

Fotoemissziós és forró elektron keltési folyamatok plazmonikus közelterekben

Doktori disszertáció

Lovász Béla



Témavezető:

Dr. Dombi Péter

HUN-REN Wigner Fizikai Kutatóközpont

2024

Pécsi Tudományegyetem, Fizika Doktori Iskola

Lézerfizika, nemlineáris optika és spektroszkópia program

Tartalom

1. Irodalmi áttekintés és elméleti háttér.....	3
1.1 Felületi plazmonok	3
1.1.1 Felületi plazmonhullámok	4
1.1.2 Lokalizált plazmonoscillációk.....	8
1.2 Fémek elektronjainak fénnel történő gerjesztése.....	11
1.2.1 Sávon belüli és sáv-sáv elektronátmenetek	11
1.2.2 Fotoemisszió, többfotonos- és adiabatikus alagútemisszió.....	15
1.3 Felületi plazmonok és forró elektronok alkalmazásai.....	19
1.4 Ultrarövid lézerimpulzusok előállítása	23
1.4.1 A titán-zafír lézer, oszcillátorok.....	23
1.4.2 A titán-zafír lézer, erősítők.....	27
2. Célkitűzés	29
3. Impulzusok időtartamának mérése.....	32
3.1 Optikai autokorreláció.....	33
3.2 Az IFROG módszer	35
3.3 A diszperzió pásztázás módszer	37
4. Ultragyors fotoemisszió vizsgálata plazmonikus közelterekben.....	40
4.1 A kísérleti eszközök és módszerek	40
4.1.1 A kísérleti elrendezés	40
4.1.2 A lézerrendszer.....	42
4.1.3 Hemiszférikus elektronspektrométer	45
4.1.4 A kísérletekhez használt minták.....	49
4.2 Fotoelektronok nemadiabatikus alagutazásának vizsgálata	50
4.2.1 Előzmények: térnövekmény mérése plazmonos fotoemisszióval	50
4.2.2 Elméleti megfontolások	52
4.2.3 Kísérleti eredmények	55
4.2.4 Ellenőrző mérések.....	61
4.2.5 A kísérleti eredmények ellenőrzése FDTD számolásokkal	63
4.2.6 A Kísérleti eredmények és az elméleti számítások összehasonlítása, diszkusszió	67
5. Sávon belüli és sáv-sáv forró elektron gerjesztések vizsgálata felületi plazmonokkal	69
5.1 Bevezetés	69
5.1.1 A lézerrendszer.....	70
5.2 A lézerimpulzus-pumpa + plazmonszoonda kísérleti módszer	72
5.2.1 A kísérleti módszer és elrendezés	72
5.2.2 Minták	74

5.2.3 A pumpa- és a szondanyalábok időbeli szinkronizálása.....	76
5.3. Pumpa-szonda mérések nemtermikus elektronok relaxációjának vizsgálatára	77
5.3.1 A kiértékelési módszer	77
5.3.2 Kísérleti eredmények	81
5.3.3 A háromhőmérséklet modell és a kísérleti eredmények értelmezése.....	83
5.3.4 Összefoglalás	88
5.4. A plazmonszoonda modulációja.....	89
5.4.1 Bevezetés	89
5.4.2 A modulációs mélység.....	89
5.4.3 Mérési eredmények	90
6. Tézispontok	94
7. Summary	95
8. Köszönetnyilvánítás.....	96
9. A tézispontokhoz kapcsolódó publikációk	97
10. Hivatkozások	97

„Távolabbra láthattam, de csak azért,
mert Óriások vállán álltam.” (Isaac Newton)

1. Irodalmi áttekintés és elméleti háttér

1.1 Felületi plazmonok

A plazmonika nagy szakirodalommal rendelkező, széles körben kutatott területnek számít manapság. Olyan jelenségekkel, melyet nanorészecskéken gerjesztett plazmonok okoznak az emberiség már az ókorban is találkozott. A Római Birodalomban a 4. században dikroikus üveget állítottak elő, melyből a Lükurgosz-kehely készült. Az üveg ezüst és arany nanorészecskéket tartalmaz, ezek miatt, ha előlről világítjuk meg zöld, ha hátulról, akkor pedig piros fényben játszik. Az ókori nanotechnológia a véletlen műve, eredménye, a kehely viszont lenyűgöző (1. a) ábra). A középkori ólomüvegek színeit is az üvegben található különböző anyagú és méretű nanorészecskék adják (1. b) ábra).

A jelenség fizikájának megértésében Gustav Mie munkássága fontos szerepet játszott, aki kidolgozta a gömb és ellipszoid alakú részecskéken szóródó fény elméletét [1]. Egy érdekes korai kísérletet Robert Wood végzett 1902-ben. Fényszórást vizsgált rácsokon és megfigyelte, hogy bizonyos szögű beesés és p-polarizált fény esetén elsötétedik a szórt fény [2]. A jelenség Wood anomáliájaként vált ismerté, és sok szakembert kezdett el foglalkoztatni a magyarázat keresése. Fano ismerte fel elsőként 1941-ben, hogy Wood felületi hullámokat keltett a kísérletével [3], amiket manapság felületi plazmonoknak hívunk. Az elnevezés 1957-ből származik R. H. Ritchie tollából.

a)



b)



1. ábra. a) A Lükurgosz-kehely elülső és hátsó megvilágításban. Az üvegben, melyből készült, ezüst és arany nanorészecskék találhatóak. Ezek okozzák a különböző színeket a megvilágítástól függően. **b)** Ólomüveg a középkorból, a különböző színeket az üvegben lévő különböző méretű és anyagú nanorészecskék adják.

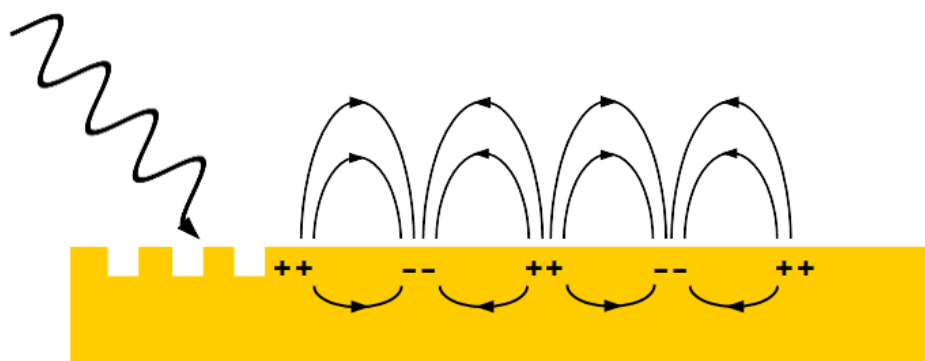
Definíció szerint a felületi plazmonok egy fém és egy dielektrikum határfelületén létrejövő, a határfelületre merőlegesen mindkét közegben evanescenszen lecsengő elektromos

térből, és azt kísérő töltésszcillációból tevődnek össze. Annak ellenére, hogy már rengeteget tudunk felületi plazmonokról, továbbra is élénk kutatás övezi őket. Ez többek között a számos új alkalmazásnak is köszönhető. Az alábbiakban ismertetem a felületi plazmonokkal kapcsolatos legfontosabb alapismereteket.

A felületi plazmonok kvázirészecskék, és ezért felmerül a kérdés, hogy kvantummechanikai kezelés szükséges jellemzésükre vagy megfelelő a klasszikus leírás? Bohren és Huffman megállapítják nanorészecskék esetére, hogy bár szigorúan véve a kvantummechanikai leírást kellene alkalmazni, viszont a részecskék kollektív és különálló gerjesztéseit kellő pontossággal jellemzi a dielektromos függvény. Emiatt leírhatóak ezek a felületi módusok a klasszikus fizika eszközeivel [4,5]. Ezt Sarid és Challener kiterjesztik bármilyen rendszerre, ami elég nagy ahhoz, hogy definiálható legyen dielektromos függvény rá. Dielektromos függvényt akkor lehet definiálni egy rendszerre, ha a benne lévő elektronok szabad úthossza kisebb mint a rendszer karakterisztikus mérete, ez tipikusan ~ 10 nm-nél nagyobb szemcsékre igaz [5].

1.1.1 Felületi plazmonhullámok

Definíció szerint a felületi plazmonhullámok vagy felületi plazmon polaritonok (FPP) egy vezető és egy dielektrikum kiterjedt határfelületén terjedő longitudinális rezgések, melyek a vezetőben történő töltésszcillációból, és mindkét közegben a határfelületre merőleges irányban evanescensen lecsengő elektromágneses térből állnak (2. ábra).



2. ábra. A felületi plazmon polariton (FPP), egy fém és egy dielektrikum határfelületén terjed. A fémbe töltésszcilláció, a dielektrikumban pedig elektromágneses hullám formájában.

Felületi plazmon polaritonok matematikai leírásához megfelelő kiindulási pontot biztosítanak a Maxwell-egyenletek. Az ezekből származó hullámeqnyenletben harmonikus

időfüggést feltételezve: $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}$, és felírva a Helmholtz-egyenletet is, a következőket kapjuk:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad , \quad (1)$$

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k_0^2 \varepsilon \mathbf{E} = 0 \quad , \quad (2)$$

ahol ω a körfrekvencia, c a fénysebesség a vákuumban, $k_0 = \omega/c$ a hullámszámvektor a vákuumban és ε a permittivitás. A megoldáshoz a geometriát is szükséges meghatározni: terjedjen az elektromágneses hullám az x irányban és tételezzük fel, hogy a dielektromos függvény csak a z irányban változik, vagyis $\varepsilon = \varepsilon(z)$. Valamint a $z = 0$ helyen található a fém és a dielektrikum határfelülete. Így egydimenziósra egyszerűsödik a megoldandó probléma és a hullám leírható az $\mathbf{E}(x, y, z) = \mathbf{E}(z)e^{ik_{fpp}x}$ kifejezéssel. A $k_{fpp} = k_x$ a terjedési együttható, mely megegyezik a hullámszámvektor azon komponensével, amelyik a terjedési irányba mutat. Ezzel a Helmholtz egyenlet a következő alakra hozható:

$$0 = \frac{\partial^2 \mathbf{E}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - k_{fpp}^2) \mathbf{E} \quad . \quad (3)$$

A \mathbf{H} mágneses mezőre pedig egy hasonló egyenlet írható fel. Az elektromágneses mező térbeli eloszlásának és a terjedő hullám diszperziójának meghatározásához meg kell keresni az \mathbf{E} és \mathbf{H} mezők egyes komponenseinek konkrét alakját. Ezek és a határfeltételek segítségével felismerhető, hogy az egyetlen lehetséges megoldás a transzverzális mágneses TM módus. Ennek a nem nulla komponensei az E_x, E_z és a H_y terek, melyekre a következő egyenleteket lehet felírni a módus hullámegyenletével együtt [6]:

$$E_x = -i \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon} \frac{\partial H_y}{\partial z} \quad , \quad (4)$$

$$E_z = -\frac{k_{FPP}}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon} H_y \quad , \quad (5)$$

$$0 = \frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - k_{fpp}^2) H_y \quad . \quad (6)$$

Ezekkel az egyenletekkel le lehet írni az elektromos és mágneses tereket a fémbe és a dielektrikumba, amennyiben behelyettesítjük a megfelelő anyagi állandókat. Tehát a keltett FPP-k egy dielektrikum (pozitív dielektromos állandóval), és egy fém (valós negatív értékű dielektromos függvénnyel) határfelületén terjednek. A H_y , $\varepsilon_f E_z$ és $\varepsilon_d E_z$ komponenseknek folytonosan kell átmenniük a határfelületen, ennek feltétele:

$$\frac{k_d}{k_f} = -\frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_f} \quad , \quad (7)$$

ahol k_f , k_d , ε_f és ε_d a fémben és a dielektrikumban a hullámszámvektor felszínre merőleges komponensei, illetve a fém dielekromos függvénye és a dielektrikum dielekromos állandója. Továbbá a H_y ($H_y = H_f e^{ik_{fpp}x} e^{k_f z}$ a fémben, és ehhez hasonló alakú a dielektrikumban is) térnek ki kell elégítenie a (6) -os hullámegyenletet, amiből:

$$k_f^2 = k_{fpp}^2 - k_0^2 \varepsilon_f \quad , \quad (8)$$

$$k_d^2 = k_{fpp}^2 - k_0^2 \varepsilon_d \quad . \quad (9)$$

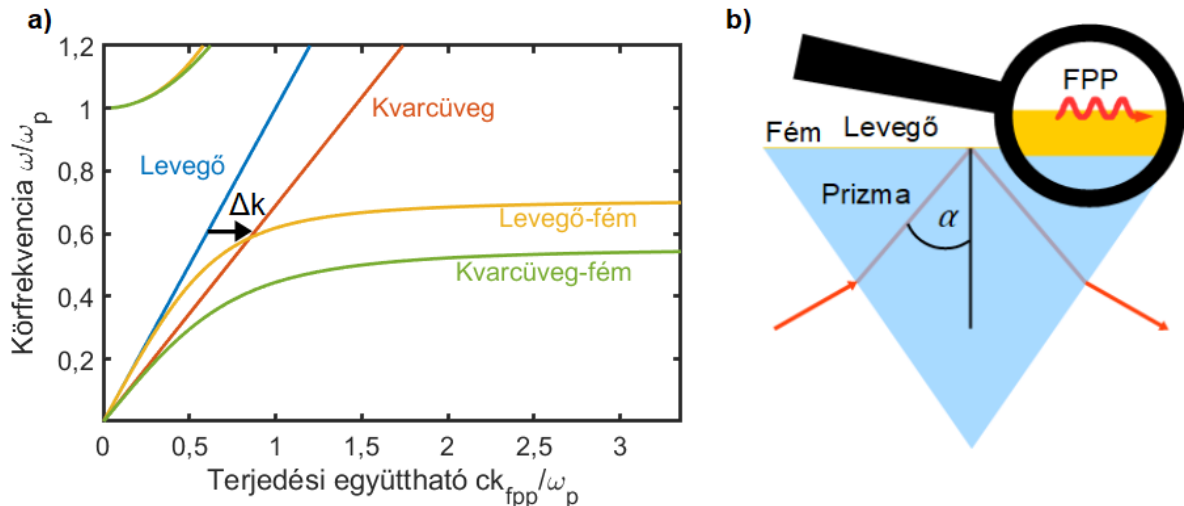
A (7)-(9)-es egyenleteket kombinálva megkapható a határfelületen terjedő FPP diszperziós relációja:

$$k_{fpp} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_f \varepsilon_d}{\varepsilon_f + \varepsilon_d}} \quad . \quad (10)$$

Ez egy fontos eredmény, melyet Paul Drude modelljével [7] fogok szemléltetni. A modelltől levezethető dielekromos függvény széles frekvenciatartományban leírja az elektromágneses sugárzás fémekre gyakorolt hatását. A modell addig érvényes, amíg elég nagy nem lesz a fotonenergia sáv-sáv átmenetek gerjesztéséhez. Nagy frekvenciák esetén, melyek közel vannak a plazmafrekvenciához, például optikai frekvenciák esetén, a Drude-modelltől kapható dielekromos függvény $\varepsilon_f = 1 - \omega_p^2/\omega^2$ képletre egyszerűsödik [6], és a képzetes része kicsi, ezért elhanyagolható.

A (10)-es képlet segítségével ábrázoltam a **3. a)** ábrán a levegőben és kvarcüvegben terjedő fény, valamint ennek a két dielektrikumnak, és a Drude-moddellel leírt fémnek a határfelületén terjedő FPP-k diszperziós relációját. A tengelyeket normáltam a plazmafrekvenciával. Az egyes közegekben a fény diszperziós relációját szemléltető egyenestől jobbra találhatóak a lehetséges plazmongerjesztések. Így az ábráról leolvasható, hogy egy Drude-moddellel leírható, strukturálatlan fém felületén közvetlen megvilágítással nem kelthető plazmon, mert a $k < k_{fpp}$ még nagy beesési szögek esetén is (ahol k az adott dielektrikumban a hullámszámvektor). Továbbá a plazmafrekvenciát meghaladó frekvenciákon is van megoldás, mivel ezeken a frekvenciákon a Drude-modell szerint a fém átlátszóvá válik. Tehát szükséges valamilyen fázisillesztési módszer alkalmazása, mellyel meg lehet növelni a fény hullámszám-vektorát. Egy ilyen megoldásnál a becsatolandó fény üvegben terjed, például egy prizmaiban, és az üveg felületét elérve visszaverődik. Ekkor már

elég nagy lehet a hullámszámvektor adott szög alatt az illesztéshez: $k_x = k\sqrt{\epsilon}\sin\alpha$. Egy ilyen elrendezés látható a **3. ábra b)** részén. A prizma egyik lapjára párologtatták a fém-et, a plazmon pedig a fém-levegő határrétegen jön létre.

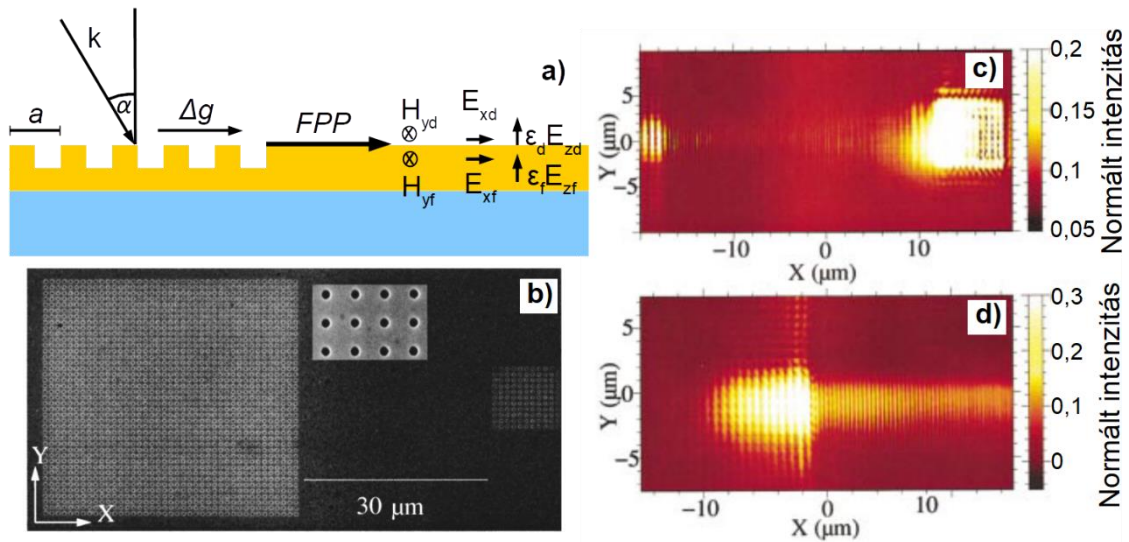


3.ábra. a) Levegőben és kvarcűvegben terjedő fény diszperziós relációja, valamint levegő-fém és kvarcűveg-fém határfelületeken terjedő FPP diszperziós relációja, a Drude-modell alapján. A tengelyeket a plazmafrekvenciával normáltam. Amikor a frekvencia meghaladja a plazmafrekvenciát, a fém átlátszóvá válik, ezt lehet látni a bal felső sarokban. **b)** FPP becsatolása egy prizma segítségével Kretschmann konfigurációban.

Ezen felül a becsatolandó fény hullámszám-vektorát ki lehet egészíteni egy Δk kvázi-hullámszámmal is, például rácsos becsatolásnál a rácséval. (**4. ábra a)** része). Itt ábrázoltam a TM módus különböző mezőinek irányait is. Tehát $k_{fpp} = k\sin\alpha + p\Delta g$ ahol p egész szám és $\Delta g = 2\pi/a$, a kvázi-hullámszám. Amennyiben 800 nm hullámhosszú fényt szeretnénk arany-levegő határfelületre becsatolni, és a határfelületre merőlegesen beeső nyalábunk van, akkor 785 nm-es rácsállandó kell az illesztéshez. Ez az eset áll elő a **4. ábra a)** részén, ha $\alpha=0^\circ$ és $a = 785\text{nm}$.

A folyamat a fordított esetben is működik. Amennyiben egy határfelületen terjedő FPP útjába teszünk egy megfelelő rácsállandójú rácsot, az ki fogja csatolni az FPP-t az adott dielektrikumban terjedő nyalábbá. Ezt is szemlélteti a **4. a)** ábra, ha megfordítjuk a megfelelő nyilakat. A rácsnak nem szükséges hosszú barázdákból állnia, lehet lyuksorokat is alkalmazni, melyek néhány 100 nanométer nagyságrendbe eső lyukakból állnak. Ebben az esetben a lyuksorok távolsága lesz az a rácsállandó. A **4. ábra b)** részén látható ilyen lyuksor ki- és becsatoló pásztázó elektronmikroszkópos képe. A **4. ábra c)** és **d)** részén egy felületi

plazmonhullám terjedésének, majd kicsatolásának pásztázó alagútmikroszkópos (STM) képe látható, melyeket Devaux és munkatársai készítettek [8].



4. ábra. a) Egy rácsos becsatoló, ahol k a beeső fény hullámszám-vektora, a a rácsállandó g a kvázi-hullámszám, és ezen felül ábrázoltam a mágneses és elektromos terek irányait. **b)** Lyuksoros be- és kicsatolók pásztázó elektronmikroszkópos képe [8]. **c)** Felületi plazmonhullám terjedése a be- és kicsatoló rácsok között, STM kép [8]. **d)** Felületi plazmonhullám terjedése, majd kicsatolása, STM kép [8].

1.1.2 Lokalizált plazmonoszillációk

A felületi plazmonok másik alapvető gerjesztése, a lokalizált plazmonoszilláció fém nanorészecskéken kelthető. Ez a vezetési sávban lévő elektronok oszcillációja, és az elektronokhoz csatolódo elektromágneses sugárzásból áll. Megvilágítás hatására a fény elektromos tere töltésszétválasztást okoz a részecske felületén, mely aztán rezonáns esetben 0.5π fáziskéséssel oszcillál a térrel [9]. Az 5. ábrán ennek a folyamatnak a sematikus rajza látható. A lokalizált plazmonoszillációk közvetlen megvilágítással kelthetőek, nem kell fázisillesztési módszereket alkalmazni.

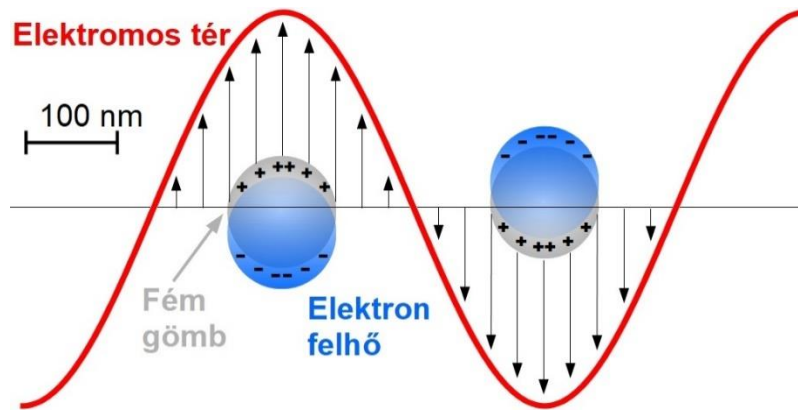
Elektromágneses sugárzás gömb alakú fém nanorészecskékre gyakorolt hatásának matematikai leírására többfajta analitikus módszer is létezik. Például korábban már említettem Gustav Mie 1908-ban publikált munkáját [1]. Egy jelentősen egyszerűbb leírás a kvázisztatikus közelítés [5], melynek alapfeltevése, hogy a nanorészecskére ható fény hullámhossza számottevően nagyobb a részecske sugaránál. Ekkor a részecskére ható tér egy homogén mezővel jól közelíthető, mivel elhanyagolható a mező térbeli változása. Ehhez a

leíráshoz hozzáadható a fény elektromos mezőjének időbeli oszcillációja. Az E elektromos tér értéke kiszámolható a V elektromos potenciálból gradiensképzéssel. A potenciált meg lehet határozni a Laplace-egyenlet megoldásával:

$$\mathbf{E} = -\nabla V \quad , \quad (11)$$

$$\nabla^2 V = 0. \quad (12)$$

Amennyiben a nanogömböt egy x irányban polarizált síkhullám éri, egy x irányú homogén mezővel közelíthető annak elektromos tere. Valamint a legegyszerűbb esetben egy dipólusteret indukál a mező.



