstände auf den beiden mit gewöhnlichem Klebefilm präparierten Proben. Auf der mit blauer Waferfolie präparierten Probe in Abbildung 4.5c hingegen sind kaum Rückstände zu erkennen. Bei der Vielzahl an präparierten Proben hat sich die blaue Klebefolie als zweckmäßigste erwiesen. Sie hinterlässt sehr wenige Rückstände und ist zugleich klebkräftig genug, um den Volumenkristall zu spalten und klebschwach genug, um auch in Verbindung mit empfindlichen Oberflächen eingesetzt werden zu können. In Abbildung 4.6 sind zusätzlich zwei mit dem PEEM aufgenommene Bilder zu sehen. Gezeigt sind Oberflächen, die mit den herkömmlichen Klebefilmen präpariert wurden. In Aufnahme 4.6a sind MoS_2 -Flocken, umgeben von einer mit Klebstoff bedeckten Substratoberfläche zu sehen. Auch die Oberfläche der Flocken scheint von Klebstoff bedeckt zu sein, obwohl sich die Schichten nicht vom Klebeband sondern direkt vom Volumenkristall gelöst haben sollten. Die Photoemissionsantwort wird eindeutig durch den Klebstoff verfälscht. Für die Aufnahme dieses Bildes wurde als Photonenquelle eine Quecksilberdampfampe (Hg) verwendet, die Licht aus dem ultravioletten Spektralbereich

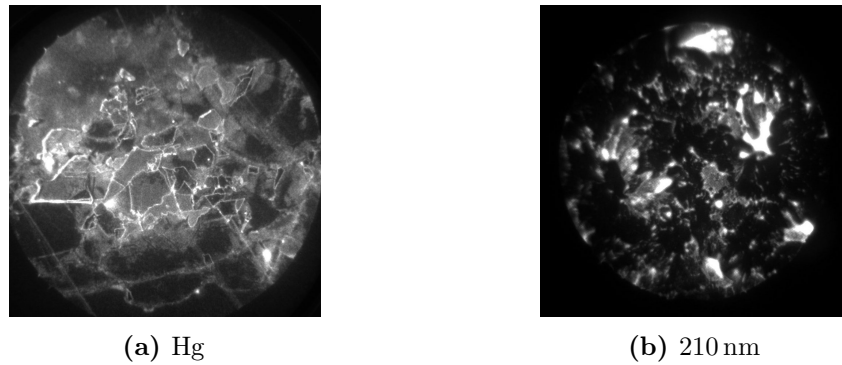


Abbildung 4.6.: Einfluss von Klebstoffrückständen auf die Photoemission. **(a)** MoS₂-Flocken auf einem SiO₂-Substrat. **(b)** Nur Klebstoffrückstände auf einem SiO₂-Substrat. Die Rückstände können schwächere Photoemissionssignale überstrahlen. Maßstabsbalken können für beide Aufnahmen nicht angegeben werden. In der Bildunterschrift ist die Anregungsart angegeben (Hg $\equiv$ Quecksilberdampfampe).

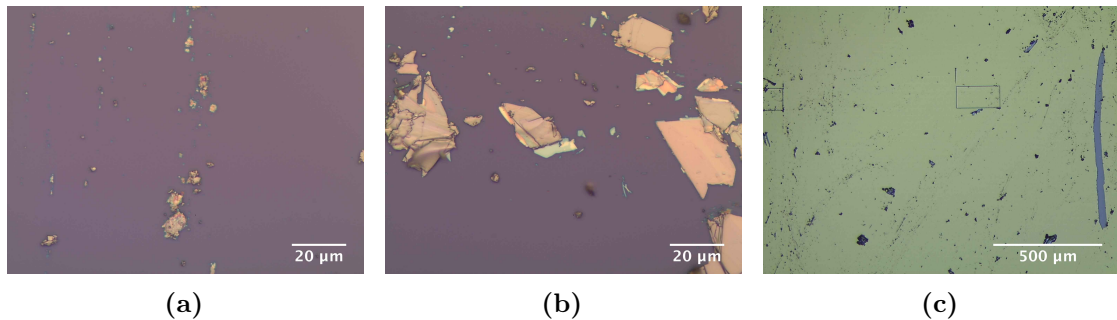


Abbildung 4.7.: Evaluation der Probenpräparation mit Hilfe eines Zahnstochers. Es sind sehr dicke TMDC Rückstände erkennbar. **(a)** und **(b)**: 300 nm SiO₂-Oberfläche und **(c)** Si-Substrat mit Goldoberfilm. Diese wurde durch den Einsatz des Zahnstochers zerkratzt.

emittiert. In dem Bild 4.6b sind nur Klebstoffrückstände zu sehen. Sie könnten eindeutig etwaige schwächere Photoemissionssignale überstrahlen und somit nicht detektierbar machen.

Deshalb wurde eine weitere Präparationsmethode evaluiert: Man platziert ein Stück Volumenkristall auf der Probenoberfläche und verreibt es mit Hilfe eines Zahnstochers oder ähnlichen Gegenstandes über der gesamten Oberfläche. Abbildung 4.7 zeigt Lichtmikroskopbilder von 300 nm SiO₂/Si Wafern, die auf diese Weise mit MoS₂ präpariert wurden. Da die Fokusebene des Mikroskops nicht ausreicht, um alle Bereiche des Bildes scharf abzubilden, kann man darauf schließen, dass die gezeigten Flocken sehr dick sind. Sie zeigen auch an keiner Stelle Farbvariationen, wie sie bereits in einem früheren Bild (vgl. 4.3c) zu sehen waren. Außerdem ist dieses Verfahren ungeeignet, um empfindliche Oberflächen zu bearbeiten. In Abbildung 4.7c ist beispielhaft die Zahnstocherpräparation eines Siliziumwafers mit dünner Goldschicht gezeigt. Zum einen sind hier erneut sehr dicke Rückstände zu erkennen und zum anderen Beschädigungen der Oberfläche. Am rechten

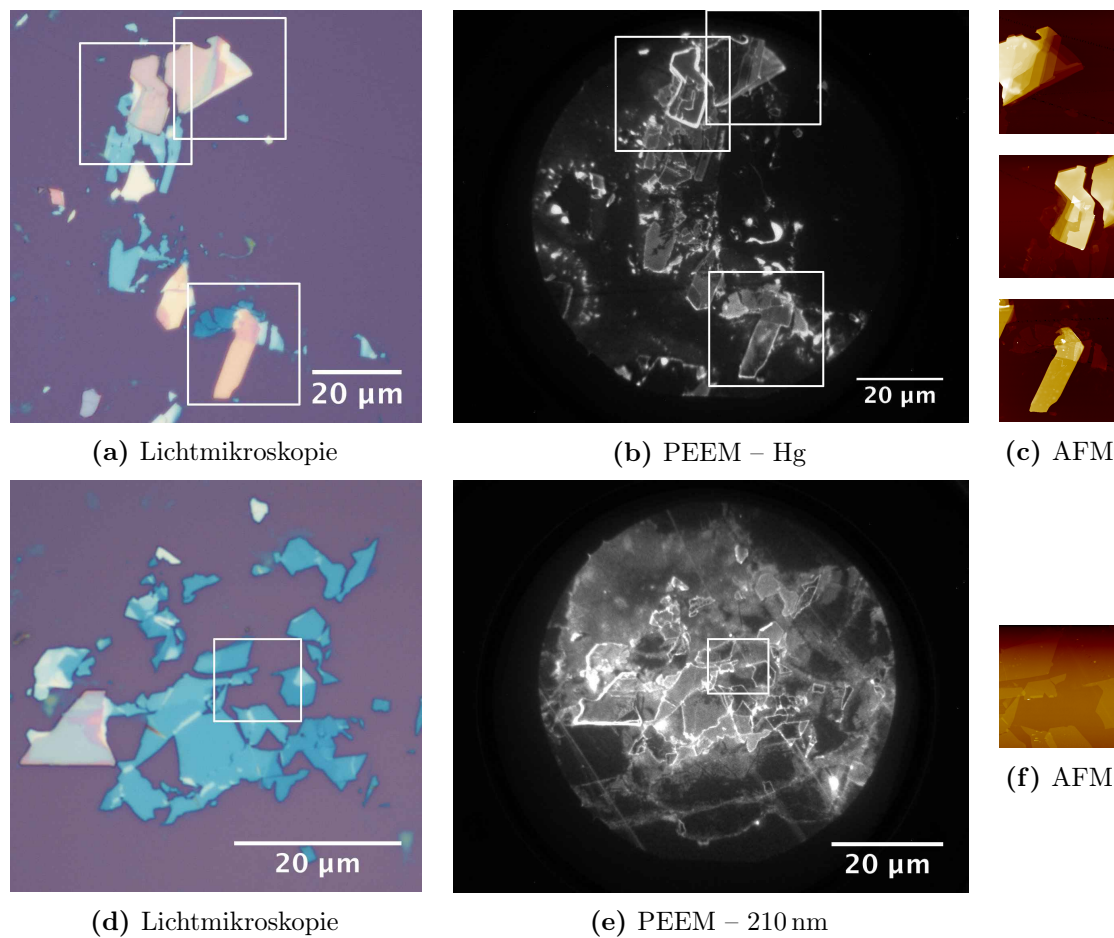


Abbildung 4.8.: (a, d) Lichtmikroskopaufnahme der Bereiche, die zu Korrelationszwecken herangezogen wurden. Die weißen Rechtecke zeigen mit dem AFM gerasterte Bereiche. (b, e) Dieselben Bereiche der Probenoberfläche aufgenommen mittels PEEM. In der jeweiligen Bildunterschrift ist die Art der Anregung angegeben. (c, f) AFM-Aufnahmen der in (a) und (d) markierten Bereiche.

Rand ist ein senkrechter Riss zu sehen, der das Siliziumsubstrat freilegt. Die zu großen TMDC-Flocken sind jedoch ein größerer Nachteil als die Beschädigungen des Goldfilms. Die Beschädigungsdichte ist noch gering genug, um zwischen den einzelnen Schäden ein Plasmonenmuster messen zu können. Dieses Präparationsverfahren wurde dennoch nicht weiter verfolgt.

4.3. Probencharakterisierung

Nachdem die ersten Proben mittels des eben beschriebenen Verfahrens präpariert worden sind, wiesen die TMDC-Rückstände ein weites Spektrum an Farben auf. In Abbildung 4.8 sind zwei Ausschnitte einer mit MoS₂ präparierten 300 nm SiO₂/Si-Probenoberfläche

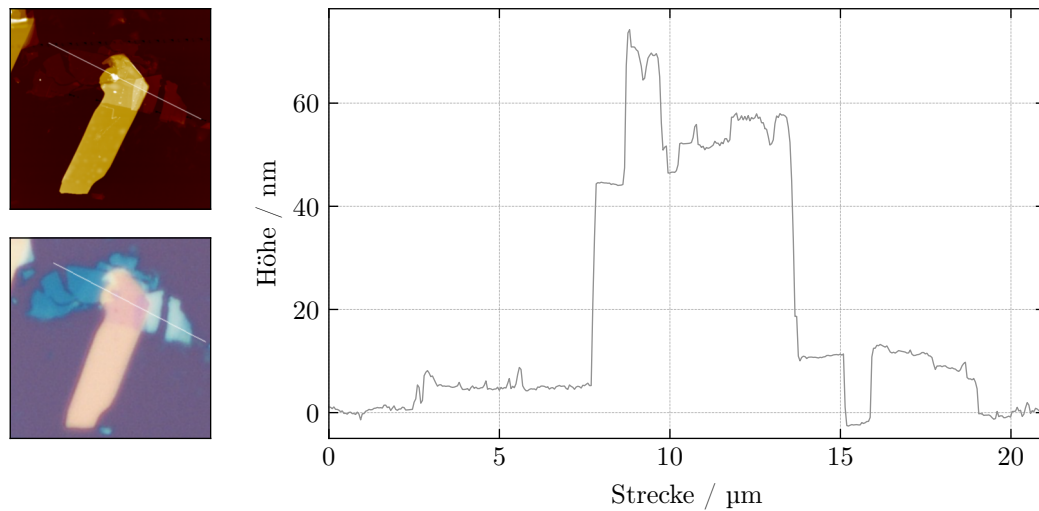


Abbildung 4.9.: Höhenprofil von MoS_2 auf $300 \text{ nm SiO}_2/\text{Si}$ -Substrat entlang einer Strecke, die in der Lichtmikroskopie diverse Farben aufweist. Das Bild links oben zeigt eine AFM-Aufnahme, in der die weiße Linie den betrachteten Pfad markiert. Das Bild links unten ist die zugehörige Lichtmikroskopieaufnahme. Der Nullpunkt der Streckenachse im Diagramm liegt am linken Ende der weißen Linie. Es ist zu erkennen, dass die bläulich schimmernden Flocken hier eine Höhe von maximal 15 nm aufweisen.

zu sehen. Es sind zwei Lichtmikroskopie-, zwei PEEM- und zugehörige AFM-Aufnahmen gezeigt. Die AFM-Ausschnitte beziehen sich auf die weißen Rechtecke in den Lichtmikroskopbildern. Diese Probenausschnitte wurden für Untersuchungen herangezogen, da sie viele farblich verschiedene Flocken zeigen. Gerade die dunkelblauen Bereiche im unteren Bildbereich von 4.8a wurden aufgrund der Erkenntnisse aus dem Paper [1, Hai Li et al.] als sehr dünn vermutet. Zunächst soll diese Vermutung verifiziert werden, da nicht mit Gewissheit davon ausgegangen werden kann, dass sich das verwendete Probensystem identisch mit dem zu [1, Hai Li et al.] verhält. Anschließend wird von einer eher qualitativen Argumentation auf eine quantitative übergegangen, indem die Farbgebung der einzelnen Flocken in Relation zu deren Höhe gesetzt wird.

4.3.1. Korrelation AFM – optische Mikroskopie

Qualitative Farbkontrastanalyse

In Abbildung 4.9 ist das mittels AFM gemessene Höhenprofil entlang einer Strecke auf der Probenoberfläche gezeigt, die ein breites Farbspektrum in der Lichtmikroskopieaufnahme aufweist. Die dunkelblauen Flocken auf der linken Seite wurden als sehr dünn vermutet. Das Höhenprofil zeigt, dass die MoS_2 -Flocken an jener Stelle nur ca. 8 nm (< 15 Monolagen) dick sind. Auch die hellblauen Flocken auf der rechten Seite der Aufnahme sind dünner als 15 nm . Die orange-gelb schimmernden Stellen hingegen sind teilweise weit über 40 nm hoch. Dies bedeutet, dass Messungen an dem Probensystem qualitativ mit dem in der AG

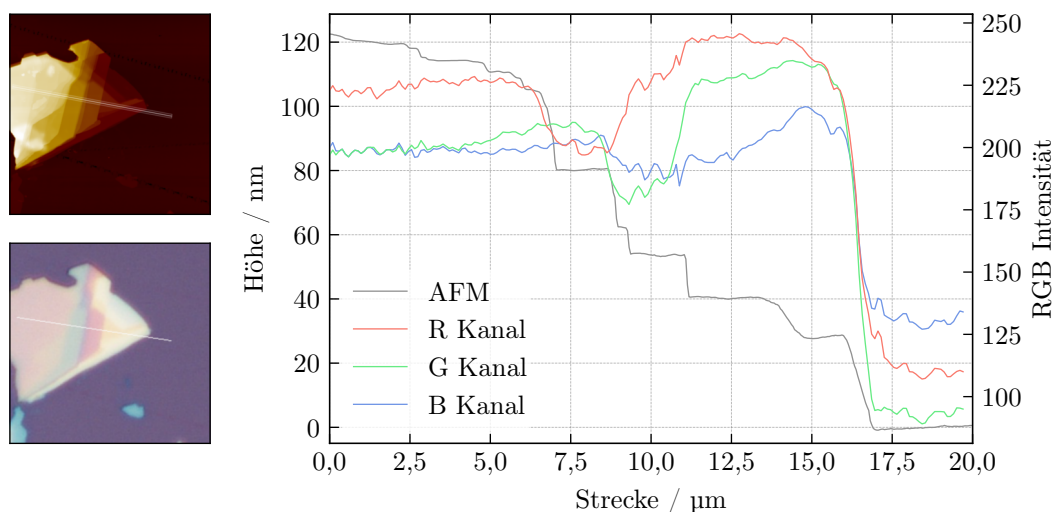


Abbildung 4.10.: AFM- und Lichtmikroskopie-Linienprofile über denselben Oberflächenbereich. Links oben ist das AFM- und links unten das Lichtmikroskopbild zu sehen. Im Diagramm entspricht die schwarze Linie dem Höhenprofil entlang der weißen Linie im AFM Bild. Entsprechend folgen die rote, grüne und blaue Linie den RGB-Farbkanalwerten entlang der Linie im Lichtmikroskopbild.

verfügbaren Mikroskop dieselben Ergebnisse liefern. Weiter unten wird in zusätzlichen Linienprofilanalysen bestätigt, dass bläulich schimmernde Flocken sehr dünn sind.

Quantitative Farbkontrastanalyse

Die eben dargelegte qualitative Analyse wird nun um eine quantitative Korrelation von AFM- und Lichtmikroskopbildern erweitert. Das Ziel ist es, einen Graphen zu erhalten, der den Farbkontrast gegenüber der Substratoberfläche in Abhängigkeit der Lagenzahl ähnlich der Abbildung 3.40 (Vergrößerung in Abbildung 4.12) aufzeigt. In Abbildung 4.10 sind ein AFM-Höhenprofil und drei Lichtmikroskopie-Linienprofile zu sehen. Das AFM-Profil ordnet der Strecke entlang der weißen Linie im AFM-Bild die jeweilige Höhe relativ zur Substratoberfläche in nm zu. Das Lichtmikroskopie-Profil ordnet der Strecke, entlang der weißen Linie im Lichtmikroskopbild, den jeweiligen RGB-Farbkanalwert im Bereich von 0 bis 255 zu. Verlaufen die Linienprofile entlang derselben Strecke auf der Probenoberfläche, lässt sich die Abhängigkeit des Ortes herausrechnen und eine Abbildung zwischen RGB-Farbwert und Probenhöhe berechnen. Die weißen Linien wurden manuell über dieselben Strecken der Oberfläche gelegt. Eine Analyse, wie sie in 4.10 gezeigt ist, wurde für 14 weitere Linien- und Höhenprofile an den vier mit einem weißen Quadrat markierten Regionen in Abbildung 4.8 durchgeführt.

Für die weitere Auswertung wurden alle RGB-Werte, die im selben Höhenintervall liegen, je Kanal zusammengefasst. Die Intervallbreite beträgt $6,5 \text{ \AA}$, was einer Monolage MoS_2 entspricht. Die Höhenintervalle haben einen konstanten Versatz von der halben Intervallbreite – einer halben Monolage. Beispielsweise entsprechen Farbwerte, die im

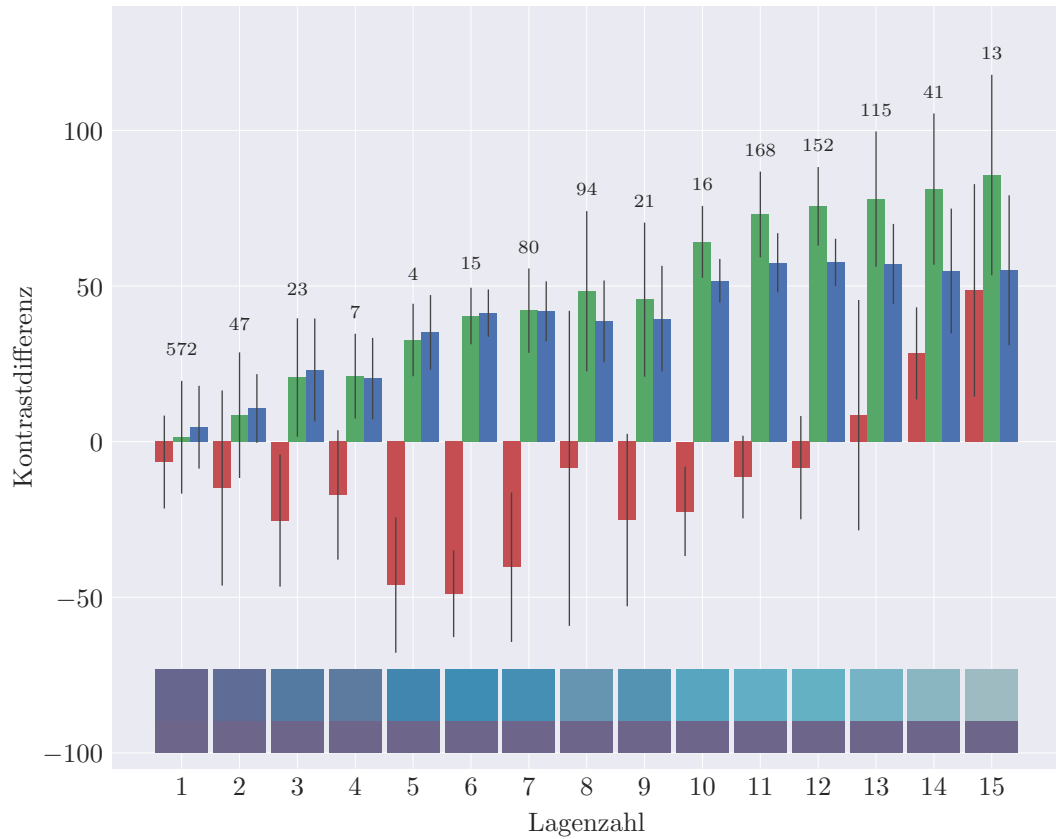
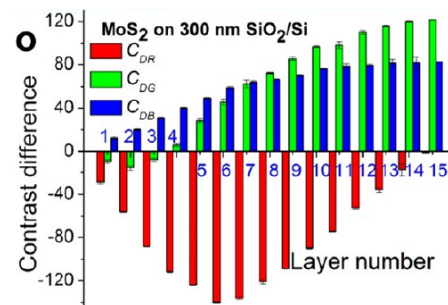


Abbildung 4.11.: Farbkontrastdifferenz von MoS₂ auf einem 300 nm SiO₂-Substrat in Abhängigkeit der Lagenzahl. Die schwarzen senkrechten Striche auf den jeweiligen Balken geben den Fehler an, die Zahlen darüber die Anzahl der in die Berechnung eingegangenen Datenpunkte. Die Rechtecke am unteren Rand zeigen im unteren Bereich die Farbe des Substrats und im oberen die Farbe der entsprechenden Lage.

Abbildung 4.12: Vergrößerung des in Abbildung 3.4o gezeigten Bildausschnittes [1]. Gezeigt ist die Kontrastdifferenz zur Substratoberfläche in Abhängigkeit der Lagenzahl von MoS₂ auf einem 300 nm SiO₂/Si-Substrat



Höhenintervall $[-3,25 \text{ \AA}; 3,25 \text{ \AA}]$ liegen, den Daten des Substrats. Die Werte im Intervall von $[3,25 \text{ \AA}; 9,75 \text{ \AA}]$ entsprechen den Daten für eine Monolage. Aus den gesammelten Farbwerten je Intervall wird der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet. Vom Mittelwert der einzelnen Intervalle wurde der Mittelwert der Substratoberfläche gemäß der Beschreibung in Abschnitt 3.5 abgezogen. Man erhält damit die Kontrastdifferenz zur reinen Substratoberfläche. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Abbildung 4.11 zu sehen. Es ist die Kontrastdifferenz zum Substrat gegenüber der Lagenzahl von einer bis 15 Monolagen aufgetragen. Über jeweils den drei Farbbalken pro Lage ist die Anzahl der in die Berechnung eingeflossenen Datenpunkte angegeben. Die Mittelwerte für eine Monolage enthalten vergleichsweise viele Datenpunkte, obwohl bis dato noch keine nachweislich präpariert werden konnte. Dies ist darin begründet, dass die Probenoberfläche in den AFM-Aufnahmen häufig keine konstante Höhe hatte und somit einzelne Datenpunkte statt in das Intervall des Substrats, in das der einen Monolage eingeordnet wurden. Die senkrechten schwarzen Linien in dem Diagramm entsprechen dem Fehler des jeweiligen Mittelwertes, gegeben durch dessen Standardabweichung. Am unteren Rand des Diagramms ist eine Reihe Rechtecke in verschiedenen Farben gezeigt. Der obere Bereich entspricht der gemessenen Farbe der jeweiligen Lage. Sie wurde aus den Mittelwerten berechnet. Zum direkten Vergleich ist im unteren Bereich des Rechtecks die gemessene Farbe des Substrats zu sehen. Es ist deutlich die blaue Färbung der Flocken zu erkennen, die bei geringen Lagenzahlen in die Substratfarbe übergeht.

Vergleicht man diese Abbildung 4.11 mit der darunter gezeigten Abbildung 4.12 für ein identisches Probensystem aus der Ref. [1], kann man qualitativ deutliche Ähnlichkeiten feststellen. Der relevante Ausschnitt stammt aus Abbildung 3.4o. Es ist zu erkennen, dass mit steigender Lagenzahl der Kontrast des roten Kanals in beiden Fällen bis Lage sechs sinkt, dort ein Minimum hat und danach bis Lage 15 ansteigt. Auch ist zu beobachten, dass der Farbkontrast des blauen und grünen Kanals mit zunehmender Lagenzahl steigt, was in der Referenzmessung ebenso der Fall ist. All diese Feststellungen beziehen sich auf den Gesamteindruck des Diagramms und müssen nicht für die einzelne Lage zutreffen. Zuletzt sei festgestellt, dass in beiden Messungen der Farbkontrast des grünen Kanals bis Lage acht kleiner ist als der Farbkontrast des Blauen und sich danach dieses Verhältnis umkehrt.

Dennoch gibt es auch nicht zu übersehende Unterschiede zwischen beiden Abbildungen. Ein Beispiel sei das Minimum des roten Kanals bei Lagenzahl sechs. In der Referenzmessung von [1, Hai Li et al.] liegt es bei ca. -120 und bei der oben beschriebenen Analyse nur bei knapp -50 . Das Übertragen der Messergebnisse aus [1, Hai Li et al.] auf das in der Arbeitsgruppe befindliche Mikroskop birgt daher einige Schwierigkeiten, die es zu diskutieren gilt.

Kamera In der Arbeit [1, Hai Li et al.] wurde die Eclipse LV100D Kamera mit einem 100x, 0,9 numerische Apertur (NA) Objektiv (Nikon) verwendet. Hingegen wurde das Leica DM 2500 Mikroskop mit der Leica EC3 Kamera in der AG genutzt. Der Einfluss der Kamera auf die Bildgebung ist ohne den direkten Vergleich schwer zu beurteilen. Da beide vermutlich für das menschliche Auge optimiert sind, kann man optimistischerweise davon ausgehen, dass sie im sichtbaren Wellenlängenbe-

reich qualitativ eine ähnliche Sensitivitätskurve besitzen, sich jedoch quantitativ unterscheiden können.

Belichtungszeit Die Belichtungszeit hat großen Einfluss auf die Farbgebung des erzeugten Bildes. Es widmet sich ein ganzer Abschnitt in [1, Hai Li et al.] der Evaluation der bestmöglichen Belichtungszeit im Hinblick auf den Farbkontrast. Die empfohlene Belichtungszeit liegt bei 80 ms, was in der Praxis mit dem Arbeitsgruppenlichtmikroskop zu deutlich zu dunklen Bildern führt.

Lampe Auch die Belichtung der Oberfläche spielt eine Rolle bei der Bildgebung. Im Paper wird eine Halogenlampe LV-LH50PC (12 V, 50 W) verwendet. Auch in der Arbeitsgruppe wird eine Halogenlampe mit 12 V und 50 W benutzt. Der Einfluss wird als vernachlässigbar eingestuft.

Weißabgleich Der Weißabgleich wird im Paper als zu R/B=1,23:1,24 kalibriert beschrieben. Dies kann nachträglich softwareseitig angepasst werden.

Substrat Wie weiter oben in Abschnitt 4.1 ausführlich beschrieben wurde, hat die Dicke der SiO₂-Schicht erheblichen Einfluss auf die Sichtbarkeit der TMDC-Flocken. Die hier gezeigten quantitativen Analysen mit Hilfe der Lichtmikroskopie werden jedoch nur an Proben durchgeführt, die identisch mit denen in [1, Hai Li et al.] sind. Ein Einfluss kann ausgeschlossen werden.

Aufgrund der unterschiedlichen Kameras und der daher nicht angleichbaren Belichtungszeit sei hier festgehalten, dass sich die Messergebnisse aus [1, Hai Li et al.] nicht ohne komplexere Korrekturen auf das in der Arbeitsgruppe befindliche System übertragen lassen. Um anhand der Farbgebung einzelne Lagen unterscheiden zu können, müssen weitergehende systematische Messungen mit dem in der AG verfügbaren Aufbau durchgeführt werden.