5. ábra. Lokalizált plazmonoszció, a megvilágító fény elektromos terének hatására töltésmegosztás jön létre a nanorészecske felületén, mely aztán együtt oszcillál az elektromos térrel.

Ekkor az elektromos tér állandó lesz a gömbön belül, mely a potenciállal együtt a következő alakot ölti (gömbi koordinátarendszerben felírva):

$$V_b = A_1 x \quad , \quad (13)$$

$$\mathbf{E}_b = -A_1 \hat{\mathbf{x}} = -A(\hat{\mathbf{r}} \sin\theta \cos\varphi + \hat{\boldsymbol{\theta}} \cos\theta \cos\varphi - \hat{\boldsymbol{\phi}} \sin\varphi), \quad (14)$$

ahol A a potenciál amplitúdója. A gömbön kívüli potenciált a külső homogén tér és a tér által indukált dipólus adják, ezeknek az alakja:

$$V_k = -Ex + \frac{A_2}{r^2} \sin\theta \cos\varphi \quad , \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_k = & E(\hat{\mathbf{r}} \sin\theta \cos\varphi + \hat{\boldsymbol{\theta}} \cos\theta \cos\varphi - \hat{\boldsymbol{\phi}} \sin\varphi) \\ & + \frac{A_2}{r^3} (\hat{\mathbf{r}} \sin\theta \cos\varphi + \hat{\boldsymbol{\theta}} \cos\theta \cos\varphi - \hat{\boldsymbol{\phi}} \sin\varphi). \end{aligned} \quad (16)$$

Mivel a gömb felületén az elektromos tér tangenciális komponense folytonosan megy át, a (14)-es és (16)-os egyenletek adnak egy összefüggést A_1 és A_2 között. Továbbá nincsenek

szabad töltéshordozók, így az elektromos eltolásvektor normális komponense is folytonosan megy át, ami egy további független összefüggést ad, így A_1 és a A_2 kiszámolható:

$$A_1 = -\left(\frac{3\varepsilon_d}{2\varepsilon_d + \varepsilon_f}\right)E \quad , \quad (17)$$

$$A_2 = -\frac{R^3(\varepsilon_f - \varepsilon_d)}{2\varepsilon_d + \varepsilon_f}E \quad , \quad (18)$$

ahol A_2 a gömbön kívüli mező amplitúdója, amit a beeső tér indukál. A gömb polarizálhatósága α , a következőképpen definiálható:

$$\alpha = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_d A_2}{E} = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_d R^3(\varepsilon_f - \varepsilon_d)}{2\varepsilon_d + \varepsilon_f}. \quad (19)$$

Tehát a kvázisztatikus közelítésben akkor lesz a legnagyobb a polarizálhatóság, amikor a nevező minimális. Ez adja a rezonanciafeltételt. A fém komplex permittivitása $\varepsilon_f \equiv \varepsilon_f' + i\varepsilon_f''$ esetén:

$$\varepsilon_f' \approx -2\varepsilon_d, \quad (20)$$

alakú. Ez a kvázisztatikus közelítés rezonanciafeltétele dipólustér esetén, és ez független a részecske méretétől. Amennyiben a részecske karakterisztikus mérete meghaladja a gerjesztő hullámhossz 1%-át a multipólus sorfejtés magasabb rendű tagjait is figyelembe kell venni. A dipólus tér legnagyobb értékét a gömb felületének azon pontján éri el, ahol az x tengely átszeli a gömböt. Ha rezonanciát is feltételezünk $\varepsilon_f' \approx -2\varepsilon_d$, akkor ez a maximális elektromos tér:

$$\mathbf{E}_k = \left(1 + \frac{2(\varepsilon_f - \varepsilon_d)}{2\varepsilon_d + \varepsilon_f}\right)E\hat{\mathbf{r}} = \left(\frac{3\varepsilon_f}{i\varepsilon_f''}\right)E\hat{\mathbf{r}}. \quad (21)$$

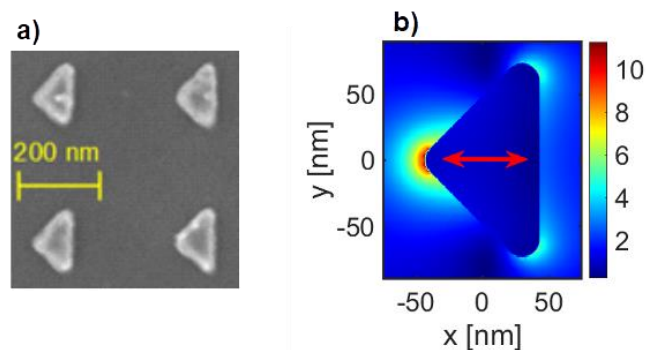
Olyan fémeknél melyek felületén felületi plazmon kelthető, például arany, ezüst és réz, a permittivitás képzetes része relatív kicsi $|\varepsilon_f'| \gg |\varepsilon_f''|$. Amennyiben a maximális keltett elektromos tér amplitúdóját osztjuk az indukáló tér amplitúdójával, akkor az η térnövekményt kapjuk. Ez a nanogömbre a (21)-es képletből kiszámolható:

$$\eta = \left|\frac{E_i}{E_0}\right| \approx 3 \left|\frac{\varepsilon_f'}{\varepsilon_f''}\right| \quad , \quad (22)$$

ahol E_i a maximális, és E_0 az indukáló terek amplitúdója.

A gömbtől eltérő alakú nanostruktúrák esetében analitikus megoldás általában nem létezik, de például ellipszoidális nanorészecskére található [4,10]. Általános esetben

numerikus számolásokkal lehet modellezni a fény elektromos terének hatását különböző formájú nanostruktúrákra. A 6. ábra a) részén látható egy háromszög alapú hasáb nanorészecskékből álló mező egy részéről készült SEM (scanning electron microscope) kép. A b) rész egy szimuláció eredményét mutatja a SEM képen látható nanorészecskékről, melyet az időbeli véges differencia (finite-difference time-domain, FDTD) módszerrel végeztek. Az ábrán lévő piros nyíl mutatja a lézer polarizációjának irányát, a színskála jelöli a térnövekmény mértékét. A sarkokban keletkeztek a legnagyobb térnövekmények, ezeket forró pontoknak is nevezik.



6. ábra. a) SEM kép háromszög alapú hasáb nanorészecskékről. b) A háromszög alapú nanorészecskékről készült numerikus FDTD számolás eredménye. A piros nyíl a lézer polarizációjának az irányát jelöli. A színskála a térnövekmény mértékét mutatja, mely a sarkokban a legnagyobb [11].

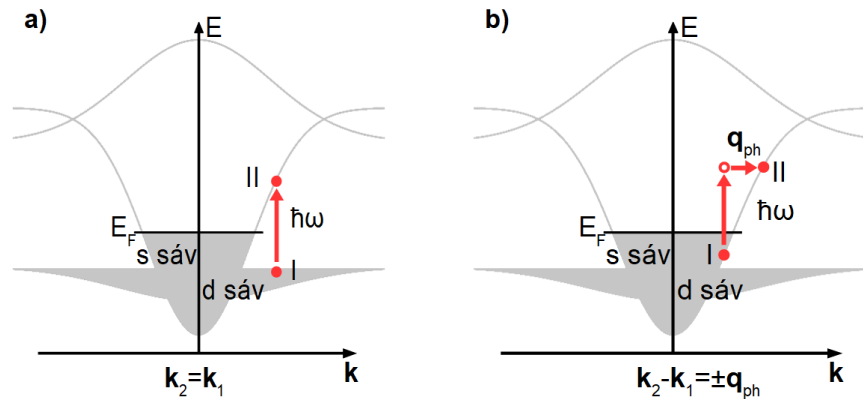
1.2 Fémek elektronjainak fényel történő gerjesztése

1.2.1 Sávon belüli és sáv-sáv elektronátmenetek

Felületi plazmonok egy nanorészecske felületén való rezgés közben vagy egy fémfelületen való terjedés közben energiát veszítenek. A fém sáv szerkezete alapesetben a Fermi-energiáig E_F fel van töltve, így csak az e szint feletti állapotokba tudnak lépni a gerjesztett elektronok foton elnyelése után. Így sávon belüli és sáv-sáv átmenetek lesznek lehetségesek. A foton elnyelése során teljesülnie kell az energia- és az impulzusmegmaradásnak. Az energiamegmaradás teljesül, amennyiben a gerjesztésben részt vevő két energiaszint közötti különbség $E_2 - E_1$ megegyezik az elnyelt foton $\hbar\omega$ energiájával. Az impulzusmegmaradás pedig akkor teljesül, amikor a végállapot hullámszámvektor megegyezik a kiindulási állapotok

hullámszám-vektorainak összegével. Az optikai tartományba eső fotonok impulzusa (h/λ) jelentősen kisebb az elektron-lyuk párok tipikus impulzusánál, ami $2\pi/a$ nagyságú k értékig terjed, ahol az a rácsállandó $\ll \lambda$. Így egy foton önmagában csak két olyan állapot között tud átmenetet gerjeszteni melyek hullámszámvektora közötti különbség nagyon kicsi vagy nulla. Ezt sáv-sáv átmenetnek vagy optikai átmenetnek is hívják, és a **7. a)** ábra szemlélteti. Gerjeszthető plazmonokkal és fénnyel is, amennyiben megfelelő a fotonenergia.

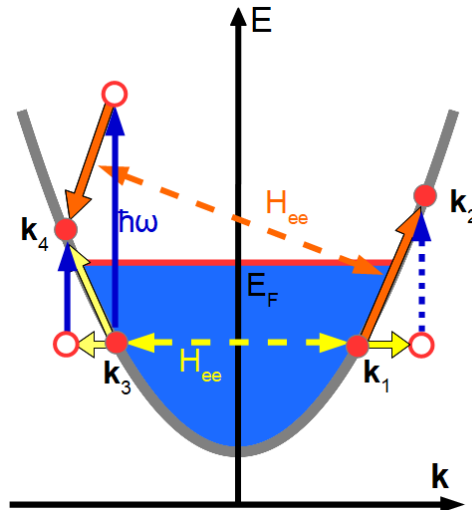
Sávon belüli átmenetre 3 folyamat lehetséges, amelyre igaz az energia- és impulzusmegmaradás, és az elektronok energiát is tudnak felvenni plazmonoktól vagy közvetlen megvilágításból. Egy ilyen a fonon segítségével keltett abszorpció. A folyamat kétféleképpen tud végbemenni. Az első esetben egy elektron szóródik egy fononon az (E_1, \mathbf{k}_1) állapotból egy virtuális (E_1, \mathbf{k}_2) állapotba, ahol az energia nem marad meg, mivel fennáll $\hbar\omega$ energiahiány. Ezt követően viszont az elektron elnyel egy foton, és a végső (E_2, \mathbf{k}_2) állapotba lép. A második esetben az elektron elnyeli a foton, és az (E_1, \mathbf{k}_1) állapotból az (E_2, \mathbf{k}_1) virtuális állapotba lép, ahol $\hbar\omega$ energia többlettel rendelkezik. Ezt követően egy fonon segítségével az (E_2, \mathbf{k}_2) állapotba lép [12]. Ezt szemlélteti a **7. ábra b)** része.



7. ábra. a) Egy elektron egy foton abszorpciójával egy másik sáv magasabb energiaszintjére lép. b) Egy elektron sávon belül egy magasabb energiájú állapotba lép egy foton elnyelésével és egy fononnal való kölcsönhatás segítségével [13].

Egy másik lehetséges folyamat sávon belüli átmenet gerjesztésére az elektron-elektron szórás segítségével keltett abszorpció. A folyamat négy különböző módon mehet végbe a kezdeti $(E_1, \mathbf{k}_1, E_3, \mathbf{k}_3)$ állapotokból az $(E_2, \mathbf{k}_2, E_4, \mathbf{k}_4)$ végállapotokba. Az első két esetben az egyik vagy a másik elektron elnyel egy foton, és ezzel virtuális állapotba kerül. Ezután ütközik a másik elektronnal, mely által energia és impulzus átadás következik be közöttük, és ezzel lépnek a kiindulási állapotukhoz képest magasabb energiájú állapotba a sávon belül. Ezt a két folyamatot a narancssárga nyilak szemléltetik a **9. ábrán**. A piros karikák jelölik a virtuális állapotokat, a kék nyilak pedig az energiatengelyen való elmozdulást. A másik két folyamat

hasonlóan működik, csak az elektronok először ütköznek, majd a fotonnal való kölcsönhatás során energiát vesz fel a rendszer. A második két folyamatot a citromsárga nyilak szemléltetik. Az energiamegmaradás ekkor $E_1 + E_2 + \hbar\omega = E_3 + E_4$, továbbá az impulzusmegmaradás $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4 = \mathbf{KH}$ ahol \mathbf{H} a reciprokrács bázisvektorát jelöli [12].



8. ábra. Az elektron-ütközés segítségével történő fotonabszorpció négy különböző módja. Két esetben először az egyik vagy a másik elektron elnyel egy fotont, ekkor virtuális állapotba lép, majd ütközés után a két elektron magasabb energiájú állapotba kerül a sávon belül. Ezt szemléltetik a narancssárga nyilak. A virtuális állapotot piros karika, az energiatengelyen való elmozdulást kék nyilak jelölik. A másik két lehetséges folyamat az első kettőhöz képest hasonlóan működik, csak az elektronok először ütköznek, és utána fotonelnyeléssel kerül a rendszer a végső állapotba. Ezt szemléltetik a citromsárga nyilak [12].

A harmadik folyamat sávon belüli átmenet gerjesztésére a Landau-csillapodás, mely egy FPP-t fog csillapítani. Ehhez az elektronnak ütköznie kell a fém határfelületével, és a határról való visszapattanás közben változik meg az impulzusa. Ebben a virtuális állapotban képes lesz elnyelni egy fotont. A csillapító hatás abból következik, hogy véges méretű az anyag, és ez korlátozza az elektron szabad úthosszát [14]. A Landau-csillapodás akkor következik be, amikor elektromágneses hullámok fázissebessége közel azonos a szabad elektronok sebességével, viszont az elektromágneses hullám hullámszámvektora a nagyobb. A felületi plazmonok hullámszámvektora a tér erős, a felületre merőleges irányú lokalizáltsága miatt lehet picivel nagyobb a visszapattanó elektron hullámszámvektoránál [12,15].

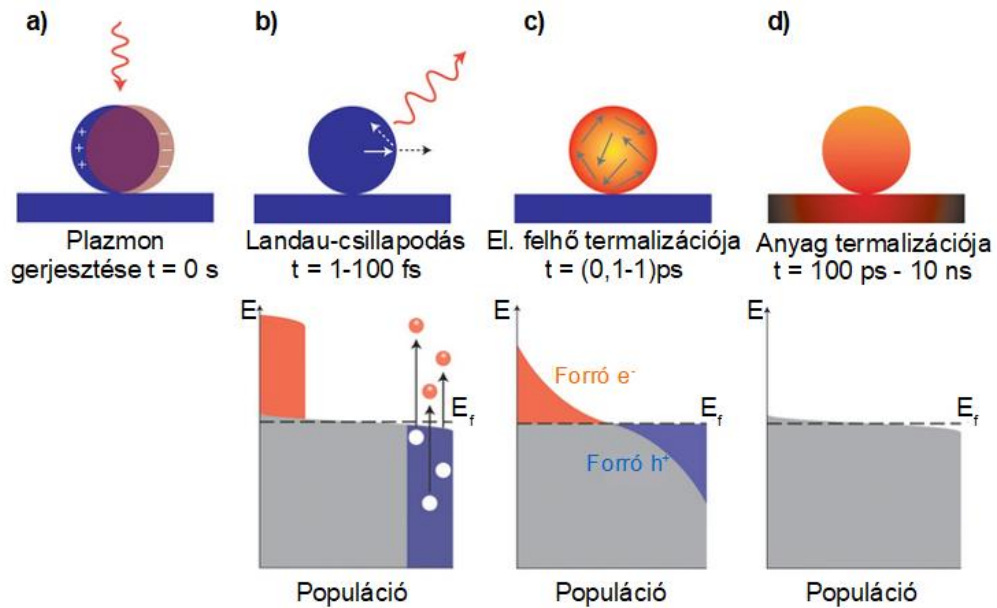
Miután egy felületi plazmonhullám vagy fénynyaláb forró vagy nemtermikus elektronokat keltett, azok elkezdik leadni energiájukat elektron-elektron és elektron-fonon

kölcsönhatásokon keresztül a környezetüknek. Ezt a jelenséget a kéthőmérséklet-modellel (two-temperature-model, TTM,) le lehet írni. A modell a hővezetés differenciálegyenletét használja kiindulásnak. Először megadja az elektrongáz hőmérsékletét a t időben és az \mathbf{r} helyen $T_e(\mathbf{r},t)$, aztán az ionrács hőmérsékletét $T_r(\mathbf{r},t)$, vagyis:

$$C_e \frac{\partial T_e(\mathbf{r},t)}{\partial t} = K_e \Delta T_e(\mathbf{r},t) - G[T_e(\mathbf{r},t) - T_r(\mathbf{r},t)] + S_1(\mathbf{r},t) \quad , \quad (23)$$

$$C_r \frac{\partial T_r(\mathbf{r},t)}{\partial t} = K_r \Delta T_r(\mathbf{r},t) - G[T_r(\mathbf{r},t) - T_e(\mathbf{r},t)] + S_2(\mathbf{r},t) \quad , \quad (24)$$

ahol G az elektron-fonon csatolási állandó, C_e és K_e az elektronok hőkapacitása és hővezetési együtthatója, valamint C_r és K_r a rács hőkapacitása és hővezetési együtthatója. Az $S_1(\mathbf{r},t)$ a forrás tag, ez a lézerből felvett energia egységnyi területre vonatkozóan, ami az elektrongáz hőmérséklet emelkedését okozza. Az $S_2(\mathbf{r},t)$ is forrás tag, az ionrács hőmérsékletét növeli, viszont ez elhanyagolható, mivel a lézer főleg az anyagban lévő elektronokkal hat kölcsön. Ezen felül a rács hővezetése is elhanyagolható az elektronfelhő hővezetéséhez képest. A folyamat a következőképpen játszódik le: az elektromágneses sugárzás lokalizált plazmonoszillációt kelt a nanostruktúrán, ami a **9. ábra a)** részén látható.



9. ábra. Forró vagy nemtermikus elektronok keletkezése, és termalizációja. **a)** Beeső elektromágneses sugárzás lokalizált plazmonoszillációt kelt. **b)** A Landau-csillapodás folyamatán keresztül forró elektron-lyuk párok keletkeznek, ami 1-100 fs-os időskálán megy végbe. **c)** Az elektron-lyuk párok vagy termalizálódnak az elektronfelhővel lokálisan elektron-elektron ütközéseken keresztül, vagy foton kibocsájtásával rekombinálnak 100 fs és 1 ps közötti idő alatt. **d)** A felmelegedett nanorészecske energiát ad át a környezetének [16].

Ezt követően a Landau-csillapodás folyamatával forró elektron-lyuk párok keletkeznek 1-100 fs-os időskálán (**9. ábra b**) része). Ezután elektron-elektron ütközések során termalizálódnak az elektronfelhővel lokálisan 100 fs és 1 ps közötti időtartam alatt. Viszont foton kibocsátásával történhet rekombináció is, ezeket a **9. ábra c**) része szemlélteti. A következő lépésben energiaátadás történik a termalizált elektronrendszer és a rács között 1 ps-100 ps időtartam alatt az elektron-fonon kölcsönhatás révén. Végül hőkiegyenlítődés történik a környezettel 100 ps és 10 ns közötti idő alatt (**9. ábra d**) része). Az $S_1(\mathbf{r}, t)$ a fotonfluxustól függ egyrészt, másrészt pedig az elnyelési hatáskeresztmetszettől. Ez utóbbi attól függ, hogy mennyire rezonáns a nanostruktúra a keltő fényre [17].

1.2.2 Fotoemisszió, többfotonos- és adiabatikus alagútemisszió

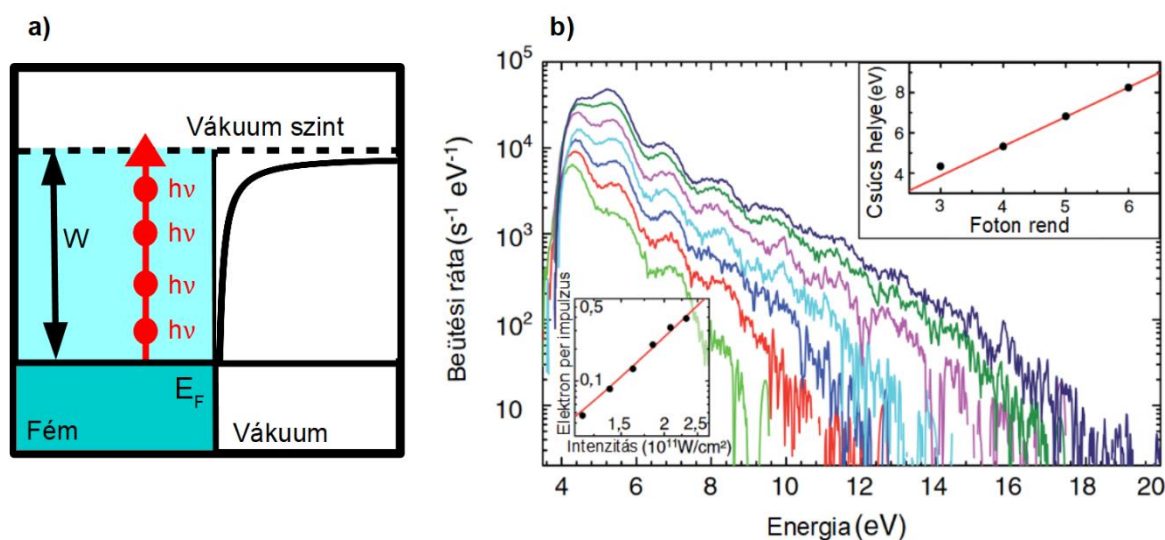
Fotoemisszió kis fényintenzitások esetén akkor tud bekövetkezni, ha az egyes fotonok energiája nagyobb a fémbe lévő elektronok kilépési munkájánál. Ekkor egy elektron képes elnyelni egy fotonot, és elhagyni a fém elektronfelhőjét. Atomok és molekulák esetében fotoionizációnak hívjuk az ezzel analóg jelenséget.

A fotoemissziót először Heinrich Hertz figyelte meg 1887-ben, és ez erősen ösztönözte a fizikus közösséget további vizsgálatokra. 1902-ben például Lénárd Fülöp vizsgálatai megmutatták, hogy az egyes emittált elektronok energiája független a megvilágító fény intenzitásától. Végül 1905-ben Einstein magyarázta meg a jelenséget, melyért később a Nobel-díjat is megkapta. Fotoemisszió vagy fotoionizáció történhet több foton elnyelésével is. Ebben az esetben az elektronnak nagyjából egyidejűleg kell elnyelnie annyi fotonot, amely fedezi a fém kilépési munkáját. Ezt a következő képlettel is ki lehet fejezni:

$$nh\nu = W + E_k \quad . \quad (25)$$

Ahol n adja meg a gerjesztés során elnyelt fotonok számát, h a Planck-állandó, W a kilépési munka, és E_k az elektron kinetikus energia. Mivel már a kétfotonos abszorpciónak is nagyon kicsi a hatáskeresztmetszete, kimutatásához nagy intenzitású sugárzásra van szükség, melyet csak lézerrel lehet előállítani. A keletkező fotoáram arányos a fény intenzitásának n -edik hatványával $j_f \sim I^n$. Az első lézerek megjelenésével lehetségessé vált többfotonos folyamatok vizsgálata [18]. Az első kétfotonos fotoemissziót 1964-ben figyelték meg Sonnenberg és munkatársai egy Cs₃Sb mintán [19]. Majd kétfotonos fotoionizációt 1965-ben I⁻ ionon

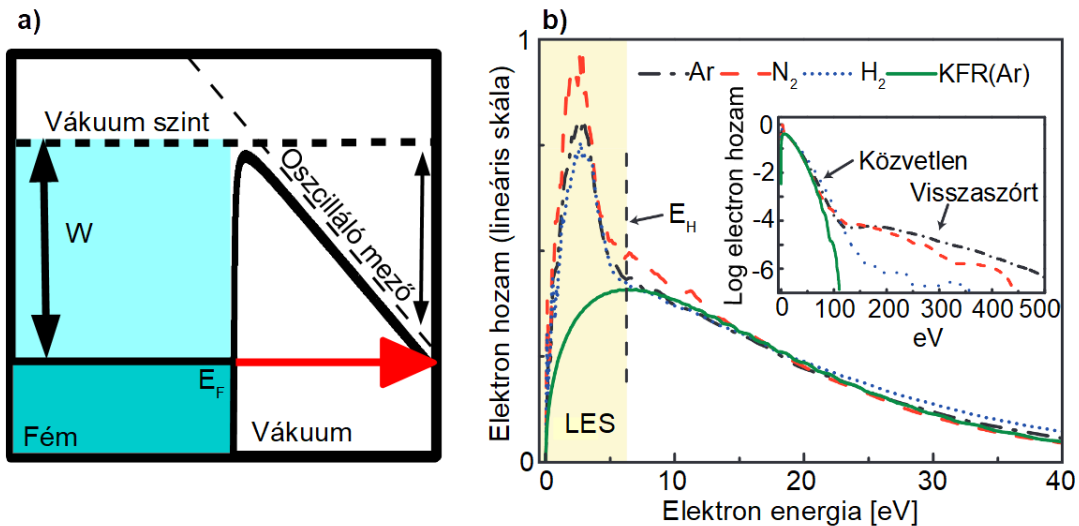
figyeltek meg Hall és munkatársai [20]. Egy évvel később 1966-ban Voronov és Delon Xe atomot ionizált rubinlézer segítségével, a folyamathoz 7 foton elnyelésére volt szükség [21]. A többfotonos emissziót a **10. a)** ábra szemlélteti.



10. ábra. a) Ha nagy intenzitású fénnel világítjuk meg egy fém felületét, akkor egy elektron egyidejűleg több foton is képes lesz elnyelni, és ezzel kilépni a fémből. **b)** Elektronspektrum küszöbfeletti emisszió esetén. Az egymást követő mellécsúcsok közötti különbség a megvilágító fény fotonenergiájával egyezik meg. A mért elektronok csúcsról csúcsra eggyel több foton nyelnek el [22].

Amennyiben tovább növeljük az intenzitást, az elektron a minimálisan szükségesnél több foton is el tud nyelni. Ekkor küszöbfeletti emisszióról vagy ionizációról beszélünk, amit Agostini és munkatársai figyeltek meg először Xe atomokon végzett kísérletek során 1979-ben [23]. Az elektronspektrum ebben az esetben nagyobb energiák felé haladva egymást követő csúcsokat fog tartalmazni, és a csúcsok között lévő energiakülönbség meg fog egyezni a megvilágító fény fotonjainak $h\nu$ energiájával. Egy ilyen elektronspektrum látható a **10. ábra b)** részén [22].

Az intenzitás további növelésével egy adott ponton a fény elektromos tere elég nagyra nő ahhoz, hogy elkezdje torzítani az adott fizikai rendszer (pl. fém, atom vagy molekula) potenciálját. Ezáltal lehetővé válik az elektronok kilépése alagúteffektussal, ezt a **11. ábra a)** része szemlélteti. Kisebb frekvenciákra a folyamatot kvázisztatikus közelítésben lehet kezelni. Ekkor az elektronok egy effektív potenciáltérben mozognak, ami a fény pillanatnyi elektromos teréből és a fizikai rendszer potenciáljából áll. Ez a közelítés addig használható, amíg az alagutazás frekvenciája nagyobb, mint az elektromágneses hullám frekvenciája. Vagyis amíg az elektron átjut a potenciálgáton, az elektromos tér nem változik jelentősen.



11. ábra. a) A lézer elektromos tere elég erős ahhoz, hogy eltorzítsa az elektront kötő potenciált (az ábra esetén a fémfelületét), így elektronok alagútmisszióval tudják elhagyni azt (az elv hasonló atomok és molekulák esetén is). **b)** Elektronspektrum az alagútmissziós tartományban. A kis energiás csúcs tartalmazza a direkt elektronokat, melyek visszaszóródás nélkül hagyják el az atom vagy molekula potenciálját. A plató részen találhatóak az elektronok melyek visszaszóródás után hagyják el az atomot vagy a molekulát [24].

Az elméletet L. Keldis dolgozta ki és publikálta 1965-ben [25]. Ennek egyik eredménye a Keldis-féle dimenzió nélküli γ paraméter:

$$\gamma = \sqrt{\frac{W}{2U_p}} \quad , \quad (26)$$

$$U_p = \frac{e^2 E^2}{4m\omega^2} \quad , \quad (27)$$

ahol W a fém potenciálja, e és m az elektron töltése és tömege, E és ω az elektromágneses sugárzás elektromos terének erőssége és körfrekvenciája. U_p pedig a ponderomotoros energia, amit az elektron az elektromágneses sugárzás terében való oszcilláló mozgás (angolul: quiver motion) során tud felvenni. Az elmélet szerint $\gamma = 1$ választja szét a többfotonos emissziós tartományt, ahol $\gamma \gg 1$, és az adiabatikus alagút emissziós tartományt, ahol $\gamma \ll 1$. A képletből leolvasható, hogy a fény intenzitásának növelésével és/vagy a frekvencia csökkentésével lehet átlépni a többfotonos tartományból az adiabatikus alagutazási tartományba. Az elektronspektrum ennél a folyamatnál egy kis energiás csúcsból majd az azt követő exponenciálisan lecsengő platóból áll. Ezt lehet látni a **11. ábra b)** részén. Az elektronok egy része az elektromágneses térben még gyorsul miután elhagyta az atomot vagy molekulát. Ezek a direkt vagy közvetlen elektronok képzik a kis energiás csúcsot és az U_p

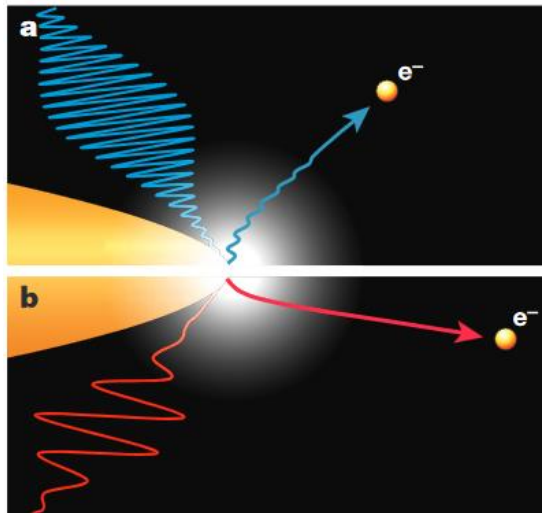
ponderomotoros energia maximum kétszeresét tudják felvenni az elektromos térben való gyorsulás közben. Az elektronok másik részét viszont az elektromos tér a fém felülete vagy a kibocsájtó atom vagy molekula felé gyorsítja, és elasztikus szórás folyamat során összesen maximum $10U_p$ energiát tudnak felvenni. Ezek a visszaszórt elektronok, amik az elektronspektrumnak a plató részét képezik [24].

Egy másik érdekes jelenség, hogy a fotoemittált elektron a plazmon közelterében való rezgőmozgás helyett képes elhagyni azt egy optikai cikluson belül. A folyamat bekövetkezése a dimenzió nélküli adiabatitási paraméter δ , értékétől függ, mely a következőképpen írható fel:

$$\delta = \frac{l_F}{l_q} = \frac{l_F m \omega^2}{eE} \quad , \quad (28)$$

$$l_q = \frac{eE}{m\omega^2} \quad , \quad (29)$$

ahol l_F a közeltér lecsengési hossza és l_q a rezgési amplitúdó (angolul: quiver amplitude). Amikor $\delta \ll 1$, az elektron rezgési amplitúdója jelentősen nagyobb a közeltér lecsengési hosszánál, ezáltal kikerül az elektromos térből egy optikai cikluson belül, így kisebb energiára tud szert tenni mint a $\delta \gg 1$ esetben, ahol néhány optikai cikluson keresztül még gyorsul a nanostruktúra közelterében [26]. A δ paraméter két tartományáról a 12. ábrán látható sematikus rajz.



12. ábra. A térbeli adiabatitási paraméter $\delta = 1$ értéke által meghatározott két kölcsönhatási tartomány. **a)** $\delta \gg 1$, az elektron több cikluson keresztül gyorsul a közeltérben, és utána hagyja azt el, mivel a rezgési amplitúdója jóval kisebb, mint a közeltér lecsengési hossza. **b)** $\delta \ll 1$, az elektron az első optikai cikluson belül elhagyja a közelteret, mivel annak lecsengése jóval rövidebb távon történik, mint az elektron rezgési amplitúdója [26].

Az **a)** rész mutatja a $\delta \gg 1$ esetet, amikor az elektron sok cikluson keresztül gyorsul a lézer terében, a **b)** rész esetén pedig az első cikluson belül elhagyja a nanorészecske közelterét $\delta \ll 1$.

1.3 Felületi plazmonok és forró elektronok alkalmazásai

Ebben a fejezetben a felületi plazmonok alkalmazásai közül ismertetek néhányat. Először a felületerősített Raman-spektroszkópiát fogom bemutatni (surface enhanced Raman scattering, SERS). Ezután ismertetek néhány részletet arról a kutatási területről, mely felületi plazmonok kémiai katalizátorként való alkalmazását vizsgálja. További izgalmas kutatási területeken is vizsgálják felületi plazmonok alkalmazhatóságát, ilyen például a nanorobotika, napelemek fejlesztése és a fototermális rákterápia. Az alfejezet végére néhányról írtam rövid ismertetőt. Egyéb érdekes felhasználások az érzékelési módszerek (szenzorika) [27,28], és a plazmonikus áramkörök [29,30] is.

A Raman-szórás molekulák esetén rugalmatlan szórás folyamat egy molekula és egy foton között, mely a molekula rezgési vagy forgási módusán keresztül történik. A foton energiát ad át a molekulának, és valamelyik módust gerjeszti, amennyiben a molekula alapállapotban van. Gerjesztett állapotú molekula esetén a foton is vehet fel energiát. A Raman-jel félértékisége kicsi, így molekulák rezgési és forgási módusait jól lehet vele vizsgálni. A Raman szórás intenzitása jelentősen megnő, ha a megvilágító fény frekvenciája közel esik a molekula egyik elektronátmenetéhez, ezt rezonáns Raman-szórásnak is hívják. Felületerősített Raman-szórás esetében a molekulának egy plazmonikus nanostruktúra közelében kell elhelyezkednie, ekkor a lézer által gerjesztett közeltér felerősíti a jelet. A nanostruktúra lehet valamilyen durva fémfelület, fém kolloid rendszer, vagy adott méretű és alakú nanorészecske. A molekulákat adszorpció segítségével kötik a fémfelületre.

A Raman-spektroszkópia rendkívül hasznos módszer molekulák azonosítására és kémiai kötések vizsgálatára. Egyik változata a felületerősített Raman-spektroszkópia, ahol az anyagon történő rugalmatlan szórás a plazmonok erősen lokalizált tere felerősíti. A plazmontérrel a szórás hatáskeresztmetszetet bizonyos esetekben sikerült a 10^{14} -nel megnövelni, így egyetlen molekula Raman-jelét is meg tudták mérni [31,32]. Ennek az erősítésnek az eléréséhez a molekulának úgynevezett forrópont (hot-spot) közelében kell

elhelyezkednie, például két nanorészecske között. Az említett kísérleteknél ezüst nanorészecskéket használtak egy molekula Raman-jelének detektálására.

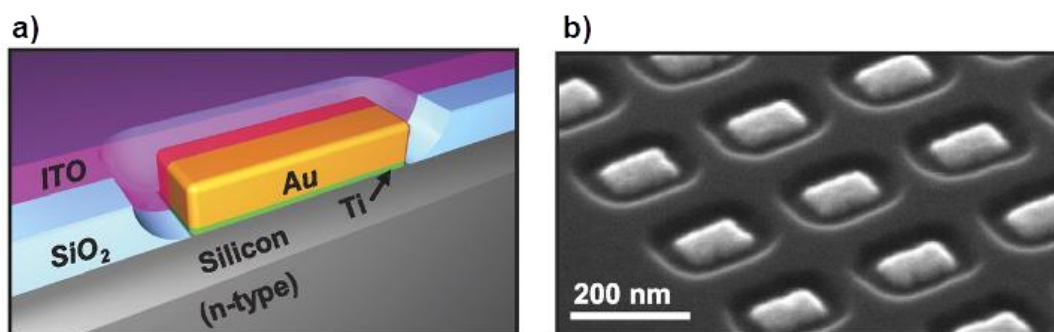
A Raman-jel erősítés két komponensből tevődik össze, ezek a kémiai és az elektromágneses. Persson és munkatársai megmutatták, hogy a kémiai erősítés $\sim 10^2$ és $\sim 10^4$ mértékű is lehet a vizsgált fizikai rendszertől függően (ami a molekula és az azt adszorbeáló felület közötti kölcsönhatásból származik, részletesebben: [33]).

Az erősítés nagyobb része azonban az elektromágneses összetevőből ered, melynek forrásai az elektromos csúcshatás és a felületi plazmonok. Az előző fejezetben már meghatároztam a térnövekményt, ami a keltett plazmon és a megvilágító fény terének hányadosa $\eta = |E_{pl}|/|E_0|$. Továbbá a SERS erősítés $|E_{pl}|^4/|E_0|^4$ [34]. Az egyik legegyszerűbb plazmonikus nanorezonátor típus két fém féltérből áll, és közöttük vékony légréteg található. Maier és munkatársai kidolgoztak egy egydimenziós modellt, melyben két fémfelület között szigetelő található, és vizsgálták a kelthető plazmonmódust. A fenti SERS erősítést alkalmazták, és amikor ezüstöt használtak a teljes Raman-jelerősítésre $1,5 \times 10^{12}$ -t kaptak [6,34]. Ezt például kísérletileg fém nanostruktúrák sokaságával lehet megvalósítani, amik között néhány nanométer széles rés van. Az ilyen nanostrukturált felület forró pontokat is tartalmaz.

Kémiai reakciók hatékonyságát is meg lehet növelni felületi plazmonok segítségével. A katalizálás folyamata több módon is történhet. A kémiai reakciók hatásfoka általában exponenciálisan függ a hőmérséklettől, és plazmonikus nanorészecskék hatékonyan tudnak fényt hővé alakítani. Egy további előny, hogy az energiaátalakítás lokálisan is történhet. A felületi plazmonok erősen lokalizált terét használták Ueno és munkatársai olyan fotokémiai polimerizáció létrehozásához, melyhez két foton elnyelése szükséges. Kísérleteik során egy halogénlámpa volt a fényforrás [35]. Felületi plazmonhullámok csillapodása, illetve elbomlása történhet a Landau-csillapodás mechanizmusával is. Ekkor nemtermikus (< 1 eV) vagy forró elektronok (1-4 eV) jönnek létre, attól függően, hogy mekkora energiával rendelkeznek a fotonelnyelés után [17]. A jelenséget részletesebben az 1.2.1-es fejezetben ismertetem. Mivel ezeknek az elektronoknak az energiája jóval nagyobb a többi fémbeli elektronénál, könnyebben átléphetik a fém potenciálgátját. A cél, hogy egy a nanorészecske felületén lévő molekulának betöltetlen molekulapályájára befogjuk ezeket az elektronokat. Ezt követően negatív ionok keletkeznek, és ezek jelenléte deszorpcióhoz, diffúzióhoz vagy disszociációhoz vezethet. Ezt a folyamatot használták Liu és munkatársai vízbontásra. A

vízbontás hatékonyságát megnövelték titán-dioxid (TiO_2) és 633 nm-es fény segítségével 66x-ára. Ezt a hatásfokot arany nanorészecskékben keltett forró elektronokkal érték el [36].

Plazmonikus nanorészecskéket optikai antennaként fel lehet használni fény detektálására. A megvalósításhoz nanotéglákat ágyaznak félvezető anyagba. Az antennán oszcilláló plazmon elbomlás közben képes forró elektron-lyuk párokat kelteni, és ezzel fotoáramot generálni, így egy Schottky-diódához hasonlóan az elektronnak a fém-félvezető határon létrejövő Schottky-gátat kell átlépnie. Ennek következtében a félvezető sávzélességénél lényegesen kisebb energiájú fotonok is tudnak fotoáramot gerjeszteni [37]. A nanotéglák dimenzióiktól függően rezonánsak lesznek egy adott hullámhosszra, és emiatt a fotoáramnak erős hullámhosszfüggése mutatkozik. A detektálás a fény polarizációjára is érzékeny. Egy ilyen elrendezés látható a **13. ábra a)** részén. Fénydetektálást pedig egy ilyen elrendezés egy tömbjével lehetséges hatékonyan megvalósítani. A **13. ábra b)** részén látható egy szilíciumba ágyazott nanotégla tömbről egy SEM felvétel, ami az indium-ón-oxid (ITO) réteg felvitele előtt készült.



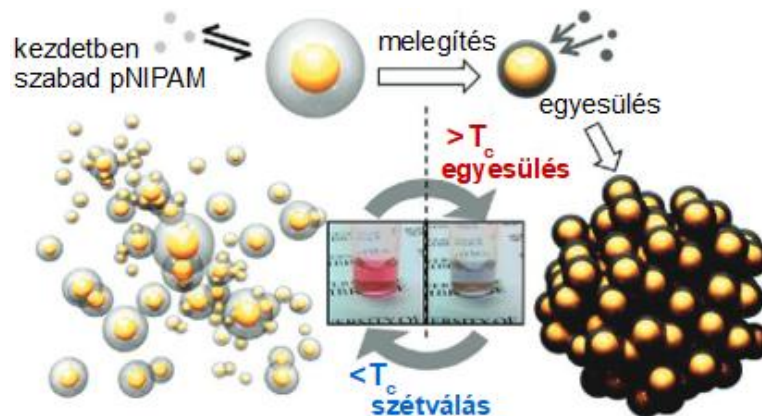
13. ábra. a) Félvezető anyagba ágyazott arany nanotégla ITO fedőréteggel. **b)** Arany nanotéglák tömbje n-típusú szilícium anyagba ágyazva az ITO réteg felvitele előtt (forrás: [37]).

A szerzők állítása szerint, ha összerakunk több különböző hullámhosszra rezonáns tömböt, egy apró méretű, akár mikrocsipre is integrálható spektrométerszerű eszközt kaphatunk.

Egy napelem hatékonysága attól függ, hogy mennyire hatékonyan tudja átalakítani a napsugárzást elektromos árammá. Gyártáshoz leggyakrabban szilíciumot használnak (napelemek 95%-a szilíciumból készül), mivel olcsó és jó hatékonyságú napelem gyártható belőle. Hátránya viszont, hogy indirekt tiltott sávú félvezető, ami nehezíti a napfény elnyelésének folyamatát. A hatékonyságot vastagabb szilíciumréteg használatával lehet fokozni. Emiatt viszont hosszabb utat kell megtenniük a szétválasztott töltéseknek a gyűjtő elektródához, mely közben rekombinálódhatnak. Ezen felül a fotonok elnyelése hullámhosszfüggő és a szilícium tipikusan csak 1100 nm-ig érzékeny, ami egy további

hátrány, mivel a napsugárzás teljesítményének ~50%-a a közeli infravörös tartományban van (780nm - 2500 nm) [17]. Továbbá a szilícium panelek kvantumhatásfoka is nagyobb a látható tartományban. Ezeken a problémákon plazmonikus nanorészecskék segítségével lehet javítani. Egyrészt szóródik rajtuk a fény, ezáltal hosszabb lesz a napelemben megtett út, és lehet vékonyabb szilícium réteget használni. Ezen felül forró elektronok keltődnek a nanorészecskékben, melyek képesek átlépni a félvezető vezetési sávjába. Ezt a folyamatot kihasználva, Liu és munkatársai megnövelték szilícium nanodrótok külső hatásfokát (külső kvantumhatásfokát) 59%-kal [38]. A külső kvantumhatásfok a keltett töltéshordozók száma elosztva a keltésükhöz szükséges azonos energiájú fotonok számával.

Intenzív kutatás tárgyát képezi a nanométeres skálán történő irányított mozgás, vagy nanorobotika területe.



14. ábra. Ding és munkatársai a hőérzékeny pNIPAM polimert csatolták arany nanorészecskékhez. A polimer $T_c=32^\circ\text{C}$ alatt hidrofíl, fölötte erősen hidrofób. Melegítés hatására a polimer kiszorítja a vizet és a nanorészecskék összeugranak (forrás: [39]).

Ding és munkatársai fényrel irányított mozgató nano transzduktorokat készítettek (angolul: actuating nanotransducers, ANTs). Ezek a mozgatók hőenergiát alakítanak fizikai mozgássá. Alapvetően hőre érzékeny pNIPAM(poly(N-isopropyl-acrylamide)) polimert csatoltak töltött arany nanostruktúrákhoz. A polimer érdekes tulajdonsága, hogy a $T_c = 32^\circ\text{C}$ kritikus hőmérséklet alatt hidrofíl, fölötte erősen hidrofób. A használt arany nanorészecskék rezonánsak 532 nm-es fényre. Tehát megvilágítás hatására fűtik a polimert, ami felmelegszik és kiszorítja a vizet, ez az arany nanorészecskéket összehúzza egy tömbbe. A folyamat reverzibilis, így a lézer kikapcsolásával a nanorészecskék újra szétválnak. A folyamat a **14.** ábrán tekinthető meg. Azt is megállapították, hogy az erő, aminek eredményeként a nanorészecskék közti távolság csökken nagyjából 5 nN. Ez 3 nagyságrenddel nagyobb mint azt korábban molekuláris mozgatókkal és mesterséges izmokkal sikerült elérni [39].

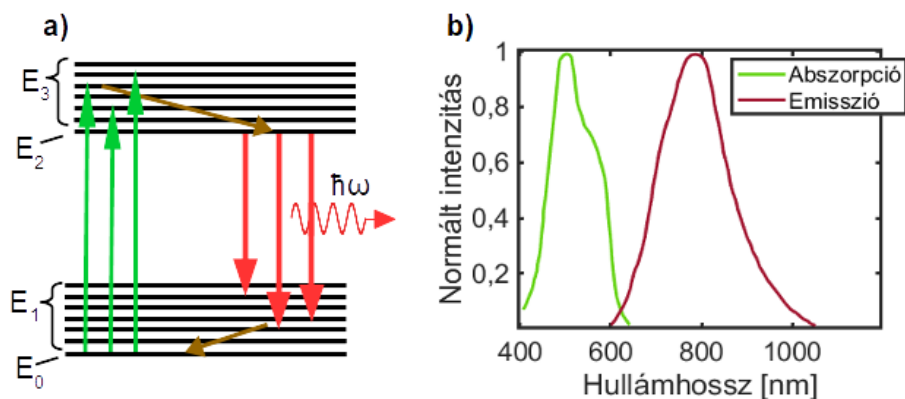
1.4 Ultrarövid lézerimpulzusok előállítása

Ultrarövidnek hívják általában azokat a lézerimpulzusokat, melyek 1 ps vagy annál rövidebb időtartamúak egészen a legrövidebb, 1-2 ciklusú 3-10 fs-os impulzusokig. Munkám során kevés ciklusú (~7fs) és 40 fs rövid impulzusokkal dolgoztam, ezek előállításához jellemzően nagy hullámhossz tartományra, vagyis széles spektrumra van szükség, és olyan lézeroszcillátorokra, amelyekben a longitudinális módusok szinkronizálhatóak. Jellemzően az oszcillátorban előállított impulzus energiája néhány nJ, viszont egyes alkalmazásokhoz, mint például magasharmonikus keltés, ennél nagyobb energiára van szükség. Az impulzus energiájának a növelésére az egyik módszer a fázis modulált impulzus erősítés (angolul: CPA Chirped pulse amplification). A fejezet bevezető részében ismertetek néhány alapvető fogalmat lézerfizikából, majd az első két alfejezetben bemutatom röviden a titánnal adalékolt zafírra (Ti:zafír) épülő oszcillátorok és erősítők alapvető tulajdonságait és működését.