Auf der nächsten Seite in Abbildung 4.13 sind weitere Analysen gemäß der oben erläuterten Auswertungsmethode gezeigt. Diesmal liegt die Intervallbreite anstatt bei 6,5 Å bei 2 nm (Abbildung 4.13a) und 5 nm (Abbildung 4.13b). Außerdem wurde als Referenzfarbwert für das Substrat der Wert aus der Abbildung 4.11 genommen und kein konstanter Intervallversatz verwendet. Das bedeutet: alle Farbwerte je Kanal, die zum Beispiel im Höhenbereich von 0 bis 5 nm liegen, wurden zusammengefasst und gemittelt. Das Ergebnis dieser Mittelung ist in diesem Beispiel im unteren Diagramm von 4.13 bei Höhe 5 nm abzulesen. In beiden Graphen ist zu erkennen, dass die Flockenfärbung unter 15 nm stark ins Bläuliche geht. Für Höhen zwischen 50 nm und 70 nm haben die Flocken hingegen eine eher rötliche Farbe. Die an einem Einzelbeispiel in Abschnitt 4.3.1 dargelegte qualitative Verifikation, dass bläuliche MoS₂-Rückstände sehr dünn sind, wird anhand dieser beiden Abbildungen quantitativ untermauert.

4.3.2. Korrelation AFM – PEEM

Der nächste Schritt ist, eine ähnliche Analyse anhand der PEEM-Aufnahmen durchzuführen. Die Photoemissionsantwort verschiedener Lagen kann, wie in Abbildung 4.8

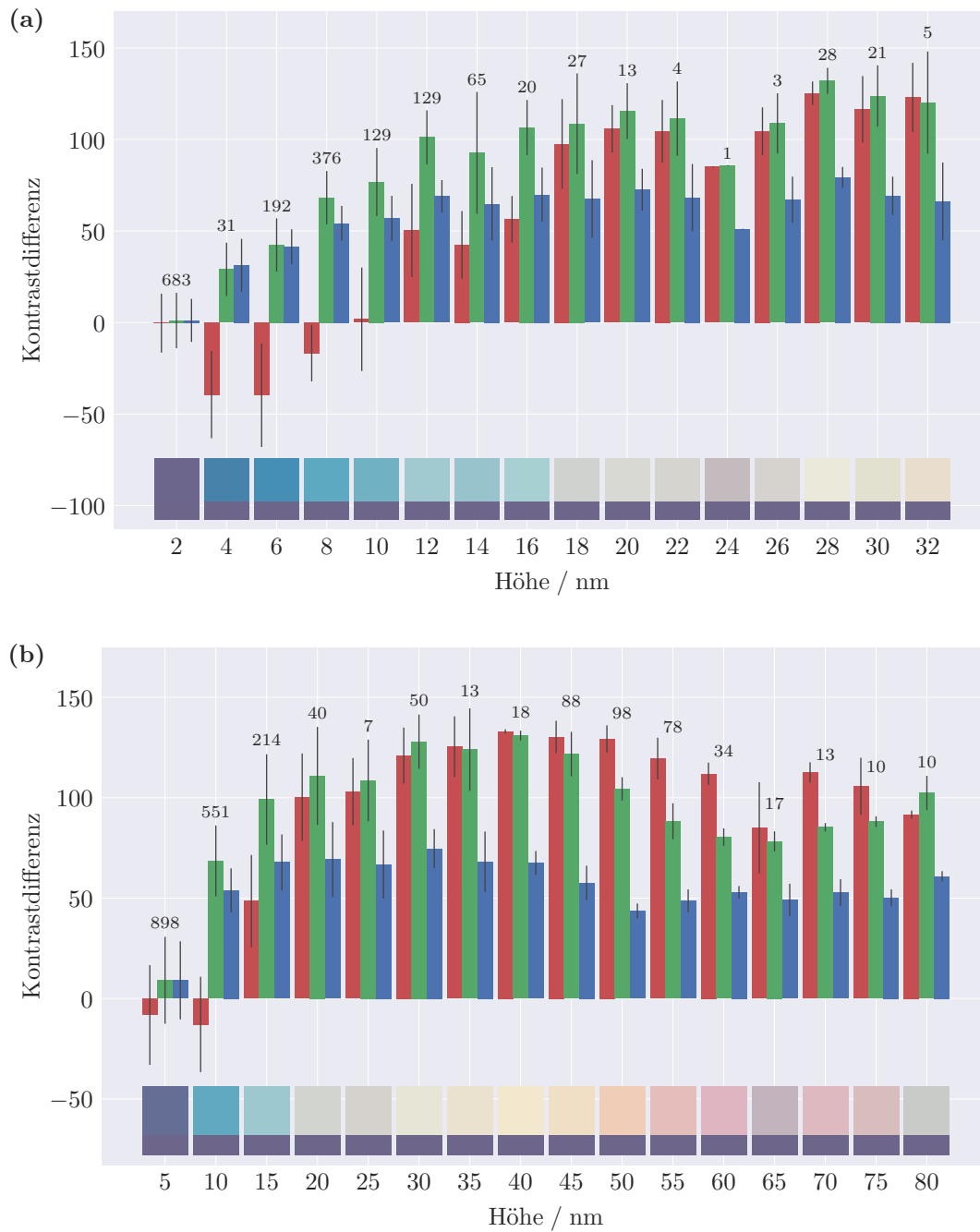


Abbildung 4.13.: Farbkontrastdifferenz von MoS₂ auf einem 300 nm SiO₂-Substrat in Abhängigkeit der Flockendicke. Die schwarzen senkrechten Striche zeigen die Unsicherheit und die Zahlen darüber die Anzahl der in die Berechnung eingegangenen Datenpunkte. Die Bezeichnung der x-Achse bezieht sich auf die Höhenintervallgrenze. In Graph **(a)** beträgt das Intervall 2 nm und in Graph **(b)** 5 nm. Die Rechtecke am unteren Rand in beiden Graphen zeigen die Farbe des Substrats (kleines Rechteck) und die Farbe des TMDC-Rückstands in dem gegebenen Höhenintervall (Quadrat).

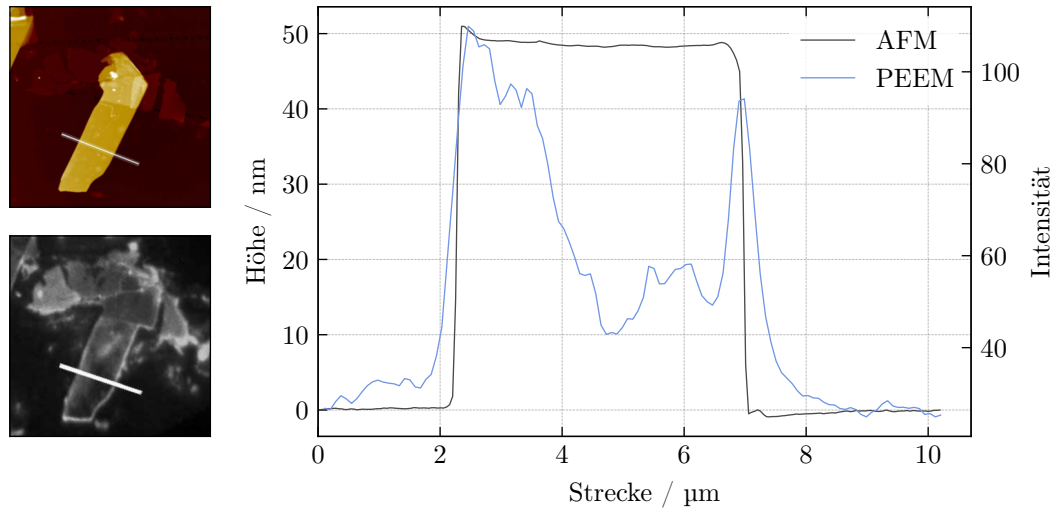


Abbildung 4.14.: AFM- und PEEM-Linienprofile über denselben Oberflächenbereich. Links oben ist das AFM- und links unten das PEEM-Bild zu sehen. Im Diagramm entspricht die schwarze Linie dem Höhenprofil entlang der weißen Linie im AFM-Bild und die blaue dem Intensitätsverlauf im PEEM-Bild. An den Stellen größter absoluter Steigung im Linienprofil des AFMs sind lokale Maxima im PEEM-Bild zu erkennen.

ersichtlich, durchaus unterschiedlich sein. Hier soll nun jedoch gezeigt werden, warum eine Auswertung der PEEM-Bilder in dieser Hinsicht problematisch ist. Es wird allerdings auch hervorgehoben, dass sich diese Messmethode auf qualitativer Ebene als komplementärer Zusatz eignet. In Abbildung 4.14 ist das Höhenprofil und PEEM-Kontrastprofil einer MoS₂-Flocke zu sehen. Anhand der AFM-Messung ist zu erkennen, dass die Flocke relativ scharf strukturiert ist und eine ebene Oberfläche aufzeigt. Das PEEM-Profil hingegen folgt keiner solchen Struktur, sondern hat einen scheinbar willkürlichen Verlauf entlang der im Grunde glatten Flockenoberfläche. Dieser Plot ist exemplarisch für eine Vielzahl anderer untersuchter Stellen gezeigt. An anderen Stellen, nicht so in Abbildung 4.14, bereitet auch die Intensität des reinen Substrats Schwierigkeiten. Auf allen in diesem Bericht gezeigten PEEM-Bildern ist zu erkennen, dass die Intensität des Substrats je nach Ort stark schwanken kann. Kontrastdifferenzen relativ zu dieser Oberfläche, dem Substrat, sind daher nur sehr schwer zu bestimmen. Auch spielen Faktoren wie Anregungswellenlänge und Belichtungszeit eine große Rolle, die zu diesem Zeitpunkt im Hinblick auf die hier geführte Analyse noch nicht systematisch untersucht wurden.

Dennoch eignet sich das PEEM dazu, wichtige laterale Informationen zu erhalten. An dem Linienprofil in Abbildung 4.14 des PEEMs ist zu erkennen, dass lokale Intensitätsmaxima existieren, die an den Punkten der betragsmäßig größten Steigung im AFM-Profil liegen. Auch in 4.8b und 4.8e ist zu sehen, dass dort, wo Stufenkanten zwischen zwei Flocken oder dem Substrat und einer Flocke existieren, eine hohe Photoemissionsantwort erhalten wird. Das ist auf eine lokale Feldstärkeänderung durch den Topographieunterschied zurückzuführen. Weitergehende Informationen sind in [39, S. 24] zu finden. Das

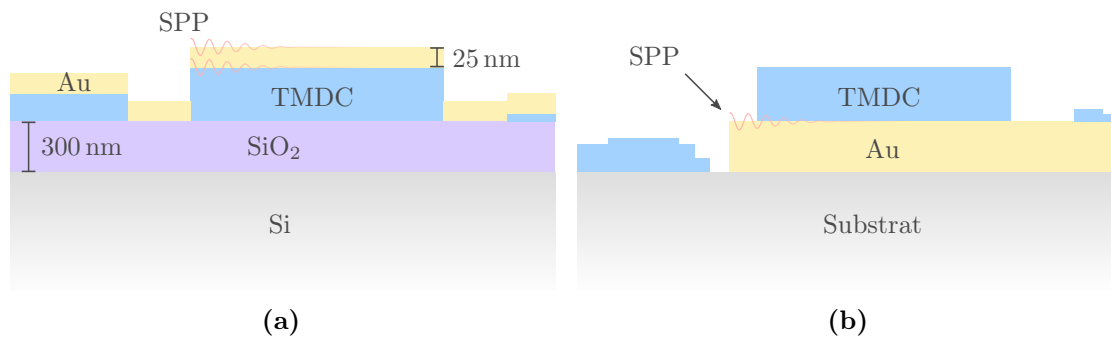


Abbildung 4.15.: (a) Die für die eigentlichen Dispersionsmessungen zum Nachweis der SPP-Exziton-Wechselwirkung verwendete Probengeometrie. Siehe auch Abbildung 4.1. (b) Alternative Probengeometrie. Goldplattformen auf einem Substrat werden mit der oben beschriebenen Technik mit TMDC-Rückständen präpariert. An den Kanten der Goldplattformen werden Plasmonen zwischen Gold- und Vakuum-Grenzfläche angeregt, die nach einer gewissen Propagationslänge die Grenzschicht Gold-TMDC erreichen und sich dort mit veränderten Welleneigenschaften fortpflanzen.

PEEM ist daher gut geeignet, um Plattformen bzw. Stufen der Rückstände zu lokalisieren oder die Ausdehnung einzelner Lagen zu bestimmen.

4.4. Alternative Probengeometrie

Neben der in der Einleitung des Kapitels vorgestellten Probengeometrie (Abbildung 4.1 S. 29) wurde eine Weitere evaluiert. In Abbildung 4.15a ist die oben sowie später Verwendete und in Abbildung 4.15b die alternative Geometrie gezeigt. Bei der alternativen Geometrie befinden sich Goldplattformen auf einem Substrat, die daraufhin mit TMDCs bedeckt werden. An der Kanten der Goldplattform können SPPs angeregt werden, die entlang der Oberfläche propagieren, bis sie eine TMDC-Flocke erreichen. Sie propagieren danach an der Gold-TMDC-Grenzfläche mit veränderten Propagationseigenschaften weiter, was mit Hilfe des PEEMs durch die TMDC-Flocke gemessen werden soll.

In Abbildung 4.16a ist eine, mit der in Abschnitt 4.2 beschriebenen Methode, präparierte MoS₂-Flocke auf einem Goldplattform-ITO-Substrat (engl. **i**ndium **t**in **o**xide – zu deutsch Indiumzinnoxid) zu sehen. Die Plattform hat eine Höhe von 50 nm. Es ist erkennbar, dass sie sich nahe einer Kante befindet. Die Propagationslänge der SPPs reicht hier aus, um die gesamte Länge der Flocke passieren zu können. Bei der Interpretation der Farbgebung muss darauf geachtet werden, dass der Farbkontrast stark von dem Substrat abhängt, was in diesem Fall nicht mehr SiO₂, sondern eine 50 nm dicke Goldschicht ist. Ohne weitere Untersuchungen kann anhand der Lichtmikroskopie keine Aussage über die Dicke gemacht werden. Eine PEEM-Aufnahme derselben Flocke ist in Abbildung 4.16b unter Bestrahlung von Licht einer Quecksilberdampfampe gezeigt. Man erkennt, dass die Goldoberfläche ein viel stärkeres Photoemissionssignal liefert als die Flocke. Der Kontrast scheint zu den vorher gezeigten Bildern mit SiO₂-Substrat (vgl. Abbildung 4.8b) invertiert zu sein. In

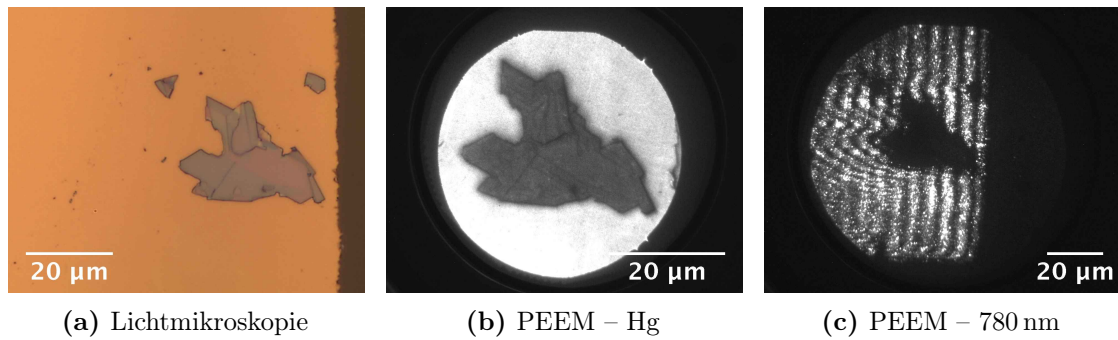


Abbildung 4.16.: In allen drei Bildern ist MoS₂ auf einem Goldplattformen-ITO-Substrat gezeigt. (a) Lichtmikroskopieaufnahme der MoS₂-Flocke. Die Ergebnisse der vorherigen Kapitel, bezüglich der Farbgebung, können hier nicht angewandt werden, da sie sich auf SiO₂-Substrat beziehen. (b) PEEM-Aufnahme derselben Flocke unter Hg-Anregung. (c) PEEM-Aufnahme unter Einstrahlung von 780 nm Laserlicht. In der Mitte des Bildes ist deutlich ein Bereich ohne SPP-Wellenmuster zu sehen, der über seine Form gut als die Flocke aus den vorherigen Bildern identifiziert werden kann.

Abbildung 4.16c ist dieselbe Flocke unter einer Anregungswellenlänge von 780 nm gezeigt. Auf dem Gold ist eindeutig das Wellenmuster der Oberflächenplasmonen zu erkennen. Ein auswertbares Photoemissionssignal aus der Mitte der Flockenoberfläche ist jedoch nicht auszumachen. Auch nach mehrmaligem Aufbringen von Cäsium zur Reduktion der Austrittsarbeit und Anregungsenergieerhöhung auf 750 nm wurden dort keine Signaturen beobachtet.

Eine naheliegende Vermutung ist, dass die Flocke zu dick ist. In Abbildung 4.17 ist ein AFM-Bild der Flocke zu sehen. Man sieht, dass sich ihre Oberfläche ca. 130 nm über der Substratoberfläche befindet. Bei einer evaneszenten Abklinglänge in der Größenordnung von wenigen 10 nm der SPPs ist es nachvollziehbar, dass kein Signal an der Oberfläche der Flocke gemessen wurde. Für weitere Messungen müsste die Lagendicke deutlich reduziert werden.

Die beschriebene Präparationsmethode liefert jedoch auch Schwierigkeiten in Verbindung mit dieser Probengeometrie. Die Goldplattformen werden zum einen in vielen Fällen beim Lösen des Klebefilms mit abgelöst und zum anderen liegen die TMDC-Rückstände größtenteils nicht auf den Plattformen, sondern auf dem Substrat, sodass eine viel geringere Anzahl an potentiellen Messstellen existiert. Außerdem kann die vorherige Charakterisierung der TMDC-Rückstände anhand der Farbgebung in lichtmikroskopischen Aufnahmen nicht ohne zusätzliche systematische Untersuchungen angewandt werden. Referenzuntersuchungen wie die von [1, Hai Li et al.] existieren ebenfalls nicht. Für weitere Messungen wurde diese Probengeometrie schließlich verworfen und die eingangs beschriebene Geometrie (Abbildung 4.1 und 4.15a) verwendet.

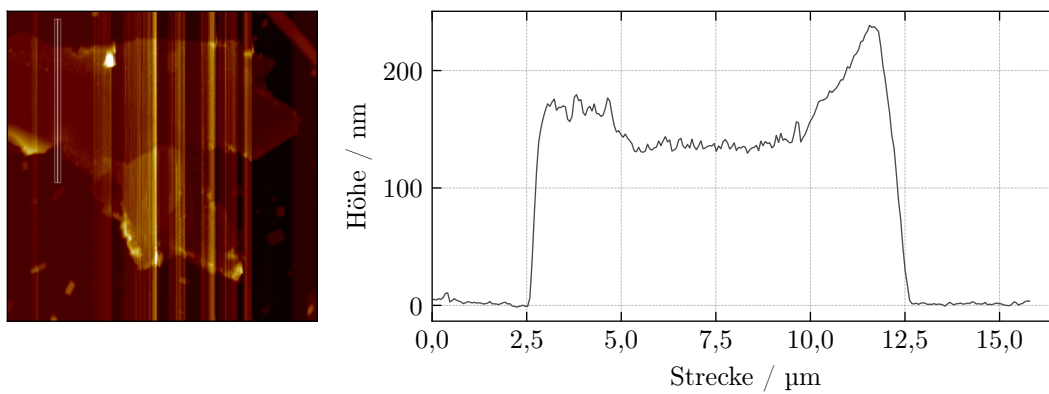


Abbildung 4.17.: AFM-Aufnahme der untersuchten MoS₂-Flocke auf Gold. Die weiße Linie, entlang derer das Höhenprofil aufgenommen wurde, ist im linken AFM-Bild senkrecht auf der linken Seite zu sehen. Die Flocke ist im im Schnitt ca. 130 nm hoch.

5. Referenzuntersuchungen an dünnen Goldfilmen

Für die Untersuchung der SPP-Exzitonen-Kopplung an den TMDC-Gold-Hybridsystemen werden dünne Goldfilme verwendet. Dort können, wie im Grundlagenkapitel gezeigt, die SPP-Moden beider Grenzflächen aneinander koppeln und sich potentiell die Propagationseigenschaften ändern. Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die Grundlagen erläutert, die Messgeräte und Messtechniken vorgestellt und das Probensystem im Hinblick auf Präparation und Charakterisierung ausführlich untersucht wurde, werden in diesem Kapitel goldickenabhängige Effekte auf die SPPs studiert. Es werden, bevor im nächsten Kapitel die eigentlichen Messungen an einem TMDC-Gold-Hybridsystem vorgestellt werden, Untersuchungen an 15 nm und 25 nm dicken Goldfilmen auf Siliziumsubstrat präsentiert. Die zentralen Fragen sind, ob es möglich ist, das Plasmon zwischen Gold und Substrat durch das Metall hindurch mit dem PEEM nachzuweisen und was für Auswirkungen diese spezielle Geometrie auf die SPP-Propagationseigenschaften hat. Die Ergebnisse werden mit den im Grundlagenkapitel vorgestellten Modellen verglichen. Das anschließende Kapitel stellt schließlich die Messungen an einem MoS₂-Gold- und MoSe₂-Gold-Hybridsystem vor.

Zu Beginn werden die Messungen an der 25 nm Goldfilmprobe vorgestellt, womit aufgrund der besseren Datenqualität das Auswerteverfahren anschaulicher beschrieben

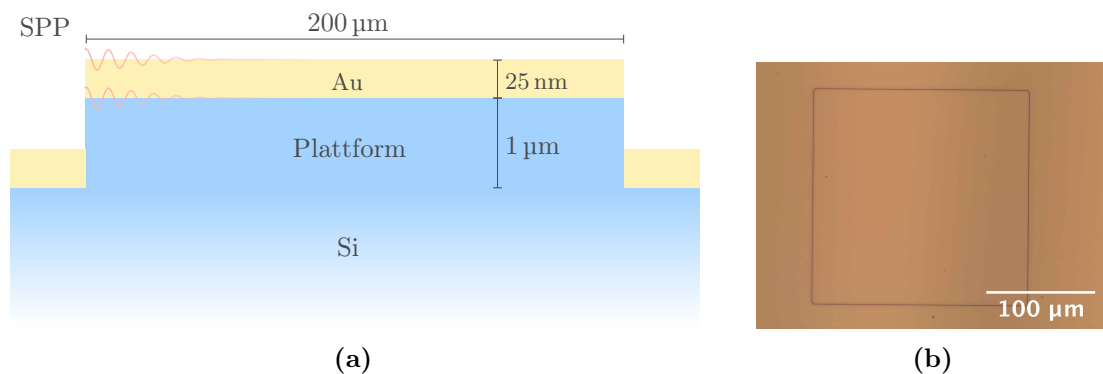


Abbildung 5.1.: (a) Schemazeichnung der für die erste Referenzuntersuchung verwendeten Probengeometrie. Das Siliziumsubstrat besitzt neun ebenfalls aus Silizium bestehende Plattformen mit Kantenlängen von $200\text{ }\mu\text{m} \times 200\text{ }\mu\text{m}$. Die gesamte Oberfläche ist mit einem 25 nm dicken Goldfilm bedampft. Plasmonen werden an der Gold-Vakuum- und Gold-Silizium-Grenzfläche angeregt (rote Wellen). (b) Lichtmikroskopaufnahme der untersuchten Plattform.

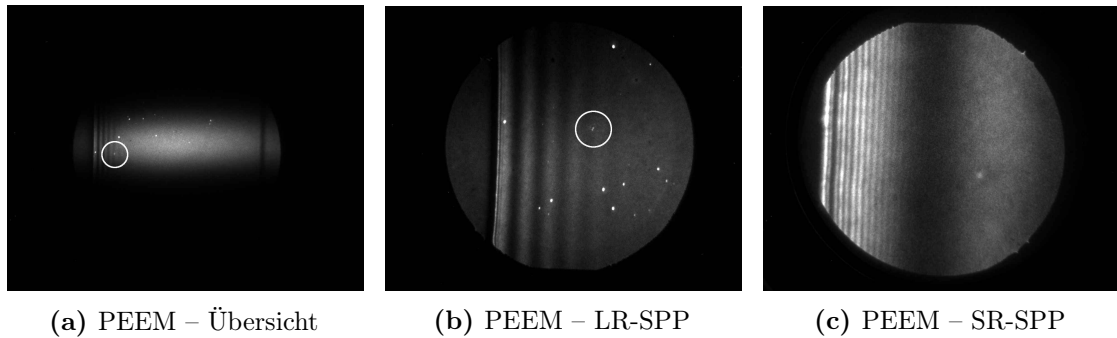


Abbildung 5.2.: PEEM-Bilder einer Probenplattform in von links nach rechts aufsteigender Vergrößerung. (a) zeigt ein Übersichtsbild auf dem beide Kanten der Plattform zu sehen sind. Dieser Abstand ist bekannt und kann mit Hilfe des weiß markierten Defekts für einen μm -Umrechnungsfaktor in (b) sorgen. Dort ist der Defekt ebenfalls mit einem weißen Kreis markiert. Das LR-SPP-Muster ist zu erkennen und man kann mit dem μm -Umrechnungsfaktor die Periodenlänge bestimmen. Bild (c) zeigt ein kurzwelliges Muster zusammen mit der ersten Periode des langwelligen Plasmons, das hier mit den Erkenntnissen aus (a) und (b) zur Längenskalierung verwendet wird. Alle Bilder wurden bei 790 nm Zentralwellenlänge aufgenommen.

werden kann. Zur leichteren Orientierung innerhalb dieses Dokuments ist in den folgenden Kapiteln die jeweils aktuelle Probengeometrie auf der Innenseite der Kopfzeile kenntlich gemacht.

5.1. 25 nm Goldfilm auf Siliziumsubstrat

5.1.1. Probengeometrie

Die Probengeometrie der ersten Referenzuntersuchung ist in Abbildung 5.1a gezeigt. Es handelt sich um ein Siliziumsubstrat, das mit neun Plattformen von $1\mu\text{m}$ Höhe bestückt ist. Die Plattformen bieten Kopplungskanten, bestehen ebenfalls aus Silizium und haben Kantenlängen von $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$. Die gesamte Oberfläche ist mit einem 25 nm dicken Goldfilm bedampft. Es sind die Grenzflächen markiert an denen die Oberflächenplasmonen angeregt werden. Zum einen geschieht dies an der Gold-Silizium-, zum anderen an der Gold-Vakuum-Grenzschicht. Wegen der geringen Dicke des Goldfilms ist eine Kopplung beider Wellen zu erwarten, was im Folgenden untersucht werden soll. Messungen werden lediglich an einer der neun Plattformen durchgeführt. Eine Lichtmikroskopaufnahme der untersuchten Plattform ist in Abbildung 5.1b zu sehen. Es ist klar deren quadratische Geometrie und eine goldene Färbung der Probenoberfläche zu erkennen.

In Abbildung 5.2 sind drei PEEM-Bilder in von links nach rechts aufsteigender Vergrößerung gezeigt. Sie zeigen dieselbe Plattform und das von der linken Kante ausgehend Plasmonenmuster. Zum Zeitpunkt der Messungen wurde vermutet, dass es sich im mittleren Bild 5.2b um das Long-Range SPP und im rechten Bild 5.2c um das Short-Range SPP handelt. Im Folgenden seien diese Messungen daher auch SR-SPP-Messung und LR-SPP-Messung genannt. Ob die sichtbaren Wellen tatsächlich den LR-SPPs und SR-SPPs

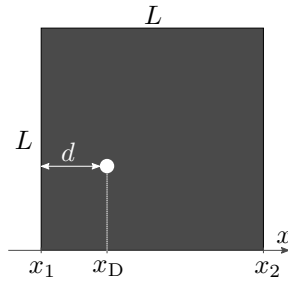


Abbildung 5.3: Draufsicht einer Probenplattform. Die Beschriftungen entsprechen den Größen für die Längenkalibrierungsrechnung.

zuzuordnen sind, wird nachfolgend diskutiert. Die erste Periode der langwelligen Plasmons ist in 5.2c ebenfalls noch zu sehen. Da die Propagationslängen beider Wellen wegen starker Dämpfung sehr kurz sind, mussten die zwei Vergrößerungsstufen in Abbildung 5.2b und 5.2c für die weiteren Auswertungen verwendet werden. Sie bieten jedoch keine Längenreferenz, die eine Bestimmung der Plasmonenwellenlänge erlauben würde. Somit besteht die erste Aufgabe darin, einen Kalibrierungsfaktor von Pixel (px) auf Mikrometer für beide Vergrößerungsstufen (Abbildungen 5.2b und 5.2c) zu bestimmen.