1.4.1 A titán-zafír lézer, oszcillátorok

Szilárdtest lézerek esetében a lézerközeg egy aktív anyagból, és az azt tartalmazó hordozóanyagból áll. Az aktív anyagot tekintve két fő típust lehet megkülönböztetni: átmeneti fém és ritkaföldfém alapú lézerek. Elvárások az aktív anyaggal szemben, hogy viszonylag nagy legyen az abszorpciós együtthatója, keskeny a spektrális fluoreszcencia átmenete és nagy kvantumhatásfokkal rendelkezzen. A jó hordozóanyag kiválasztásánál fontos szempontok az optikai, mechanikai és termális tulajdonságok, sokat számít az anyag keménysége és hővezetése. Egyes kristályok kiváló hordozók, viszont technológiai kihívás belőlük nagy méretűt növeszteni. A titán-zafír lézer egy szilárdtestlézer, aktív anyaga a titánnal szennyezett zafír kristály. A titán egy átmeneti fém, a hordozóban az Al^{3+} ionok helyére tud beépülni. Az átmeneti fémek elektronszerkezete az argonéval egyezik meg az első 18 elektronig, a titánnál a maradék 4 elektron a 3d és 4s pályákon helyezkedik el. Amikor a titán beépül a kristályszerkezetbe, 3 elektront lead a kötésbe és trivalens ionná válik, így az elektronszerkezete: $Ti^{3+}: [Ar]3d$. Az 1 darab megmaradt külső elektron fog részt venni a lézerműködésben, így a lézerműködés legalsó és legfelső energiaszintjei a 3d szintek lesznek. Mivel ez egy külső elektron, a kristályban létrejövő folyamatoktól nincsen árnyékolva. Ezáltal a kényszerített emisszió vibrációs kvantumok tehát fononok kibocsátásához van csatolva. Az elektron-fonon csatolás vibrációs alszinteket hoz létre, melyek sűrűek, így energiasávokat

alakítanak ki. Ez viszonylag nagy energia tartományban teszi lehetővé fotonok kisugárzását. Az ilyen lézert vibronikus lézereknek is hívják. A kiszélesedés általában nem kívánatos hatás, viszont, ha nagy sáv szélességre van szükség, mint ultrarövid impulzusok előállításához, akkor feltétel. Az energiasávok vázlatos rajza a **15. ábra a)** részén látható.



15. ábra. a) A Ti:S lézer négy szintes működésének vázlatos rajza. Az alsó sáv legalsó nívójáról kerül az elektron a felső sáv egyik energiaszintjére. Innen gyors nemsugárzásos legerjesztődéssel lép a felső sáv legalsó energia nívójára. Ezt követően az alsó sáv egyik energiaszintjére kerül az elektron és közben egy fotonot bocsájt ki. Innen gyors nemsugárzásos átmenettel kerül vissza az alsó sáv legalsó szintjére. **b)** A Ti:S lézeraktív anyag abszorpciós és emissziós görbéi [40].

A négy szintes lézerműködés az alsó és a felső vibronikus sávok között játszódik le. Optikai pumpálással az elektront a felső vibronikus sávra gerjesztjük, innen nemsugárzásos gyors átmenettel a sáv aljára lép az elektron. Ezt követi a lézerátmenet az alsó sávra. Az alsó sávban pedig vibronikus relaxációval az alapállapotba kerül az ion. A titán-zafír kristály fluoreszcencia sáv szélessége 670 nm-től 1070 nm-ig terjed, félérték szélességben 230 nm, ez a **16. ábra b)** részén látható. A vibronikus lézereket már igen korán felfedezték. Az elsőt 1963-ban építették Johnson és munkatársai a Bell-Labs-ben, ami egy (Ni:MgF₂) lézer volt. Lézerműködés eléréséhez ezeket még erősen hűteni kellett [41]. Az első titán-zafír lézert aztán 1982-ben építette Moulton [42].

Az oszcillátor végtükrei közötti távolság és a fluoreszcencia-sáv szélesség határozzák meg, hogy mely longitudinális módusok oszcillálnak a rezonátorban. A módusok közötti frekvenciakülönbség $\Delta f = c/2nL$, ahol c a fénysebesség, n a törésmutató és L az oszcillátor hossza. A kristály pumpálását követően a megjelenő módusoknak az egymáshoz képesti fázisa véletlenszerű. Amennyiben a lézer impulzus üzemmódban van, de nem módusszinkronizált, a kimeneten megjelenő nyáláb intenzitása is véletlenszerű lesz időben. A véletlenszerű

intenzitás egy impulzusvonulat formájában jelenik meg, mely ismétlődni fog $\tau_i = 1/\Delta f$ periódusidővel, és az egyes intenzitáscsúcsok időtartama közelítőleg $\Delta\tau_i = 1/\Delta f_L$ ahol, $\Delta f_L = m\Delta f$, az oszcillátor sáv szélessége. Ennek következményeként nagy fluoreszcencia sáv szélességgel rendelkező lézerekkel, mint amilyen például a **15. b)** ábrán látható spektrum, létrehozhatóak femtoszekundum rövidségű impulzusok [43].

Amennyiben a módusok rögzített fázisviszonyokkal bírnak, módusszinkronizációról beszélünk. Az ilyen lézerműködés leírható a frekvenciaképben. Tehát feltételezzük, hogy $2m+1$ longitudinális módus oszcillál E_0 amplitúdóval, valamint az egyes módusok φ_l fázisa közötti különbség állandó: $\varphi_l - \varphi_{l-1} = \varphi$. Ekkor az elektromos teret a következőképpen lehet felírni:

$$E(t) = \sum_{l=-m}^{+m} E_0 e^{i((\omega_0 + l\Delta\omega)t + l\varphi)} \quad , \quad (30)$$

ahol, ω_0 a központi módus körfrekvenciája, vagy központi körfrekvencia, $\Delta\omega$ pedig két egymást követő módus közötti körfrekvencia különbség. A (30)-as képletet írhatjuk a következőképpen is:

$$E(t) = A(t) e^{i\omega_0 t} \quad , \quad (31)$$

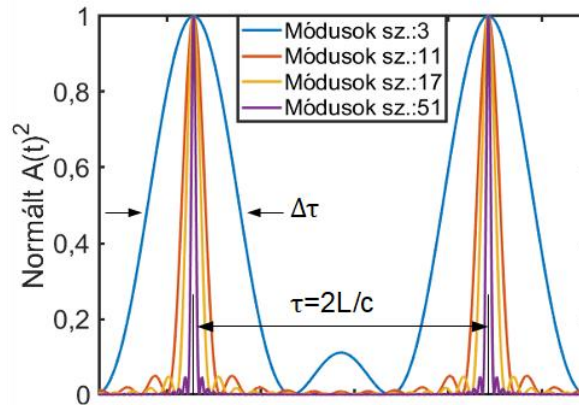
ahol

$$A(t) = \sum_{l=-m}^{+m} E_0 e^{il(\Delta\omega t + \varphi)} \quad . \quad (32)$$

A (31)-es képletből látszik, hogy $E(t)$ leírható egy szinuszos vivő hullámmal, melynek ω_0 a központi frekvenciája, és az $A(t)$ amplitúdója időfüggő. Ennek az időfüggésnek a meghatározásához át lehet térni a $\Delta\omega t' = \Delta\omega t + \varphi$ időreferenciára. Ezt behelyettesítve a (32)-es képletbe észrevehető, hogy ez egy geometriai sorozat aminek a kvóciense $\exp(i\Delta\omega t')$. Összegzés után a következő eredményre lehet jutni:

$$A(t') = E_0 \frac{\sin\left(\frac{(2m+1)\Delta\omega t'}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\Delta\omega t'}{2}\right)} \quad . \quad (33)$$

Szemléltetése érdekében 3,11,17 és 51 módus esetére kiszámoltam a (33)-as képlettel megadott összeget, ez látható a **16.** ábrán. Tehát amikor módusszinkronizáljuk az oszcillátort, az egyes módusok úgy interferálnak egymással, hogy a lézer kimenetén egyenlő időközönként jelenik meg egy impulzus.

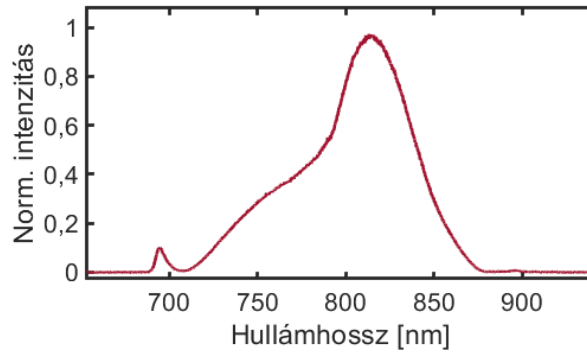


16. ábra Amennyiben az egyes módusok közötti fáziskülönbség állandó, móduszinkronizációról beszélünk. Ekkor a lézer kimenetén τ időközönként, ami az oszcillátor körüljárási ideje, féltértékszélességekben $\Delta\tau$ időtartamú impulzus jelenik meg. Az ábra felirat jelzi a szinkronizált módusok számát.

A maximumok ott jönnek létre, ahol eltűnik a (35)-ös képlet nevezője. Az impulzus hossza $\Delta\tau \cong 2\pi/(2m+1)\Delta\omega = 1/\Delta f_L$ lesz, és a teljes sáv szélesség határozza meg. A valóságban az egyes módusok intenzitása nem ugyanakkora.

A frekvenciatérbeli képnél szemléletesebb kép az időtérbeli kép. Könnyű kiszámolni, hogy egy $\Delta\tau_i = 500$ fs rövid impulzus térbeli kiterjedése $\Delta z = c\Delta\tau_i = 0,15$ mm. A tipikus 1 m-es oszcillátorhosszhoz képest ez jelentősen rövidebb. Így a lézer végtükrei között létrejövő fény egyetlen, az oszcillátort körbejáró impulzus. Tehát a kimeneten egy impulzusvonalat fog megjeleníteni, és két impulzus között $2L/c$ idő telik el.

A móduszinkronizáció egy passzív változata a Kerr-lencsés módszer, melynek az alapját az optikai Kerr-effektus adja. Nagy elektromos télerősség mellett a törésmutató intenzitásfüggővé válik $n(I)$, $n = n_0 + n_2 I$, ahol n_2 egy pozitív anyagfüggő együttható és értéke zafír esetén $n_2 \approx 3,45 \cdot 10^{-16}$ cm²/W. Ez egy gyors folyamat, néhány femtoszekundum alatt játszódik le. Gauss nyalábok esetén a jelenség a sugárzást a tengely irányába fókuszálja, gyakorlatilag intenzitásfüggő, gradiens indexű lencseként fog működni a közeg. Így az oszcillátor kialakításától függően lesznek szakaszok a nyaláb mentén, melyek szűkebbek. Ide helyezve egy apertúrát a nagyobb intenzitású nyalábokat az kevésbé gyengíti, mivel a Kerr-hatás után erősebben vannak fókuszálva, tehát a legnagyobb intenzitású zajkomponensek fel tudnak erősödni, és ezekből épül fel a rendezett impulzusvonalat. A **17.** ábrán látható egy olyan móduszinkronizált titán-zafír oszcillátor nagy sáv szélességű spektruma, melyet magam is használtam.



17. ábra Módoszinkronizált titán-zafir lézer oszcillátor spektruma.

1.4.2 A titán-zafir lézer, erősítők

Egy lézeroszillátorból tipikusan néhány száz mW teljesítmény nyerhető ki néhány nJ-os impulzusenergia mellett. Olyan alkalmazásokhoz, mint a magasrendű felharmonikusok keltése vagy frekvenciakonverzió, általában több nagyságrenddel nagyobb impulzusenergiára van szükség. Ilyen esetben egy oszcillátor kimenetén megjelenő impulzusok energiáját növelik meg egy erősítőrendszerben.

Erősítőrendszereknek egyik alapvető fajtája a regeneratív erősítőrendszer, ami egy oszcillátorhoz igen hasonló felépítésű. Az erősítésre szánt impulzus többször körbejár a végtükrök között, és kicsatolásra csak az erősítés telítődésekor kerül sor. Akkor viszont a teljes impulzust kicsatolja a rendszer.

Az erősítők egy oszcillátor impulzusait erősítik. A lézerrendszernél, amit használtam az oszcillátor ismétlési frekvenciája 80 MHz, és az erősítőé 1 kHz, így az előállított impulzusokból minden 80 ezrediket erősítette [40].

Ultrarövid lézerimpulzusok erősítése is hasonló elven működik, mint a fentebb leírtak, viszont az elérhető impulzusenergia melletti csúcsintenzitás már túllépi az erősítő közeg roncsolási küszöbét. A roncsolás elkerülése érdekében az impulzusokat az erősítő rezonátorba irányítása előtt csörpölik, vagyis időben általában 10^3 - 10^4 faktossal megnyújtják, tehát nagyjából 100 ps hosszúra. Ezt a technikát fázismodulált impulzuserősítésnek hívják (angolul: chirped pulse amplification, CPA). Az időbeli nyújtást regeneratív erősítőknél tipikusan egy nagy diszperziójú rácspár segítségével végzik, amit nyújtónak (angolul: stretcher) is hívnak. A nyújtóban az impulzus spektrumának hosszú hullámhosszú része rövidebb utat tesz meg, mint a rövid hullámhosszú, így időben megnyúlik. A módszer előnye, hogy nagy nyújtási faktor érhető el vele, és a folyamat reverzibilis. A csörpölt impulzust ezután irányítják az erősítő

részbe, és az energiáját akár 10^5 - 10^6 szorosára növelik meg. Az erősítést követően pedig egy második rácspár, prizmapár vagy tükörrendszer, melyet kompresszornak hívnak, időben összenyomja az impulzust, és a kimeneten egy ultrarövid erősített impulzus jelenik meg.

2. Célkitűzés

A fotoemissziós és a fény-anyag kölcsönhatással kapcsolatos ismereteink jelentősen bővültek az elmúlt kb. 120 évben, Lénárd Fülöp Nobel-díja és Einstein fotoeffektusra vonatkozó magyarázata óta. Az első lézerek megjelenése után Leonid Keldis időszerűnek látta megvizsgálni, hogy lézerek erős elektromos terében milyen módon történik az elektronok emissziója [25]. Az elmélet szerint a Keldis-paraméter (ld. 26 és 27-es egyenletek) $\gamma = 1$ értéke választja szét a többfotonos emissziós tartományt, ahol $\gamma \gg 1$, és az adiabatikus alagútmissziós tartományt, ahol $\gamma \ll 1$. A közelmúltban több olyan kísérletet végeztek akár az atom- és molekulafizika [44–47] akár a nanooptika [48,49] terén, melyek a $\gamma \sim 1$ intenzitástartományban folynak. Az is várható, hogy a többfotonos emissziós és az adiabatikus alagútmissziós tartományok közötti átmeneti tartományban nemadiabatikus fotoemisszió történik, ami különbözik a többfotonos és az alagútmissziótól is [50]. Az átmeneti tartomány a két kölcsönhatási forma között még nem teljesen megértett, így célul tűztem ki, hogy kísérleti eszközökkel megvizsgálom a fotoemisszió jellegét abban a tartományban, ahol mind többfotonos mind alagutazási jellemzők várhatók. A vizsgálatokat nanorészecskék közlerében célszerű végezni, mivel egyszerű lézeroszcillátorokkal is lokálisan nagy térerősség kelthető rajtuk a nanoplazmonikus térnövekmény miatt, illetve sűrűn elhelyezett nanorészecskék esetén praktikusán rövid idő alatt tudunk kísérleteket végezni. Azt is megmutattuk egy független munkában, hogy a térnövekmény nem csak a nanostruktúra geometriájától, hanem a megvilágító fény polarizációjától is függ [51]. Doktori munkám első felét ezért a nemadiabatikus alagútmisszió vizsgálata adja.

A forró és nemtermikus elektronok egy szilárd mintának olyan elektronjai, melyek egy jelentősen magasabb (néhány ezer K) hőmérsékletű gyorsan lecsengő tranzien elektronpopulációhoz tartoznak. Keltésük történhet fénnel, vagyis olyan foton elnyelésével, aminek a kilépési munkánál kisebb az energiája. Alapkutatási projektek keretein belül már vizsgálták fénynyalábok kölcsönhatását az anyagban lévő elektronokkal, és azt is, hogy az adott elektronok milyen módon adják le többlet energiájukat. Dubi és Sivan megmutatták, hogy folytonos üzemű lézerral való megvilágítás mellett az elektroneloszlást legfőképpen a hőmérsékletkiegyenlítődés fogja befolyásolni, és forró elektronok csak nagyon alacsony határfokkal keletkeznek [52]. Elméleti és kísérleti vizsgálatok feltárták a nemtermikus elektronok és az anyag Fermi-szint körüli elektronjainak az eloszlását abban az esetben amikor ultrarövid lézerimpulzusok generálnak FPP-eket [53–56]. Khurgin beazonosította

fémekben a fő elnyelési mechanizmusokat, és rámutatott ezek forró elektront keltő hatékonyságára [13].

Fénnyel kelthető sáv-sáv és sávon belüli gerjesztéseknek jelentős felhasználási lehetőségeket találtak különböző félvezető közegekben, fémekben, határrétegekben és nanométeres skálájú rendszerekben. Ilyenek a magasrendű felharmonikusok keltése szilárd mintákon [57–59], fotokémiai jelenségek felerősítése forró elektronok segítségével [60–62] (víz disszociációjának fotokatalízise) és detektálási módszerek [27,63]. Mind a nyitott alapkutatási kérdéseket mind pedig az alkalmazási lehetőségeket szem előtt tartva célul tűztem ki fénnyel kelthető sávon belüli és sáv-sáv átmenetek vizsgálatát arany mintában ultragyors időskálán felbontva egy erre a célra megfelelő, újfajta pumpa-szonda elrendezés megépítésével.

A nemtermikus elektronok pozitív tulajdonságait az anyag felületén lehet jól kihasználni, emiatt vizsgálatukra egy erősen felületszelektív módszer szükséges. Másrészt a gerjesztési és bomlási folyamatokra az ultragyors időskála jellemző, emiatt vizsgálatukra ilyen időskála felbontására képes szondára van szükség. Tranziens reflektivitás és áteresztőképesség méréssel már vizsgáltak sávon belüli átmeneteket különböző rendszereken. [64,65] Ennél a módszernél a fény hullámtermészete miatt a diffrakciós korlát és az elektromos tér behatolási mélysége korlátozza a szelektivitás mértékét, amivel a határréteget lehet szondázni. Az FPP szondának fontos előnye, hogy nanométeres skálán szondázható vele a térfogatot, amennyiben összekapcsoljuk megfelelő méretre készített felületi hullámvezetőkkel, és mellette rendelkezik igen nagy, nagyjából 15 nm-es felületszelektivitással, ami a plazmontér rendkívül rövid lecsengési hosszából adódik [66,67]. Ezen felül pedig ultranagy időfelbontás is elérhető FPP szondával, mivel kevés ciklusú plazmonikus hullámcsomagot is lehet kelteni [68–70].

Sávon belüli és sáv-sáv átmenetek gerjesztéseinek kombinálása FPP-vel [71] lehetővé tette ultragyors aktív plazmoncsatolók és nanométeres méretű optikai áramkörök létrehozását [27,29,30,72], és így megnyílt az út felületre integrált nanooptikai eszközök fejlesztéséhez. Ezek potenciális kapcsolási sebessége a korszerű mikroelektronika kapcsolási sebességét mintegy 4 nagyságrenddel haladhatja meg, sáv szélességük jelentősen nagyobb, ami erősen képes megnövelni a mai adatfeldolgozási sebességet, és számottevően kevesebb hőátadással járhat a kapcsolásuk [73]. A hagyományos elektronika számos alapvető funkciójának működtetéséhez a nemlineáris áramköri elemek nélkülözhetetlenek. Amennyiben szeretnénk a hagyományos elektronika minden funkcióját plazmonikus áramkörökkel megvalósítani, szükséges nemlineáris folyamatok alkalmazása. [74] A sávon belüli és a sáv-sáv átmenetek

gerjesztése is nemlineáris változást indukál. Ezért célul tűztem ki a gerjesztések modulációjának és ezek feltételeinek vizsgálatát.

3. Impulzusok időtartamának mérése

Kísérletek tervezéséhez, megfelelő elvégzéséhez, a kapott eredmények kiértékeléséhez és értelmezéséhez szükséges a használt ultrarövid és kevés ciklusú impulzusok karakterizálása. Ehhez általában az impulzus időtartamának a mérése, a spektrum felvétele, amennyiben erre az időtartam méréshez nem volt szükség és az impulzus energiájának a mérése tartozik. Az ultrarövid impulzus időtartamának mérése alapvetően egy összetett feladat, főleg kevés ciklusú impulzusok esetében.

A méréseimhez használt impulzusok a mintákhoz jutásuk közben, olyan lineáris diszperzív optikai elemeken haladtak keresztül, mint levegő vagy ömlesztett kvarcüveg. Diszperzív közegekben, a fény sebessége $c = c_0/n(\lambda)$, ahol c_0 a fénysebesség vákuumban, $n(\lambda)$ pedig a hullámhosszfüggő törésmutató. Ezekben a közegekben a normál diszperziós tartományban a törésmutató monoton csökken a hullámhosszal. A közegek és az optikák spektrális fázisfüggvényével $\Phi(\omega)$ -val lehet megadni az impulzusok fázisára gyakorolt hatását. Általában kis sávszélesség esetén kellő pontossággal megadható a hatás a fázisfüggvény ω_0 központi frekvencia körül vett Taylor-sorának első néhány tagjával:

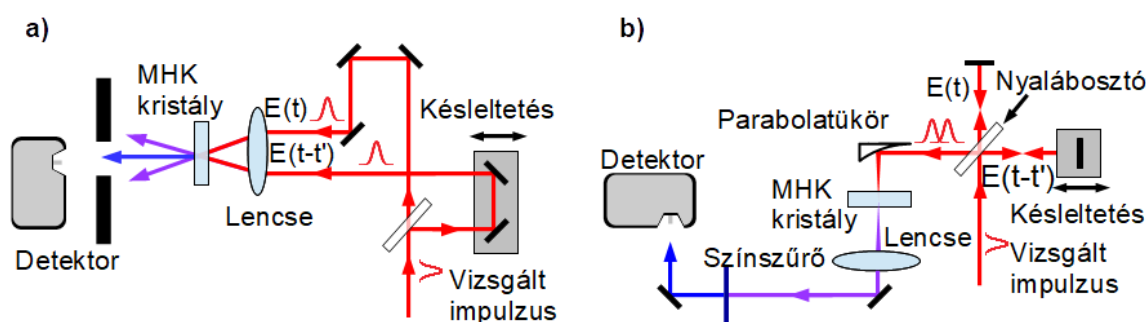
$$\Phi(\omega) = \Phi(\omega_0) + \frac{d\Phi}{d\omega} (\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2\Phi}{d\omega^2} (\omega - \omega_0)^2 + \dots \quad (34)$$

Nagy sávszélesség esetében, mely a **18.** ábrán láthatónál jelentősen nagyobb, is alkalmazható lehet a közelítés, de nem garantált. A kísérleteimben lévő optikai elemeknél az impulzus időalakjára a legnagyobb hatással a fázisderivált másodrendű tagja a csoportkéseletetés-diszperzió (angolul: group delay dispersion GDD) volt. Ennek hatására az impulzusok időben kiszélesednek. A kiszélesedésnek a törésmutató hullámhossz-függése az oka. Emiatt az impulzus pillanatnyi vivőfrekvenciája időben változik a közegen való áthaladás közben. Ekkor az impulzust frekvenciamoduláltnak vagy csörpöltnek nevezzük. A csörp a pillanatnyi frekvencia változási gyorsaságát jellemzi. Optikai elemek csoportkéseletetés-diszperzióját célszerű egységnyi hosszúságra megadni, ezt csoportsebesség-diszperziónak hívják (angolul group velocity dispersion GVD).

Az impulzusok időtartamának mérésére létezik több különböző módszer, mint az autokorreláció, IFROG (Interferometric Frequency Resolved Optical Gating) vagy a diszperzió pásztázás (dispersion scan vagy D-scan). A következő alfejezetekben ezeket a módszereket, és néhány mérési eredményemet mutatom be.

3.1 Optikai autokorreláció

Az ultrarövid impulzus időtartamát azért nehéz megmérni, mert egy folyamat időtartamának méréséhez szükség van egy annál a folyamatnál rövidebb referenciafolyamatra, mely az időmérés alapját adja. Ebben az esetben viszont általában nem áll rendelkezésre rövidebb folyamat, így az impulzust önmagával kell összehasonlítani időtartamának méréséhez. Ezt az elvet alkalmazó technikák például az intenzitás és az interferometrikus autokorrelációk. Ezen mérési módszerek sematikus ábrája a 18. ábra a) és b) részein tekinthetők meg.



18. ábra. a) Intenzitás autokorreláció, az impulzust két azonos verzióra bontják, és az egyiket késleltetik a másikhöz képest. A közös másodharmonikus jelüket egy lassú detektorral felveszik. **b)** Interferometrikus autokorreláció, kollineáris geometriában keltik a másodharmonikus jelet.

Az impulzust, önmagával való összehasonlításához, két azonos részre bontják. Az egyik részt késleltetik a másikhöz képest, majd egy kristályba fókuszálják mindkettőt. A késleltetés függvényében keletkező másodharmonikus jelet egy lassú detektorral veszik fel. A felvett jel intenzitásának időbeli hosszából következtetni lehet az impulzus hosszára. Az intenzitás autokorrelációt $A(\tau)$ -t a következő függvény alakkal lehet leírni:

$$A(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t)I(t - \tau)dt \quad . \quad (35)$$

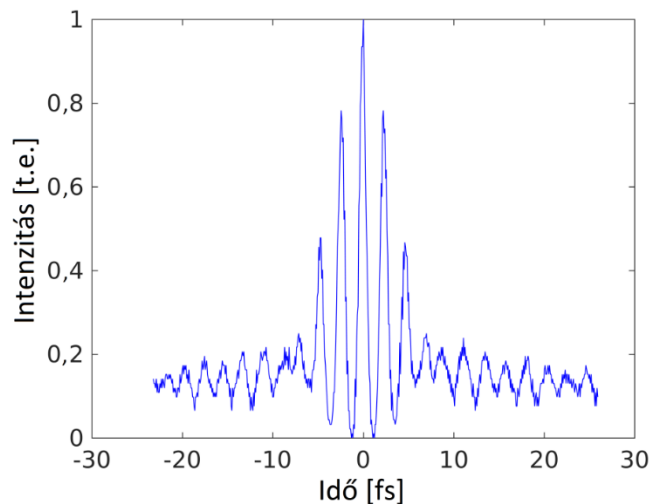
Ahol I a másodharmónikus intenzitása. Az intenzitás autokorrelációnak a maximuma a $\tau = 0$ időpillanatban van, és szimmetrikus. Amennyiben a mért impulzus időalakja a gauss függvénnyel írható le, a mért intenzitás-autokorreláció időbeli hossza $\sqrt{2}$ -ször hosszabb az impulzushossznál. Az elektromos térnek az amplitúdója mellett a fázisa is fontos ultrarövid impulzusok esetén. A fázisinformáció viszont nem nyerhető ki az intenzitás autokorrelációból.

Továbbá különböző alakú impulzusoknak is lehet nagyon hasonló az autokorrelációja. Viszont transzformáció limitált impulzusok esetén jó becslést ad az impulzus időtartamára, laboratóriumi tapasztalataim szerint 10-100 fs közötti impulzushosszak esetén az eltérés maximum 10-15 % körüli lehet.

Az interferometrikus autokorrelációs elrendezés annyiban különbözik, hogy a két impulzust egy Michelson-féle interferométerbe irányítják, és így kollinearisan gerjesztenek az impulzusok másodharmonikus jelet. Ez az autokorreláció így több információt tartalmaz. Az interferometrikus autokorreláció képlete:

$$A(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| (E(t) + E(t - \tau))^2 \right|^2 dt \quad . \quad (36)$$

Az interferometrikus autokorrelációra is igaz, hogy különböző impulzusalakok is tudnak nagyon hasonló autokorrelációt adni, továbbá a fázisinformáció sem fejthető vissza belőle. Transzformáció limitált esetben ez a technika is jó becslést ad az impulzus időtartamára. A **19.** ábrán látható a Venteon | PULSE: ONE oszcillátor kevés ciklusú impulzusáról készült interferometrikus autokorreláció. Ennek a burkolója adja az intenzitás autokorrelációs jelet.



19. ábra. A Venteon | PULSE: ONE oszcillátor kevés ciklusú impulzusáról készült interferometrikus autokorreláció.

3.2 Az IFROG módszer

Autokorrelációs módszerekkel nagy sávszélességű tehát kevés ciklusú impulzusok hosszát igen nehézkes megállapítani. A nagy sávszélesség miatt a méréseimhez szükséges nyalábúton a harmad és magasabb rendű csörp jelentősen befolyásolja az impulzus alakját. A mérések eredményeinek helyes értelmezéséhez szükséges viszont a pontos impulzusalak ismerete, egyrészt az impulzushossz és az abból származtatott csúcsintenzitás pontos meghatározásához, másrészt numerikus FDTD számolásokhoz. A nyalábút, amin az impulzusokat a mintához tereltem, diszperzió előkompenzálással indul. Elméletileg meghatározható, hogy az adott előkompenzálás esetén mennyi pozitív diszperziót biztosító üveget kell még betenni a nyaláb útjába, hogy a másodharmonikus kristályban vagy a minta helyén transzformációlimitált impulzus jelenjen meg. Ennél a széles spektrumú lézernél ez viszont csak egy becslés. Tovább nehezíti a helyzetet, hogy a csörpölt tükrök a GVD-t kompenzálják, ennek van a legnagyobb hatása. Viszont a magasabb rendű, illetve más jellegű csörp is jelentőssé válik a széles spektrum, és a közegben való hosszú terjedés eredményeként. Tehát a mintához egy rövid impulzus jut el, de nem lesz transzformációlimitált. Így a pontos impulzusalak meghatározásához szükséges az impulzust teljes mértékben karakterizálni, vagyis az impulzus fázisinformációját is meghatározni a mérésből. Az impulzust alkotó módusok közötti fázisinformáció pusztán autokorrelációs mérésből nem fejthető vissza. Viszont amennyiben a másodharmonikus intenzitást spektrálisan feloldva vesszük fel minden egyes késleltetésnél a visszafejtés lehetségessé válik. Egy ultrarövid impulzus időfüggő komponensét felírhatjuk a következőképpen:

$$E(t) = \text{Re} \left(\sqrt{I(t)} \exp(i\omega_0 t - i\varphi(t)) \right) \quad . \quad (37)$$

Itt $I(t)$ és $\varphi(t)$ az időfüggő intenzitás és az időfüggő fázis. Amikor az autokorrelációhoz felvesszük a spektrumot is, gyakorlatilag az idő-frekvencia térben végzünk mérést. Az eredményt spektrogramnak hívják, és a következőképpen írható:

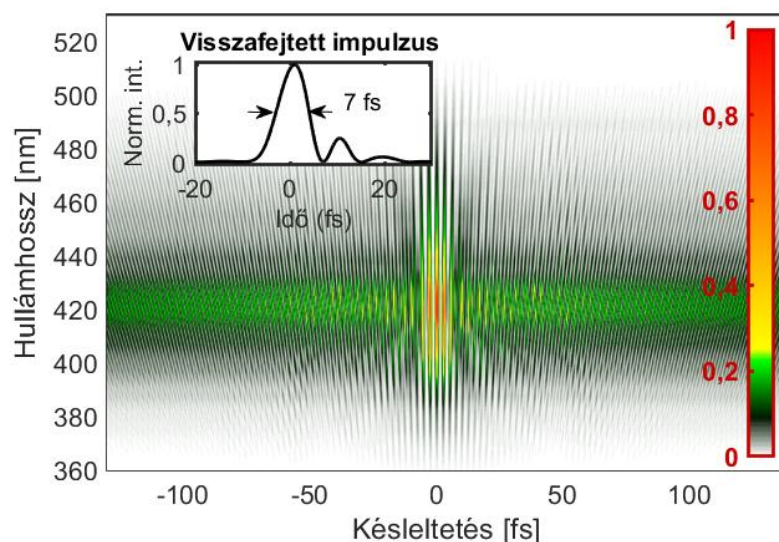
$$S(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E(t)E(t - \tau) \exp(-i\omega t) dt \right|^2 \quad , \quad (38)$$

ahol $E(t-\tau)$ a késleltetett vagy kapuzó impulzus, és a spektrogram $E(t)$ kapuzott darabjaiból áll össze τ változtatásával. A spektrogramból már a fázis is visszafejthető, és lehetséges $E(t)$ teljes karakterizálása. A legjobb lenne olyan kaput használni, ami rövidebb az impulzusnál, de

ilyen általában nem áll rendelkezésre. A visszafejtést egy összetett algoritmussal végzik [75]. Ezt a módszert hívják FROG-nak (angolul: frequency-resolved optical gating).

A FROG is elvégezhető interferometrikus mérési elrendezéssel is, itt viszont összetettebb lesz a jel, mivel ebben benne van a két impulzus által külön keltett jel interferenciája is. Ezáltal nehezebb visszafejteni, viszont a nagyobb információtartalom miatt az adatredundancia is nagyobb, és ez további hibajavítást tesz lehetővé. Hyyti és munkatársainak sikerült egy visszafejtő algoritmust találniuk [76], a módszer neve IFROG (interferometric FROG).

IFROG méréseket végeztem a méréseim eredményeinek az értelmezéséhez. Az interferométerbe irányított impulzusokat a nyalábosztó két impulzusra választja szét. Az egyik impulzust egy zártláncú (closed-loop) piezoelektromos elven működő mozgató (gyártó és típus: Piezosystems Jena PX200SG) késlelteti a másikkal képest. Az interferométer kimenetén megjelenő kollineáris nyalábokat egy $f = 25$ mm fókusztávolságú parabolatükör egy $10 \mu\text{m}$ vastagságú BBO (béta-bárium-borát) kristályra fókuszálja. Az alapharmonikus és a másodharmonikus polarizációi merőlegesek egymásra, így az alapharmonikus majdnem teljes intenzitása kiszűrhető egy szélessávú polarizátorral, mely egy drótrácsot tartalmaz. A fennmaradó intenzitást egy Schott BG37 vagy BG39 színszűrővel már teljesen ki lehet szűrni. A másodharmonikus jelet egy OceanInsight QEPro spektrométer segítségével vettem fel. Egy példa egy interferometrikus spektrogramra a 20. ábrán látható.



20. ábra. Impulzusidőtartam mérése interferometrikus spektrogrammal, A másodharmonikus spektrum a késleltetés függvényében. A beágyazott ábra mutatja az impulzus két módszerrel is visszafejtett időbeli alakját. A kis intenzitással bíró utóimpulzus-struktúrát a nem kompenzált magasabbrendű csörp okozza.

A színskála az intenzitást jelöli. A beágyazott ábrán pedig a visszafejtett impulzus látható.

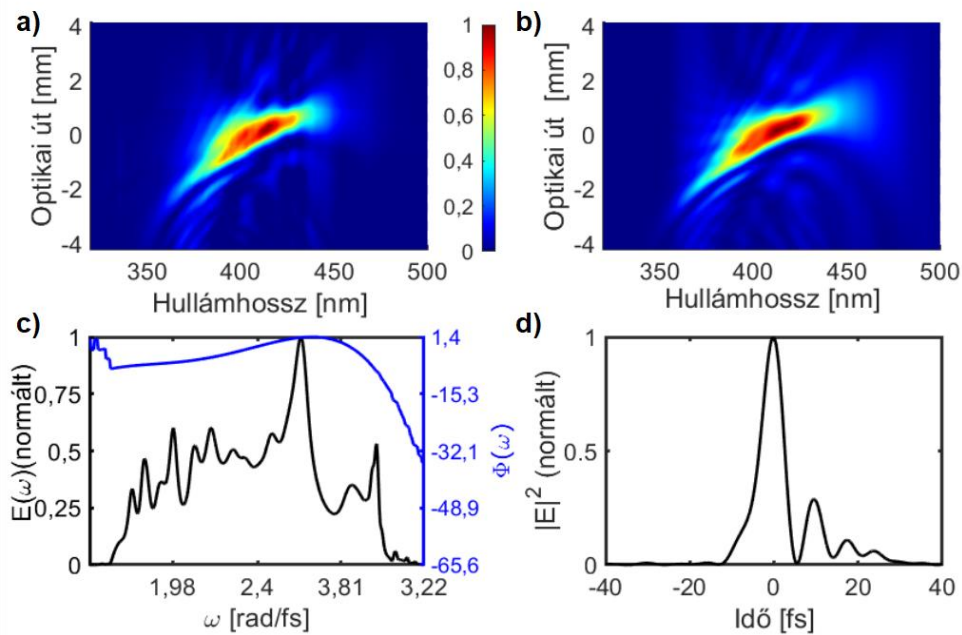
A spektrális amplitúdó és fázis visszafejtéséhez két módszert is használtunk. Az egyik a Hytti és munkatársai által fejlesztett algoritmus. A másik egy függetlenül felvett spektrális intenzitás profil segítségével tesz feltételezést a spektrális fázisra. Ezt egy Taylor sorfejtés segítségével teszi: $\varphi(\omega) = \sum_{k=2}^4 a_k(\omega - \omega_0)^k$. Az a_k együtthatók és az ω_0 központi frekvencia értékét egy szimplex kereső algoritmus állítja be a legjobb illesztés eléréséhez. Mindkét módszer kis intenzitással bíró utóimpulzus struktúrát mutatott ki, mely a nem kompenzált magasabb rendű csörp eredménye. Ez az optikai közegből ered, amin áthalad az impulzus. A csörpölt tükrök által bevitt másodrendű diszperziót szokták illeszteni a közegek kompenzálendő másodrendű diszperziójához, amin az impulzus áthalad, azonban azt semmi sem garantálja, hogy a magasabb rendű csörp (vagyis a teljes spektrális fázisfüggvény) megfelelően illesztve lesz. Viszont a magasabb rendű csörp hatása csekély a másodrendűhöz képest, így az impulzushossz a legtöbb esetben közel van az ideálishoz. Nagyobb mértékű harmadrendű diszperzió kompenzálására léteznek speciális TOD kompenzáló tükrök, ilyeneket azonban az én esetemben szükségtelen volt használni. Ez az impulzus időtartam mérés $7,2 \pm 0,5$ fs időtartamot mutat.

3.3 A diszperzió pásztázás módszer

Az impulzus teljes karakterizálását a diszperzió pásztázás (d-scan, dispersion scan) nevű módszerrel is el lehet végezni. Ehhez a minta helyére egy BBO kristályt kell helyezni. Az alapharmonikus által keltett másodharmonikus jelet egy lencsével összegyűjtjük, és az elektronspektrométeren keresztül, és a nézőablak részén át terelve azt, felvesszük. Az ékpár segítségével lehet változtatni a diszperziót. Megfelelő előkompenzálás mellett elérhető, hogy a minta helyén negatívan csörpölt impulzust kapjunk. Így az ékekkel anyagot hozzáadva a nyalábúthoz megtalálható a legnagyobb intenzitás, és ennél az ékállásnál lesz az impulzus a legrövidebb. A legnagyobb intenzitáshoz tartozó spektrumhoz rendelünk egy feltételezett fázisfüggvényt. A külön felvett alapharmonikus spektrummal és a feltételezett fázisfüggvénnyel képezzük először a feltételezett impulzust, majd abból a másodharmonikust és a másodharmonikus spektrumot. Ezt a feltételezett másodharmonikus jelet összehasonlítjuk a spektrométerrel felvett jellel, és egy kereső algoritmus segítségével addig finomítjuk a fázisfüggvényt, amíg az illeszkedés megfelelő nem lesz. Amint egy ékállásnál

megkapjuk a helyes fázisfüggvényt, abból a többi ékállásra is meg lehet határozni a diszperziót és a fázisfüggvényt [77]. A módszer erőssége, hogy a minta helyén végezzük el az impulzus időtartamának mérését.

A mérés közben egy 10 μm vastag BBO kristály segítségével keltetem a másodharmonikus jelet, amit az OceanInsight QPro spektrométerrel vettem fel az ékpár különböző állásainál. A visszafejtést az IFROG mérések visszafejtésénél alkalmazott módszerhez hasonlóan végeztük: illesztettük a fázis Taylor sorát $\varphi(\omega) = \sum_{k=2}^4 a_k(\omega - \omega_0)^k$ 4. rendig az a_k együtthatókkal és az ω_0 központi frekvenciával. Egy tipikus diszperziópasztázásos mérés eredménye a **21.** ábrán látható. Az **a)** ábrán megtekinthető a diszperziópasztázás felvétel, amit a mérésekhez készítettem. Ábrázoltam a másodharmonikus jelet az egyes ékállásoknál a hullámhossz függvényében. A színek a normált intenzitást jelölik. A **b)** rész mutatja a visszafejtés eredményét, jó egyezés figyelhető meg az **a)** ábrán lévő méréssel.



21. ábra. Mért és kiértékelt eredmények a diszperziópasztázásos módszerrel. **a)** Kísérleti diszperziópasztázás felvétel. Az egyes ékállásoknál a hullámhossz függvényében látható a másodharmonikus jel normált intenzitása. A különböző ékállásoknál az egyes hullámhosszkomponensek intenzitása a színskálán követhető. **b)** A visszafejtett felvétel jó egyezést mutat az **a)** ábrával. **c)** A lézer külön felvett spektruma és a visszafejtett fázis a körfrekvencia függvényében. **d)** A visszafejtésből kapott impulzus időbeli alakja.

A **c)** ábra tartalmazza a lézer külön felvett normált spektrumát a frekvenciatartományban. Az ábra ezen felül az impulzus visszafejtett fázisát is tartalmazza a körfrekvencia függvényében a

második y tengelyen. Az impulzus visszafejtett időbeli alakja a **d)** ábrán látható. Kis intenzitású utóimpulzus struktúra jelenik meg a főimpulzus után, amit magasabb rendű nem kompenzált csörp okoz. Az impulzus időtartama a mérés alapján: $10,8 \pm 0,4$ fs

4. Ultragyors fotoemisszió vizsgálata plazmonikus közelterekben

4.1 A kísérleti eszközök és módszerek

4.1.1 A kísérleti elrendezés

Kevés ciklusú lézerimpulzusok előállításához széles spektrum, vagyis nagy spektrális sáv szélesség szükséges. A nagy spektrális szélességet pedig figyelembe kell venni kísérletek megtervezésénél, ha a nyaláb diszperzív közegben is terjed. Ezekben a közegekben a normál diszperziós tartományban a törésmutató hullámhossz függése pozitív csörpöt okoz, tehát az impulzus időben megnyúlik. Ekkor amennyiben az impulzus gaussi, transzformációlimitált és az időtartama τ_0 , a közegen való áthaladás után a τ hosszát a következő képlettel lehet kiszámolni:

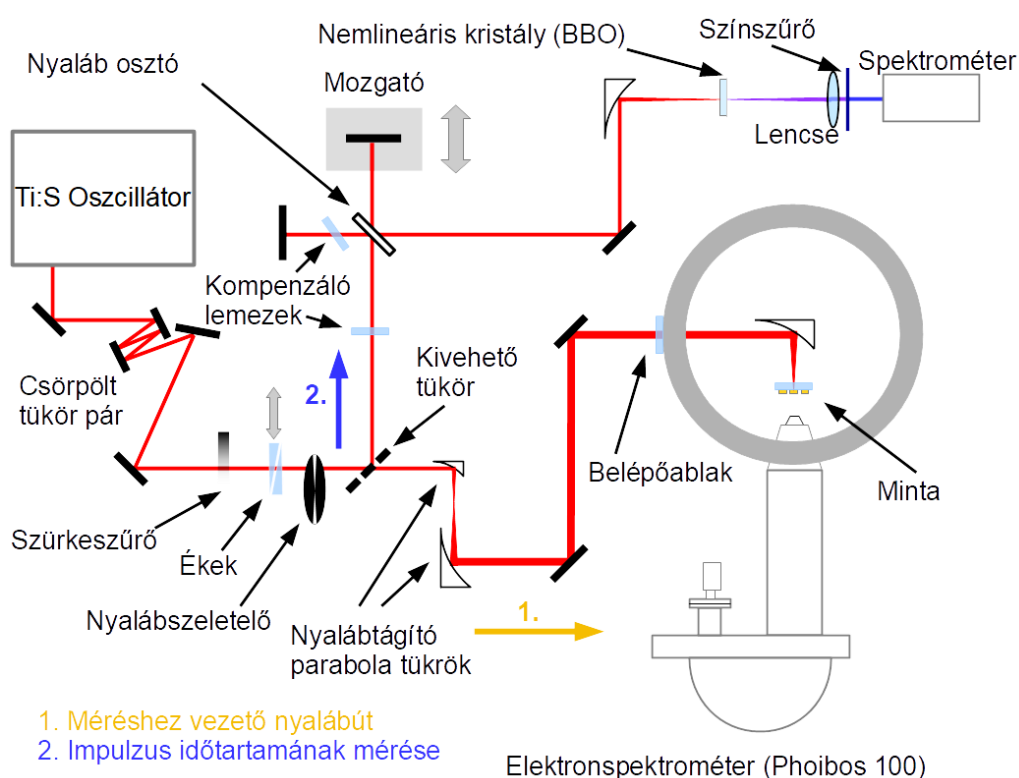
$$\tau = \tau_0 \sqrt{1 + \left(4 \cdot \ln 2 \cdot \frac{D_2}{\tau_0^2}\right)^2}, \quad (39)$$

ahol τ_0 az impulzushossz a közegbe lépés előtt, D_2 pedig a csoportkésés diszperzió (GDD), mely a közegen való terjedési távolságtól függ. Ennek értéke például ömlesztett kvarc üvegben, és 800 nm hullámhossz mellett 35 fs²/mm. Amennyiben az adott méréshez a lehető legrövidebb impulzust szeretnénk használni, az impulzust elő kell kompenzálni. Erre egy jó megoldás csörpölt tükrök alkalmazása, melyek negatívan csörpölik az impulzust, és képesek kiegyenlíteni a levegő, belépőablakok és mintahordozók pozitív csörpöt okozó hatását. Tehát egy femtoszekundumos impulzusokat használó kísérletben alaposan át kell gondolni, hogy mennyi és milyen anyagi minőségű optikai komponens használunk fel. Az alfejezet további részében kifejtem a mérésekhez szükséges fontosabb megfontolásokat.

Az ultragyors fotoemissziós kísérleteket a **22.** ábrán látható mérési elrendezéssel végeztem. Miután a lézerimpulzus kilép a rezonátorból, egy a gyártó által biztosított DCM7 típusú csörpölt tükröpár előcsörpöli, még a lézerdobozon belül. A lézerdobozon kívül elhelyeztem egy csörpölt tükröpárt további előcsörpölés végett, ezek típusa Layertech 103366. Ezután áthalad egy szűrkeszűrőn, amivel az impulzusenergiát lehet szabályozni. A következő optika a nyalábúton egy ék pár, ami lehetővé teszi a diszperzió finomhangolását,

valamint a diszperzió pásztázás módszer szükséges komponenseként is szolgál. Ezt követően a nyaláb két útvonalon továbbítható.