5.1.2. Längenkalibrierung

Bei Messungen an Goldfilmen, die dick genug sind, um eine Kopplung beider Grenzflächenmoden auszuschließen, kann das Plasmonenmuster selbst als Längenreferenz dienen. Dessen Wellenlänge ist bei gegebener Anregungsenergie in einem System, das über das Modell der zwei Halbräumen beschrieben werden kann (Abschnitt 2.2.2), bekannt. In dem hier vorliegenden Fall kann dieses Verfahren jedoch nicht angewandt werden. Der dünne Goldfilm beeinflusst das Wellenmuster in einer Weise, die nicht bekannt ist und hier untersucht werden soll. Es wurde daher das Übersichtsbild 5.2a aufgenommen, das zusätzlich zu den beiden Plattformkanten einen Defekt zeigt, der ebenfalls in 5.2b zu sehen ist. In beiden Bildern ist der Defekt mit einem weißen Kreis markiert. Anhand des bekannten Abstands der Kanten zueinander kann ein Kalibrierungsfaktor für die LR-SPP-Aufnahme bestimmt werden. Da die Längenkalibrierung großen Einfluss auf die Genauigkeit der Messungen hat, wird hier das Verfahren für die Vergrößerungsstufe des LR-SPP-Bildes 5.2b beispielhaft vorgeführt. Damit die Photoemissionsantwort des Systems nicht verfälscht wird, ist darauf zu achten, dass für die Kalibrierung Bilder mit derselben Anregungsenergie verwendet werden. Alle in diesem Abschnitt gezeigten PEEM-Bilder wurden bei einer Anregungswellenlänge von 790 nm aufgenommen.

Die linke Kante der Probe liege bei Pixelposition x_1 , die rechte bei x_2 und der Defekt bei x_D . Die Strecke von x_1 nach x_2 beträgt $L = 200 \mu\text{m}$. Gesucht ist der Abstand d in μm von x_D zur näheren Kante x_1 , da diese Strecke ebenfalls in der LR-SPP-Aufnahme zu sehen ist. In Abbildung 5.3 sind die eben genannten Größen in einer Skizze der Probengeometrie eingezeichnet. Es handelt sich dort um eine Draufsicht auf die quadratische Plattform, identisch zur lichtmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 5.1b. Abbildung 5.4 zeigt in der oberen Reihe drei PEEM-Bilder der Übersichtsaufnahme in denen jeweils eine weiße Linie zu sehen ist. Entlang dieser Linien wurden Intensitätsprofile aufgenommen, die in

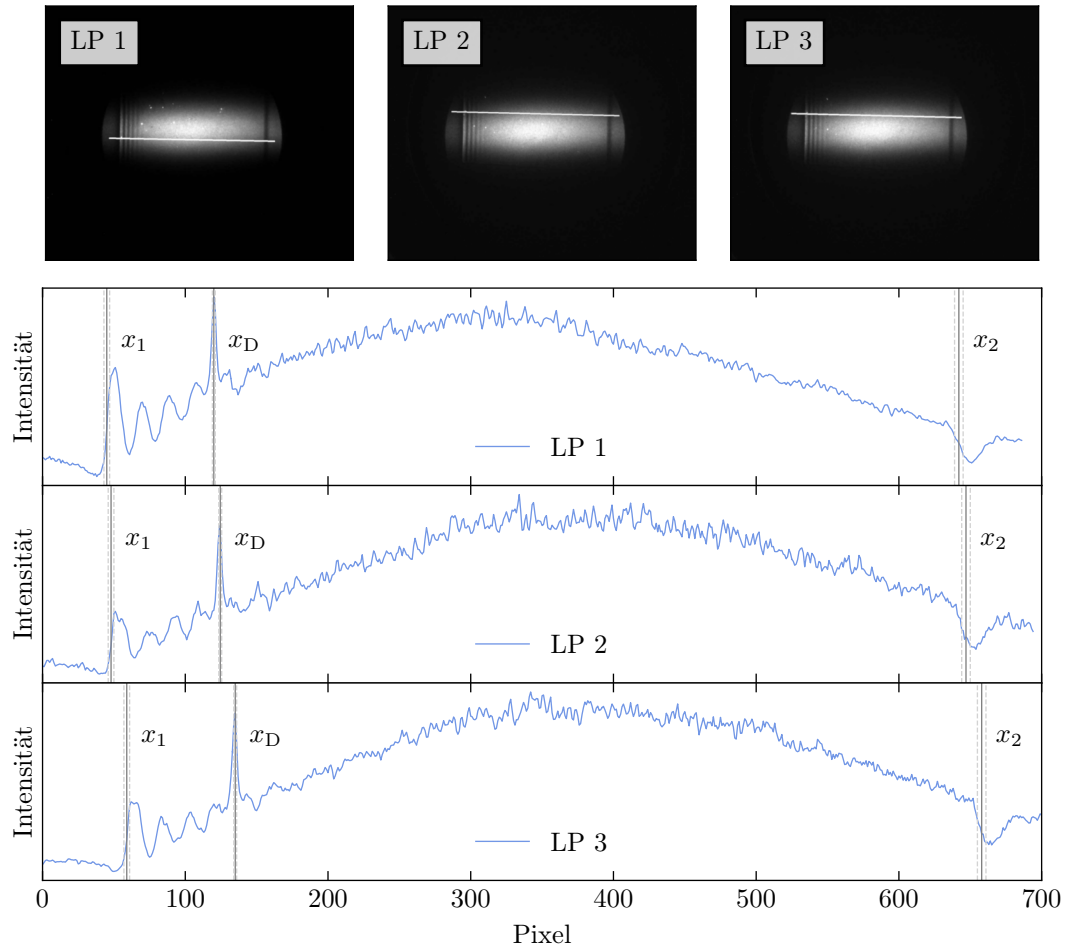


Abbildung 5.4.: Obere Reihe: drei PEEM-Bilder der Übersichtsaufnahme. Entlang der weißen Linien wurden Intenitätsprofile aufgenommen, die in den darunterliegenden Graphen zu sehen sind. „LP“ steht für Linienprofil. Mit vertikalen Linien sind dort jeweils die für die Längenkalibrierung relevanten Positionen x_1 , x_2 und x_D eingezeichnet (vgl. Abb. 5.3). Die gestrichelten Linien zeigen die Unsicherheiten.

Tabelle 5.1.: Abgelesene Werte der in Abbildung 5.4 gezeigten Linienprofile. κ und d wurden nach den Gleichungen 5.1 und 5.2 berechnet. Die Fehler ergeben sich aus den Fehlerfortpflanzungsrechnungen im Anhang A.

	x_1/px	x_D/px	x_2/px	$\kappa/\mu\text{m}/\text{px}$	$d/\mu\text{m}$
LP 1	45 ± 2	120 ± 1	642 ± 3	$0,335 \pm 0,003$	$25,04 \pm 1,04$
LP 2	48 ± 2	124 ± 1	647 ± 3	$0,332 \pm 0,003$	$26,25 \pm 1,04$
LP 3	59 ± 2	135 ± 1	658 ± 3	$0,334 \pm 0,001$	$25,25 \pm 1,05$

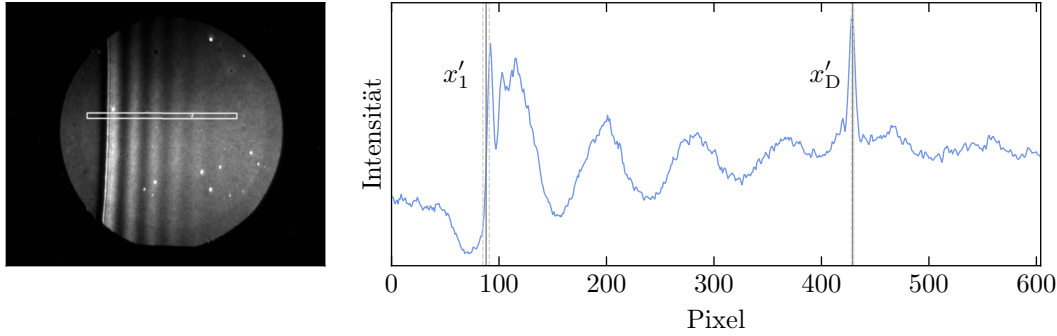


Abbildung 5.5.: Rechts ist das Intensitätsprofil entlang des weiß markierten Bereiches im links danebenstehenden PEEM-Bild zu sehen. Man erkennt die ersten Perioden des Plasmonenmusters. Markiert sind die Pixelpositionen x'_1 und x'_D , die für die Berechnung des Umrechnungsfaktors κ verwendet wurden.

den Graphen darunter zu sehen sind. In der Abbildung steht „LP“ für Linienprofil. Mit vertikalen Linien sind dort die eben beschriebenen Positionen x_1 , x_2 und x_D eingezeichnet. Die gestrichelten Linien zeigen die geschätzten Unsicherheiten. In allen drei Profilen sind klar die ersten Perioden des Plasmonenmusters und die Intensitätsspitze des Defekts zu erkennen. Die Graphen besitzen ausgeprägte Buckel in der Mitte des Profils, was auf die Geometrie des Laserspots zurückzuführen ist. An den Rändern sind Intensitätsminima zu sehen, die dem Bereich der Kanten entsprechen. Die Positionen der Kanten wurden in die Mitten der jeweiligen Flanken gelegt.

Über den bekannten Kantenabstand L lässt sich ein Pixel zu Mikrometer Umrechnungsfaktor (px- μm -Umrechnungsfaktor) κ über

$$\kappa = \frac{L}{x_2 - x_1} \quad \text{mit} \quad [\kappa] = 1 \mu\text{m}/\text{px} \quad (5.1)$$

berechnen. Der Abstand d in μm vom Defekt zur Kante (vgl. Abbildung 5.3) lautet dann

$$d = \kappa \cdot (x_D - x_1) = L \cdot \frac{x_D - x_1}{x_2 - x_1}. \quad (5.2)$$

Aus den Linienprofilen in Abbildung 5.4 werden die Werte für x_1 , x_2 , x_D abgelesen und der zugehörige Umrechnungsfaktor κ und Kantenabstand d nach dieser Kalibrierung berechnet. Die Fehler werden über die Gaußsche Fehlerfortpflanzung nach den Gleichungen in Anhang A bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 zusammengetragen. Für den endgültigen Umrechnungsfaktor κ und den Abstand d werden die Werte gemittelt und der jeweils größte Fehler angenommen. So erhält man

$$\kappa = 0,3343 \mu\text{m}/\text{px} \pm 0,9\% \quad \text{und} \quad d = 25,46 \mu\text{m} \pm 4,2\%.$$

Mit diesen Berechnungen konnte für das erste PEEM-Bild 5.2a eine Kalibrierung bestimmt werden, die nun auf die LR-SPP-Messung 5.2b übertragen werden soll. In

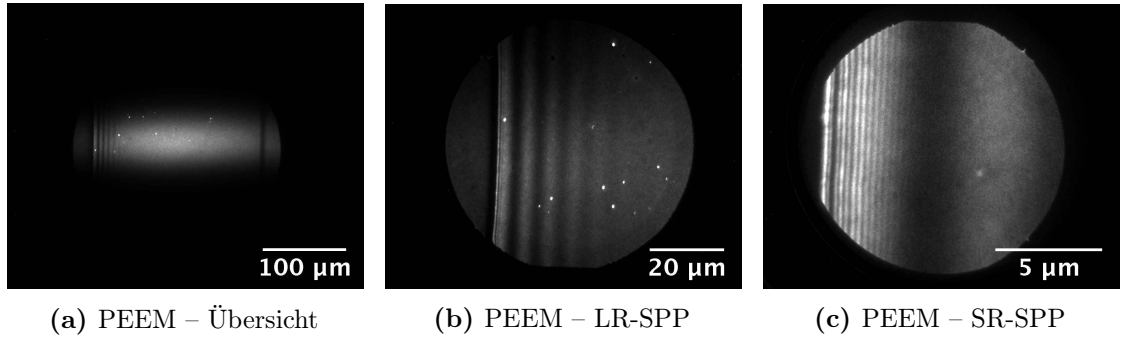


Abbildung 5.6.: Wiederholung der Abbildung 5.2. In dieser Abbildung sind die im Text berechneten Maßstabsbalken eingetragen.

Abbildung 5.5 ist die Messung für die Berechnung des zweiten Umrechnungsfaktors gezeigt. Auch dort ist im PEEM-Bild ein weißer Bereich markiert, der die linke Kante und denselben Defekt wie im Übersichtsbild schneidet. Das zugehörige Linienprofil ist auf der rechten Seite der Abbildung aufgetragen. Es sind erneut die Intensitätsspitze des Defekts und die Plasmonenwelle zu erkennen. Die Plattformkante und Spitze sind mit den Bezeichnungen x'_1 und x'_D sowie vertikalen Linien gekennzeichnet. Positionen aus dem Übersichtsbild, die ebenfalls in der LR-SPP-Aufnahme zu sehen sind, tragen ein Apostroph. Der Abstand in Mikrometer sei d' und identisch zu dem eben bestimmten Abstand $d = d'$. Ziel ist es nun, den Kalibrierungsfaktor κ' für diese Vergrößerungsstufe mit Fehler zu bestimmen. Er ergibt sich aus

$$\kappa' = \frac{d'}{x'_D - x'_1} = \frac{d}{x'_D - x'_1} . \quad (5.3)$$

Aus der Abbildung 5.5 werden x'_1 und x'_D zu

$$x'_1 = (88 \pm 3) \text{ px} \quad \text{und} \quad x'_D = (429 \pm 1) \text{ px}$$

bestimmt. Zu dieser Wellenlänge wurde lediglich eine Aufnahme aufgezeichnet, sodass hier nicht über mehrere Messungen gemittelt werden kann. Mit diesen Informationen lässt sich der gesuchte Umrechnungsfaktor κ' berechnen:

$$\kappa' = 0,0747 \text{ µm/px} \pm 5,3 \% .$$

Der angegebene Fehler wurde erneut anhand der Fehlerrechnung in Anhang A bestimmt. Analog zu diesem Verfahren wurden im Folgenden alle PEEM-Aufnahmen, sofern nicht anders angemerkt, kalibriert. In Abbildung 5.6 sind schließlich die eingangs gezeigten drei Vergrößerungsstufen der Plattform mit eingezeichneten Maßstabsbalken gezeigt.

Anstatt des Abstands von einem Defekt zur Plattformkante kann auch eine andere über Zoomstufen hinweg konstante Strecke als Referenz verwendet werden. So wurde für die Kalibrierung der SR-SPP-Messung in Abbildung 5.6c (aus 5.2c) der Abstand von der Kante zum ersten Maximum des langwelligen Plasmonenmusters verwendet. In

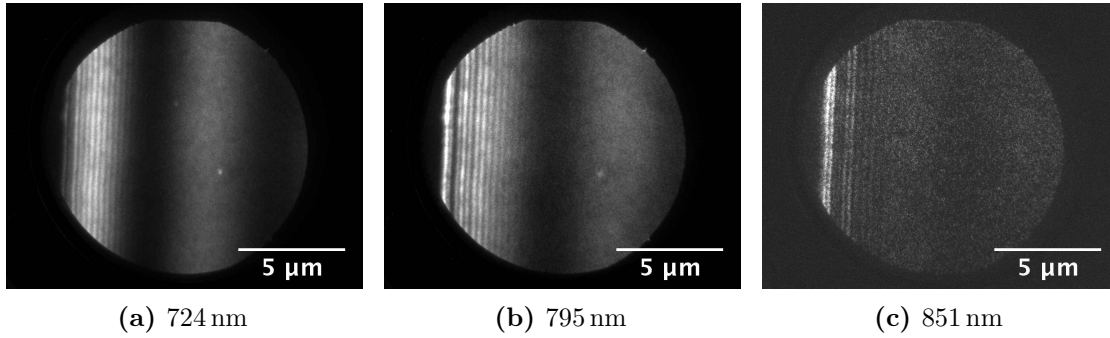


Abbildung 5.7.: PEEM-Aufnahmen der SR-SPP-Messreihe. Zu sehen sind Bilder bei der höchstmöglichen (a), einer mittleren (b) und der niedrigstmöglichen Anregungsenergie (c). Es ist neben einem kurzwelligen Muster eine langwellige Periode zu erkennen. Aufnahme (c) zeigt außerdem eine Schwebung innerhalb des kurzwelligen Musters, die durch zwei versetzte intensive Maxima an der linken Kante zu erkennen ist – in Ansätzen auch in (b) sichtbar.

diesem Fall muss besonders darauf geachtet werden, dass dieselbe Anregungswellenlänge verwendet wird, da das Beating-Pattern sonst verfälscht würde. Da sich die Unsicherheiten immer weiter fortpflanzen, liegt der Fehler dieser Vergrößerungsstufe bei 11,1 %.

5.1.3. Dispersionsmessung

Nachdem eine Längenskalierung für die beiden relevanten Vergrößerungsstufen gefunden wurde, wird nun zu der eigentlichen Messung und der Auswertung des Plasmonenmusters bei verschiedenen Anregungswellenlängen übergegangen. Im Folgenden werden die Begriffe Anregungswellenlänge λ und Anregungsenergie E äquivalent verwendet, da sie über $E = h c / \lambda$ direkt miteinander verknüpft sind ($h \equiv$ Plancksches Wirkungsquantum, $c \equiv$ Vakuumlichtgeschwindigkeit). Der Versuchsaufbau für diese Dispersionsmessung wurde bereits in Abschnitt 3.3 (S. 24) beschrieben. Für die Referenzuntersuchung wird die Anregungswellenlänge mit dem *Tsunami* von ca. 720 nm bis 870 nm in 5 nm Schritten für die beiden eben gezeigten Vergrößerungsstufen durchgestimmt und zu jedem Schritt die Photoemissionsantwort der Probe mit dem PEEM aufgenommen. Wie sich herausstellt, zeigt die SR-SPP-Messreihe mehrere Signaturen, an denen gut eine Beispielauswertung vorgeführt werden kann. Es wird daher mit der Beschreibung dieser Messreihe begonnen.

In Abbildung 5.7 sind drei PEEM-Bilder der SR-SPP-Messreihe zu sehen, die das mögliche Spektrum an Anregungswellenlängen abdecken. In den jeweiligen Bildunterschriften ist die Anregungswellenlänge angegeben. Mit steigender Anregungswellenlänge ist eine Veränderung der Plasmonenwellenlänge zu erkennen. In der 851 nm-Aufnahme ist außerdem ein zweites Schwebungsmuster sichtbar. Neben zwei hellen Peaks nahe der Kante zeigen sich zwei weitere in kleiner Entfernung. In dieser Lücke sind weiterhin Oszillationen des kurzwelligen Musters auszumachen. Ansätze dieser Schwebung sind ebenfalls bei der 795 nm-Messung in 5.7b zu sehen und werden weiter unten ausführlicher diskutiert. Die Bildqualität in 5.7c ist etwas schlechter als die der anderen beiden Bilder, da Photoemission nicht mehr effektiv mit Anregungsenergien im Bereich von 851 nm

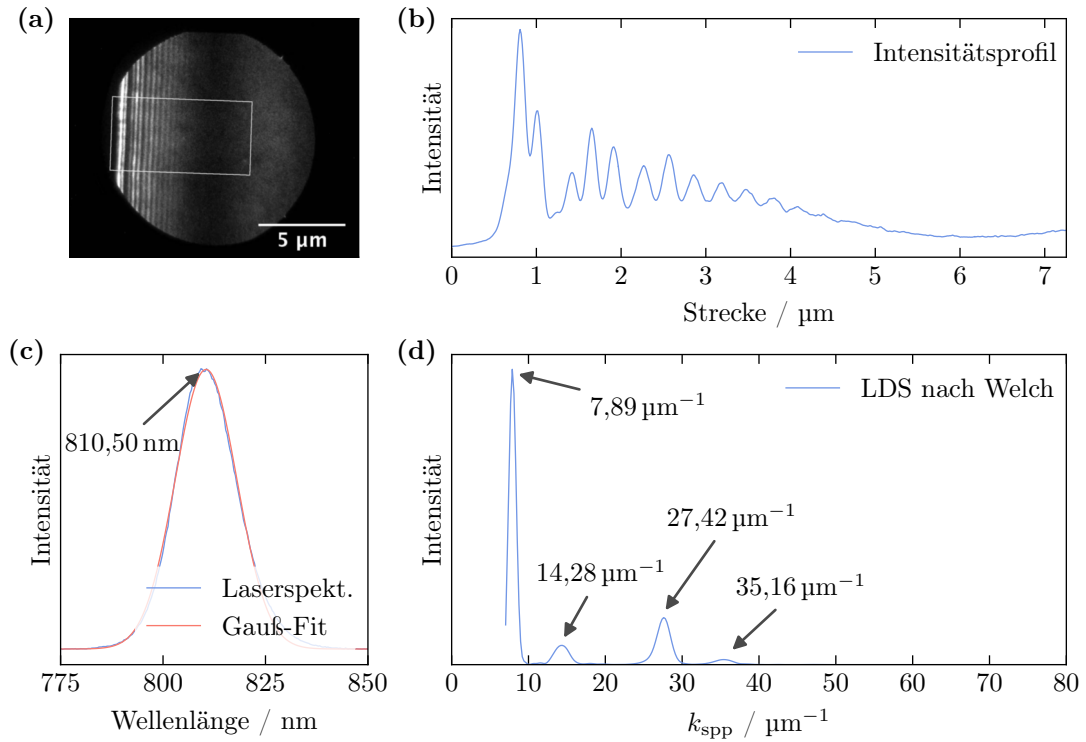


Abbildung 5.8.: (a): PEEM-Aufnahme des SR-SPP-Musters bei ca. 811 nm Anregungswellenlänge. Das weiße Rechteck zeigt den Bereich der Intensitätsintegration. (b): Entlang des eingezeichneten weißen Rechteckes wurden parallel zu den Wellenfronten die Intensitäten gemittelt und gegen die Strecke aufgetragen. Das kurzwellige Muster ist zu erkennen. (c): Spektrum der anregenden Laserpulse mit einer angefitteten Gauß-Kurve. Beschriftet ist der Mittelwert der Gauß-Kurve. (d): Leistungsdichtespektrum nach Welch des darüber liegenden Intensitätsprofils (b). Es sind vier Signalspitzen zu erkennen, deren k_{spp} -Werte markiert sind.

induziert werden kann. Als Konsequenz muss für eine Aufnahme länger integriert werden und das Bild verwascht.

Die Auswertung des Beating-Patterns, stellvertretend für alle in dieser Arbeit gezeigten PEEM-Bilder, soll im Folgenden anhand eines Beispiels ausführlich vorgeführt werden. In Abbildung 5.8a ist eine PEEM-Aufnahme der SR-SPP-Messreihe bei einer Anregungswellenlänge von ca. 811 nm gezeigt. Sichtbar sind eine kurzwellige Signatur und zugleich die erste Periode des langwelligen Plasmons. Entlang des eingezeichneten weißen Rechteckes wurden parallel zu den Wellenfronten die Intensitäten gemittelt. Der Graph in 5.8b zeigt diese über das Rechteck integrierte Zählrate. Auch dort ist das kurzwellige Muster und bei 6 μm das erste Minimum der langwelligen Periode zu erkennen. Der Kurvenverlauf ist etwas glatter, als es bei den vorher gezeigten Intensitätsprofilen der Fall war. Das liegt an dem größeren Bereich der Mittelung entlang einer Wellenfront. In dem Graphen 5.8c ist das Spektrum des anregenden Laserpulses mit einer angefitteten Gauß-Kurve zu

sehen. Die Zentralwellenlänge wurde über den Mittelwert dieser Kurve bestimmt. Dies ist aufgrund der gaußförmigen Erscheinung gerechtfertigt. Die Mittenwellenlänge liegt in diesem Fall bei $\lambda_L = 810,50 \text{ nm}$. Im Graphen 5.8d ist das Leistungsdichtespektrum (LDS) über der Kreiswellenzahl k_{spp} aufgetragen. Es zeigt die spektralen Anteile der Wellenvektoren im darüberliegenden Intensitätsprofil und wurde mit Hilfe des Welch-Algorithmus [40] berechnet. Dafür wurde die `welch`-Funktion aus dem `signal`-Modul des Python-Pakets `scipy` verwendet [41]. Die relevanten Eingabeparameter Segmentlänge und FFT-Fensterlänge (*engl.* **F**ast **F**ourier **T**ransform) betrugen 90 % und das Vierfache der Eingabedatenlänge. Das aus der Python-Funktion erhaltene Leistungsdichtespektrum für das Beating-Pattern muss zunächst von der Wellenzahl $\tilde{k}_B$ zu der Kreiswellenzahl $k_B = 2\pi \tilde{k}_B$ und daraufhin in die Wellenvektoren der Oberflächenplasmonen umgerechnet werden. Dies geschieht über die Gleichung 3.3

$$k_{\text{spp}} = k_L \cdot \sin(65^\circ) + k_B .$$

k_L ergibt sich über die Mittenwellenlänge λ_L der anregenden Laserpulse gemäß

$$k_L = \frac{2\pi}{\lambda_L} = \frac{2\pi}{810,50 \text{ nm}} \approx 7,76 \mu\text{m}^{-1} . \quad (5.4)$$

Betrachtet man das Leistungsdichtespektrum in Abbildung 5.8d, so fällt auf, dass das Signal nicht bei Null beginnt, sondern einen konstanten Versatz der Größe $k_L \cdot \sin(65^\circ) \approx 7,03 \mu\text{m}^{-1}$ hat. In dem Spektrum sind vier mit Pfeilen markierte Signalspitzen zu erkennen deren k_{spp} -Werte abgelesen werden.

Diese Auswerteschritte werden für alle PEEM-Bilder, Linienprofile, Laserspektren und Leistungsdichtespektren der 5 nm-Schritte zwischen 720 nm und 870 nm wiederholt. Werden daraufhin die Positionen der Signalspitzen aus den Leistungsdichtespektren und die Anregungsenergien aus den Laserspektren gegeneinander aufgetragen, erhält man die gesuchte Dispersionsrelation.

Dieselben Auswerteschritte werden ebenfalls für die LR-SPP-Messung durchgeführt. In Abbildung 5.9 ist eine zu der SR-SPP-Messreihe analoge Auswertung für die LR-SPP-Messung anhand einer PEEM-Aufnahme gezeigt. Diese Aufnahme wurde als Beispiel gewählt, da dort in Ansätzen ebenfalls das kurzwellige Muster sichtbar ist. Es ist im Intensitätsprofil mit einem Pfeil markiert und befindet sich kurz vor der fallenden Flanke. Das Leistungsdichtespektrum liefert im Gegensatz zu der Messung in Abbildung 5.8 lediglich eine dominante Signalspitze, die, wie weiter unten gezeigt wird, dem Gold-Vakuum-Plasmon zugeordnet werden kann. In Abbildung 5.10 sind drei PEEM-Aufnahmen gezeigt, die erneut die Grenzen des möglichen Anregungsenergiespektrums abdecken. Auch hier geht mit steigender Anregungswellenlänge eine Streckung des Plasmonenmusters und eine Verschlechterung der Bildqualität einher. PEEM-Bilder mit Anregungswellenlängen größer 855 nm, wie in 5.10c zu sehen, konnten für die Auswertung nicht herangezogen werden, da dort kein Wellenmuster mehr auszumachen ist. Diese Aufnahmen sehen qualitativ heller aus, als es zuvor der Fall war. Das liegt an einer Flat-Field-Bildkorrektur, womit einer inhomogenen Ausleuchtung der Oberfläche aufgrund der Laserspotgröße entgegengewirkt werden kann.