Az 1. útvonal a mintához, és ezzel a kísérletek helyszínéhez vezet, melyek egy vákuumkamrában történtek. Itt a nyalábot először kitágítottam, ezáltal erősebben fókuszálható, ami lehetővé teszi a fotoemissziós kísérletek elvégzéséhez szükséges csúcsintenzitás elérését. Ezután a nyalábot a vákuumkamrába irányítottam. Ehhez a vákuumkamra egyik nagyobb átmérőjű nyílására olyan flanszt erősítettem, melynek a közepén van egy ~18 mm átmérőjű lyuk. Ezt a lyukat egy 1 mm vastag ömlesztett kvarc üveglappal fedtem le, ez a belépőablak. A belépőablak mindkét oldalát antireflexiós réteg fedi.



22. ábra. A mérési elrendezés vázlatos rajza. Az oszcillátorban előállított impulzusokat 2 pár csörpölt tükörrel előcsörpöltem. Az 1-es útvonalon először kitágítottam a nyalábot, majd a vákuumkamrába irányítottam. A vákuumkamrában a nyalábot a mintára fókuszáltam, és a keltett elektronokat az elektronspektrométer segítségével gyűjtöttem be. A 2. útvonalon az IFROG módszer segítségével mértem az impulzusok időtartamát.

A kamrában a nyalábot egy ezüst parabola tükör, melynek fókusz távja 5 cm, fókuszálta a mintára, ami egy 1 mm vastag ömlesztett kvarc lapon található. A mintán keltett elektronokat a hemiszférikus elektronspektrométer gyűjtötte be. A spektrométer külső borítása permalloy ötvözetből, illetve mu-metal anyagból készült. A mu-metal réz-ón ötvözet, permeabilitása egy

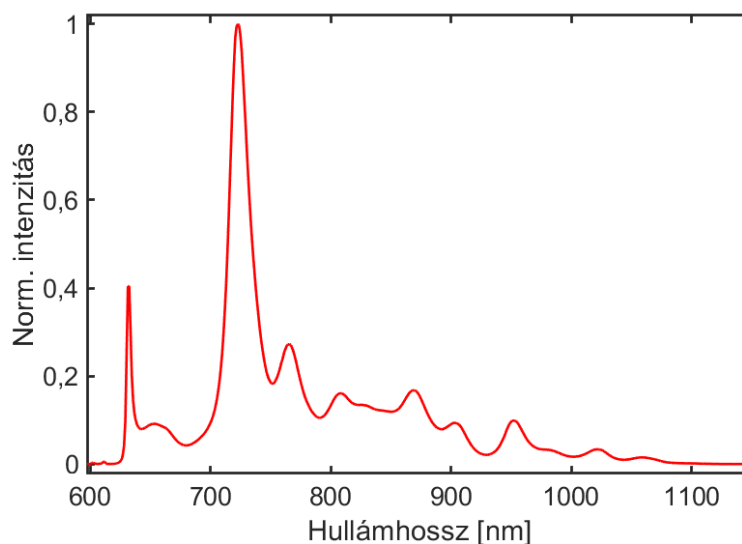
nagyságrenddel nagyobb mint a rozsdamentes acélé. Ezért jól árnyékolja a spektrométer belső üregeit a Föld mágneses terétől, így a benne haladó elektronok pályájára az nincsen hatással. A mintát tartalmazó vákuumkamrában a Föld mágneses terét egy ellentérrel semlegesítettem, amit három pár Helmholtz-tekerics hozott létre. Ezek a vákuumkamrán kívül helyezkednek el.

A 2. útvonal vezet az IFROG elrendezéshez. Az elrendezésben a nemlineáris kristály helyén az impulzus által megtett optikai úthossz meg kell egyezzen azzal az optikai úthosszal amit a nyaláb megtesz a nanorészecskék eléréséhez. Ekkor meghatározható a kísérletekben használt impulzus időtartama. Ehhez kompenzáló ablakokat használtam az IFROG elrendezésben, melyek helyettesítették a belépőablakot, az extra levegőben megtett utat, és a minta hordozóját. A hordozó kompenzálására azért van szükség, mert a mintát a hátoldaláról világítottam meg a kísérletek során, hogy a kilépő elektronok szabadon tudjanak az elektronspektrométerbe jutni. A nyalábosztó réteg 1 mm vastag hordozón van, így szükséges az egyik karban kompenzáló lemezt elhelyezni. A minta helyére tehetünk egy másodharmonikus keltésére alkalmas kristályt is. A keletkező fényt és az alapharmonikust ki lehet irányítani a spektrométer nézőablakán (25. ábra). Ha a másodharmonikus fényt egy spektrométerrel felvesszük, akkor el lehet végezni a diszperzió pásztázás technikával az impulzus időtartamának a mérését. A lézeroszcillátort és a hemiszférikus elektronspektrométert későbbi alfejezetekben fogom bővebben bemutatni.

4.1.2 A lézerrendszer

Az ultragyors fotoemissziós kísérletek elvégzéséhez az impulzusokat a Venteon | PULSE: ONE femtoszekundumos lézerrendszer nevű kereskedelmi forgalomban megvásárolható oszcillátorral állítottam elő. Ez egy szilárdtestlézer, melynek erősítő közege egy titán-zafir kristály. Az előállítható impulzusok középhullámhossza 800 nm, időtartama 6 fs-nál rövidebb, tehát kettő ciklusnak felel meg, energiájuk maximum 3,6 nJ, és 80 MHz-es ismétlési frekvenciával lépnek ki a rezonátorból. Beállítástól függően a lézer spektrumának szélessége ($\lambda = 560 - 1140$ nm) az egy oktávot is elérheti, és meg is haladhatja. Ezt a spektrális kiszélesedést lényegében a Kerr-effektus, és a kristály széles emissziós spektruma okozza. A 6fs rövid impulzusok előállításához viszont rendkívül jó, rezonátoron belüli diszperzió kompenzálásra is szükség van, ami egy igen nagy technológiai kihívás. Az oszcillátorban lévő diszperziós elemek, mint például a kristály, által okozott pozitív diszperziót elsősorban a rezonátor csörpölt tükrei kompenzálják, melyek negatív diszperziót okoznak. A lézer

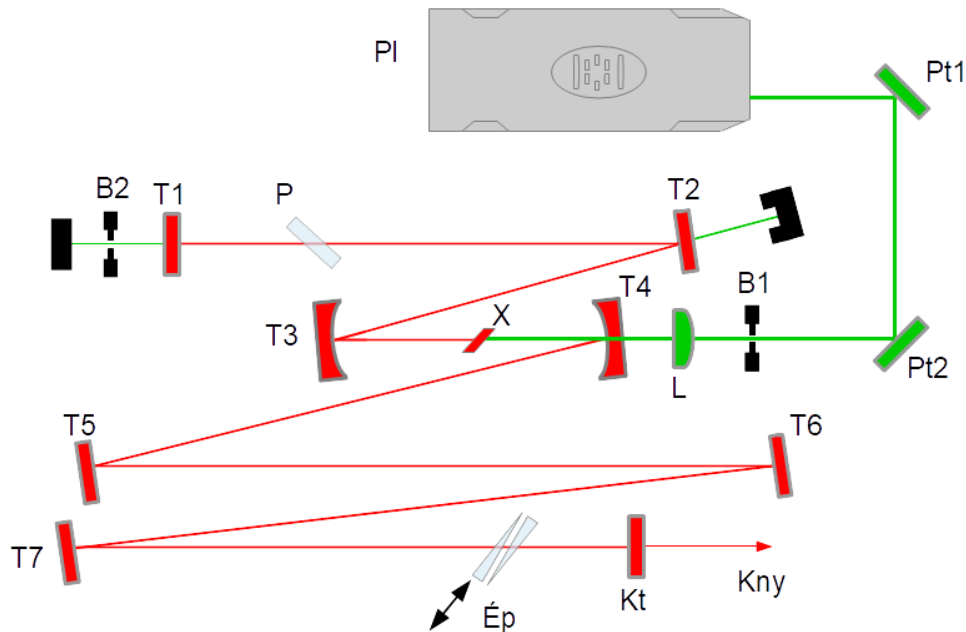
spektruma **23.** ábrán látható. A spektrumban a két nagyobb intenzitású csúcs nagyjából 630 nm és 720 nm körül található. A hosszabb hullámhossz tartomány felé haladva a spektrális intenzitás eleinte lassan csökken, aztán 1070 nm felett gyorsan esik.



23. ábra. A Venteon| PULSE: ONE szélessávú lézeroszcillátor spektruma. A két nagyobb intenzitású csúcs 630 nm és 720 nm körül helyezkedik el. A spektrális intenzitás 850 nm felett lassan csökken, míg 1070 nm felett gyorsan.

Az oszcillátor vázlatos rajza a **24.** ábrán látható. Az ábra jobb felső sarkában található a pumpalézer, melyet P1 rövidítés jelöl. Ez egy folytonos üzemmódú szilárdtest lézer, melyet diódával pumpálnak (diode-pumped solid-state, DPSS, a lézeraktív anyag: Nd:YVO₄). Az előállított nyaláb hullámhossza 1064 nm, de ezt egy nemlineáris kristály frekvenciakétszerezi, így 532 nm-es fény lép ki a kimeneten. A zöld vonal jelzi a pumpanyalábot az ábrán, és a Pt1 (pumpa tükrök) és Pt2 tükrök irányítják az L lencsére, ami a kristályra fókuszálja. A pumpanyaláb áthalad az X-szel jelölt kristályon, és a megmaradt intenzitásának kis része a T2-es tükörről tovább halad, a T1 tükrök és a B2 blendén keresztül a lézercső faláig. A B1 is egy blende, ezek jelölik ki az optimális útvonalat a pumpanyaláb számára, melyet a Pt1 és Pt2 tükrökkel lehet erre az útvonalra terelni. Az útvonal precíz beállítását a lézer üzembe helyezésekor szükséges elvégezni, illetve hosszabb idő alatt a pumpanyaláb környezeti hatások miatt is el tud vándorolni az optimális útvonalról, ilyenkor vissza kell állítani a megfelelő működéshez. A rezonátor végtükrök a T1 és a Kt. Az időképből a rezonátorban keringő impulzus ezek a végtükrök és a T2-T7 tükrök között jár körbe. A Kt a kicsatoló tükrök (angolul: output coupler), rajta lép ki a rezonátorból a nyaláb, és utána lehet a kísérletekhez terelni. A titán-zafír kristályra fókuszálják a T3-as és T4-es gömbtükrök a nyalábot. A

pumpanyaláb bekapcsolását követően folytonos üzemmódban kezd el működni a lézer. A T7-es tükör mozgatható egy külső gombbal, ami zajt visz a rendszerbe, és ezzel nagyobb számú módust szinkronizál, így létrejön egy impulzus, és többszöri körbejárást követően felerősödik. Innentől kezdve módusszinkronizálnak mondjuk a lézert. A Kerr-lencsés módusszinkronizációt az 1.4.1-es alfejezetben mutattam be röviden.



24. ábra. A venteon lézerezoscillátor rezonátorjának vázlatos rajza. Az ábra tetején látható a pumpalézer PI jelöléssel. A pumpalézer által előállított zölddel jelölt nyalábot (hullámhossza 532 nm) a Pt1 és Pt2 tükrökkel, valamint a B1 és B2 blendékkel lehet optimális útvonalra terelni. Ez pumpálja az X-szel jelölt Ti:S kristályt. A T1-T7 tükrök, és a Kt a rezonátor tükröi, ezek között oszcillál az előállított impulzus. A Kt egyben a kicsatolótükör is, ezen keresztül lép ki a Kny kimeneti nyaláb, amit a kísérletekhez használtam. Az Ép ékpár többek között a rezonátoron belüli diszperzió finomhangolására szolgál.

Az Ép ékpár segítségével a rezonátorban fellépő diszperzió finom hangolható, továbbá a nyaláb spektrumának szélessége is állítható. A lézer működését többek között a hőmérséklet ingadozása, a porszint és a páratartalom is befolyásolják. Ezért fontos az állandó hőmérséklet és az alacsony por és páratartalom tartása a laborban.

4.1.3 Hemiszférikus elektronspektrométer

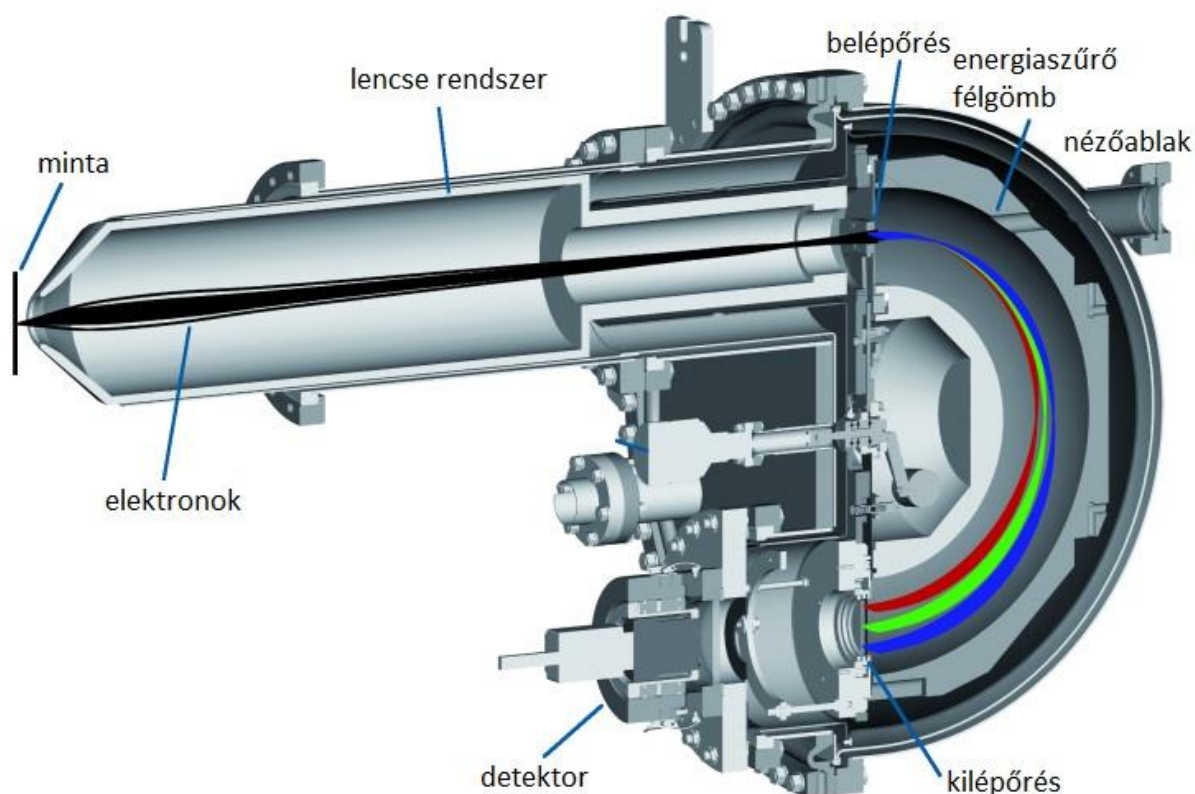
A kísérletek során az ultragyors lézerimpulzusok hatására a nanorészecskék felületéről kilépő elektronokat a Specs GmbH nevű cég által gyártott, és forgalmazott Phoibos 100 hemiszférikus elektronspektrométer segítségével detektáltam. Az eszköz rendelkezik egy elektronlencse-rendszerrel, így képes a mintából 30° -os szögterületben kilépő elektronokat befogni. Továbbá egy félgömb típusú spektrométer, ahol a félgömb szolgál az elektronok kinetikus energiájának meghatározására, a legnagyobb elérhető energiafelbontása 3 meV . A spektrométer vezérléséhez többfajta opció is létezik, a gyártó a SpecsLabProdigy nevű programján felül biztosít lehetőséget saját vezérlőkód írására több programozási nyelven, mint például a LabView, Matlab és c++.

Elektronspektroszkópiai méréseket nagyvákuumban végeznek, a Phoibos 100 spektrométerrel való mérésekhez a gyártó a $10^{-7} - 10^{-11}$ mbar nyomás tartományt ajánlja. Az eszköz három fő része az elektronlencse-rendszer, az energiaszűrő félgömb és a detektor. A **26.** ábrán látható az eszköz nyílt vázlatos rajza. A rajz segítségével megérthető működésének lényege, amennyiben végig követjük egy részecske útvonalát a minta helyétől a detektorig.

A mintáról különböző szögben kibocsájtott részecskéket a lencserendszer begyűjti, a fekete vonalak mutatják a részecskék egy lehetséges pályáját. A begyűjtés a lencseüzemmódok több különböző csoportjával történhet. A nagyító üzemmódok lehetőséget adnak megvizsgálni a részecskék keletkezési helyének eloszlását a minta felületén, mivel a lencserendszer a minta képsíkját képezi a félgömb analizátor belépési nyílásának síkjára. Ez olyan vizsgálatokat tesz lehetővé, mint a fotoelektron diffrakció (egyik típusa az XPD, X-ray photoelectron diffraction).

A szögeloszlás üzemmódok esetén az emissziós szögeloszlás leképezése történik a belépőnyílásra. A begyűjtés alatt a lencserendszer eltéríti a részecskék pályáját, beállítástól függően gyorsítja, illetve lassítja őket, és az azonos szöggel beérkező részecskéket a belépés ugyanazon pontjára képezi le keletkezési helyüktől függetlenül. Ezek közül a wide angle mode (WAM) beállítással $\pm 13^\circ$ -ban beérkező részecskék szögeloszlása, és energiája vizsgálható. A transzmissziós üzemmódok nagy átvitelre vannak optimalizálva. Ezek közül a small area üzemmód biztosítja a legnagyobb befogadási szöveget egy pontforrásból származó részecske esetén, ami $\pm 15^\circ$. A gyorsító üzemmódokat olyan mérésekhez találták ki, melyeknél a részecskék kis kinetikus energiával rendelkeznek, ilyen például a small area2

üzemmód, mely a small area üzemmód gyorsítást alkalmazó verziója. Ezeknél az üzemmódoknál a részecskéket a lencserendszer gyorsítja a spektrométerbe lépésüket követően, hogy kóbor mágneses terek hatását kompenzálja. A lencserendszer gyújtópontja 40 mm-re van az eszköz bemeneti nyílásától, így erre a távolságra kell elhelyezni a mintát, ezt munkatávolságnak is hívják. Tehát a keletkező részecskéket akkor fogja optimális pályán továbbítani a lencserendszer, ha ebből a távolságból érkeznek. Ezen felül fontos a mintát a belépő nyílás középvonalára helyezni, ami egybeesik a lencserendszer tengelyével, és a lézernyalábot is erre a tengelyre célszerű állítani.



25. ábra: Phoibos 100 hemiszférikus elektronspektrométer vázlatos rajza. A minta felületének normálisához képest maximum $\pm 15^\circ$ -ban kilépő elektronokat a spektrométer befogja. A befogott elektronok először a lencserendszeren haladnak át, ami úgy továbbítja őket a belépőréshez, hogy például a szögeltérítés üzemmódokban a szöginformációt megtartja. A belépőrészen keresztül az energiaszűrő félgömbbe kerülnek, ami egy félgömb alakú fegyverzetekkel rendelkező kondenzátor. Erre az eszköz szoftvere olyan feszültséget kapcsol, hogy a beállított kinetikus energiával érkező elektronok a zöld vonal mentén közepesen haladnak végig. A nagyobb energiájúak kifelé sodródnak a kisebb energiájúak pályája befelé térül el. A kilépőrészen áthaladó elektronokat egy detektorral lehet érzékelni, ami lehet például egy foszfor ernyővel ellátott MCP, és mögötte egy CCD kamera. [78].

A **25.** ábrán a spektrométer jobb oldalán látható egy nézőablak, ezen keresztül át lehet nézni a detektoron, és szemmértékkel középre lehet helyezni a mintát, valamint segítségével tengelyre lehet állítani a nyalábot. A lencserendszer elején elhelyeztek egy blendét, ami használható a fent említett beállításokhoz. A beállítható nyílások 2,5-50 mm méretűek lehetnek. Mérések közben pedig lehet vele korlátozni az áthaladó részecskék számát, például nagy részecskeszám mellett célszerű használni, ha azok telítik a detektort.

Miután a részecskék áthaladtak a lencserendszeren, a belépőrezen keresztül az energiaszűrő félgömbbe kerülnek, ami lényegében egy félgömb alakú kondenzátor. Összesen 8 fajta belépőrezen közül lehet választani, ebből 5 íves, és három kör alakú. A kísérletekhez az íves belépőrezeneket használtam, ezek vastagsága 0,2; 0,5; 1; 3 és 7 mm. A rések a félgömb középpontjához igazított koncentrikus gyűrűszeletek, vastagságuk különböző, hosszúságuk azonos. Amennyiben telítődik a detektor adott rész használata mellett, keskenyebbre váltással is lehet csökkenteni a jelerősséget. Az eszköz egyik fontos paramétere a félgömbkondenzátor két fegyverzete között félúton húzott félkör sugara, $R_0 = 100 \text{ mm}$. A két fegyverzet pedig $0,75R_0$ és $1,25R_0$ sugarú. Az átviteli energia (pass energy) a félgömbanalizátor egy másik fontos paramétere, értéke arányos a feszültséggel, amit az eszköz a kondenzátor fegyverzeteire kapcsol. Ezzel állítható be a vizsgált energiaablak mérete.

A mérés indításakor meg kell adni a szoftvernek, hogy milyen kinetikus energiájú elektronokat szeretnénk vizsgálni. Ezzel a kinetikus energiával rendelkező részecskék a fegyverzetek között félúton, tehát az R_0 sugár mentén fognak végig haladni, és a kilépőrezen közepére érkeznek, mert a fegyverzetekre kapcsolt feszültség által létrehozott elektromos tér éppen olyan mértékben téríti el őket. Vagyis a **25.** ábrán a zöld vonal mentén haladnak. Az energiaablakba eső, de nagyobb energiával rendelkező részecskék a kék és a zöld vonalak között fognak haladni, a kisebb energiájúak pedig a piros és a zöld vonalak között. Azok az elektronok, melyek energiája nem esik a megadott energiaablakba, nem fognak eljutni a kilépőrezenig. A kilépőrezennek a három fajtája a 4-5 vékony csíkban áteresztő, a teljesen nyílt, és a nyíltak egy ráccsal lefedett verziója. Az energiaszűrő félgömbnek kétfajta üzemmódja van, ezek a rögzített analizátor transzmisszó (Fixed Analyzer Transmission, FAT) üzemmód és a rögzített retardáló hányados (R) (Fixed Retarding Ratio, FRR) üzemmód. Az utóbbinál az $R = (E_{\text{kin}} - WF)/E_a$ hányados a mérés folyamán állandó, ahol E_a az átviteli energia. Ekkor az analizátor az összes részecskét ezzel az állandó faktoriallassítja, miközben pásztázza a kinetikus energiát. FAT esetében az átviteli energia állandó a mérés közben, és a szoftverben paraméterként lehet megadni. Ilyenkor az analizátor fix méretű energiaablakot tol végig a vizsgált energiatarományon, így az energiafelbontás is állandó. Az átviteli energia legkisebb

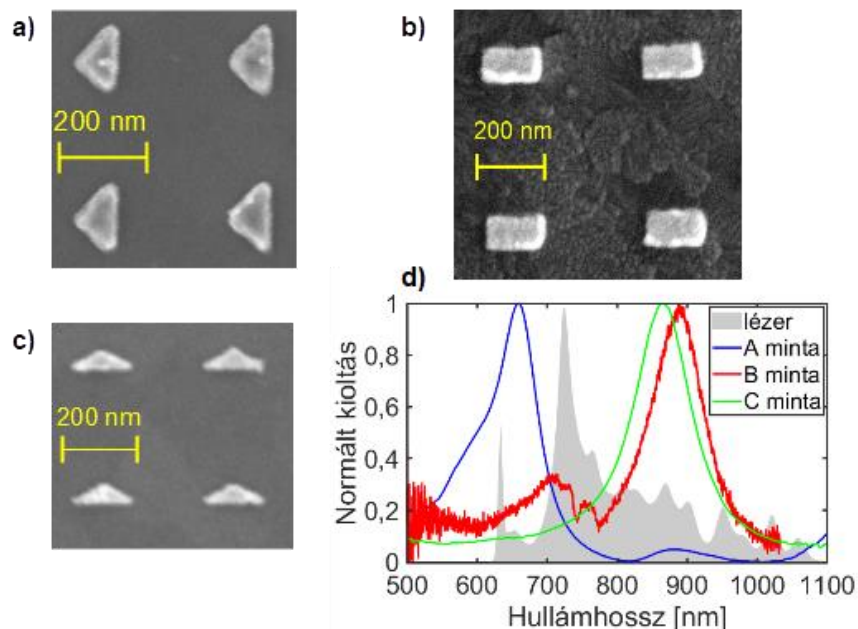
választható értéke mellett kapjuk a legjobb energiafelbontást. A jel intenzitása négyzetesen növekszik az ablakmérettel $I \sim E_a^2$, ha közben E_{kin} állandó.