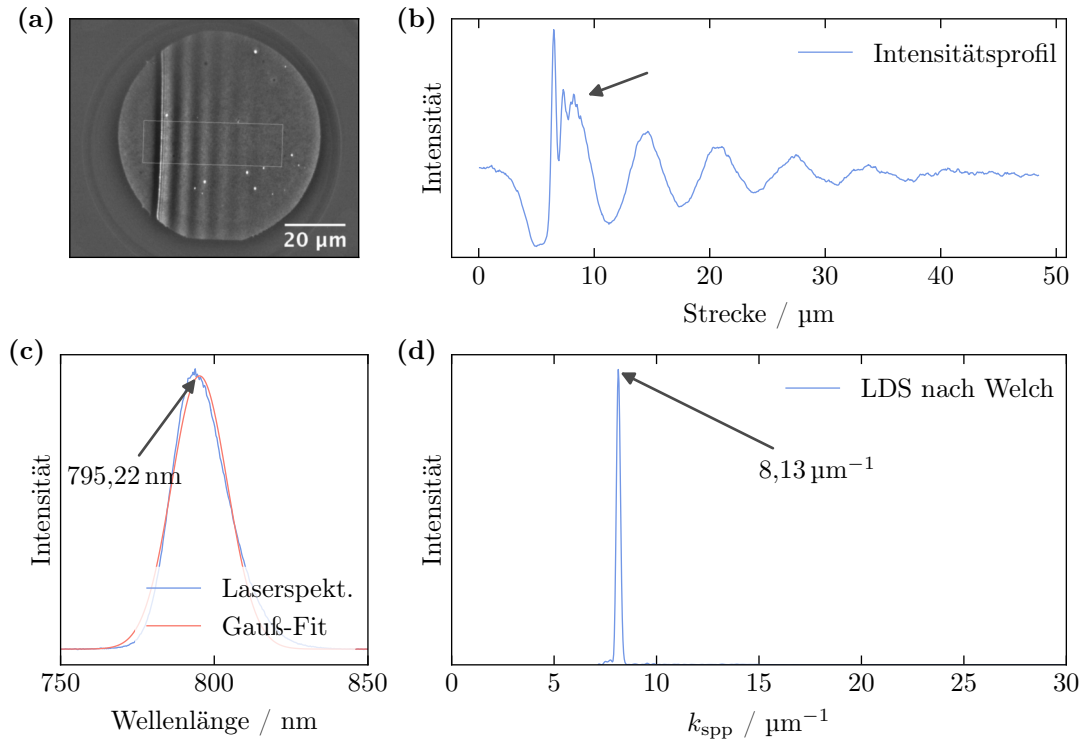


Abbildung 5.9.: (a) PEEM-Aufnahme des LR-SPP-Musters. Das weiße Rechteck zeigt den Bereich der Intensitätsintegration. (b) Entlang des eingezeichneten weißen Rechteckes wurden parallel zu den Wellenfronten die Intensitäten gemittelt und hier gegen die Strecke aufgetragen. Das langwellige Muster ist zu erkennen und mit einem Pfeil die kurzwellige Signatur aus den Aufnahmen in Abbildung 5.7 markiert. (c) Spektrum der anregenden Laserpulse mit einer angefitzten Gauß-Kurve. Beschriftet ist der Mittelwert der Gauß-Kurve. (d) Leistungsdichtespektrum nach Welch des darüber liegenden Intensitätsprofils (b). Es ist der k_{spp} -Wert der Signalspitze markiert.

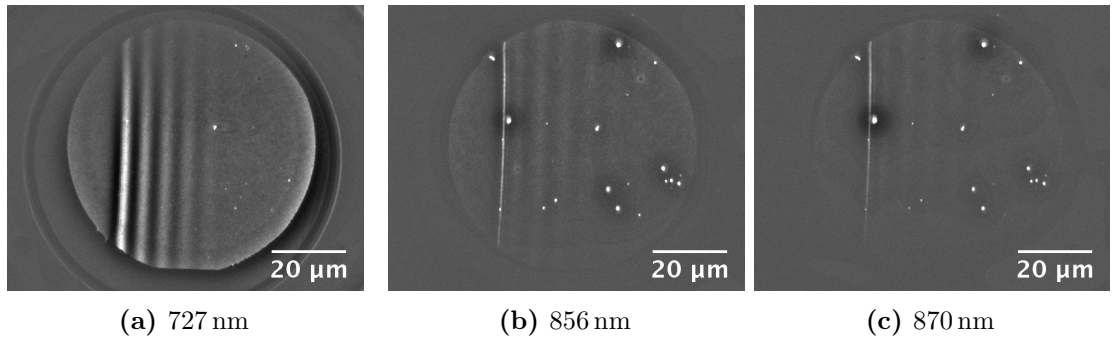


Abbildung 5.10.: PEEM-Aufnahmen der LR-SPP-Messreihe zu der (a) höchsten und (b) niedrigsten Anregungsenergie, die in der Auswertung berücksichtigt wurden. (c) zeigt eine Aufnahme, in der das Plasmonenmuster wegen der geringen Anregungsenergie kaum zu erkennen ist und daher für eine Auswertung nicht herangezogen wurde.

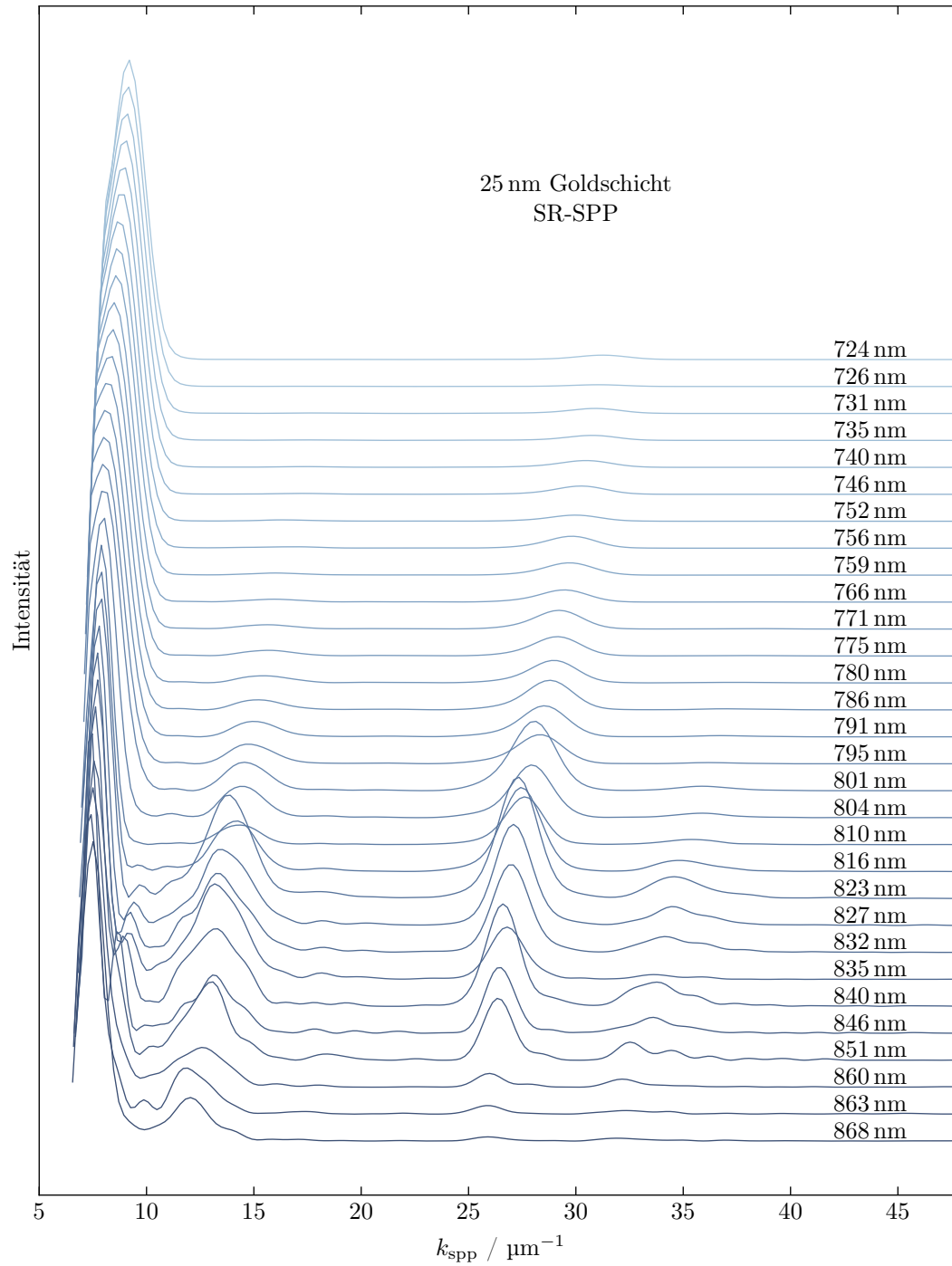


Abbildung 5.11.: Normierte Leistungsdichtespektren für den durchgestimmten Wellenlängenbereich von 724 nm bis 868 nm aus der SR-SPP-Messung für ein Vakuum–25 nm Gold–Silizium-System. Auf der rechten Seite ist das jeweilige Spektrum mit der Mittenwellenlänge der anregenden Laserpulse gekennzeichnet.

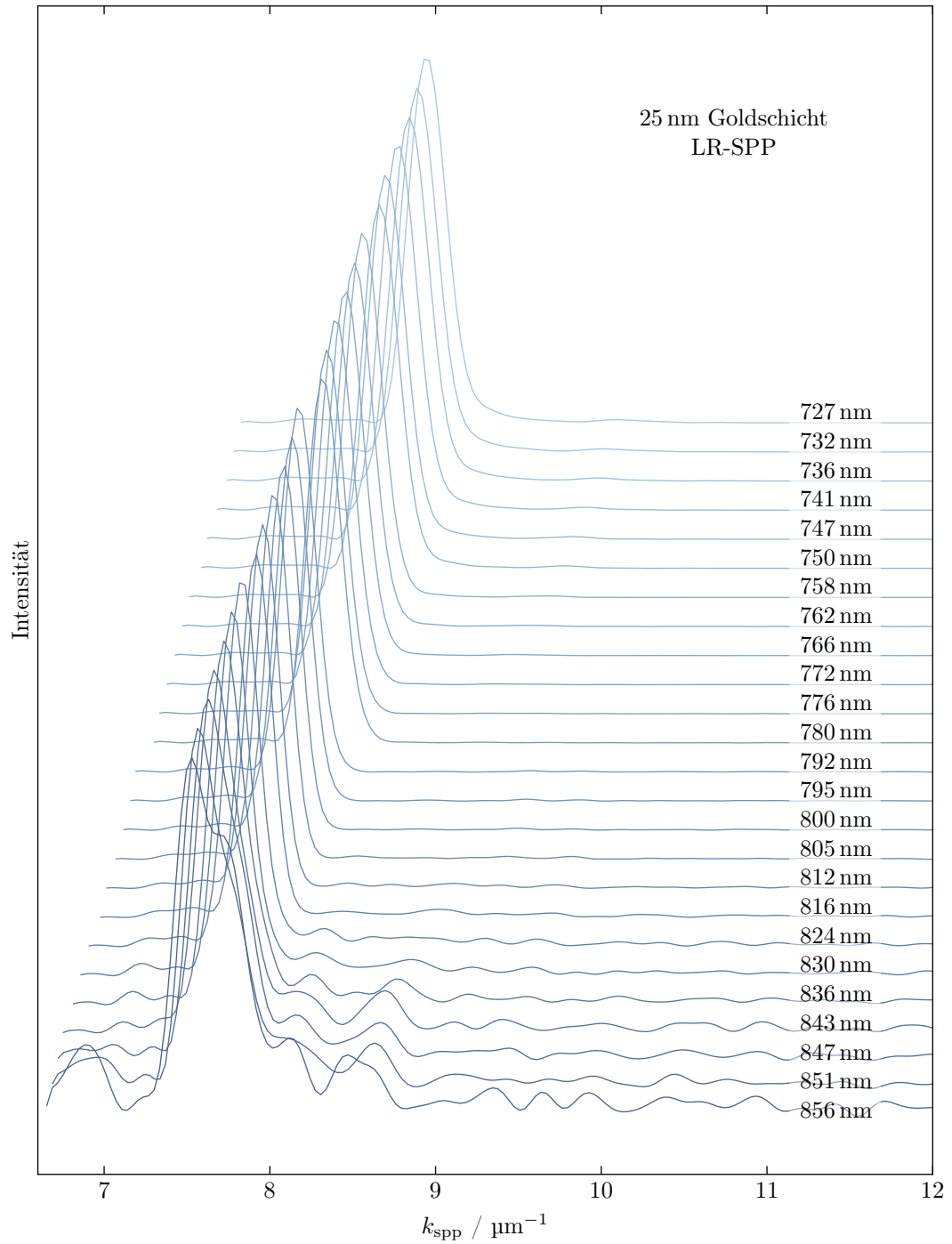


Abbildung 5.12.: Normierte Leistungsdichtespektren für den durchgestimmten Wellenlängenbereich von 724 nm bis 856 nm aus der LR-SPP-Messung für ein Vakuum–25 nm Gold–Silizium-System. Auf der rechten Seite ist das jeweilige Spektrum mit der Mittenwellenlänge der anregenden Laserpulse gekennzeichnet. Es sei auf den stark unterschiedlichen k_{spp} -Bereich zur vorherigen Abbildung 5.11 hingewiesen.

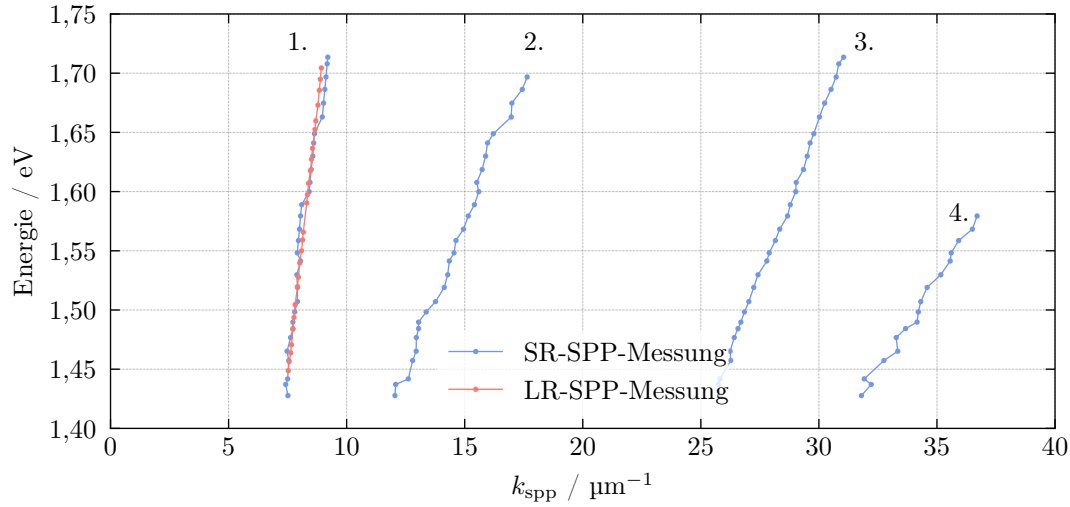


Abbildung 5.13.: Gemessene Dispersionsrelationen für ein Vakuum–25 nm Gold–Silizium-System. Aufgetragen sind die aus Abbildung 5.11 (SR-SPP-Messung) und 5.12 (LR-SPP-Messung) abgelesenen k_{spp} -Werte der Signalspitzen mit zugehöriger Energie. Für die SR-SPP-Messung in blau sind erneut vier verschiedene Moden zu erkennen. Die LR-SPP-Messung hingegen zeigt lediglich eine. Jeder Mode ist eine Zahl zugeordnet, damit sie im Text leichter referenziert werden kann.

In Abbildung 5.11 sind die normierten Leistungsdichtespektren der SR-SPP-Messung für den durchgestimmten Wellenlängenbereich von 724 nm bis 868 nm aufgetragen. Auf der rechten Seite ist jeweils über dem gezeigten Spektrum die Mittenwellenlänge der anregenden Laserpulse markiert. Es ist unter der Annahme von äquidistanten Energieschritten bereits das dispersive Verhalten des Systems zu erkennen. Mit abnehmender Wellenlänge, also mit steigender Anregungsenergie, verschieben sich alle Signalspitzen zu größeren Werten von k_{spp} . Für die ausgeprägte Signatur zwischen $25 \mu\text{m}^{-1}$ und $32 \mu\text{m}^{-1}$ geschieht dies stärker als für beispielsweise den dominanten Peak bei niedrigen k_{spp} . Des Weiteren ist zu erkennen, dass einige Peaks bei höheren Energien kaum noch auszumachen sind. In Abbildung 5.12 ist die gleiche Art von Diagramm mit den Daten der LR-SPP-Messung zu sehen. Dort ist, wie die Beispielauswertung in Abbildung 5.9 zeigt, nur eine Signalspitze pro Spektrum auszumachen. Man sieht, dass das Signal hin zu niedrigen Anregungsenergien aufgrund der geringeren Elektronenausbeute verschmiert.

Es wird zum Maximum jeder Signalspitze beider Messreihen der k_{spp} -Wert bestimmt und mit zugehöriger Anregungsenergie aufgetragen. Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abbildung 5.13 zu sehen. Es sind die vier eben diskutierten Moden der SR-SPP-Messung und die eine Mode der LR-SPP-Messung zu erkennen. Jeder Mode ist eine Zahl zugeordnet, damit sie im Text leichter referenziert werden kann. In Abbildung 5.13 fällt auf, dass die erste Mode von beiden Messreihen wiedergegeben wird. Im Falle der LR-SPP-Messung ist die Kurve glatter als es bei den Datenpunkten der SR-SPP-Messung der Fall ist. Da bei der LR-SPP-Messung nur das langwellige Plasmonenmuster untersucht wurde, ist

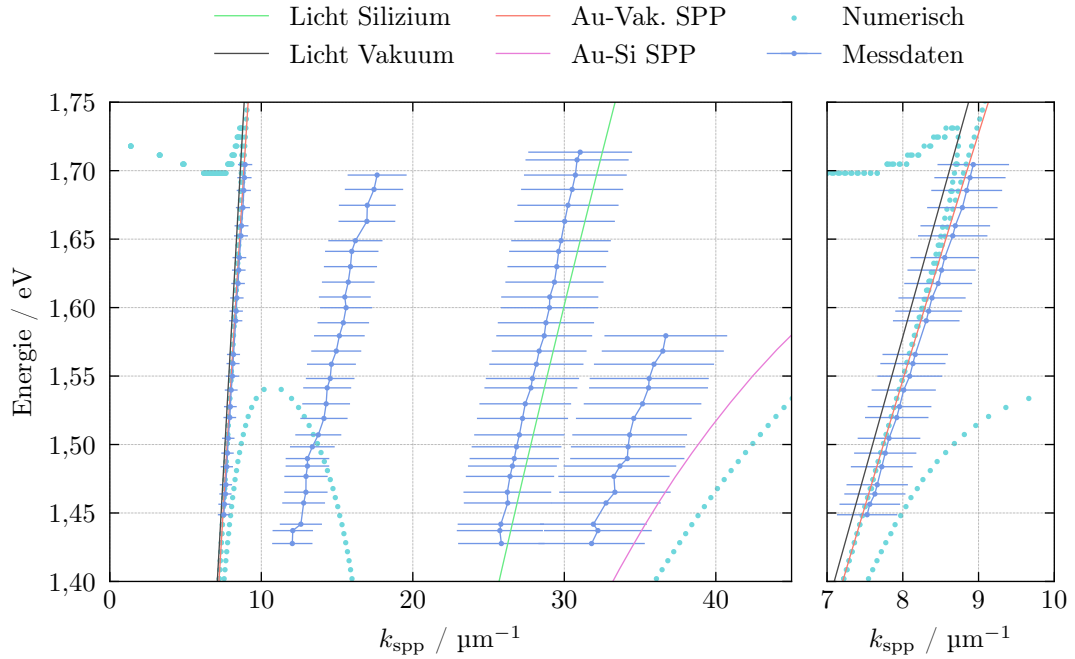


Abbildung 5.14.: Gemessene Dispersionsrelationen für ein Vakuum–25 nm Gold–Silizium-System. Aufgetragen sind die Messdaten mit zugehörigen Unsicherheiten, die Lichtlinien für Vakuum und Silizium, die SPP-Dispersionsrelationen an den Grenzflächen der Halbräume Gold-Silizium und Gold-Vakuum und die nach numerischen Rechnungen bestimmten Dispersionskurven für dieses Vakuum–25 nm Gold–Silizium-Dreischichtsystem gemäß den Ausführungen in 2.2.3. Die Materialdaten in den Berechnungen stammen aus [19] und [42].

es dieser Mode zuzuordnen. Die Abweichung zwischen LR-SPP-Messung und SR-SPP-Messung entsteht durch die Tatsache, dass in der SR-SPP-Messung lediglich maximal eine Periode des langreichweitigen Wellenmuster in die FFT-Analyse eingeht, während in der LR-SPP-Messung bis zu fünf Perioden aufgenommen werden. Dadurch ist das Ergebnis der SR-SPP-Messung im Hinblick auf das langreichweitige Wellenmuster unsicherer, was auch direkt an der Streuung der Datenpunkte erkennbar ist. Im Folgenden werden daher die Messpunkte dieser Mode aus der SR-SPP-Messung nicht mehr gezeigt.

5.1.4. Modenzuordnung

Die physikalischen Ursprünge der Moden können anhand der Abbildung 5.14 nachvollzogen werden. Es sind die eben gezeigten Messergebnisse zusammen mit einigen berechneten Dispersionskurven und den prozentualen Unsicherheiten aus Abschnitt 5.1.2 in einem Diagramm gezeigt. Im rechten Bereich der Abbildung ist die Region um die Vakuumlichtlinie vergrößert dargestellt. Die SPP-Dispersionsrelationen, die mit durchgezogenen Linien eingezeichnet sind, wurden mit Hilfe der Daten aus [42] und [19] über Gleichung 2.1 berechnet. Sie beschreiben Dispersionsrelationen von Oberflächenplasmonen, die an den Grenzflächen

der in der Legende angegebenen Halbräume propagieren. Numerische Rechnungen gemäß des Modells in Abschnitt 2.2.3 eines Vakuum–25 nm Gold–Silizium-Dreischichtsystem sind türkis gepunktet in die Abbildung eingetragen.

Die eben besprochene erste Mode liegt leicht rechts der Vakuumlichtlinie auf der Dispersionsrelation des Gold-Vakuum-SPPs. Somit ist das langwellige Muster in der LR-SPP-Messung (beispielsweise in Abbildung 5.10a zu sehen) eindeutig diesem Oberflächenplasmon zuzuordnen. Auch die Lichtlinie des Siliziums wird von der dritten Mode im Rahmen der Fehler korrekt wiedergegeben. Daher ist das klar sichtbare kurzwellige Muster in den, bisher SR-SPP-Messung genannten, Aufnahmen der Lichtpropagation im Silizium und nicht dem Short-Range-Plasmon zuzuweisen. Dennoch ist die Bezeichnung gerechtfertigt, da diese Messung zum Auflösen der SR-SPPs gedacht war. In Violett ist die berechnete Dispersionsrelation des Gold-Silizium-SPPs gezeigt, die ansatzweise den Verlauf der vierten Mode beschreibt, größtenteils jedoch außerhalb der Toleranzbereiche liegt. Die zweite Mode kann anhand der diskutierten Kurven im Diagramm nicht beschrieben werden.

Die violette Dispersionskurve des Gold-Silizium-SPP hat sich in der numerischen Berechnung eines Dreischichtsystems zu höheren Wellenvektoren verschoben, sodass eine Verbesserung gegenüber dem ungekoppelten Modell zweier Halbräume nicht erzielt werden kann. Des Weiteren sind zwei sich vereinigende Moden im Bereich von $10 \mu\text{m}^{-1}$ zu sehen. Diese können die zweite Mode von links nicht beschreiben und wurden auch nicht gemessen. Lediglich die erste Mode wird ebenfalls von diesem Modell korrekt beschrieben, was im rechten Bereich der Abbildung 5.14 nachvollzogen werden kann. Das Modell hat somit keine Verbesserung in der Beschreibung der Messergebnisse geliefert. Es bedarf daher einer weiterführenden Diskussion der möglichen Ursprünge und potentieller Einflussfaktoren.

Es ist üblich, bevor Gold auf ein Substrat aufgedampft wird, die Oberfläche mit einem sogenannten „Haftlayer“ aus Titan oder Chrom zu präparieren. Dieser verbessert die adhäsiven Eigenschaften des Substrats gegenüber dem Goldfilm und besitzt eine Dicke in der Größenordnung von $\sim 1 \text{ nm}$. Es kann hier nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, dass sich eine solche Schicht zwischen dem Gold und dem Siliziumsubstrat befindet. Zusätzlich kann sich auf der Oberfläche des Siliziumwafers eine dünne SiO_2 -Schicht gebildet haben, bevor er mit Gold präpariert wurde. Diese natürlich gewachsene Oxidschicht kann durchaus bis zu 10 nm dick sein und damit im Bereich der Goldfilmdicke liegen (vgl. Abschnitt 4.1 „Wahl des Substrats“). Aus dem modellierten Dreischichtsystem wird damit potentiell ein komplexes Fünfschichtsystem bestehend aus Vakuum–25 nm Gold–Haftlayer– SiO_2 –Silizium, was nur unzureichend von dem Modell erfasst wird. Dennoch sei hier festgehalten, dass zwei von vier Moden gut und eine Weitere teilweise beschrieben werden können.

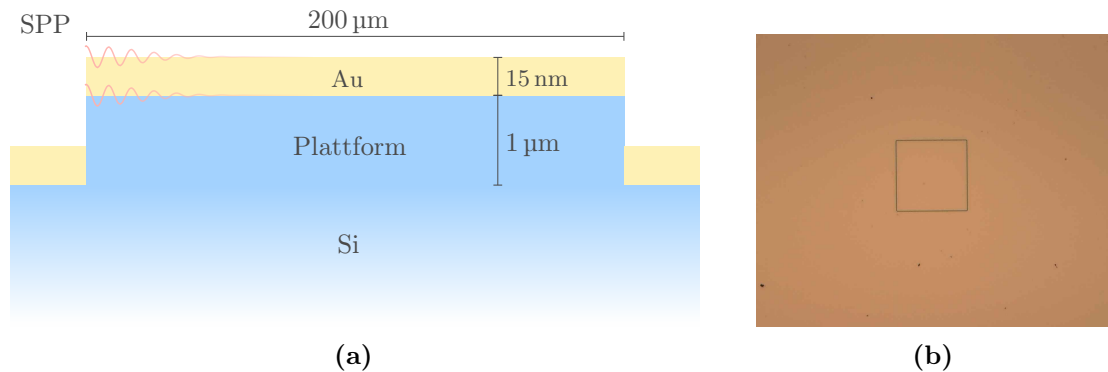


Abbildung 5.15.: (a) Schemazeichnung der für die zweite Referenzuntersuchung verwendeten Probengeometrie. Das Siliziumsubstrat besitzt neun ebenfalls aus Silizium bestehende Plattformen mit Kantenlängen von $200\text{ }\mu\text{m} \times 200\text{ }\mu\text{m}$. Die gesamte Oberfläche ist mit einem 25 nm dicken Goldfilm bedampft. Plasmonen werden an der Gold-Vakuum- und Gold-Silizium-Grenzfläche angeregt (rote Wellen). (b) Lichtmikroskopaufnahme der untersuchten Plattform.

5.2. 15 nm Goldfilm auf Siliziumsubstrat

Die zuvor vorgestellten Dispersionsmessungen an einer Referenzprobe mit 25 nm Goldfilm wurden ebenfalls für ein Probensystem mit einer 15 nm dicken Goldschicht durchgeführt. Allerdings konnten aufgrund unzureichender Probenqualität lediglich Untersuchungen umgesetzt werden, die den eben vorgestellten LR-SPP-Messungen entsprechen. Die Probengeometrie und ein Lichtmikroskopbild der untersuchten Plattform sind in Abbildung 5.15 gezeigt. Das Probensystem ist bis auf die Dicke des evaporierten Goldes identisch zum System der ersten Referenzmessung. Es befinden sich neun $1\text{ }\mu\text{m}$ hohe Si-Plattformen mit Kantenlängen von $200\text{ }\mu\text{m} \times 200\text{ }\mu\text{m}$ auf der Oberfläche. Die Oberflächenplasmonen werden erneut an der Gold-Vakuum- und Gold-Silizium-Grenzschicht angeregt und die Längenkalibrierung wurde ebenfalls analog zu der 25 nm Messung durchgeführt.

Für die Dispersionsmessungen wurde die Laserpulswellenlänge von ca. 720 nm bis 860 nm in 14 Schritten variiert und zu jeder Stufe die Photoemissionsantwort der Probe mit dem PEEM aufgenommen. Abbildung 5.16 zeigt drei Aufnahmen dieser Messreihe. Am rechten Rand des runden Bildausschnitts ist jeweils ein schwarzer Fleck zu erkennen, der für die Längenkalibrierung als Referenzpunkt diente und in Aufnahme 5.16b mit einem weißen Kreis markiert ist. Die Kalibrierung wurde mit einem Fehler von 8 % bestimmt. Auch in diesen Bildern ist eine Streckung des Wellenmusters mit steigender Anregungswellenlänge zu erkennen, wobei in 5.16c das Plasmonenmuster mit bloßem Auge nicht mehr sichtbar ist. Die Probenqualität ist deutlich schlechter als in der vorherigen Referenzmessung, was an der körnigen, verrauschten Photoemissionsantwort der Oberfläche zu erkennen ist. Die Ursache dafür kann die geringe Filmdicke des Goldes und damit einhergehende topographische Inhomogenitäten der Oberfläche sein.

Abbildung 5.17 zeigt auch für diese Messreihe eine Beispielauswertung anhand eines PEEM-Bildes bei einer 739 nm Anregungswellenlänge. Das Intensitätsprofil in 5.17b ist

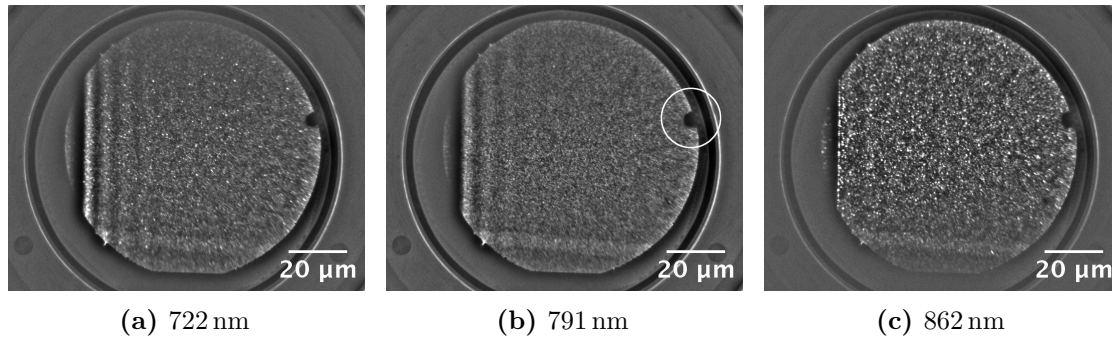


Abbildung 5.16.: PEEM-Aufnahmen der Vakuum-15 nm Gold-Silizium LR-SPP-Messreihe. Zu sehen sind Bilder bei der höchstmöglichen (a) und der niedrigstmöglichen Anregungsenergie (c). (b) zeigt eine Aufnahme aus der Mitte des möglichen Energiespektrums.

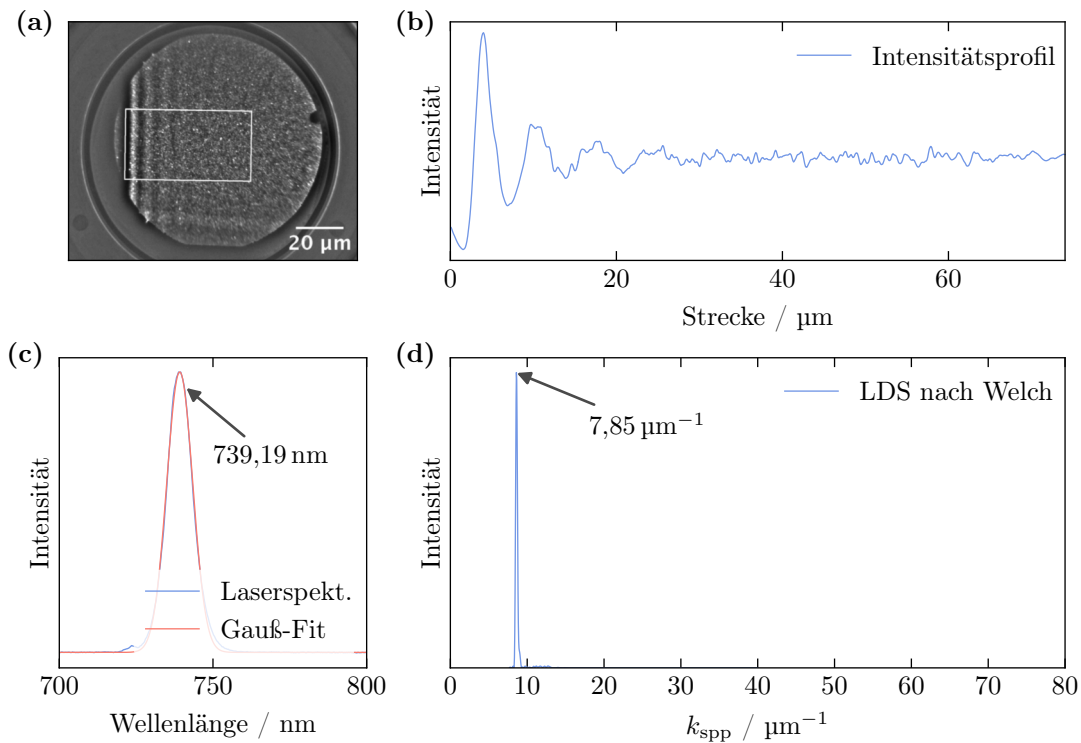


Abbildung 5.17.: (a) PEEM-Aufnahme des LR-SPP-Musters für 15 nm Goldfilmprobe. Das weiße Rechteck zeigt den Bereich der Intensitätsintegration. (b) Entlang des eingezeichneten weißen Rechteckes wurden parallel zu den Wellenfronten die Intensitäten gemittelt und hier gegen die Strecke aufgetragen. Das Wellenmuster klingt schneller ab, als bei der 15 nm Goldfilmprobe. (c) Spektrum des anregenden Laserpulses mit einer angefitteten Gauß-Kurve. Beschriftet ist der Mittelwert der Gauß-Kurve. (d) Leistungsdichtespektrum nach Welch des darüber liegenden Intensitätsprofils (b). Es ist der k_{spp} -Wert der Signalspitze markiert.

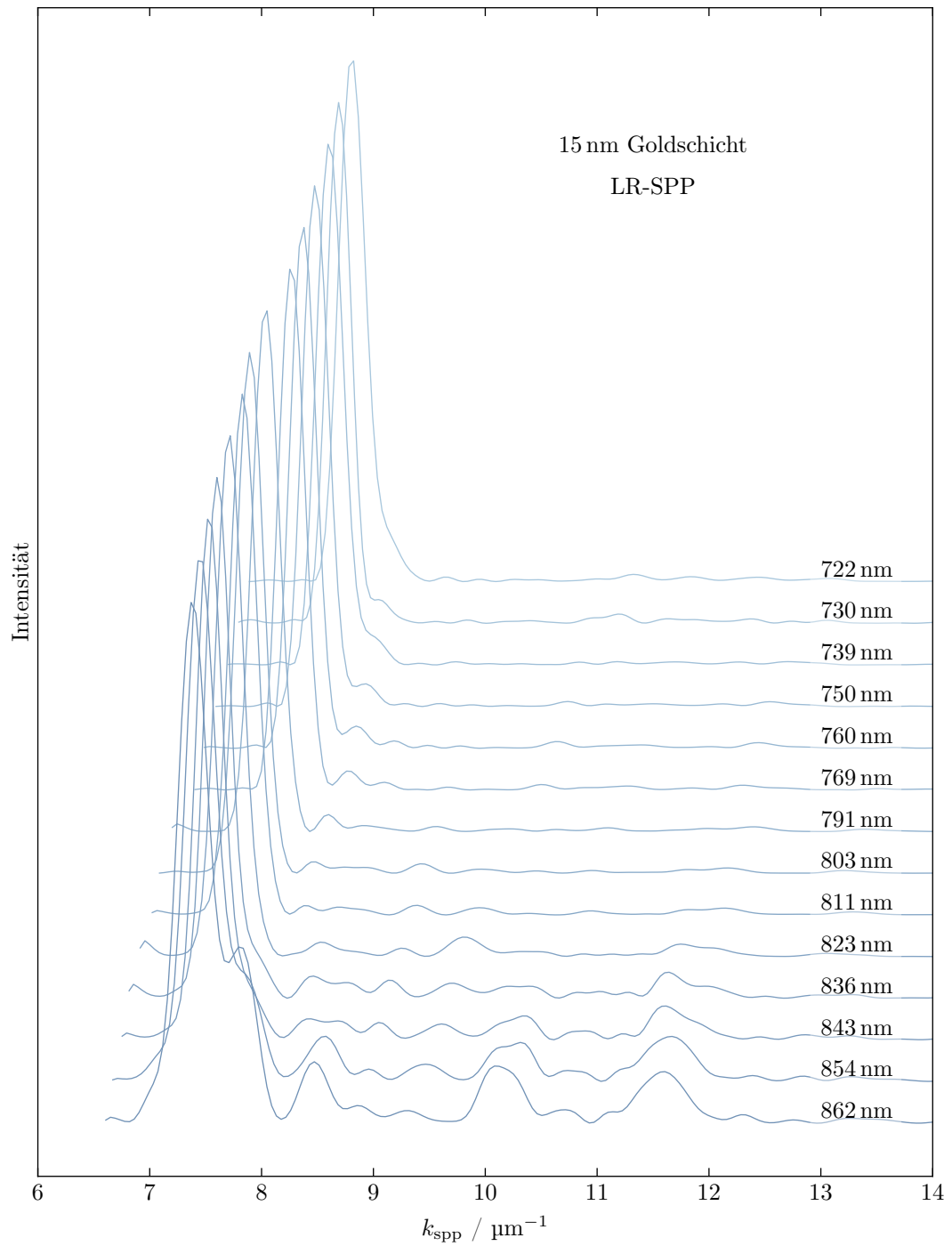


Abbildung 5.18.: Normierte Leistungsdichtespektren für den durchgestimmten Wellenlängenbereich von 722 nm bis 862 nm aus der Dispersionsmessung des Vakuum–15 nm Gold–Silizium-Systems. Auf der rechten Seite ist das jeweilige Spektrum mit der Mittenwellenlänge der anregenden Laserpulse gekennzeichnet.

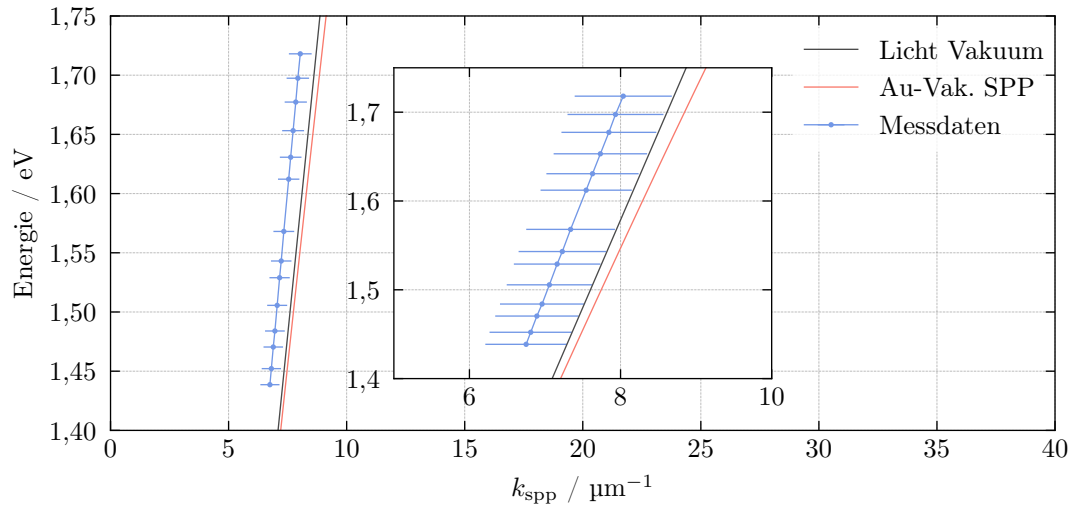


Abbildung 5.19.: Gemessene Dispersionsrelation des Vakuum–15 nm Gold–Silizium-Systems. Zusätzlich sind die Vakuumlichtlinie und das Gold-Vakuum-SPP eingezeichnet. Das innere Diagramm zeigt eine Vergrößerung des relevanten Bereichs. Für die Kurve des Gold-Vakuum-SPPs wurde Gleichung 2.1 mit Daten aus [19] verwendet.

aufgrund der verrauschten Oberfläche ebenfalls sehr uneben. Dennoch sind die ersten drei Perioden der Plasmonenwelle zu erkennen. Das Leistungsdichtespektrum in 5.17d zeigt einen ausgeprägten Peak bei $7,85 \mu\text{m}^{-1}$. Die normierten Leistungsdichtespektren der gesamten Messreihe sind in Abbildung 5.18 gezeigt. Auch hier erkennt man ein dispersives Verhalten des Systems. Der dominante Peak verschiebt sich mit steigender Anregungsenergie zu höheren k_{spp} . Bei Wellenlängen über 811 nm kommen weitere vergleichsweise stark ausgeprägte Signalanteile dazu. Die Plasmonenwelle geht bei diesen Anregungsenergien im Rauschen unter und kann infolgedessen nicht mehr aufgelöst werden. Trotz eines großen Integrationsbereich entlang der Wellenfronten kann das Rauschen nicht kompensiert werden. Mitunter weisen die Leistungsdichtespektren dementsprechend viele Signalanteile auf. In Anhang B sind zur Dokumentation der Datenlage die Linienprofile der gesamten Messreihe gezeigt. Gerade bei der Anregungswellenlänge von 861 nm geht effektiv lediglich eine Periode in die Auswertung mit ein.

In Abbildung 5.19 ist die aus der Messreihe bestimmte Dispersionsrelation des Plasmonenmusters gezeigt. Zugleich sind dort die Vakuumlichtlinie und das Gold-Vakuum-Plasmon zu sehen. Es fällt auf, dass die Messdaten links der Lichtlinie liegen und somit eine radiative Mode zeigen. Dies wird auf einen mit 8 % womöglich zu gering geschätzten Fehler der Längenkalibrierung zurückgeführt. Die Wellensignatur in den PEEM-Bildern ist analog zu den langwelligen Mustern in der 25 nm -Referenzmessung zu verstehen, die dem Gold-Vakuum-Plasmon zugeordnet werden konnten. Daher wird hier davon ausgegangen, dass die Längenkalibrierung aufgrund der schlechten Datenqualität einen größeren Fehler als angenommen besitzt und die hier gemessene Mode ebenfalls dem Gold-Vakuum-Plasmon entspricht.

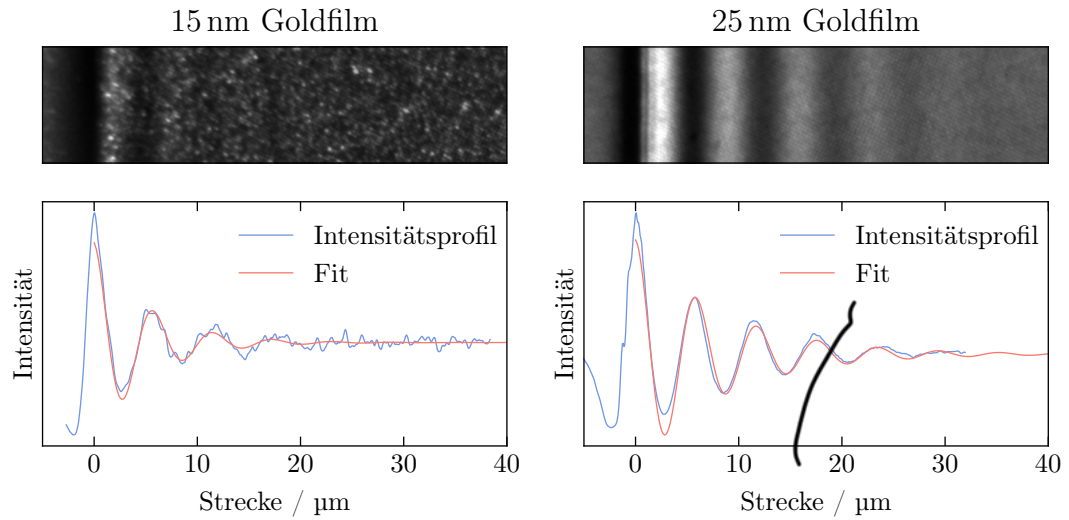


Abbildung 5.20.: Vergleich der Gold-Vakuum-SPP-Propagationslänge aus den Referenzmessungen an 15 nm und 25 nm Goldfilmproben. Die Anregungswellenlänge beträgt 760 nm. Die Parameter der Fit-Kurven sind in Tabelle 5.2 gezeigt. Im Falle der 25 nm Goldfilmprobe ist die Propagationslänge deutlich größer.

5.3. Vergleich der Referenzmessungen

In der hier untersuchten Probengeometrie mit asymmetrischer dielektrischer Umgebung entspricht das Gold-Vakuum-Plasmon, gemäß den Ausführungen im Grundlagenteil 2.2.3, der symmetrischen Mode und ist durch Leckstrahlung ins Dielektrikum höherer Brechzahl, in diesem Fall Silizium, gedämpft. Dieser Effekt wird mit sinkender Metallfilmdicke verstärkt [21, S. 19f.]. Es wird daher eine geringere Propagationslänge des Gold-Vakuum-SPPs an 15 nm Goldfilmen erwartet, als an den 25 nm. Dies soll unter den folgenden Annahmen überprüft werden:

1. Die gemessene radiative Mode aus den 15 nm-Referenzdaten ist das Gold-Vakuum-SPP und lediglich aufgrund einer ungenauen Längenkalibrierung links der Lichtlinie.
2. Die Wellenlänge des Gold-Vakuum-SPPs ist in beiden Referenzmessungen identisch.

Auf Basis dieser Annahmen wurde für die folgenden Ausführungen die Längenkalibrierung der 15 nm PEEM-Aufnahmen manuell so angepasst, dass das Wellenmuster eine identische Wellenlänge zu der entsprechenden 25 nm PEEM-Aufnahme hat, um eine Vergleichbarkeit der Propagationslängen zu schaffen. Die zweite Annahme ist mit großen Ungenauigkeiten behaftet, da man davon ausgehen muss, dass auch die Wellenlänge durch die Änderung der Schichtdicke beeinflusst wird. Dieser Effekt ist allerdings deutlich kleiner, als der Effekt auf die Dämpfung. Daher kann zur Darstellung der Dämpfungsänderung diese Annahme gemacht werden. In Abbildung 5.20 sind PEEM-Aufnahmen des Gold-Vakuum-SPPs bei einer Anregungswellenlänge von 760 nm auf der 15 nm und der 25 nm Goldfilmprobe

Tabelle 5.2.: Fit-Parameter der in Abbildung 5.20 gezeigten Fit-Kurven gemäß Gleichung 5.5

	$p/\mu\text{m}^{-1}$	$\beta/\mu\text{m}^{-1}$
15 nm Goldfilmprobe	1,08	0,20
25 nm Goldfilmprobe	1,06	0,12

gezeigt. Darunter befindet sich ein Intensitätsprofil entlang des gezeigten Ausschnittes mit jeweils einer angefitzten Kurve der Form

$$f(x) = A \cdot \cos(p x) \cdot \exp(-\beta x) + c. \quad (5.5)$$

Die Größen A , p , β und c sind die Fit-Parameter. x entspricht der Strecke auf der Oberfläche. Die Spitzen des ersten Wellenmaximums beider Intensitätsprofile wurden manuell auf den Streckennullpunkt gesetzt und der Fit lediglich für positive x -Werte durchgeführt. Bereits in den PEEM-Aufnahmen ist das schnellere Abklingen der SPP-Welle bei der 15 nm Goldfilmprobe im Vergleich zur 25 nm Goldfilmprobe zu erkennen.

Die Ergebnisse der beiden relevanten Fit-Parameter p und β sind in Tabelle 5.2 eingetragen. Die Periodizität der Welle wird durch den Wert von p und die Dämpfung durch den Wert von β ausgedrückt. Im Falle der 15 nm Goldfilmprobe ist β signifikant größer als bei der 25 nm Probe. Das bedeutet, die Propagationslänge des Gold-Vakuum-SPPs ist beim dünneren Goldfilm geringer. Das manuelle Anpassen des Längenkalibrierungsfaktors für die 15 nm PEEM-Aufnahmen kann anhand des Fit-Parameters p überprüft werden. Dieser gibt die Periodizität an und ist in beiden Fällen nahezu identisch.

Somit kann hier die qualitative Vorhersage, dass die symmetrische Gold-Vakuum-SPPs-Mode an dünneren Goldfilmen stärker gedämpft ist, mit den Messdaten bestätigt werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass andere Dämpfungseffekte, wie zum Beispiel Oberflächenrauigkeit, ebenfalls eine signifikante Rolle spielen können. Welcher Effekt an dieser Stelle überwiegt, sagt diese Messung nicht aus.

5.4. Zwischenergebnis

Die Referenzmessungen haben gezeigt, dass die 25 nm Goldfilme für weiterführende Untersuchungen an den TMDC-Gold-Hybridsystemen besser geeignet sind als die 15 nm Filme. Die Dämpfung an der dünnen Goldschicht ist aufgrund von Leckstrahlung oder Oberflächenrauigkeiten zu stark, um das Beating-Pattern auswerten zu können. Darüber hinaus wurde nachgewiesen, dass es möglich ist, durch das Metall hindurch Moden zu detektieren. Diese propagieren entweder an der Substrat-Metall-Grenzfläche oder im Substrat selbst. Dies ist eine wichtige Erkenntnis und Voraussetzung für die weiteren Messungen. Die Berechnungen und theoretischen Beschreibungen der Messdaten liefern qualitative Übereinstimmungen, können jedoch nicht die komplette Realität widerspiegeln. Dies liegt möglicherweise an einer komplexeren Probengeometrie, als es die verwendeten Modelle annehmen.

6. Dispersionsmessungen an TMDC-Gold-Hybridsystemen

Dieses Kapitel stellt mehrere Dispersionsmessungen und eine zeitaufgelöste Messung an MoS₂- und MoSe₂-Gold-Hybridsystemen vor. In den vorangegangenen Kapiteln wurden durch die Beschreibung der Messmethoden, der Probenpräparation und Charakterisierung und des Studiums der Modenkopplung zweier naher Oberflächenplasmonenwellen die notwendigen Grundlagen für das Verständnis dieses Systems geschaffen. Die Modenkopplung wurde zu Beginn der Arbeit auf ein theoretisches Fundament gestellt, das es in diesem Teil weiter zu testen gilt. Zunächst geht das Kapitel auf die MoS₂-Messung ein. Es konnten erfolgreich Oberflächenplasmonen auf der Flocke angeregt und ausgewertet werden, was zu Beginn der Arbeit nicht sicher war. Ein kurzwelliges Muster, das potentiell auf ein SPP an der Gold-MoS₂-Grenzfläche hinweisen würde, konnte nicht nachgewiesen werden. Die MoSe₂-Messungen hingegen lieferten neben Aufnahmen des LR-SPPs auch Bilder, auf denen in hoher Qualität ein kurzwelliges Muster sichtbar ist. Beide Messreihen werden hier vorgestellt und mit theoretischen Überlegungen verglichen.

6.1. MoS₂-Gold-Hybridsystem

Für die MoS₂-Messungen wurde aus den in Abschnitt 4.4 vorgestellten Gründen die Probengeometrie gemäß Abbildung 6.1 gewählt. Das TMDC wird auf ein Siliziumsubstrat mit einer 300 nm dicken SiO₂-Schicht aufgebracht und die gesamte Oberfläche mit einem 25 nm dicken Goldfilm bedampft. Mittels der optischen Mikroskopie können vor Aufdampfen des Goldes erste Aussagen über die Flockendicke gemacht werden. Plasmonische

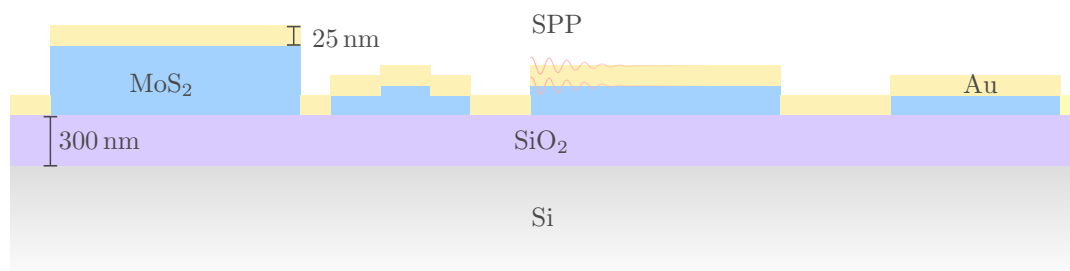


Abbildung 6.1.: Probengeometrie für die MoS₂-Dispersionsmessung. Auf einem Siliziumsubstrat mit einer 300 nm dicken SiO₂-Schicht werden mit der weiter oben vorgestellten Präparationstechnik MoS₂-Flocken deponiert. Die gesamte Oberfläche wird mit einem 25 nm dicken Goldfilm bedampft, sodass Plasmonen an der Gold-Vakuum- und Gold-MoS₂-Grenzfläche angeregt werden.

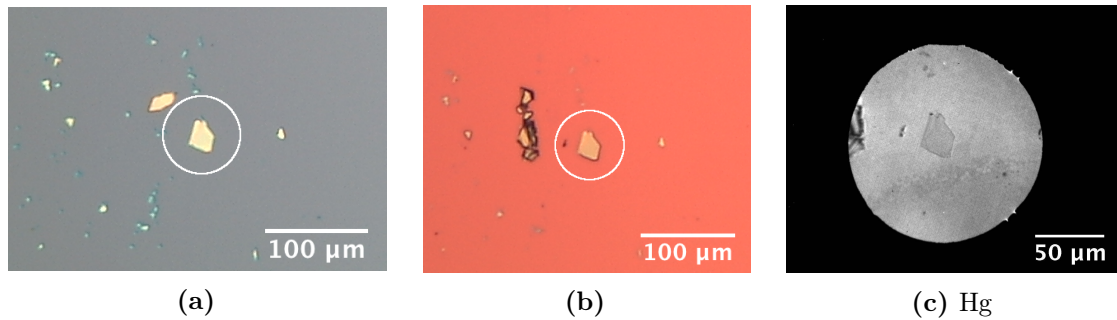


Abbildung 6.2.: Aufnahmen der für die Dispersionsmessung verwendeten MoS₂-Flocke. **(a)** Lichtmikroskopaufnahme ohne Goldfilm **(b)** Lichtmikroskopaufnahme mit 25 nm Goldfilm. Weitere MoS₂-Rückstände sind links neben der Flocke deponiert worden. **(c)** PEEM-Aufnahme der Flocke.

Anregungen finden bei dieser Probengeometrie an der Gold-Vakuum- und Gold-MoS₂-Grenzschicht statt. Beide Arten können, wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, mit dem PEEM gemessen werden. In Abbildung 6.2 sind zwei Lichtmikroskopbilder und eine PEEM-Aufnahme der untersuchten Flocke zu sehen. Das erste Bild 6.2a zeigt die mit MoS₂ präparierte Probenoberfläche. Mit einem weißen Kreis ist dort die untersuchte Flocke markiert. Sie hat eine Ausdehnung von ca. 25 µm × 25 µm und besitzt eine gelbliche Färbung, sodass die Dicke anhand der Graphen in Abbildung 4.13 auf 30 nm bis 50 nm geschätzt werden kann. Im danebenstehenden Bild 6.2b ist derselbe Oberflächenausschnitt mit aufgedampften Goldfilm zu sehen. Es ist klar erkennbar, dass sich die Farbgebung des Substrats signifikant verändert hat. Auch ist bei dem Arbeitsschritt der Bedampfung ein weiterer TMDC-Rückstand links neben der markierten Flocke deponiert worden. Anhand der Positionen der umliegenden Flocken kann jedoch verifiziert werden, dass es sich um dieselbe Flocke und nicht um eine bloß ähnlich geformte handelt. In der dritten Abbildung 6.2c ist schließlich eine PEEM-Aufnahme der Flocke zu sehen. Als Lichtquelle diente dort eine Quecksilberdampfampe, sodass kein Plasmonenmuster zu erkennen ist. Auch dort kann die Flocke zweifelsfrei anhand der umliegenden Rückstände identifiziert werden.

Da auf der Probenoberfläche keine bekannten Referenzstrecken zur Verfügung stehen, wurde die Längenkalibrierung in diesem Fall nicht wie bereits weiter oben beschrieben durchgeführt, sondern auf die gegebenen Kalibrierungsfaktoren des Lichtmikroskops zurückgegriffen. Die Flocke wird mit Hilfe des Lichtmikroskops vermessen und die Strecken auf die PEEM-Aufnahmen übertragen. Eine genauere Erläuterung des Vorgehens ist in Abschnitt 6.2.1 im Rahmen der MoSe₂-Messung gegeben.