Az analizátor több különböző detektorral használható. Az egyik lehetőség egy MCP (micro channel plate, mikrocsatornás lemez) és mellé valamilyen kamera, mint egy CCD vagy CMOS. Így például a kilépőre jelenő elektronok az MCP-re érkeznek, melynek hátoldalára egy foszfor ernyő van erősítve. A foszforernnyőre érkező elektron lavina által keltett jelet pedig egy CCD (charged coupled device, töltés csatolt eszköz) kamerával rögzítjük. Az MCP egy sokcsatornás elektronsokszorozó, melynek egyes csatornái tipikusan ~10 mikrométer keresztmetszetűek, és nagyjából ilyen távolságban is helyezkednek el egymástól. A csatornák a felszínhez képest kis szögben vannak döntve. Amikor egy részecske ütközik a csatorna falával, másodlagos elektronokat vált ki, működés közben nagy feszültséget kapcsolunk az MCP-re, így a másodlagos elektronok gyorsulnak, és a fallal ütközve újabb másodlagos elektronokat váltanak ki. Ezáltal létrejön egy elektronlavina. A foszforernnyőn a keltett elektronlavina felvillanást okoz. Ezeket a felvillanásokat rögzíti a CCD kamera. A mérések felvételéhez a „SpecsLabProdigy” gyári szoftvert használtam, ami számolja a CCD kamerán megjelenő beütéseket. A gyártó viszont nem adta meg, hogy a beütésszámlálás milyen módon történik. Arra mindig ügyeltem, hogy a mérések közben a beütések mennyisége ne telítse a detektáló erősítő rendszert. Így a spektrumok nem torzulnak attól függően, hogy milyen beütésszámot rendelek adott jelintenzitáshoz. Emiatt viszont az elektron hozam kifejezést használom a beütésszám helyett. A Chevron típusú MCP két MCP lemezből áll, egy lemez erősítése $\sim 10^3$ nagyságrendbe esik, így a Chevron erősítése $\sim 10^6$ nagyságrendű, és alkalmas például egyetlen elektron detektálására is. A mérésekhez 40 mm átmérőjű Chevron MCP-t használtam. A ráerősített foszforernnyő pedig P43 típusú, mely zölden villan fel, és a felvillanás intenzitása 90%-ról 10%-ra 1 ms alatt történik.

Röviden összefoglalva a detektálás menetét: miután a töltött részecskék a spektrométerbe lépnek, a lencserendszer a beállításoknak megfelelően lassíthatja vagy gyorsíthatja őket, és például szögeloszlás üzemmód esetén leképezi a mintából való kilépési szögüknek megfelelően a belépőre. Ezután az energiaszűrő félgömb a beállított energiaablakba eső részecskéket továbbítja a kilépőre. Az MCP felerősíti a részecskék által keltett jelet, ami felvillanásokat okoz a foszforernnyőn, végül a felvillanásokat a CCD kamerával rögzítem.




4.1.4 A kísérletekhez használt minták

A mintákat elektronsugaras litográfiával készítették. A módszer menete, hogy először egy indium-ón-oxid (ITO) réteggel ellátott ömlesztett kvarcüveg hordozóra felvisznek egy egyenletes PMMA (polimetilmetakrilát) réteget, jellemzően a minta forgatásával (angolul: spin coating). Miközben forgatják a mintát rácsöppentik az anyagot. A forgatási sebesség és az anyag viszkozitása szabja meg a kialakuló rétegvastagságot. Miután felvitték a réteget, egy elektronmikroszkóp segítségével besugározzák a felületét, és ezzel mintát írnak rá. A besugárzás megváltoztatja a réteg kémiai tulajdonságait. Ezt követően kémiai vagy fizikai kezelésnek vetik alá, ami pozitív reziszt esetén leoldja a besugárzott részt, és a helyén lyukak maradnak. Ekkor párologtatással felvisznek egy fém réteget, majd eltávolítják a maradék PMMA réteget az azon lévő fémmel együtt. Így végül csak a nanostruktúrák maradnak a felületen. A nanostruktúrák, amiket a mérésekhez használtam háromszög és négyszög alapú aranyból készült hasábok, melyek elektronmikroszkópos képei a **26.** ábrán láthatóak. A nanorészecskék 100 μm x 100 μm méretű mezőkbe vannak rendezve a mintán, közöttük lévő távolság megfelelő ahhoz, hogy kollektív effektusok megjelenése az egyes nanorészecskék között kizárható legyen [79].



26. ábra. a)-c) Elektronmikroszkóppal készült képek rendre az A-C nanostruktúrákról melyeket a mérésemhez használtam. A nagyítás elég jó ahhoz, hogy az egyes nanostruktúra típusok jellemző méreteit meg lehessen határozni. d) Az egyes nanostruktúrákról készült extinkciós mérések. Az adott struktúra típusra megadja a rezonáns hullámhosszat. Továbbá ábrázoltam a lézer spektrumát is.

A háromszög alapúak esetében 350 nm a rácsállandó, a négyszög alapúnál 500 nm. A nanorészecskék méreteit az 1. táblázatban foglaltam össze.

<i>Nanostruktúra</i>	<i>Alap x magasság [nm]</i>	<i>Hosszab x rövidebb oldal[nm]</i>	<i>SEM kép</i>
<i>Háromszög A</i>	160 x 100		
<i>Tégla B</i>		192 x 103	
<i>Háromszög C</i>	50 x 200		

1. táblázat. A nanostruktúrák fontosabb dimenziói, melyeket a méréseimhez használtam, és egy SEM kép az egyes nanostruktúrákról.

A nanorészecskék méretei a rezonanciájuk miatt fontosak. A 26. ábra d) részén ábrázoltam az egyes struktúrák mért extinkciós görbéit a hullámhossz függvényében. Az ábra szemlélteti, hogy a struktúra típusok melyik hullámhossz tartományban rezonánsak. Ezt össze lehet vetni a lézer spektrumával, ami szintén szerepel az ábrán.

4.2 Foelektronok nemadiabatikus alagutazásának vizsgálata

4.2.1 Előzmények: térnövekmény mérése plazmonos fotoemisszióval

Az ultragyors fotoemisszió új jelenségeinek vizsgálatához a csoportom korábbi munkája biztosított kiindulást. Többek között alkalmaztam az ultragyors fotoemissziós módszert, amelyet a nanoplazmonikus térnövekmény mérésére fejlesztettek ki [80]. Ebben az alfejezetben ezt az eredményt mutatom be röviden.

A budapesti csoport eredményeinek 2017-es megjelenését megelőzőleg a plazmonikus térnövekmény nagyságára SERS mérésekben a Raman jel erősítéséből, és egyszerű jelskálázási törvényekből lehetett következtetni [81,82]. Ezen felül közvetett kvantitatív becslések nanostrukturált mintákon 30 és 120 közé eső térnövekmény értékeket mutattak [83,84]. Hasonló elgondolás alapján kétfotonos fotolumineszcencia jelszintek néhány 10-szeres térnövekedésre utalnak nanocsíkok és csokornyakkendő alakú (angolul: bowtie) minták esetében [85]. Egy ilyen mintáról készült SEM kép látható a 27. ábra a) részén található beágyazott ábrán. Továbbá léteznek irreverzibilis folyamatokon alapuló módszerek is térnövekmény közvetett meghatározására. Ezeknek a folyamatoknak a beindulásához szükséges az elektromos térnek egy kritikus értéket elérnie, így ebből az értékből becsülhető a

térnövekmény is. A tipikusan kétfotonos fotopolimerizáció [86–88] és a nanostrukturált minták olvasztása [89] ilyen folyamatok, és az ebből származtatható térnövekmény értékek 34 és 600 közé esnek geometriától függően. Ezen felül különösen nagy, 1000-nél nagyobb térnövekményt vezettek le egy nanométernél szűkebb résben történő fotoelektron árammérésből [90]. Míg ezek a módszerek jó becslést adnak a plazmonikus térnövekményre, nagy haszna lenne egy általános, lokálisan érzékeny, roncsolásmentes mérési módszernek a térnövekmény megmérésére tetszőleges nanostrukturált fém felületen.

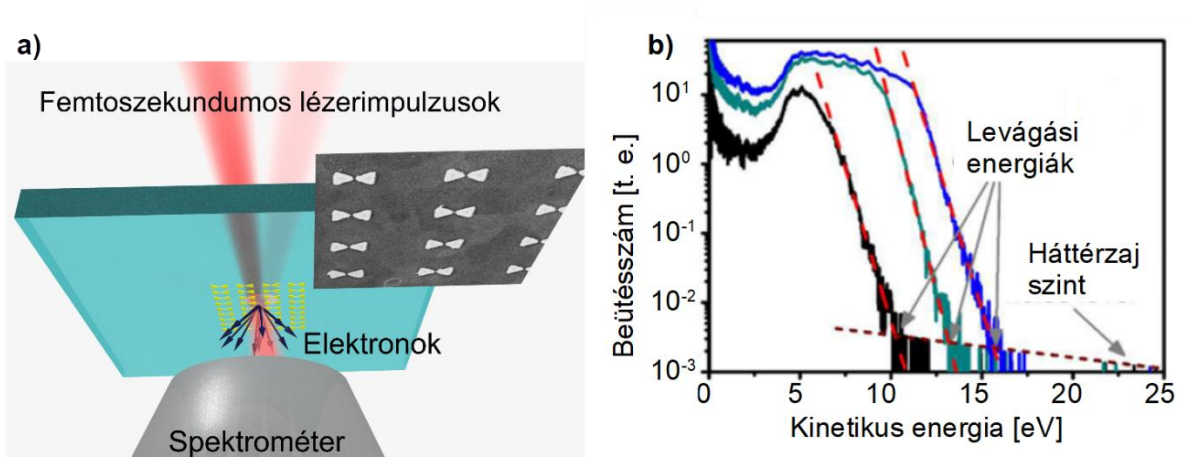
Nanooptikai közelterekben fémfelületeken a megfelelő intenzitás elérésével fotoemisszió történik, és az elektronok kinetikus energiaeloszlása könnyen mérhető [91]. A legnagyobb kinetikus energiára azok az elektronok tesznek szert, amelyek megfelelő fázisban lépnek ki, ponderomotorosan gyorsulnak a közeltérben, és visszaszóródnak a fém felületéről. Továbbá az elektronok ponderomotoros gyorsítási folyamatára alapozva megadható egy jól meghatározott kapcsolat az elektronok maximális kinetikus energiája, és a lokális térerősség között. Tehát ha megmérjük a legnagyobb kinetikus energiát, amit egy elektron fel tud venni a nanooptikai közeltérben való gyorsulás közben, akkor az adatokból kinyerhető a forrópontban létrejött legnagyobb térerősség. A legnagyobb kinetikus energia (E_{lev}) amire egy elektron szert tehet:

$$E_{lev} = \frac{10,007e^2\lambda^2 E_{lok,max}^2}{16\pi^2 mc^2} + 0,538W \quad , \quad (40)$$

ahol m és e az elektron tömege és töltése, λ a lézer hullámhossza, $E_{lok,max}$ a maximális lokális elektromos tér, c a fénysebesség és W a kilépési munka. A 10,007-es szorzó a visszaszórási folyamatot leíró klasszikus elektrontrajektória-számolásból következik. A 0,538-as prefaktor pedig egy kvantummechanikai korrekcióból származik [92]. Mivel így egyértelmű kapcsolat adódik a maximális kinetikus energia és a lokális tér maximuma között, ezért a térnövekményt a következőképpen lehet kísérletileg meghatározni:

$$\eta = \frac{E_{lok,max}}{E_{lézer,max}} \quad , \quad (41)$$

ahol η a térnövekmény és $E_{lézer,max}$ a lézer elektromos terének a maximuma. A kísérletekhez használt mérési elvet mutatja be a **27.** ábra.



27. ábra. a) A térnövekménymérési elrendezés részletének vázlatos rajza. A fókuszált lézernyaláb áthalad a mintát hordozó üvegen, és a minta felületén lokalizált plazmonoszillációkat kelt, melyek terében fotoemisszió történik kellően nagy intenzitás esetén. A nyilak szemléltetik a kilépő fotoelektronok lehetséges pályáinak irányát. Egy repülési idő spektrométer gyűjti össze az elektronokat, és vele lehet meghatározni kinetikus energiájukat. **b)** A mért elektronspektrumok egy kisenergiás csúccsal indulnak, majd egy platót követően exponenciálisan csengenek le. A levágási energiákból számolható az (40)-es képletből a létrejött legnagyobb térnövekmény [80].

A módszert lokalizált plazmonoszillációk, és felületi plazmonhullámok esetében is alkalmazták. A kísérleti eredményeket numerikus időbeli véges differencia (FDTD) számolásokkal hitelesítették. A jobb felső sarokban a beágyazott képen a használt mintákról készült pásztázó elektronmikroszkópos (SEM, scanning electron microscope) kép látható. A **b)** ábrán pedig a felvett elektronspektrumok tekinthetőek meg logaritmikus skálán. A spektrumok elején található egy kisenergiás csúcs, majd ezt követi egy plató régió, mely exponenciálisan cseng le a kinetikus energia növekedésével. A zajszinttel való metszet adja a levágási energiát, ami egyben a legnagyobb mérhető kinetikus energia is. Ebből kiszámolható az (40)-es képlet segítségével a forrópontban létrejött legnagyobb térnövekmény.

4.2.2 Elméleti megfontolások

A fémfelületekről történő fotoemissziós folyamat leírására, az eredetileg atomokra meghatározott (40)-es egyenlet fémfelületekre történő validálására kollégám felállított egy kvantummechanikai modellt, és meghatározta vele a plazmonikus közeltérben történő

fotoemisszióra jellemző skálatörvényt. Ehhez megoldotta az 1D időfüggő Schrödinger-egyenletet [93]:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(z; t)}{\partial t} = \left(\hat{T} + \hat{V}(z) + \hat{V}_{le}(z; t) \right) \Psi(z; t) \quad . \quad (42)$$

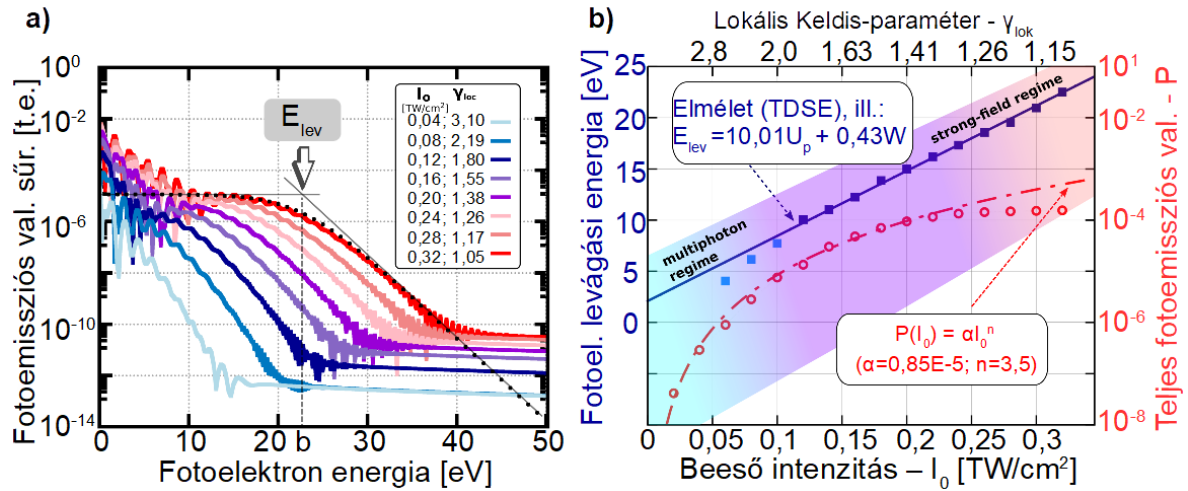
A megoldáshoz alkalmazta a változók szétválasztásának módszerét egybekötve a Crank-Nicolson [94] féle parciális differenciálegyenlet megoldási módszerrel. Ezen felül a hossz mértékben $V_{le}(z; t) = zE_{lok}(z; t)$ alakot felvevő elektron-lézer kölcsönhatási tagba beépítve a Q térnövekményt az $E_{lok} = E_{be}(t)Q(z)$ alakra lehet jutni. Itt $Q(z)$ egy csökkenő függvény, ami úgy kapható meg, hogy egy plazmonikus nanotégla egy sarkától diszkrét $z_i \geq 0$ ($i \in \{1, 2, \dots\}$) pontokban meghatározzuk a térnövekményt, és egy exponenciális függvényt illesztünk erre. Az ehhez felhasznált térnövekmények FDTD [95] számolások eredményei. A szimulációkhoz gaussi impulzusokat használt, melyek központi hullámhossza 800 nm, és $\tau = 5,3$ fs rövidek félértékszélességben. A modellben lévő elektron a Fermi-energiaszinten (E_F) van, kezdeti hullámfüggvényére a $\Psi_0 = \Psi(z; t=0)$ írható, és a rá ható potenciál pedig [93]:

$$V(z) = - \frac{e^{-\beta(z+|z|)}}{2(z + |z|) + \frac{1}{E_F + W}} \quad . \quad (43)$$

A számolások egyik lépéseként diagonalizálta az elektromos teret nem tartalmazó $H_0 = T + V$ Hamilton-mátrixot. A lokális potenciálban megtalálható β paraméter egy konstans, ami a tömbi aranyban található árnyékolt elektronok hatását fejezi ki a vizsgált elektronra. Az értékét 0,6-ra állította. Erről bebizonyosodott, hogy megfelelően leírja a fizikai képet, vagyis jó egyezést ad a kísérleti adatokkal.

A fotoemissziós spektrumokat (a fotoemissziós hullámfüggvények kontinuum síkhullám állapotokra való vetítése) a lézerimpulzus elhaladását követően számolta. Ezek a spektrumok láthatóak a **28. ábra a)** részén különböző I_0 csúcsintenzitásokra. A kibocsájtott elektron az oszcilláló elektromos térben való rezgőmozgás közben eltávolodik a fém felületétől, és ezzel a fém közelterétől. A számolás végére, a lézerimpulzus elhaladtával zéróvá válik az elektron hullámcsomagja körül az elektromos tér, és emiatt az elektron egyszerű síkhullámokkal leírható. Az ábrán megfigyelhető, hogy az $I_0 \geq 0,12$ TW/cm² intenzitások felett nagyobb energiák felé haladva megjelenik egy platóstruktúra a spektrumokon. A Keldis-paramétert az 1.2.2-es fejezetben vezettem be. A nanorészecske felületének azon pontján ($z = 0$), ahol létrejön a plazmonikusan felerősített tér maximális

értéke, lehet definiálni egy lokális $\gamma_{lok} = \omega(2W)^{1/2}/E_{lok,max}$ Keldis-paramétert, ahol $E_{lok,max} = E_0Q(z=0)$. A **28. b)** ábrán megállapítható, hogy a fentebb említett intenzitásnál $\gamma_{lok} \leq 1,8$.



28. ábra. a) Különböző beeső I_0 csúcshintenzitásokra számolt fotoelektron-spektrumok. A számolásokban használt impulzus 5,3 fs rövid és középhullámhossza 800 nm, az arany kilépési munkája pedig 5,3 eV. A térnövekményt és annak lecsengését egy $Q(z)$ exponenciálisan lecsengő függvénnyel vette figyelembe kollégám a számolásoknál. A spektrális levágási energiát a platóra illesztett modellfüggvény f_{mod} b paramétere adja. **b)** A felső görbe, melynek pontjait kék és lila négyzetek jelölik, a levágási energiát mutatja a csúcshintenzitás függvényében. Az illesztett egyenesből $E_{lev} = 10U_p + 0,43W$ adódik. Az elektron visszaszórási folyamat a $\gamma \sim 2$ körül kezdődik. Az alsó piros körökkel jelölt görbe a végső ($t = \tau$) teljes ionizációs valószínűség, és piros szaggatott vonal jelöli a ráilleszhető hatványfüggvényt $P(I_0) \sim I_0^{3.5}$. A színekkel árnyalt területek mutatják a többfotonos emissziós, az alagútmissziós tartományokat, és az átmeneti régiót. Nagyjából a $1,3 < \gamma < 2$ régióban egyszerre van jelen a fotoáram többfotonos emissziós skálázása, és a levágási energiák erős tér skálázása.

A nagyobb energiákon található plató, és exponenciális lecsengés részre illeszthető egy négyparaméteres modellfüggvény: $f_{mod}(x) = c - a(x-b)[1 - \exp(-d(x-b))]^{-1}$, amely határértékben $\lim_{x \rightarrow b}$ a $c - a/d$ értéket veszi fel. A modellfüggvényt szemlélteti a **28. a)** ábrán látható pontokból álló vonal. A b paraméter, ami a két lineáris aszimptota $\lim_{\epsilon \rightarrow \mp \infty}(f_{mod})$ metszéspontja, meghatározza a fotoelektronok levágási energiáját: $E_{lev} = b$. A **28. ábra b)** részén láthatók a levágási energiák a csúcshintenzitás függvényében, ezek kék négyzetekkel vannak jelölve. Egy egyenes illesztésével a következő skálátörvényt kapjuk:

$$E_{lev} = 10U_p + 0,43W \quad . \quad (44)$$

Tehát kijelenthető, hogy a kvantummechanikai korrekció csak kissé különbözik az atomokra meghatározott $0,54 W$ esettől [92]. Ez bizonyítja a $10 U_p$ skálázás egyetemes használhatóságát.