6.1.1. Dispersionsmessung

In Abbildung 6.3 sind drei PEEM-Aufnahmen des Wellenlängenscans zu verschiedenen Anregungsenergien gezeigt. Die Anregungswellenlängen sind in der jeweiligen Bildunterschrift angegeben. Das Plasmonenmuster und die Umrisse der MoS₂-Flocke sind klar zu erkennen. Die erste Aufnahme 6.3a lässt vier und die letzte Aufnahme nur noch drei Intensitätsmaxima erkennen. Dies ist auf die höhere Anregungswellenlänge und das

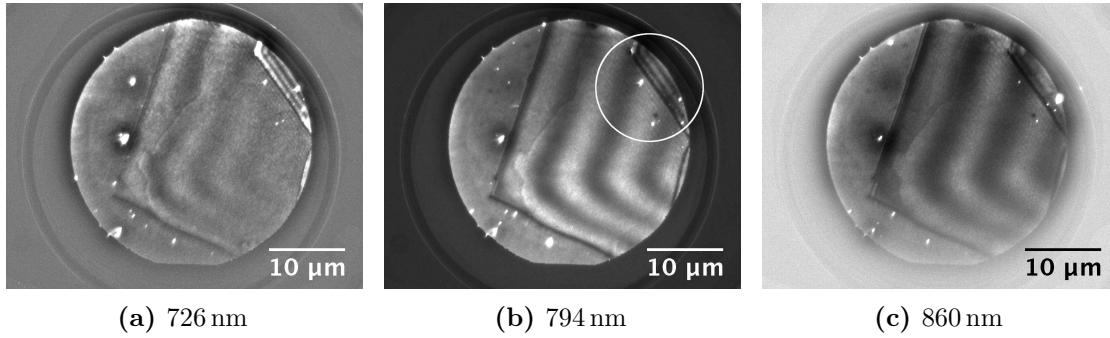


Abbildung 6.3.: PEEM-Aufnahmen der Dispersionsmessung an mit 25 nm Gold bedecktem MoS₂ auf SiO₂-Substrat. Im Bereich des Wellenmusters befindet sich die MoS₂-Flocke, außerhalb das mit Gold bedeckte Substrat. Um das Plasmonenmuster in Abbildung (c) sichtbar zu machen, ist aufgrund von Kontrastanpassungen der sonst dunkle Rahmen aufgehellt. In Aufnahme (b) sind mit einem weißen Kreis ein Wellenmuster auf dem Substrat und ein Rückläufiges auf der Flocke markiert.

dadurch modifizierte Beating-Pattern zurückzuführen. In dem dritten Bild musste der Kontrast nachträglich bearbeitet werden, sodass das Plasmonenmuster auf der Flocke sichtbar wird. Dadurch sind die sonst dunklen Bereiche außerhalb des runden Sichtfeldes stark aufgehellt. Am rechten oberen Rand der Flocke ist sehr schwach eine rückläufige Plasmonenwelle und rechts darüber eine Welle auf dem Substrat zu erkennen, die hier beide jedoch nicht ausgewertet werden. Dieser Bereich ist in PEEM-Aufnahme 6.3b mit einem weißen Kreis markiert.

Die Abbildung 6.4 greift sich eine PEEM-Aufnahme des Wellenlängenscans heraus und zeigt wie in den vorangegangenen Messungen beispielhaft die Auswertung des Plasmonenmusters. Es sind das Intensitätsprofil zu dem mit einem weißen Rechteck markierten Bereich in der PEEM-Aufnahme, das Spektrum der anregenden Laserpulse und das Leistungsdichtespektrum, berechnet aus dem darüber liegenden Intensitätsprofil, zu sehen. In diesem Fall ist bei der Auswertung zu beachten, dass die Anregungskante einen nicht zu vernachlässigenden Winkel zu der Einfallsebene der Laserpulse hat. Der Neigungswinkel beträgt 18,9° und wurde gemäß den Ausführungen in [33, S. 50 ff.] berücksichtigt. Die Differenz zu den unkorrigierten k_{spp} -Werten übersteigt zu keinem Zeitpunkt $0,052 \mu\text{m}^{-1}$, was die Vernachlässigung in den vorangegangenen Messungen, bei denen der Neigungswinkel im Bereich von $< 5^\circ$ liegt, rechtfertigt. In der PEEM-Aufnahme ist innerhalb der Flocke eine Stufe direkt hinter dem ersten Maximum der Plasmonenwelle (von der Anregungskante aus gezählt) innerhalb des weißen Rechtecks zu sehen. Diese war in den Lichtmikroskopaufnahmen nicht zu sehen und bekräftigt erneut den in Abschnitt 4.3.2 vorgestellten komplementären Charakter des PEEMs im Bezug auf die Probencharakterisierung. Die Stufe ist eine potentielle Fehlerquelle, deren Einfluss an dieser Stelle jedoch nicht quantifiziert werden kann. In dem Intensitätsprofil ist sie auch erkennbar und mit einem Pfeil markiert. Das LDS liefert lediglich einen dominanten Peak, der in dem vorgestellten Fall bei $8,16 \mu\text{m}^{-1}$ liegt. Alle Leistungsdichtespektren dieser Dispersi-

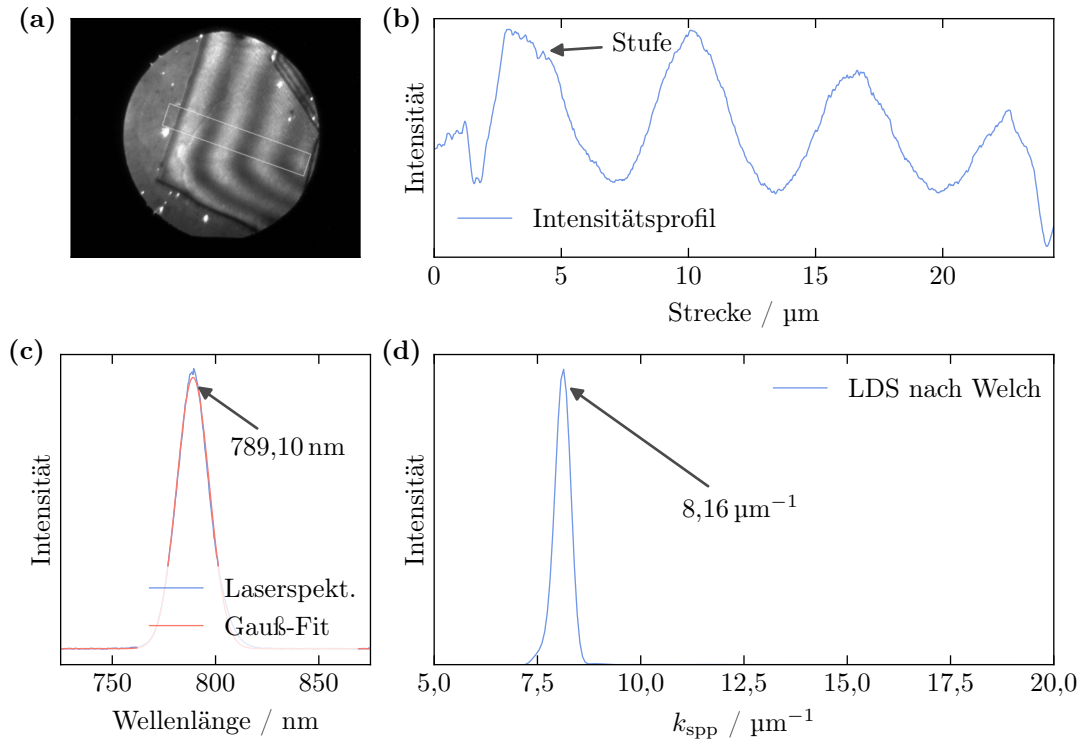


Abbildung 6.4.: (a) PEEM-Aufnahme der goldbedeckten MoS₂-Flocke. Ein weißes Rechteck zeigt den Bereich der Intensitätsintegration. (b) Entlang des weißen Rechtecks parallel zu den Wellenfronten gemittelte Intensitäten. (c): Spektrum der anregenden Laserpulse mit angefitzter Gauß-Kurve. (d) Leistungsdichtespektrum nach Welch des darüber liegenden Intensitätsprofils (b).

onsmessung sind in Abbildung C.2 in Anhang C gezeigt. Die k_{spp} -Positionen werden für alle gemessenen Anregungswellenlängen herausgearbeitet.

Anregungsenergie und k_{spp} -Positionen gegeneinander abgebildet liefern die gesuchte Dispersionsrelation in Abbildung 6.5a. Dort sind zusätzlich die Vakuumlichtlinie und die Dispersionsrelation des Gold-Vakuum-SPPs gemäß Gleichung 2.1 mit den Daten aus [19] eingezeichnet. Fehlerbalken für die Messdaten sind aufgrund der weiter unten erläuterten abweichenden Längenkalibrierung nicht angegeben. Die gemessene Dispersion liegt leicht rechts der Vakuumlichtlinie und besitzt eine ähnliche Steigung. Die Dispersionsrelation eines Oberflächenplasmons an einer Gold-Vakuum-Grenzschicht beschreibt mit großer Übereinstimmung den Verlauf der Kurve. In Abbildung 6.5b sind berechnete Werte für Real- und Imaginärteil der Dispersionsrelation eines an einer MoS₂-Gold-Grenzfläche propagierenden SPPs mit Daten aus [18] für den MoS₂-Volumenkristall und aus [19] für evaporiertes Gold gezeigt. Der blau schattierte Bereich gibt die im Experiment zugänglichen Energien an. Ab der niedrigstmöglichen Energie von ca. 1,44 eV ist der Imaginärteil der Dispersionrelation stets größer als 2,8 μm^{-1} . Daraus folgt, dass die

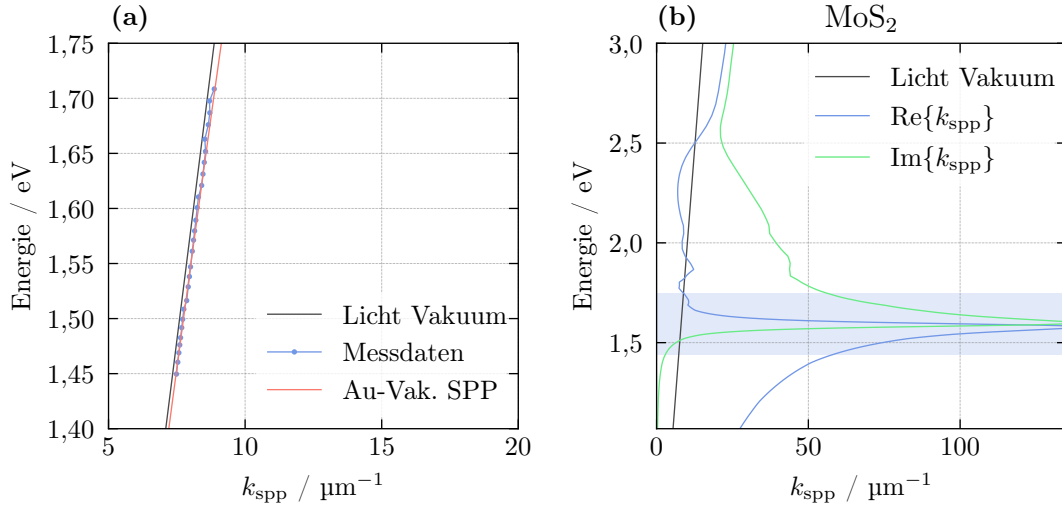


Abbildung 6.5.: (a) An einem Vakuum-25 nm Gold-MoS₂-Probensystem gemessene Dispersionsrelation. Es sind zusätzlich die Vakuumlichtlinie und die Gold-Vakuum-SPP Dispersionsrelation nach Gleichung 2.1 mit Daten aus [19] gezeigt. (b) Real- und Imaginärteil der Gold-MoS₂-SPP-Dispersionsrelation, ebenfalls nach Gleichung 2.1 berechnet, mit Daten aus [19] und [18].

Propagationslänge im besten Fall [5, S. 28]

$$L = \frac{1}{2 \operatorname{Im}\{k_{\text{spp}}\}} = \frac{1}{2 \cdot 2,8 \mu\text{m}^{-1}} \approx 180 \text{ nm} \quad (6.1)$$

beträgt.

Sie gibt die Strecke an bis die SPP-Welle bis auf $1/e$ abgefallen ist ($e \equiv$ Euler'sche Zahl). Dies bedeutet, dass die Propagationslänge im messbaren Wellenlängenbereich stets kleiner als 180 nm ist. Da der Kalibrierungsfaktor für die PEEM-Bilder ca. 37 nm/px beträgt, dürfte die Welle lediglich über einen Bereich von fünf Pixeln messbar sein. Das ist unter Berücksichtigung des Bildrauschens in der hier gezeigten Vergrößerung nicht aufzulösen. Außerdem kommt erschwerend hinzu, dass in dem Energiebereich geringer Dämpfung ($< 1,5 \text{ eV}$) der Photoemissionsstrom sehr gering ist. Es ist daher nachvollziehbar, dass für diese Vergrößerungsstufe und in diesem Wellenlängenbereich keine zweite Mode im Spektrum sichtbar ist.

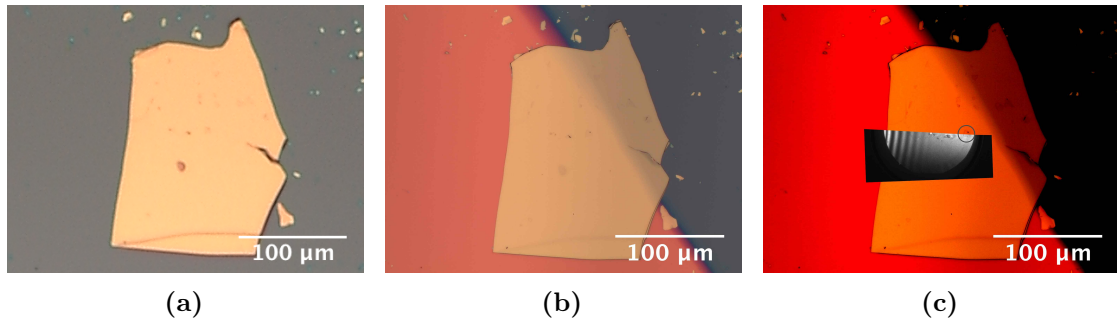


Abbildung 6.6.: Lichtmikroskopaufnahme der untersuchten MoSe₂ Flocke (a) vor und (b) nach dem Aufdampfen des 25 nm dicken Goldfilms. (c) Veranschaulichung der PEEM-Längenkalibrierung. Der Kontrast wurde angepasst. Eine PEEM-Aufnahme wurde auf die Lichtmikroskopaufnahme gelegt und Skalierung, Translation und Rotation der Aufnahme modifiziert, bis die Kante und eine Erhebung im Inneren der Flocke von beiden Bildern in Deckung gelangten.

6.2. MoSe₂-Gold-Hybridsystem

Für die MoSe₂-Messungen wurde ebenfalls die Probengeometrie gemäß Abbildung 6.1 mit MoSe₂ anstatt MoS₂ zwischen Gold und SiO₂ gewählt. Mittels der optischen Mikroskopie konnten auch hier vor Aufdampfen des Goldes erste qualitative Aussagen über die Flockendicke gemacht werden. Zu beachten ist jedoch, dass die weiter oben vorgestellten Untersuchungen zur Flockendicke an MoS₂ und nicht MoSe₂ durchgeführt wurden. Die durchgeführten lichtmikroskopischen Untersuchungen an beiden Stoffen ließen mit dem bloßen Auge keinen Unterschied in der optischen Antwort der TMDCs feststellen. Es sind beispielsweise ähnliche, bläuliche Rückstände vorhanden, die ohne weitere Untersuchungen ebenfalls als Flocken mit < 15 nm Dicke angenommen wurden, da die Messungen von [1, Hai Li et al.] qualitativ ähnliche lichtmikroskopische Antworten für andere TMDCs gezeigt haben. Plasmonische Anregungen finden in dieser Probengeometrie ebenfalls an der Gold-Vakuum- und Gold-MoSe₂-Grenzschicht statt.

In Abbildung 6.6a ist eine lichtmikroskopische Aufnahme der untersuchten Flocke vor Aufdampfen des Goldfilms gezeigt. In der danebenstehenden Abbildung 6.6b ist im linken Bereich die mit Gold bedampfte Oberfläche und im rechten noch immer das SiO₂-Substrat zu sehen. Die Befestigungsvorrichtung zum Bedampfen der Proben hat den rechten Bereich abgedeckt, sodass dort kein Gold deponiert werden konnte. Die linke Kante, an der die Messungen durchgeführt wurden, ist jedoch vollständig bedeckt.

An dem MoSe₂-Gold-Hybridsystem wurden Dispersionsmessungen in zwei verschiedenen Vergrößerungsstufen durchgeführt. Die erste Messung bildet ein langwelliges und die zweite ein kurzwelliges Beating-Pattern ab. Dementsprechend werden diese Messungen im Folgenden auch als LR-SPP-Messung und SR-SPP-Messung bezeichnet.

6.2.1. Längenkalibrierung

Die Längenkalibrierung der LR-SPP-Aufnahmen wurde anders durchgeführt als bei dem in 5.1.2 vorgestellten Verfahren für die Referenzmessungen. Diesmal stehen keine Referenzlängen auf der Oberfläche zur Verfügung, sodass die Kalibrierung anhand von lichtmikroskopischen Aufnahmen durchgeführt werden musste. Dafür wurden zwei markante Stellen auf der Probenoberfläche bestimmt, die sowohl auf der PEEM- als auch auf der lichtmikroskopischen Aufnahme gut zu sehen sind. Für die verschiedenen Vergrößerungsstufen des Lichtmikroskops existieren Kalibrierungsfaktoren, anhand derer der Abstand der zwei Stellen bestimmt und auf das PEEM-Bild übertragen werden kann. In Abbildung 6.6c ist das Vorgehen veranschaulicht. Der Hintergrund zeigt das Lichtmikroskopbild der MoSe₂-Flocke mit erhöhtem Kontrast. Dadurch ist eine Erhebung im Inneren der Flocke besser sichtbar. Als Referenzstrecke wird der Abstand von der linken Flockenkante zu dieser Erhebung gewählt. Eine PEEM-Aufnahme wird auf die Lichtmikroskopaufnahme gelegt und Skalierung, Translation und Rotation der Aufnahme modifiziert, bis die Kante und die Erhebung von beiden Bildern in Deckung gelangen. Der Betrag des Skalierungsfaktors des PEEM-Bildes wird mit der gegebenen Längenkalibrierung des Lichtmikroskops multipliziert, wodurch man den px- μ m-Umrechnungsfaktor für die PEEM-Vergrößerungsstufe erhält. Durch die Anpassung des PEEM-Bildes auf die Lichtmikroskopaufnahme tritt auch hier ein systematischer Fehler auf, der allerdings sehr schwer quantifizierbar ist. In diesem Abschnitt soll der Fokus auf qualitativen Betrachtungen der Messdaten und ihren etwaigen Signaturen exzitonischer Kopplung liegen, weshalb eine Quantifizierung des Fehlers nicht verfolgt wurde.

Es sei darauf hingewiesen, dass der in 6.6c gezeigte PEEM-Ausschnitt nicht für die eigentlichen Dispersionsmessungen verwendet wurde. Die Probe musste dafür verfahren werden, um Flockenkante und Erhöhung in die Bildmitte zu rücken. Sind die Verfahwege groß, kann dies aufgrund etwaiger Probenneigungen bezüglich der Hauptachse des PEEMs eine Längenkalibrierung stark beeinflussen. Da hier der Abstand vom Kalibrierungspunkt zum Messpunkt sehr gering ist (die Messkante ist noch im Kalibrierungsbild sichtbar) wird dieser Einfluss als vernachlässigbar eingestuft.

Die SR-SPP-Messung wurde dagegen wieder nach dem in 5.1.2 vorgestellten Verfahren kalibriert. Als Referenzdistanz diente die Strecke zwischen Flockenkante und dem zweiten Maximum der Plasmonenwelle. Deren Länge wurde aus einer Aufnahme der eben kalibrierten LR-SPP-Messung bestimmt.

6.2.2. Dispersionsmessungen

Die Abbildung 6.7 zeigt PEEM-Aufnahmen der LR-SPP-Dispersionsmessung zwischen minimal und maximal möglicher Anregungswellenlänge. Im linken Bereich der Bilder liegt das Substrat und im rechten Bereich, in dem ein Wellenmuster zu sehen ist, die MoSe₂-Flocke. In der mittleren Aufnahme ist mit einem weißen Kreis die Region markiert, in der die SR-SPP-Messung durchgeführt wurde. Es ist auch hier zu erkennen, dass bei sehr niedrigen Anregungsenergien im Bereich von 860 nm das Photoemissionssignal schlechter wird und die Datenqualität nachlässt. Oberflächendefekte kommen dort

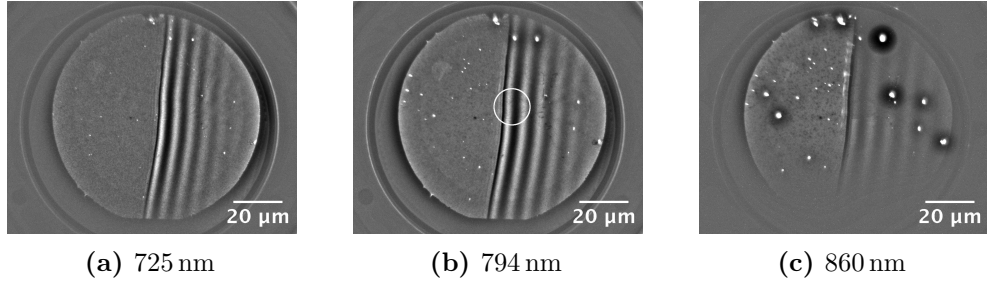


Abbildung 6.7.: PEEM-Aufnahmen der LR-SPP-Dispersionsmessung an mit 25 nm Gold bedecktem MoSe₂. Im Bereich des Wellenmusters befindet sich die MoSe₂-Flocke. Links befindet sich das Substrat. In der Bildunterschrift stehen die Anregungswellenlängen. Der Photoemissionsstrom ist bei geringen Anregungsenergien so klein, dass die Datenqualität in (c) sichtbar sinkt. In Aufnahme (b) ist der Bereich für die SR-SPP-Messung markiert.

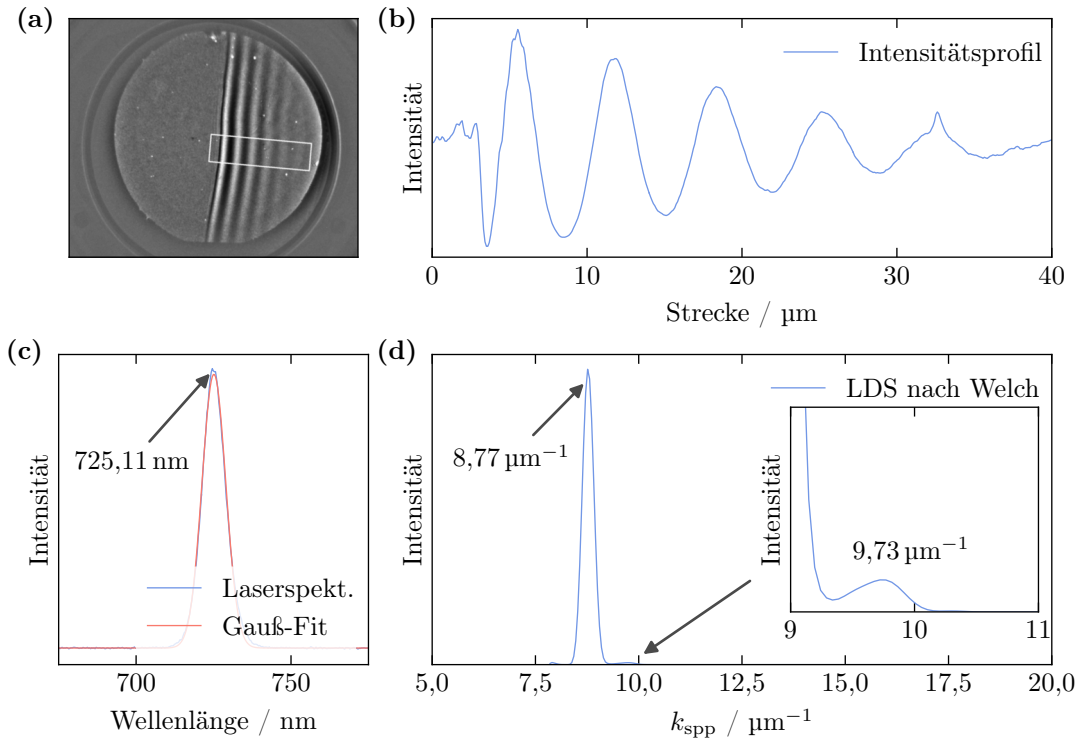


Abbildung 6.8.: (a) PEEM-Aufnahme der goldbedeckten MoSe₂-Flocke. Ein weißes Rechteck zeigt den Bereich der Intensitätsintegration. (b) Entlang des weißen Rechtecks parallel zu den Wellenfronten gemittelte Intensitäten. (c) Laserspektrum der anregenden Laserpulse mit angefitteter Gauß-Kurve. (d) Leistungsdichtespektrum nach Welch des darüber liegenden Intensitätsprofils (b). Der innere Graph zeigt eine Vergrößerung des Bereichs um 10 μm⁻¹.

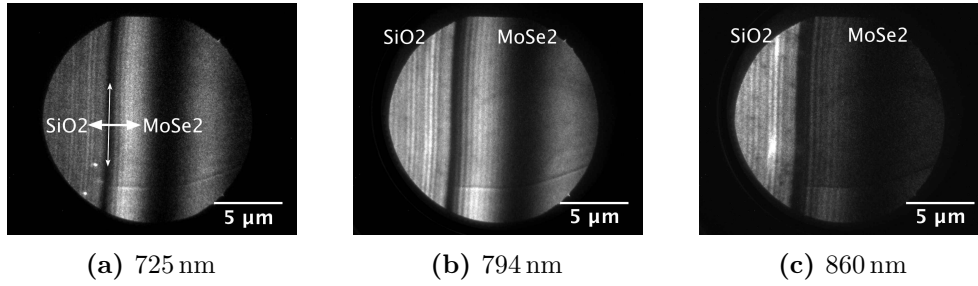


Abbildung 6.9.: PEEM-Aufnahmen der SR-SPP-Dispersionsmessung an mit 25 nm Gold bedecktem MoSe₂. Das MoSe₂ befindet sich rechts von der Kopplungskante (in Bild (a) markiert). In der Bildunterschrift stehen die Anregungswellenlängen. Der Photoemissionsstrom ist bei geringen Anregungsenergien so klein, dass die Datenqualität in (c) sichtbar sinkt.

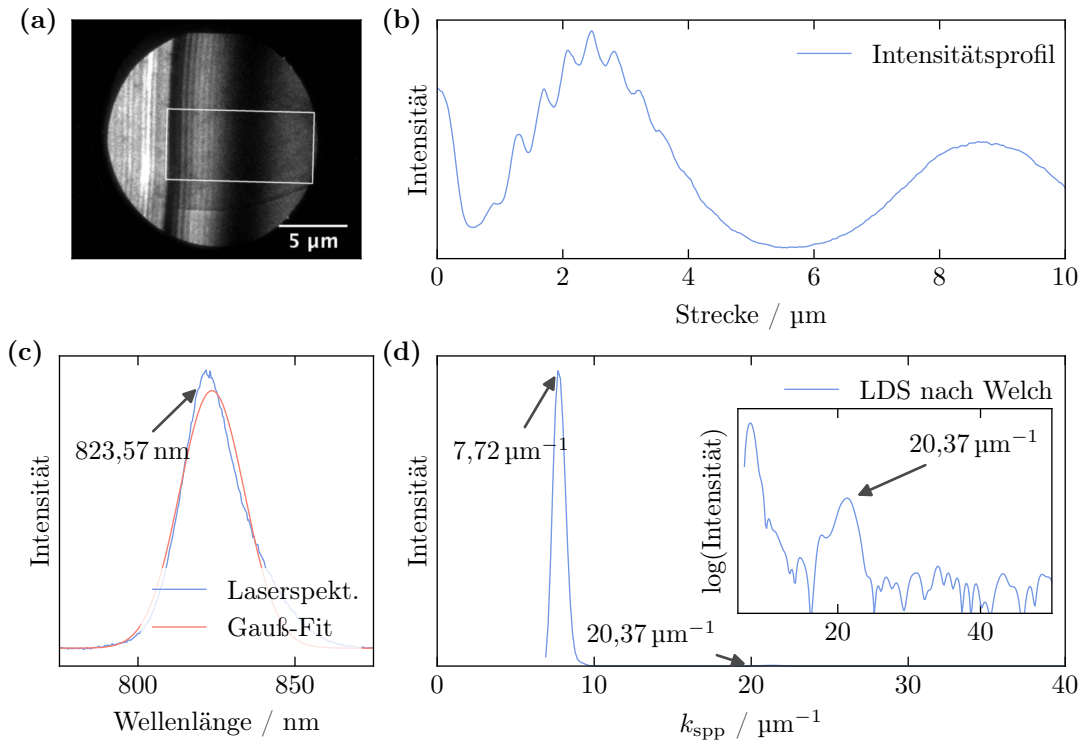


Abbildung 6.10.: (a) PEEM-Aufnahme der goldbedeckten, sich im rechten Bereich befindenden MoSe₂-Flocke. Ein weißes Rechteck zeigt den Bereich der Intensitätsintegration. (b) Entlang des weißen Rechtecks parallel zu den Wellenfronten gemittelte Intensitäten. (c) Laserspektrum der anregenden Laserpulse mit angefitteter Gauß-Kurve. (d) Leistungsdichtespektrum nach Welch des darüber liegenden Intensitätsprofils (b). Der innere Graph zeigt dieselben Messdaten mit einer logarithmischen Intensitätsskala.

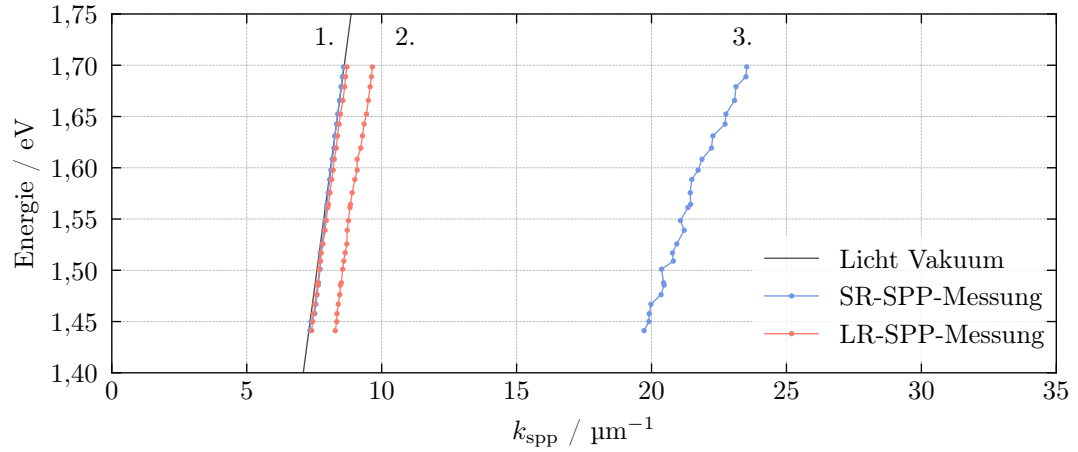


Abbildung 6.11.: Gemessene Dispersionsrelationen eines Vakuum–25 nm Gold–MoSe₂-Probensystems. Die Positionen der Datenpunkte entsprechen den Peak-Positionen aus den Leistungsdichtespektren in Abbildung D.3 und D.4 (Anhang D). Jeder Mode ist eine Zahl zugeordnet, damit sie im Text leichter referenziert werden kann.

stärker zur Geltung und überstrahlen das relevante Wellenmuster. In Abbildung 6.8 ist beispielhaft die Auswertung der LR-SPP-Messung für das Plasmonenmuster bei einer Anregungswellenlänge von 725,11 nm gezeigt. Es sind die zugehörige PEEM-Aufnahme, ein Linienprofil entlang des Wellenmusters, das Laserspektrum der anregenden Pulse und das Leistungsdichtespektrum basierend auf dem Linienprofil zu sehen. Das Intensitätsprofil zeigt deutliche Signaturen von bis zu fünf Perioden des Wellenmusters und einen kleinen Peak im hinteren Bereich, der in einem Defekt auf der Oberfläche begründet ist. Im LDS sind die fünf Perioden durch die große Signalspitze bei $8,77 \mu\text{m}^{-1}$ repräsentiert. Ein weiterer kleiner Peak bei $9,73 \mu\text{m}^{-1}$ ist nochmals vergrößert innerhalb des Leistungsdichtespektrums gezeigt. Dieser war über den gesamten zugänglichen Wellenlängenbereich sichtbar und wurde mit aufgezeichnet. Die Aufnahmen der LR-SPP-Messung wurden einer Flat-Field Bildkorrektur unterzogen, sodass sie etwas heller erscheinen als die der SR-SPP-Messung in Abbildung 6.9. Die Flockenkante verläuft in den PEEM-Aufnahmen der SR-SPP-Messreihe senkrecht links der Bildmitte. Rechts davon befindet sich die mit Gold bedeckte Flocke und links davon das mit Gold bedeckte SiO₂-Substrat. Auch im Bereich des Substrats ist ein Wellenmuster zu erkennen, das ebenfalls ein Schwebungsmuster zeigt, wie es bei der 25 nm Referenzmessung beobachtet wurde. Das Wellenmuster wird hier nicht weiter untersucht. Mögliche Ursprünge sind zum Beispiel Wellenleitung in der SiO₂-Schicht oder rückläufige Plasmonen bezüglich der Lasereinfallsrichtung. Auf der Flockenseite ist ein kurzwelliges Wellenmuster und erneut die erste Periode des langwelligen Plasmons zu sehen. Abbildung 6.10 zeigt die Auswertung einer PEEM-Aufnahme der SR-SPP-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 823,57 nm. Erneut sind das gemittelte Linienprofil entlang des weißen Rechtecks innerhalb der PEEM-Aufnahme, Laserpulsspektrum und Leistungsdichtespektrum des Intensitätsprofils zu sehen. Der

innere Graph des Leistungsdichtespektrums zeigt dieses mit logarithmischer Intensitäts-skala. Dort kommt sehr deutlich ein zweiter Peak zum Vorschein, der der kurzwelligen Signatur im Intensitätsprofil zuzuordnen ist. Die dominante Signalspitze entspricht dem langwelligen Plasmon, das ebenfalls deutlich im Linienprofil sichtbar ist.

Für diese Dispersionsmessungen wurden beide Messreihen gleichzeitig aufgenommen. Zu jeder Anregungswellenlänge konnte mit Hilfe des PEEM-Controllers schnell zwischen zwei Einstellungen gewechselt werden, die den beiden Vergrößerungsstufen der SR-SPP- und LR-SPP-Messung entsprachen.

Werden die Peakpositionen für alle Anregungsenergien aus dem Leistungsdichtespektrum abgelesen und gegeneinander aufgetragen, erhält man die Dispersionsrelation in Abbildung 6.11. Es sind dort die Auswertungen der SR-SPP- und LR-SPP-Messung gezeigt. Als Referenz ist zusätzlich die Vakuumlichtlinie eingezeichnet. Jeder Mode ist auch hier eine Zahl zugeordnet, damit sie leichter referenziert werden kann.

Wie bei der 25 nm-Referenzmessung wird die erste Mode von beiden Messreihen wiedergegeben. Die Daten beider Messungen liegen leicht rechts von der Lichtlinie und befinden sich in Deckung. Im Folgenden werden aufgrund der besseren Datenqualität nur noch die Daten der LR-SPP-Messung für diese Mode gezeigt.

6.2.3. Modenzuordnung

In Abbildung 6.12 sind für die Modenzuordnung die eben vorgestellten Messdaten zusammen mit einigen berechneten Dispersionskurven zu sehen. Der blau schattierte Bereich gibt den Energiebereich an, in dem eine exzitonische Anregung im MoSe₂ zu erwarten ist. Die berechneten Kurven zeigen die Dispersionen der Oberflächenplasmonen an den beteiligten Grenzflächen. Die rote Kurve zeigt die Gold-Vakuum- und die Grüne die Gold-MoSe₂-Plasmonendispersionsrelation mit den Daten aus [19] und [18]. Sie wurden gemäß Gleichung 2.1 für ein System zweier Halbräume berechnet. Im rechten Bereich des Diagramms ist die Umgebung der Lichtlinie nochmals vergrößert dargestellt. Die numerische Rechnung ist türkis gepunktet und zeigt die Dispersionskurven eines Vakuum–25 nm Gold–MoSe₂-Dreischichtsystems. Sie wurden entsprechend der Ausführungen in 2.2.3 anhand Gleichung 2.3 berechnet. Die Mode in der Umgebung von $20 \mu\text{m}^{-1}$ aus den Messdaten entspricht dem kurzwelligen Beating-Pattern aus der SR-SPP-Messung. In den Referenzuntersuchungen an den 25 nm Goldfilmen wurde das kurzwellige Muster als Lichtpropagation im Siliziumsubstrat identifiziert. Hier dagegen befindet sich MoSe₂ an der Stelle des Siliziums, weshalb zusätzlich die MoSe₂-Lichtlinie in violett eingezeichnet ist und im nachfolgenden Abschnitt die Dynamik des kurzwelligen Musters in einer zeitaufgelösten Messung untersucht wurde.

Bis auf die rote Dispersionskurve des Gold-Vakuum-Plasmons weisen alle berechneten Dispersionsrelationen eine Signatur im Bereich der Exzitonenanregungsenergie auf. Die Modelle sagen somit die gesuchte Wechselwirkung aus einer propagierenden und lokalisierten Mode voraus. Die linke Mode der numerischen Rechnung liegt teilweise links der Lichtlinie und beschreibt daher eine radiative Mode, deren Ursprung unklar ist. Die rechte Mode der numerischen Rechnung ist im Vergleich zu der Dispersionsrelation des Gold-MoSe₂-Halbraums zu höheren Wellenvektoren verschoben. Dieses Verhalten wurde

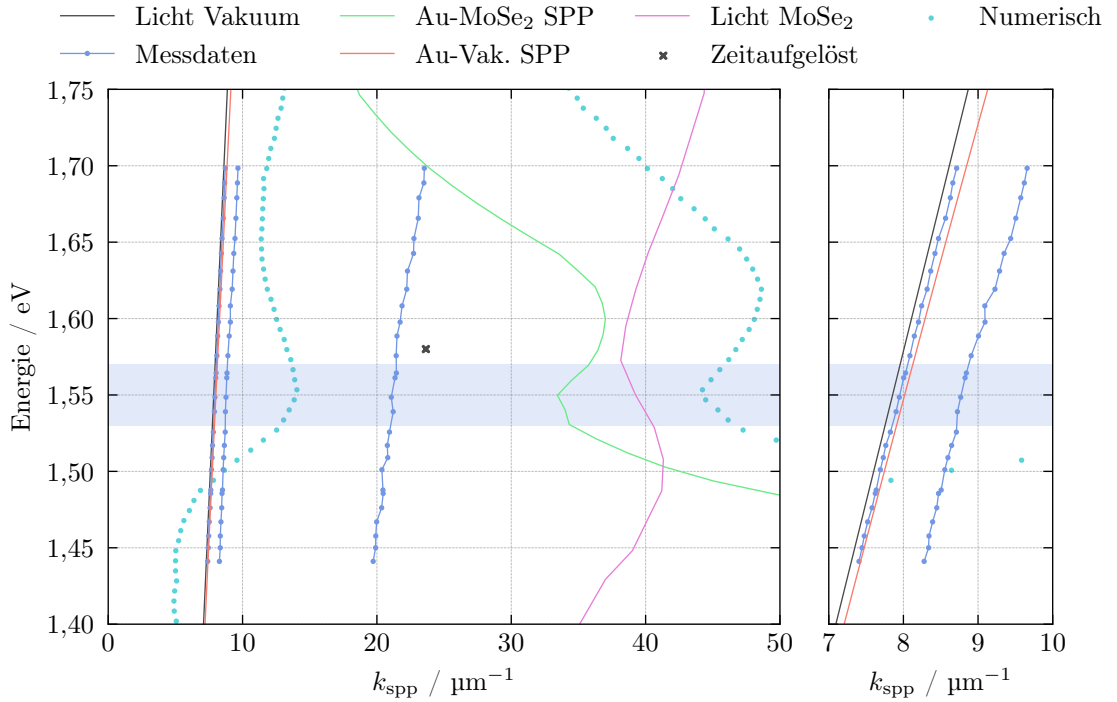


Abbildung 6.12.: Modenzuordnung der Vakuum–25 nm Gold–MoSe₂-Messdaten. Der blau hinterlegte Bereich gibt die Energien der erwarteten A-Exzitonen-Anregungsenergie an. Die Dispersionsrelationen mit den durchgezogenen Linien wurden anhand von Gleichung 2.1 berechnet. Der eine Messpunkt aus der in Abschnitt 6.2.4 besprochenen zeitaufgelösten Messung ist eingetragen und numerische Rechnungen für ein Vakuum–25 nm Gold–MoSe₂-System sind türkis gepunktet gezeigt. Im rechten Diagramm ist die Region um die Vakuumlichtlinie vergrößert dargestellt.

bereits bei der 25 nm Goldfilm-Referenzmessung für das Gold-Silizium-SPP beobachtet.

Die erste Mode aus den Messdaten liegt in Deckung mit der eingezeichneten Dispersionsrelation des Gold-Vakuum-SPPs und ist daher diesem zuzuordnen. Somit kann das langwellige Muster, das beispielsweise in Abbildung 6.7 zu sehen ist, eindeutig beschrieben werden. Die beiden anderen Moden aus den Messdaten liegen mit keinem berechneten Dispersionsverlauf in Deckung und zeigen keine Signaturen, die auf eine Kopplung mit dem A-Exziton des MoSe₂ hinweisen. Somit können die Modelle nur eine von drei Moden beschreiben und spiegeln nicht die komplette Realität wider. Eine mögliche Interpretation der Messergebnisse ist die Folgende:

Das Modell der zwei Halbräume und die numerischen Rechnungen eines Dreischichtsystems beschreiben nicht die gesamte Komplexität der Probengeometrie. Es handelt sich hier um ein Fünfschichtsystem aus Vakuum–25 nm Gold–MoSe₂–SiO₂–Silizium, das von den Modellen nicht ausreichend erfasst wird. Des Weiteren handelt es sich bei beiden Modellen um lokale Theorien, die elektromagnetische Wechselwirkungen an den Grenzflä-

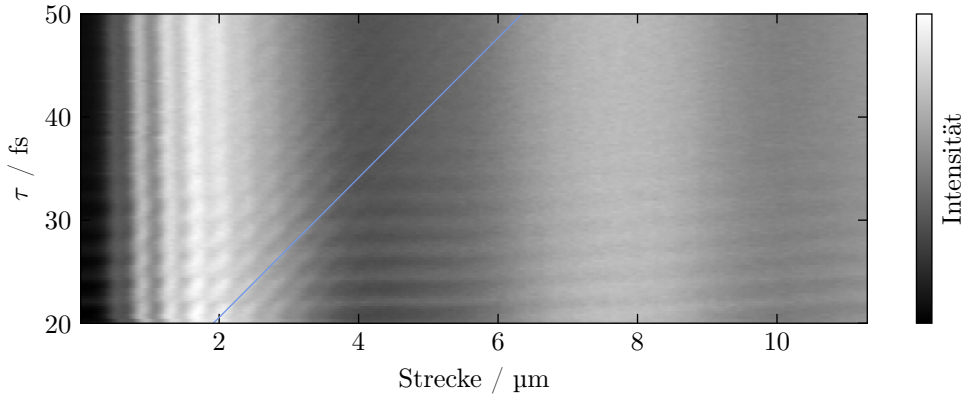


Abbildung 6.13.: Daten der zeitaufgelösten Messung an einem Vakuum–25 nm Gold–MoSe₂-Probensystem. Jede Pixelzeile entspricht einem Intensitätsprofil entlang einer identischen Strecke zu einem bestimmten Zeitversatz vom anregenden zum abfragenden Puls. Die Intensität ist hier durch einen Graustufenwert repräsentiert.

chen vernachlässigen. Das Elektronengas im Gold kann im Nahbereich der Grenzfläche die Exzitonen im MoSe₂ abschirmen und deren Ausbildung stark unterdrücken. Die Oberflächenplasmonen treten daher nicht mit den Exzitonen in Wechselwirkung und liefern nicht die aus den Modellen erwarteten Signaturen. In der Arbeitsgruppe ist aus anderen Experimenten bekannt, dass keine exzitonenischen Signaturen bei einer auf Gold aufgetragenen MoS₂-Monolage zu beobachten sind, was ebenfalls dadurch zu erklären ist.

6.2.4. Zeitaufgelöste Messung

Da das kurzwellige Muster in den SR-SPP-Messungen mit Simulationen und den theoretischen Modellen nicht in Einklang gebracht werden kann und die numerischen Rechnungen in Abbildung 6.12 eine Mode voraussagen, die teilweise links der Lichtlinie liegt, wurde eine zeitaufgelöste Messung durchgeführt, um weitere Informationen über das System zu erhalten. Statische PEEM-Bilder bilden nach Gleichung 3.3 mit dem Beating-Pattern lediglich den Betrag der Differenz von

$$k_B = k_L - k_{spp}$$

ab. Somit kann anhand jener Messungen nicht gesagt werden, ob sich der bestimmte k_{spp} -Wert links oder rechts der Lichtlinie befindet. Solche Moden sind in der Regel sehr stark gedämpft, weshalb in den vorangegangenen Messungen diese Tatsache nicht berücksichtigt wurde und eine Korrektur oder besondere Betrachtung nicht nötig erschien. Eine zeitaufgelöste Messung liefert das korrekte Vorzeichen für k_{spp} und weitere Informationen über das System.

Für die Messung wird ein in Abschnitt 3.4 beschriebenes Pump-Probe-Experiment durchgeführt dessen Ergebnis in Abbildung 6.13 gezeigt ist. Für diesen Graphen wurde zu jedem Zeitversatz das Intensitätsprofil entlang der Plasmonenpropagationsrichtung analog

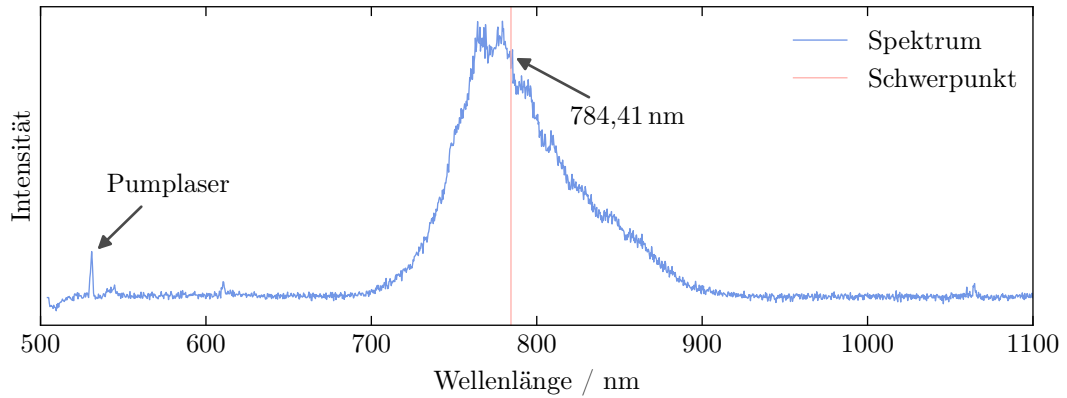


Abbildung 6.14.: Laserpulsspektrum des *Griffin* für die zeitaufgelösten Messungen an der Vakuum–25 nm Gold–MoSe₂-Probengeometrie. Im linken Bereich ist bei ca. 530 nm der scharfe Peak des *Millenia*-Pumplasers zu sehen. Die Schwerpunktswellenlänge liegt bei 784,41 nm mit einer spektralen Breite von 26,58 nm.

zu der Kurve in Abbildung 6.10b bestimmt. Die Dimension der Intensität wird nun jedoch nicht auf die vertikale Achse aufgetragen, sondern durch einen Graustufenwert ausgedrückt. Jedes Intensitätsprofil kann so durch ein 1 Pixel hohes und je nach Integrationsbereich breites Bild repräsentiert werden. Trägt man die Bilder aller Zeitversätze übereinander auf, erhält man die Grafik in Abbildung 6.13. Der Zeitversatz wurde von 20 fs bis 50 fs in 0,25 fs durchgeföhren, sodass 120 Linienprofile zu sehen sind. Die Abbildung zeigt zwei dominierende, breite Intensitätsmaxima bei ca. 2 μm und 8 μm . Sie sind auf das Gold-Vakuum-SPP zurückzuführen und hier nicht von Interesse. Innerhalb des ersten breiten Maximums bei 2 μm ist das kurzwellige Muster entlang der Zeitachse zu erkennen. Von diesem Muster ist die statische und die dynamische Welle zu sehen. Die statische ist zeitlich konstant, ändert ihre Position entlang der Zeitversatzachse nicht und ist ein Artefakt der Messmethode [30]. Die dynamische hingegen propagiert entlang der Probenoberfläche, sodass ihre Intensitätsmaxima mit fortschreitender Zeit bei höheren Werten auf der Strecken-Achse (im Folgenden auch x-Achse) zu finden sind. Diese gibt Aufschluss über die Propagationseigenschaften des Gold-Vakuum-SPPs. Die charakteristische Größe, die es erlaubt, Moden links und rechts der Lichtlinie zu unterscheiden, ist die Steigung der Propagationspfade der einzelnen Intensitätsmaxima, von denen Einer in Abbildung 6.13 exemplarisch mit einer blauen Linie markiert ist. Für Moden links der Lichtlinie wird aufgrund der hier verwendeten Messgeometrie diese Steigung negativ, für Moden rechts der Lichtlinie ist sie positiv. Hier handelt es sich daher bei dem dynamischen Muster nicht um eine strahlende Mode. Da allerdings auch der k_{spp} -Wert mit Vorzeichen bestimmt werden kann, soll dieser nun als Komplementärwert mit den bisherigen Messungen verglichen werden.

Aus der Steigung der in 6.13 eingezeichneten Geraden $\partial\tau/\partial x$ kann der Wellenvektor

k_{spp} gemäß [43]

$$k_{\text{spp}} = k_{\text{L}} \cdot \left[c \cdot \frac{\partial \tau}{\partial x} + \sin(\theta) \right] \quad (6.2)$$

berechnet werden. k_{L} steht hier für den Wellenvektor der Laserpulse, c für die Vakuumlichtgeschwindigkeit und $\theta = 65^\circ$ für den Einfallswinkel der Laserpulse. x entspricht der zurückgelegten Strecke.

k_{L} wird mit Hilfe des Spektrums der anregenden und abfragenden Laserpulse in Abbildung 6.14 bestimmt. Im linken Bereich ist ein Peak bei ca. 530 nm zu erkennen, der dem *Millenia*-Pumplaser zuzuschreiben ist. Das Spektrum der Pulse ist zwischen 700 nm bis 900 nm zu sehen. Über ein in der AG vorhandenes Script kann daraus die Schwerpunktswellenlänge λ_{L} bestimmt werden. Sie liegt bei

$$\lambda_{\text{L}} = 784,41 \text{ nm} . \quad (6.3)$$

Der Schwerpunkt ist ebenfalls mit einer senkrechten Linie in das Spektrum eingetragen. k_{L} ergibt sich dann gemäß $k_{\text{L}} = 2\pi/\lambda_{\text{L}}$.

Zur Bestimmung der Geradensteigung $\partial \tau / \partial x$ wird mit Hilfe eines Grafikprogramms der Winkel α der Geraden zur Streckenachse bestimmt. Dieser ergibt sich zu $\alpha = 24,16^\circ$. Daraus kann mit der bekannten Schrittweite der Zeitversätze $\tilde{\tau} = 0,25 \text{ fs/px}$ und dem Längenkalibrierungsfaktor $\kappa = 0,0165 \text{ } \mu\text{m/px}$ der PEEM-Bilder die Steigung gemäß

$$\frac{\partial \tau}{\partial x} = \tan(\alpha) \cdot \frac{\tilde{\tau}}{\kappa} \quad (6.4)$$

berechnet werden.

Nach den eben dargelegten Überlegungen sind nun alle gesuchten Größen der Gleichung 6.2 gegeben. Für k_{spp} gilt somit

$$\begin{aligned} k_{\text{spp}} &= \frac{2\pi}{\lambda_{\text{L}}} \cdot \left[c \cdot \tan(\alpha) \cdot \frac{\tilde{\tau}}{\kappa} + \sin(\theta) \right] \\ &= \frac{2\pi}{784,41 \text{ nm}} \cdot \left[c \cdot \tan(24,16^\circ) \cdot \frac{0,25 \text{ fs/px}}{0,0165 \text{ } \mu\text{m/px}} + \sin(65^\circ) \right] \\ &\approx 23,58 \text{ } \mu\text{m}^{-1} \end{aligned} \quad (6.5)$$

Auch dieser Messpunkt ist in der Abbildung 6.12 eingetragen. Er liegt sehr nah an den Messdaten der SR-SPP-Dispersionsmessung. Nimmt man ähnliche Fehler wie in den Referenzmessungen an, so stimmt die Position des Messpunkts mit den vorangegangenen Messungen überein.

7. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Wechselwirkung von Oberflächenplasmonen-Polaritonen mit Exzitonen in einem TMDC-Gold-Hybridsystem zu untersuchen.

Um dieses Ziel zu erreichen, musste zunächst ein geeignetes Probensystem gefunden werden. In dieser Arbeit wurden Überlegungen zu der Art des Substrats, Technik der Präparation und Methode der Probencharakterisierung dargelegt. Als geeignetes Substrat stellte sich ein Siliziumwafer mit einer 300 nm dicken Siliziumdioxidschicht heraus. In Verbindung mit einem erarbeiteten Verfahren der Präparation von TMDC-Rückständen auf der Probenoberfläche liefert das gesamte System eine stark von der Flockenhöhe abhängende spektrale Antwort in der Lichtmikroskopie. Dies eröffnete die Möglichkeit, quantitative Farbkontrastanalysen durchzuführen, die eine schnelle und einfache Charakterisierung des Probensystems ermöglichten. Es wurden Diagramme erarbeitet, die es anhand der TMDC-Farbgebung auf lichtmikroskopischen Aufnahmen erlauben, Rückschlüsse auf die Flockendicke zu ziehen. Im Gegensatz dazu stellte sich heraus, dass die Intensitätsverteilung in PEEM-Bildern keine direkte Korrelation zur Flockenhöhe besitzt. Kanten der TMDC-Rückstände konnten damit jedoch gut sichtbar gemacht werden, weshalb sich das PEEM als komplementärer Zusatz zur lichtmikroskopischen Charakterisierung eignet.

Da die erarbeitete Probengeometrie das Aufdampfen von dünnen Goldfilmen vorsieht, wurden etwaige Kopplungseffekte der Oberflächenplasmonen an beiden Grenzflächen des Films untersucht. Im Grundlagenkapitel wurde dazu ein Modell vorgestellt, das die Dispersion von SPPs an dünnen Metallfilmen beschreibt. Die nicht analytisch lösbare implizite Dispersionsrelation wurde mit einem eigens entwickelten Programm numerisch gelöst und die Ergebnisse anhand von Referenzdaten verifiziert.

Neben den theoretischen Betrachtungen wurden auch Dispersionsmessungen an Siliziumsubstraten durchgeführt, die mit 15 nm und 25 nm dicken Goldfilmen bedampft wurden. An der 25 nm Probe konnte neben einem langwelligen zugleich ein kurzwelliges Beating-Pattern gemessen werden, das in der AG vorher noch nicht beobachtet wurde. Die Auswertung beider Wellenmuster im Rahmen der Dispersionsmessungen lieferte Kurven von vier verschiedenen Moden. Zwei davon konnten gut und eine mit stärkeren Abweichungen ihren physikalischen Ursprüngen zugeordnet werden. Eine Vierte war mit den verwendeten Modelle nicht in Einklang zu bringen. An der 15 nm Probe konnte lediglich ein langwelliges Muster gemessen werden, da die Probenqualität eine genauere Untersuchung nicht zuließ. Dieses Muster wurde dem Gold-Vakuum-Plasmon zugeordnet. Unter der Annahme, dass die Modenzuordnungen korrekt waren, war es möglich, übereinstimmend mit theoretischen Überlegungen eine geringere Propagationslänge des Wellenmusters der 15 nm dicken Goldschicht nachzuweisen.

Im Rahmen dieser Referenzmessungen konnte somit gezeigt werden, dass es auch durch dünne Goldfilme hindurch möglich ist, Moden zu messen. Da etwaige exzitonische Kopp-

lungen von Plasmonen an der Gold-TMDC- und nicht an der Gold-Vakuum-Grenzfläche stattfinden, ist dies ein zentrales Ergebnis.

Im letzten Kapitel wurden schließlich Dispersionsmessungen an MoS₂- und MoSe₂-Gold-Hybridsystemen durchgeführt. Ein erstes Ergebnis war, dass an den Flockenkanten überhaupt Plasmonenwellen angeregt werden können, die ein auswertbares Photoemissionssignal liefern. An dem MoS₂-Gold-Hybridsystem wurde daraufhin eine Dispersionsmessung an einem langwelligen Beating-Pattern durchgeführt. Dessen Analyse lieferte eine Mode, die mit großer Übereinstimmung der Dispersionsrelation des Gold-Vakuum-Plasmons entspricht. Ein auswertbares kurzwelliges Muster konnte in den Aufnahmen nicht entdeckt werden. Dagegen konnte in den PEEM-Aufnahmen des MoSe₂-Gold-Hybridsystems sowohl ein kurz- als auch ein langwelliges Beating-Pattern beobachtet werden. Die Analyse beider Beating-Patterns lieferte drei Moden, die mit theoretischen Überlegungen verglichen wurden. Während die verwendeten Modelle exzitronische Anregungen vorhersagten, konnten in den Messdaten keine Signaturen der Kopplung gefunden werden, was womöglich an Abschirmungseffekten durch das Elektronengas im Gold liegt. Lediglich eine Mode konnte mit großer Übereinstimmung dem Gold-Vakuum-Plasmon zugeordnet werden. Durch eine zeitaufgelöste Messung konnte zusätzlich verifiziert werden, dass es sich bei dem kurzwelligen Beating-Pattern nicht um eine radiative Mode handelt.

Außerdem wurde ein neues Messprogramm entwickelt, das viele Einzelschritte des Messablaufs am PEEM optimiert, indem es zum Beispiel ermöglicht, schnell zwischen verschiedenen Einstellungen des Mikroskops zu wechseln. Dieses Programm hat sich in der Arbeitsgruppe gut etabliert und ist auf alle Arten von Messungen ausgelegt, sodass es auch in Zukunft für Messungen herangezogen werden kann.

Aus den Dispersionsmessungen an dem Referenzsystem und dem TMDC-Gold-Hybridsystem ist die Tendenz zu erkennen, dass bei steigender Komplexität des Probensystems die verwendeten Modelle immer stärker von der Realität abweichen. Weiterführende Anstrengungen könnten an diesem Punkt ansetzen und die in dieser Arbeit herausgearbeiteten Kritikpunkte in neuen Modellen berücksichtigen. Des Weiteren ließ es die 15 nm Goldprobe nicht zu, weiterführende Untersuchungen an etwaigen kurzwelligen Mustern durchzuführen. In diesem Zusammenhang könnte es von Vorteil sein goldplattenabhängige Effekte auf die Oberflächenplasmonen in Zukunft systematisch zu untersuchen.

Literaturverzeichnis

- [1] Hai Li, Jumiati Wu, Xiao Huang, Gang Lu, Jian Yang, Xin Lu, Qihua Xiong, and Hua Zhang. Rapid and Reliable Thickness Identification of Two-Dimensional Nanosheets Using Optical Microscopy. *ACS Nano*, 7(11):10344–10353, nov 2013.
- [2] Alexander V. Kolobov and Junji Tominaga. *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides*. Springer, 2016.
- [3] Qing Hua Wang, Kourosh Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N Coleman, and Michael S Strano. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, 7(11):699–712, nov 2012.
- [4] Mark L. Brongersma and Vladimir M. Shalaev. The Case for Plasmonics. *Science*, 328(5977):440–441, apr 2010.
- [5] Stefan Alexander Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer US, Boston, MA, may 2007.
- [6] Manish Chhowalla, Hyeon Suk Shin, Goki Eda, Lain-Jong Li, Kian Ping Loh, and Hua Zhang. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry*, 5(4):263–275, mar 2013.
- [7] J.A. Wilson and A.D. Yoffe. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, 18(73):193–335, may 1969.
- [8] K S Novoselov, D Jiang, F Schedin, T J Booth, V V Khotkevich, S V Morozov, and A K Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30):10451–10453, jul 2005.
- [9] Ankatrin Stange. *Zeit- und winkelaufgelöste Photoemission mit XUV-Pulsen: Elektronendynamik in den Schichtkristallen Graphit und 2H-MoS₂*. PhD thesis, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2016.
- [10] Zhong Lin, Bruno R Carvalho, Ethan Kahn, Ruitao Lv, Rahul Rao, Humberto Terrones, Marcos A Pimenta, and Mauricio Terrones. Defect engineering of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *2D Materials*, 3(2):022002, 2016.
- [11] Sohail Ahmad and Sugata Mukherjee. A Comparative Study of Electronic Properties of Bulk MoS₂ and Its Monolayer Using DFT Technique: Application of Mechanical Strain on MoS₂ Monolayer. *Graphene*, 03(04):52–59, 2014.

-
- [12] Siegfried Hunklinger. *Festkörperphysik*. DE GRUYTER, München, 4 edition, jan 2014.
- [13] Mark Fox. *Optische Eigenschaften von Festkörpern*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 2012.
- [14] Alexey Chernikov, Timothy C. Berkelbach, Heather M. Hill, Albert Rigosi, Yilei Li, Ozgur Burak Aslan, David R. Reichman, Mark S. Hybertsen, and Tony F. Heinz. Exciton Binding Energy and Nonhydrogenic Rydberg Series in Monolayer WS₂. *Physical Review Letters*, 113(7):076802, aug 2014.
- [15] Ashwin Ramasubramaniam. Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 86(11):115409, sep 2012.
- [16] Hongyan Shi, Rusen Yan, Simone Bertolazzi, Jacopo Brivio, Bo Gao, Andras Kis, Debdeep Jena, Huili Grace Xing, and Libai Huang. Exciton Dynamics in Suspended Monolayer and Few-Layer MoS₂ 2D Crystals. *ACS Nano*, 7(2):1072–1080, feb 2013.
- [17] Mikhail N. Polyanskiy. Refractive index database. <https://refractiveindex.info>. Abgerufen am 18.10.2017.
- [18] A R Beal and H P Hughes. Kramers-kronig analysis of the reflectivity spectra of 2h-mos₂, 2h-mose₂ and 2h-mote₂. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 12(5):881, 1979.
- [19] Robert L. Olmon, Brian Slovick, Timothy W. Johnson, David Shelton, Sang-Hyun Oh, Glenn D. Boreman, and Markus B. Raschke. Optical dielectric function of gold. *Physical Review B*, 86(23):235147, dec 2012.
- [20] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 2 – Elektrizität und Optik*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [21] Andreas Hohenau. *Lichtleitung mit metallischen Nanostrukturen*. Dissertation, Karl-Franzens-Universität Graz, 2004.
- [22] Sergey Bozhevolnyi. *Plasmonic Nanoguides and Circuits*. Pan Stanford Publishing, 1 edition, 2009.
- [23] G I Stegeman, D G Hall, and J J Burke. Surface-polaritonlike waves guided by thin, lossy metal films. *Optics letters*, 8(7):383–385, 1983.
- [24] J. Bellessa, C. Bonnand, J. C. Plenet, and J. Mugnier. Strong Coupling between Surface Plasmons and Excitons in an Organic Semiconductor. *Physical Review Letters*, 93(3):036404, jul 2004.
-

-
- [25] Z. Fei, M. E. Scott, D. J. Gosztola, J. J. Foley, J. Yan, D. G. Mandrus, H. Wen, P. Zhou, D. W. Zhang, Y. Sun, J. R. Guest, S. K. Gray, W. Bao, G. P. Wiederrecht, and X. Xu. Nano-optical imaging of WSe₂ waveguide modes revealing light-exciton interactions. *Physical Review B*, 94(8):081402, aug 2016.
- [26] Malte Großmann. persönliche Korrespondenz, 2017.
- [27] Ernst Bauer. *Surface Microscopy with Low Energy Electrons*. Springer (Berlin, Heidelberg), 2014.
- [28] FOCUS and Omnicron. Instruction Manual Focus IS-PEEM, 2002.
- [29] Till Leißner. *Plasmonische Wellenleitung an Gold/para-Hexaphenyl-Grenzflächen*. PhD thesis, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2013.
- [30] Christoph Lemke. *Orts- und zeitaufgelöste Charakterisierung ultrakurzer Wellenpakete in plasmonischen Nanostrukturen*. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2014.
- [31] Kapteyn-Murnane Laboratories Inc. Model TS Ti:Sapphire Laser Kit – Instruction Manual, 2010.
- [32] Atsushi Kubo, Niko Pontius, and Hrvoje Petek. Femtosecond Microscopy of Surface Plasmon Polariton Wave Packet Evolution at the Silver/Vacuum Interface. *Nano Letters*, 7(2):470–475, feb 2007.
- [33] Niemma Mohamadie Buckanie. *Anregung und Propagation von Oberflächenplasmonen in Ultrakurzzeit-Photoemissionselektronenmikroskopie*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2010.
- [34] Veeco Instruments Inc. Veeco – Scanning Probe Microscopy – Trainig Notebook, 2003.
- [35] Arthur D Edelstein, Mark A Tsuchida, Nenad Amodaj, Henry Pinkard, Ronald D Vale, and Nico Stuurman. Advanced methods of microscope control using μ Manager software. *Journal of Biological Methods*, 1(2):10, nov 2014.
- [36] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim. Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, 91(6):063124, 2007.
- [37] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada. Growth of native oxide on a silicon surface. *Journal of Applied Physics*, 68(3):1272, 1990.
- [38] Yuan Huang, Eli Sutter, Norman N. Shi, Jiabao Zheng, Tianzhong Yang, Dirk Englund, Hong-Jun Gao, and Peter Sutter. Reliable Exfoliation of Large-Area High-Quality Flakes of Graphene and Other Two-Dimensional Materials. *ACS Nano*, 9(11):10612–10620, nov 2015.
-

-
- [39] Focus. Slides - 5th Focus PEEM Workshop, 2013.
- [40] P. Welch. The use of fast Fourier transform for the estimation of power spectra: A method based on time averaging over short, modified periodograms. *IEEE Transactions on Audio and Electroacoustics*, 15(2):70–73, jun 1967.
- [41] Eric Jones, Travis Oliphant, Pearu Peterson, et al. SciPy: Open source scientific tools for Python, 2001–. Abgerufen im Januar 2017.
- [42] Martin A. Green. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300K including temperature coefficients. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(11):1305–1310, nov 2008.
- [43] Christoph Lemke, Till Leißner, Stephan Jauernik, Alwin Klick, Jacek Fiutowski, Jakob Kjelstrup-Hansen, Horst-Günter Rubahn, and Michael Bauer. Mapping surface plasmon polariton propagation via counter-propagating light pulses. *Optics Express*, 20(12):12877, jun 2012.
-

Anhang

A. Fehlerrechnung Längenkalibrierung

Die folgenden Gleichungen beziehen sich auf die in Abbildung 5.3 (S. 49) gezeigten und in Abschnitt 5.1.2 (S. 49) beschriebenen Größen. Der Fehler $\Delta\kappa$ für κ lautet nach gaußscher Fehlerfortpflanzung von Gleichung 5.1

$$\Delta\kappa = \frac{L}{(x_2 - x_1)^2} \cdot (\Delta x_1 + \Delta x_2) .$$

Δd ist der Fehler von d und ergibt sich erneut über gaußsche Fehlerfortpflanzung von Gleichung 5.2 zu:

$$\Delta d = \frac{L}{x_2 - x_1} \left(\frac{x_2 - x_D}{x_2 - x_1} \cdot \Delta x_1 + \frac{x_D - x_1}{x_2 - x_1} \cdot \Delta x_2 + \Delta x_D \right) .$$

Alle x_i mit $i \in \{1, 2, D\}$ besitzen die Unsicherheiten Δx_i . Der Kantenabstand L wird als fehlerfrei angenommen.

Der Kalibrierungsfaktor κ' einer anderen Vergrößerungsstufe besitzt dann die Unsicherheit

$$\Delta\kappa' = \frac{\Delta d}{x'_D - x'_1} + \frac{d}{(x'_D - x'_1)^2} \cdot (\Delta x'_D + \Delta x'_1) .$$

Die mit einem Apostroph markierten Größen entsprechen denselben Punkten wie zuvor. Sie beziehen sich lediglich auf die andere Vergrößerungsstufe.

B. Linienprofile der LR-SPP Referenzmessung an 15 nm Goldfilm

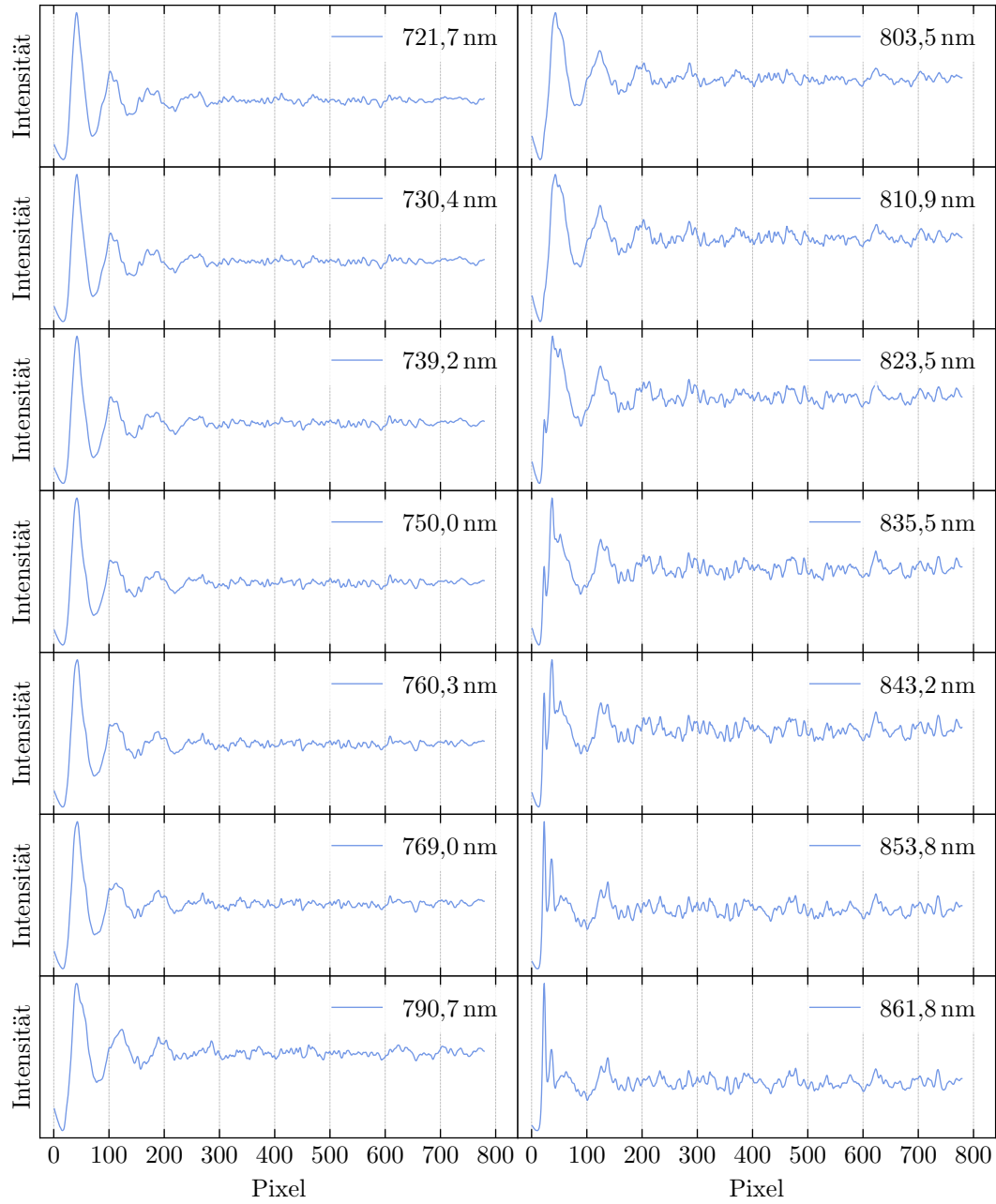


Abbildung B.1.: Linienprofile der LR-SPP-Referenzmessung an 15 nm Goldfilm zur Dokumentation der Datenlage. Mit steigender Anregungswellenlänge geht das Plasmonenmuster immer stärker im Rauschen unter. Bei 861,8 nm Anregung geht kaum mehr als eine Periode in die Berechnung des Leistungsdichtespektrums ein.

C. Leistungsdichtespektren der MoS₂ Dispersionsmessungen

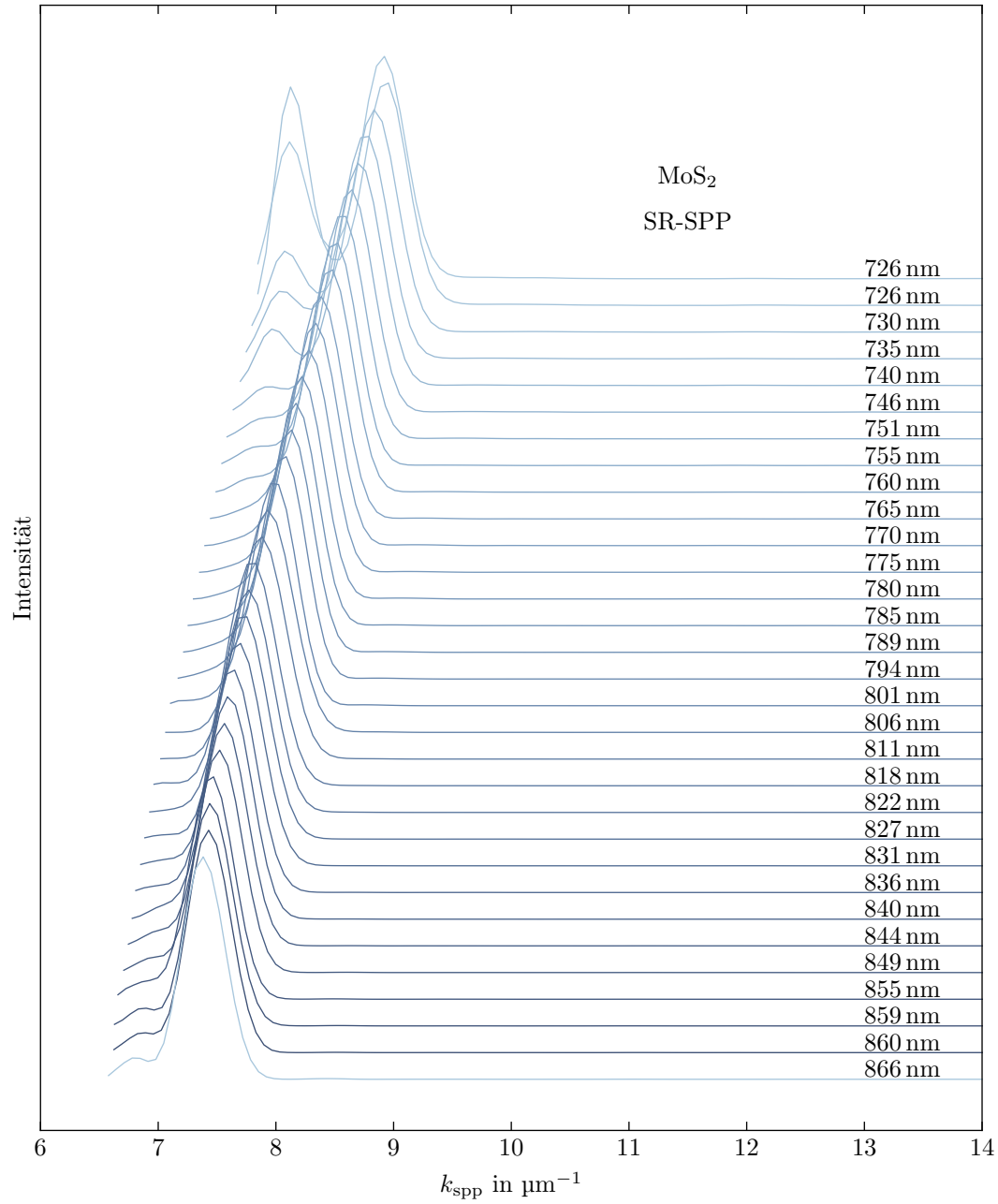


Abbildung C.2.: Normierte Leistungsdichtespektren für den durchgestimmten Wellenlängenbereich von 726 nm bis 866 nm aus der Dispersionsmessung des MoS₂-25 nm Gold-Hybridsystems. Auf der rechten Seite ist das jeweilige Spektrum mit der Mittenwellenlänge der anregenden Laserpulse gekennzeichnet.

D. Leistungsdichtespektren der MoSe₂ Dispersionsmessungen

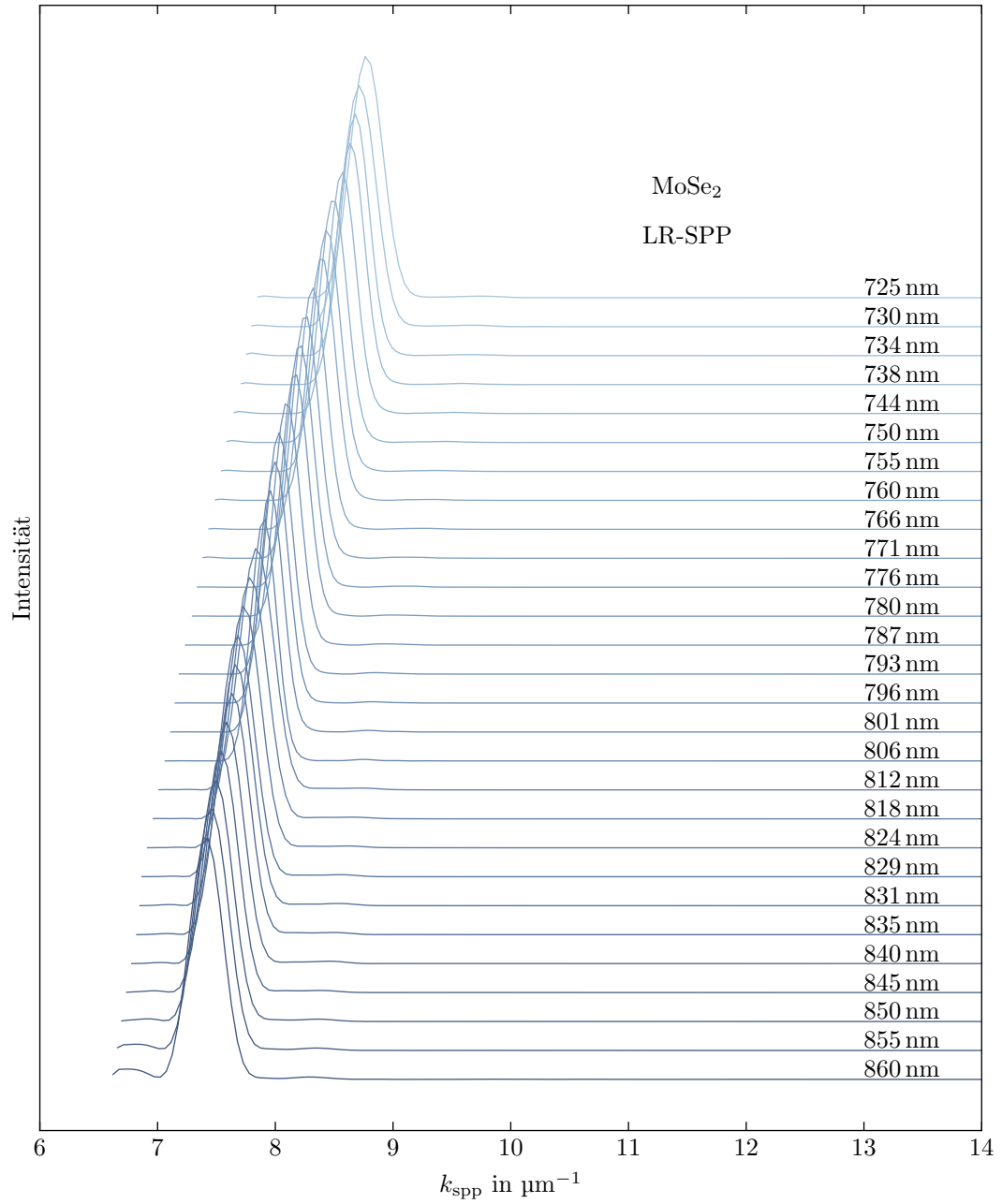


Abbildung D.3.: Normierte Leistungsdichtespektren für den durchgestimmten Wellenlängenbereich von 725 nm bis 860 nm aus der LR-SPP-Dispersionsmessung des MoSe₂-25 nm Gold-Hybridsystems. Auf der rechten Seite ist das jeweilige Spektrum mit der Mittenwellenlänge der anregenden Laserpulse gekennzeichnet.

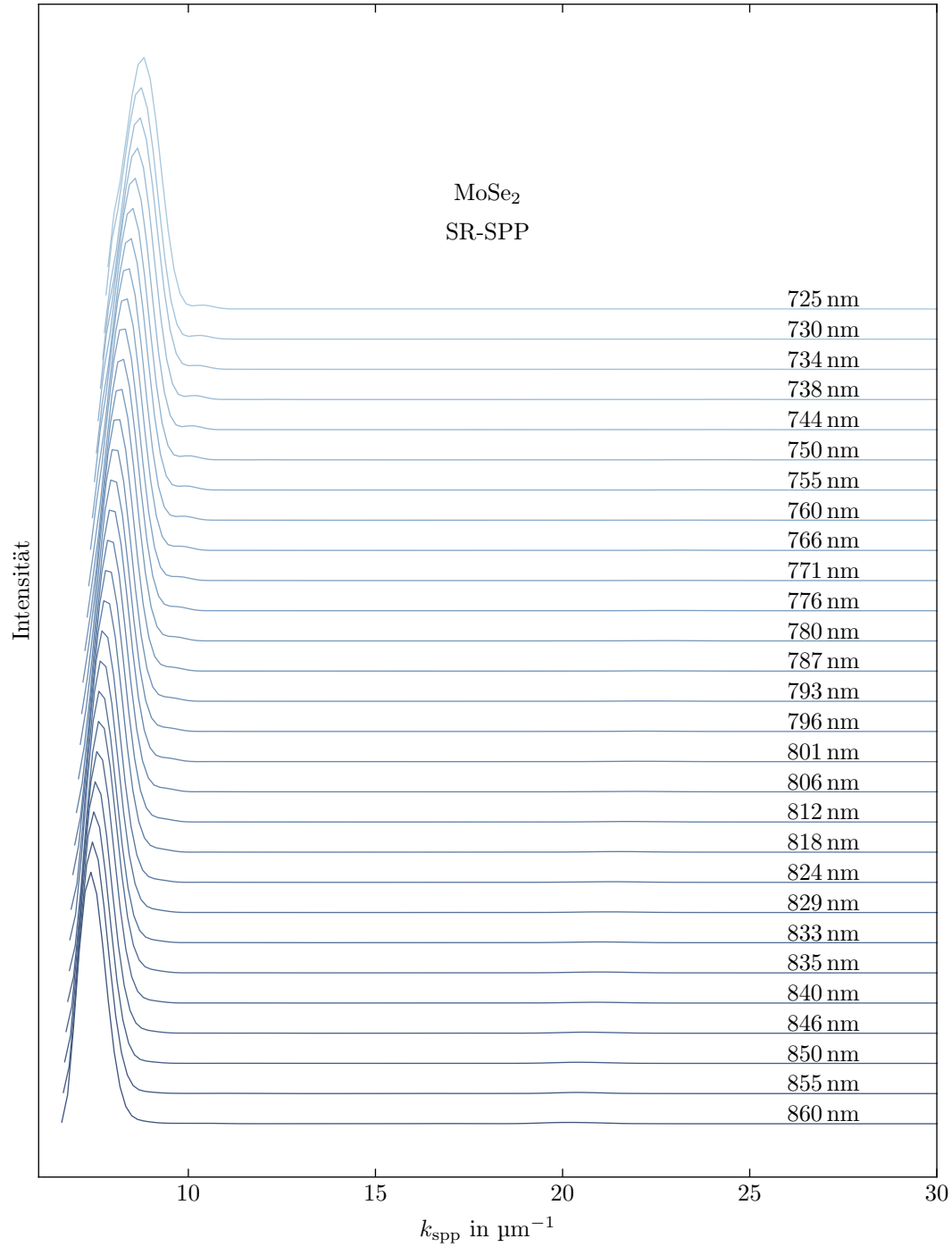


Abbildung D.4.: Normierte Leistungsdichtespektren für den durchgestimmten Wellenlängenbereich von 725 nm bis 860 nm aus der SR-SPP-Dispersionsmessung des MoSe₂-25 nm Gold-Hybridsystems. Auf der rechten Seite ist das jeweilige Spektrum mit der Mittenwellenlänge der anregenden Laserpulse gekennzeichnet. Der Peak des kurzwelligen Musters bei ca. $20 \mu\text{m}^{-1}$ ist kaum zu erkennen.

Danksagung

Abschließend möchte ich die Gelegenheit nutzen, jenen Menschen zu danken, die mich während meines Studiums und vor allem im letzten Jahr bei der Durchführung dieser Masterarbeit unterstützt haben.

Prof. Dr. Michael Bauer für die Ermöglichung dieser Masterarbeit und die hervorragende Betreuung während der gesamten Zeit.

Malte Großmann und Alwin Klick für die tägliche Unterstützung in allen fachbezogenen Bereichen und bei Arbeiten im Labor.

Till Leißner für die großartige Betreuung bei den Besuchen in Sønderborg und die Vielzahl an präparierten Proben.

Der gesamten Arbeitsgruppe für das angenehme und freundschaftliche Arbeitsklima

Stefan Wraase für alle Übungszettel, Praktika, Seminare und Vorlesungen die wir gemeinsam durchgestanden haben. Ich wäre sonst niemals zu dem Punkt gekommen, diese Masterarbeit schreiben zu können.

Finn Christiansen für alle Gespräche über die unphysikalischen Dinge.

Marie, Lea, Stefan und Malte für das unermüdliche Korrekturlesen.

Meiner Familie für die allumfassende Unterstützung während meines gesamten Studiums.

Eidesstattliche Erklärung

Ich, DENNIS TRAUTWEIN, versichere hiermit, die vorliegende Masterthesis selbständig und lediglich unter Benutzung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst zu haben. Ich erkläre weiterhin, dass die vorliegende Arbeit noch nicht im Rahmen eines anderen Prüfungsverfahrens eingereicht wurde.

Kiel, den

Datum

Unterschrift