4.2.3 Kísérleti eredmények

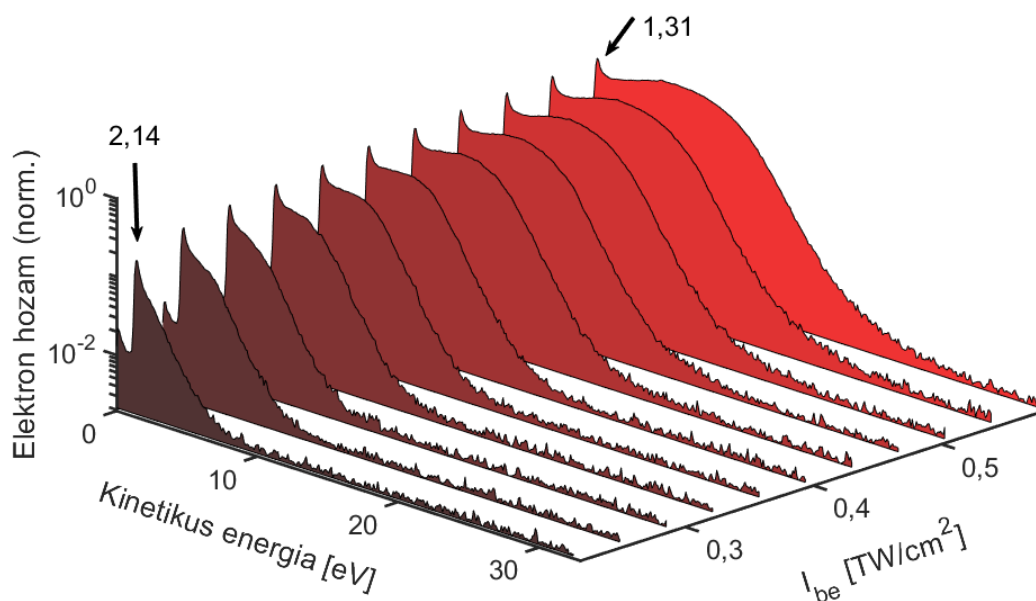
A (44)-es képlet egy egyszerű skálatörvényt határoz meg, ami jól használható fotoemissziós kísérleti eredmények értelmezéséhez, és így lehetővé teszi különböző geometriájú nanorészecskék elektromágneses forrópontjának vizsgálatát. A többfotonos-alagutazási átmeneti jelenségek kimutatásához egy titán-zafír (Venteon Pulse One) lézeroszcillátort használtam, melyet a 4.1.2-es részben mutattam be. Ennek ismétlési frekvenciája 80 MHz. Az impulzusokat csörpölt tükrök (Layertec 103366), ömlesztett kvarc ékek és síkpárhuzamos ömlesztett kvarc lapok segítségével nyomtam össze. Az **A** minta esetében 7,2 fs a **B** és **C** minták esetében 10,7 fs időtartamot mértem. Az impulzus időtartamának karakterizálása az IFROG és a diszperziópásztázásos módszerekkel történt, melyeket rendre a 3.2-es és 3.3-as fejezetekben mutattam be. Az impulzusok energiáját egy folytonos átmenettel rendelkező szűrkeszűrő segítségével változtattam.

A mintát egy vákuumkamrába helyeztem, melyet nagyvákuum (nyomás $<10^{-7}$ mbar) szinten tartottam (lásd **22.** ábra) Az elektronspektroszkópiához szükséges vákuumszint eléréséhez ez a nyomás indokolt. A minta pozicionálása a három térbeli dimenzió mentén az Attocube ECS 3030 zártláncú (closed-loop) piezoelektromos hatást alkalmazó pozicionáló három egységével történt, mely 50 nm pontossággal tud a kijelölt pontra állni. A lineárisan polarizált lézerimpulzusokat egy parabolatükörrel fókuszáltam $7,4 \mu\text{m}$ átmérőjű (az intenzitás $1/e^2$ -szinten) folttra, melyek a mintahordozó üvegen áthaladva a mintát hátulról világították meg. A nanorészecskék felületéről emittált elektronokat a hemiszférikus elektronspektrométerrel (SPECS Phoibos 100 R7, ld. a 4.1.3-as fejezetet) gyűjtöttem be. Az adatok felvételét a SpecsLab Prodigy nevű szoftverrel végeztem. A mérésekhez általában 0,1 eV széles energiaablakot állítottam be, és ezzel pásztáztam a 0,4 eV-tól 50 eV-ig terjedő energiatartományt. A spektrumok felvételéhez a teljesen nyílt kilépő rést használtam.

A lézer 80 MHz-es ismétlési frekvenciája miatt az impulzusok nagyjából 12 nanoszekundumonként követik egymást. Nagyobb intenzitásoknál impulzusonként 1-3 elektron is elhagyhatja a nanorészecske felületét. Továbbá az MCP foszforenyőjén egy felvillanás magnitudójának 90-ről 10%-ra esése 1ms alatt következik be. Tehát 1 ms alatt 10^5 elektron is érkezhethet a detektorba. Ilyen mennyiségű elektrontól az MCP könnyen telítődhet, és

mérések közben tapasztaltam is telítődést. Ezért a jel csökkentése érdekében a spektrométer belépőrésének a 3mm vastagot választottam. Továbbá nyalábkivágó (beam chopper) használatával is csökkentettem a mintára érkező impulzusok időegységre vett átlagos számát, 1/25-öd részére. Egy adott nanorészecskekezdő esetében különböző lézerintenzitások mellett vettem fel egy-egy spektrumsorozatot.

A 29. ábrán látható az A mintáról egy spektrum sorozat. Az ábrán egy görbe egy spektrum, ahol a fotoáramot normáltam, és logaritmikus skálán ábrázoltam a kinetikus energia függvényében. Balról jobbra haladva növekszik a beérkező lézerintenzitás. A legkisebb beérkező intenzitás mellett felvett spektrum háromszög alakú, alacsony kinetikus energián egy csúccsal kezdődik, és nagyobb kinetikus energiák felé haladva exponenciálisan cseng le. A fotoáramot logaritmikus skálán ábrázoltam, így a lecsengő rész egyenesként jelenik meg a 29. ábrán. A legkisebb intenzitás mellett csak közvetlen vagy direkt elektronokat észleltem, melyek az elektromos közeltérben gyorsulnak, de nem szóródnak vissza. A lézer intenzitását növelve megjelenik egy plató régió a nagyobb kinetikus energiák felé haladva. Ez jó egyezést mutat a korábban bemutatott számolásokkal.



29. ábra. Spektrumsorozat, amit az A mintáról vettem fel. Az egyes görbék a spektrumok, és a fotoáramot mutatják, melyet normálás után logaritmikus skálán ábrázoltam, a kinetikus energia függvényében egy adott beérkező lézerintenzitás mellett. Balról indulva az első spektrum kis kinetikus energián megjelenő csúccsal kezdődik, amit egy exponenciális lecsengés követ. Emiatt háromszög alakú logaritmikus skálán. A fölötté lévő szám a kísérletekből származtatott Keldis-paraméter értéke. Az ezt követő spektrumokon jól látható az egyre erőteljesebben megjelenő platóstruktúra is.

A plató jelzi azoknak az elektronoknak a megjelenését, amelyek kilépésüket követően gyorsulnak, és visszaszóródnak a minta felületéről az időben változó megnövekedett lokális elektromos térben. Az elektronok energiaeloszlásának ezt a részét megvizsgálva tudtam megállapítani a lokális térnövekményt a csoportom által korábban kifejlesztett módszer segítségével (lásd 4.2.1-es rész, valamint [80]). Az egyes lézerintenzitások mellett felvett spektrumokból megállapítottam a hozzájuk tartozó levágási energiákat.

Amennyiben az U_p ponderomotoros energiát a (44)-es képletbe behelyettesítem, megállapítható, hogy a levágási energia az intenzitástól lineárisan függ, és az egyenes meredeksége a nanoplazmonikus térnövekmény négyzetével arányos:

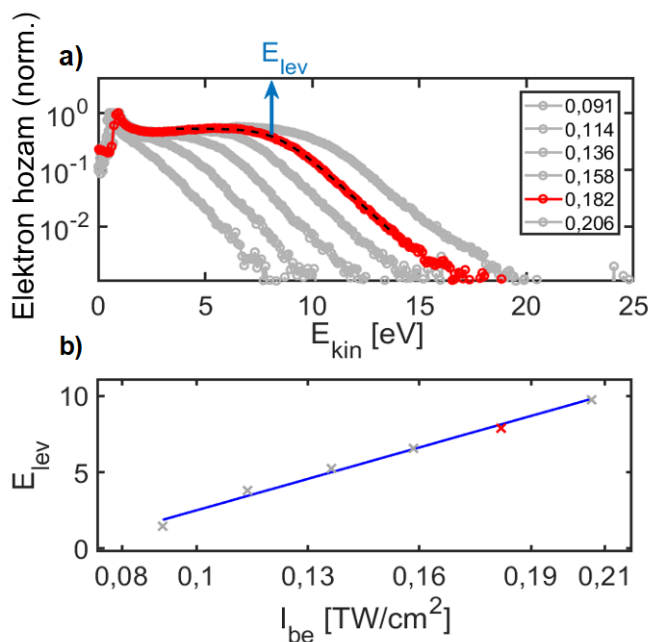
$$E_{lev} = 10U_p + 0,43W = 10 \frac{e^2}{4m_e \epsilon_0 c \omega^2} \eta^2 I_{be} + 0,43W \quad , \quad (45)$$

ahol ω a lézer központi körfrekvenciája, W a kilépési munka, ami 5,3 eV arany esetében, I_{be} a beeső lézersugárzás intenzitása, η a lokális térnövekmény, m_e az elektron tömege és e az elektron töltése. A (45)-ös összefüggésből meghatározható a térnövekmény, amennyiben ábrázoljuk a levágási energiákat a csúcsintenzitás függvényében, és a görbére egy egyenest illesztünk. A spektrumok platós részére illesztettem a következő alakú függvényt, és segítségével meghatároztam a levágási energiákat:

$$\log_{10}(Y) = A_0 - A_1 \frac{E_{kin} - A_2}{1 - e^{-A_3(E_{kin} - A_2)}} \quad , \quad (46)$$

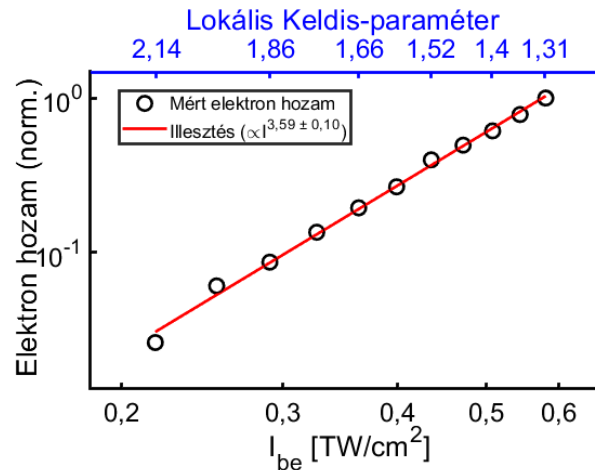
ahol E_{kin} az elektronok mérésből kapott kinetikus energiája, Y a fotoáram, A_0 adja meg a plató jelszintjét, A_1 a spektrum nagyenergiás végének lecsengési ütemét, A_2 adja meg az E_{lev} levágási energiát, az A_3 pedig a lapos plató régió és az exponenciálisan lecsengő régió közötti átmenetnek a görbületi sugara. Egy normált elektronspektrum-sorozat látható a **30. ábra a)** részén egy pirossal jelzett spektrummal. A piros spektrumra illesztett görbét szaggatott vonallal jelöltem. Az illesztésből kapott levágási energia értékét a kék nyíl mutatja. Az ábra felirata a lézer csúcsintenzitását adja meg, amit a nanorészecskék megvilágításához használtam az egyes spektrumok felvétele közben. Egy spektrum sorozatra a levágási energiák a beeső lézernyaláb csúcsintenzitásának függvényében egy egyenes mentén helyezkednek el. Ennek a meredeksége arányos a térnövekmény négyzetével. Ezeket az illesztéseket elvégeztem, egy példa a **30. ábra b)** részén látható. Azokat a spektrumokat vettem bele az illesztésbe, melyek szemmel láthatóan rendelkeznek plató régióval. A térnövekményből meghatározható a legnagyobb lokális térerősség, abból pedig kiszámolható

a Keldis-gamma értéke. Ha az egyes spektrumok fotoáramát integráljuk a kinetikus energia szerint, a spektrumhoz tartozó teljes fotoáramot kapjuk.



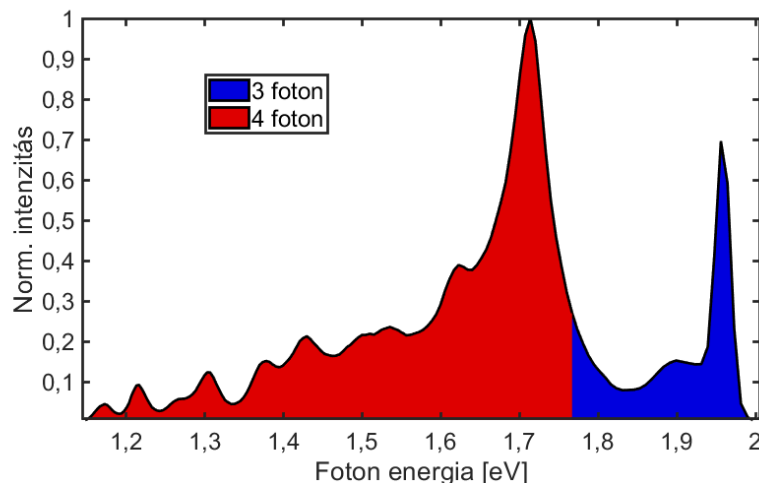
30. ábra. A levágási energiák, és a térnövekmény meghatározásának menete. **a)** A felvett spektrumokat normálás után ábrázoltam úgy, hogy a fotoáram logaritmikus, a kinetikus energia lineáris skálán legyen. Ezután a (46)-os függvényt illeszttem a plató régióra. A piros spektrumon látható az illesztett görbe szaggatott vonallal, és kék nyíl jelöli a meghatározott levágási energiát. A felirat a lézer csúcsintenzitását jelöli TW/cm² mértékegységben. **b)** A levágási energiákat ábrázoltam a csúcsintenzitás függvényében, erre egyenest illeszttem, így a meredekség megadja a térnövekmény értékét a sorozatra.

Ahogy az 1.2.2-es fejezetben bemutattam, a teljes fotoáram az intenzitás n . hatványával skálázódik, ahol n a fotoemisszióhoz szükséges fotonok száma. A teljes fotoáramot a csúcsintenzitás függvényében ábrázoltam az **A** mintáról készült mérések esetében kétszer logaritmikus skálán a **31.** ábrán, mivel ekkor a pontok egy egyenes mentén fognak elhelyezkedni. A fekete körökkel feltüntetett fényelektron-áramra illeszttem egyenest. Az egyenes meredeksége megadja a fotonelnyelés rendjét, vagyis, hogy átlagosan mennyi foton nyelt el egy elektron ahhoz, hogy legyőzze a fém kilépési munkáját. Az arany kilépési munkája 5,3 eV és a lézernek széles a spektruma, 630 nm-től 1100 nm-ig terjed. A mérésből a nemlinearitás értéke 3,59. Ez abból következik, hogy a lézer széles spektrumának rövidebb hullámhosszal rendelkező oldalán három foton is elég a kilépési munka eléréséhez, a másik oldalon négy szükséges, és ennek az átlagát látjuk a mérési eredményben.



31. ábra. A spektrumok energiategy mentén integrálásával kapható a teljes fotoáram amit a csúcshintenzitás függvényében ábrázoltam kétszer logaritmikus skálán. Az ábrázolásmód előnye, hogy a pontok egy egyenes mentén helyezkednek el, melynek meredeksége adja az emisszióhoz szükséges fotonok számát. A kapott érték (3,59) összhangban van azzal, amit a lézer széles spektruma és az arany kilépési munkája (5,3 eV) alapján várnánk. A felső tengelyen láthatóak az egyes intenzitásokhoz tartozó a mért térnövekményekből számolt Keldis-gamma értékek.

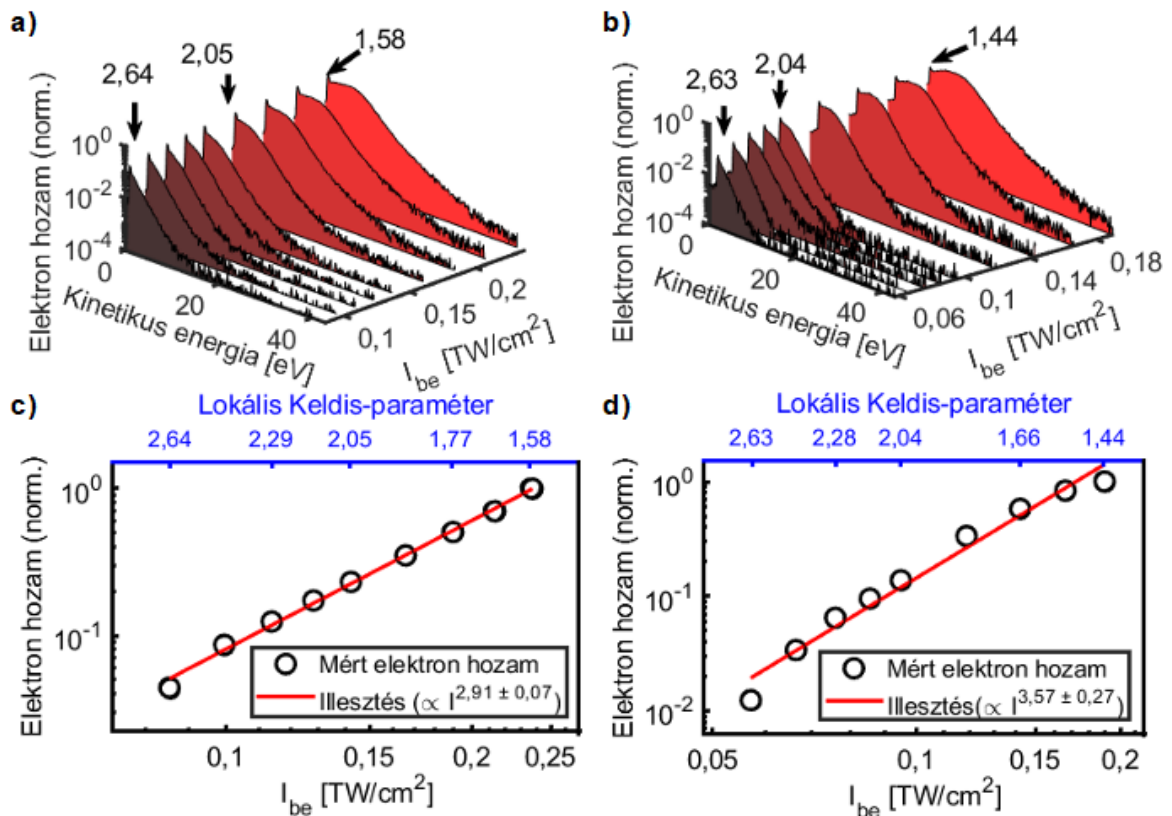
Ábrázoltam a **32.** ábrán a venteon spektrumát a fotonenergia függvényében. Amennyiben feltételezem, hogy egy elektron csak azonos energiájú fotonokat nyel el, akkor a kékkel jelölt rész mutatja a spektrum azon felét, amelyiknél 3 foton elegendő a fotoemisszióhoz, a piros oldal pedig azt a részét, amelyiken legalább négy kell.



32. ábra. A venteon spektruma a fotonenergia függvényében. Amennyiben feltételezem, hogy egy elektron csak azonos energiájú fotonokat nyel el, a kék részen három fotonos emisszió lehetséges, a piros részen viszont legalább 4 foton szükséges a fotoemisszióhoz.

Ebben a képen is érthető a mérési eredmény, mivel a négy fotonos emisszióknak jelentősen kisebb a valószínűsége, mint a három fotonosnak. A fotonelnyelés rendje igen jó egyezést mutat a **28.** ábra **b)** részén bemutatott számolt fotoelektron-áram rendjével. A Keldis-paraméter értékét is kiszámoltam az egyes csúcsintenzitásokhoz a mérésből származtatott térnövekmények segítségével, ez látható a **31.** ábra második, felső x -tengelyén.

A **33.** ábrán láthatóak a **B** és **C** minták esetére a spektrumok és a fotoáramok. Ahogy azt már az **A** mintáról készült mérések is mutatták, a spektrumok kis intenzitásoknál háromszög alakúak a fotoelektron-áram logaritmikus ábrázolása esetén. Tehát kis kinetikus energián egy csúccsal indulnak, aztán exponenciálisan csengenek le. Az intenzitás növelésével megjelenik a platóstruktúra a kis kinetikus energián lévő csúcs után. A platóstruktúra jelzi a visszaszóródási folyamat megjelenését. Továbbá lehetővé teszi a lokális elektromos tér meghatározását, valamint a térnövekmény és Keldis-gamma értékének a kiszámolását.

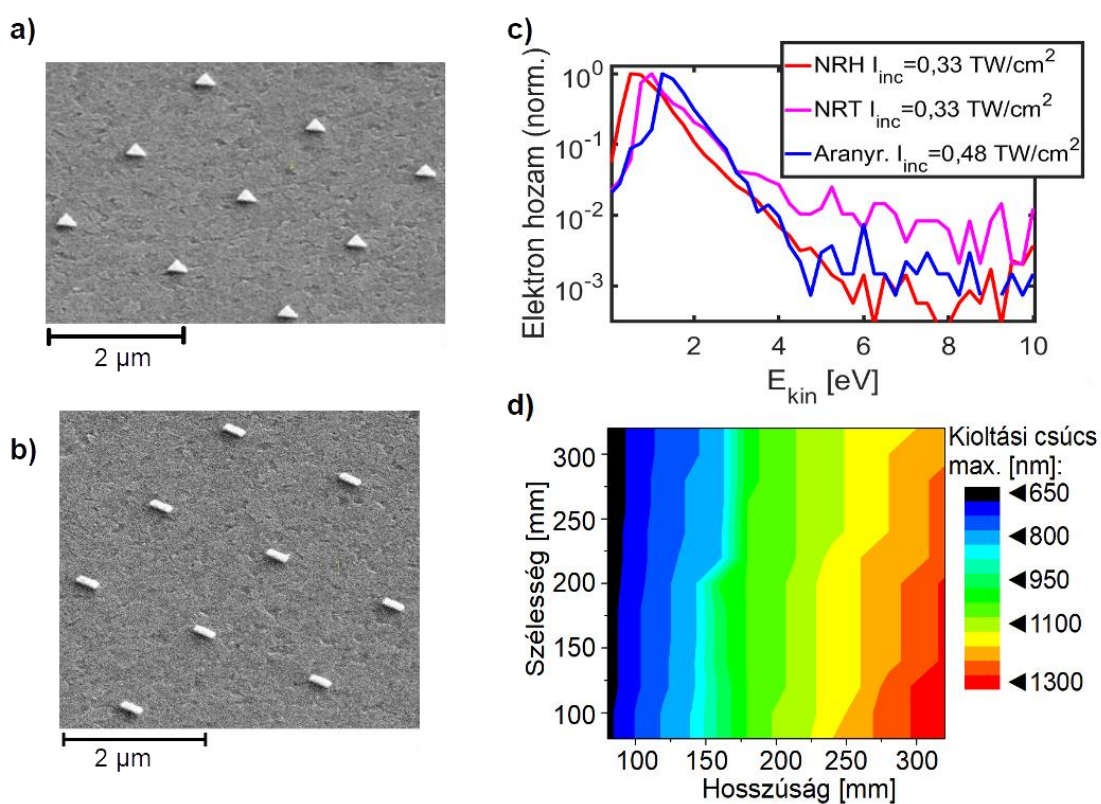


33. ábra. a),b) Rendre a **B** és **C** mintákról készült spektrumok a csúcsintenzitás függvényében. c),d) Rendre a **B** és **C** mintákról készült fotoáram mérésének eredményei. A fotoáram intenzitásfüggését a kétszer logaritmikus ábrán illesztett egyenes meredeksége adja. A 2. felső x -tengely az egyes pontokhoz tartozó mérésből származó Keldis-gamma értékeket mutatja be.

4.2.4 Ellenőrző mérések

Kontrollmérés kétfajta off-rezonáns nanostruktúrán, és egy 20 nm vastag aranyrétegen.

A kísérleti eredmények ellenőrzésére kétféle nemrezonáns nanostruktúratípuson és egy 20 nm vastag aranyrétegen is vettem fel fotoelektron-spektrumokat. A nanorészecske minták közül az egyik egy egyenlő szárú háromszög alapú hasáb (nem rezonáns háromszög **NRH** minta). A háromszög alapjának hossza 280 nm és ez megegyezik a hozzá tartozó magasság hosszával. Ezekről a struktúrákról a **34. ábra a)** részén látható egy SEM kép.



34. ábra. Ellenőrző mérés. **a),b)** A háromszög (**NRH** minta) és négyszög (**NRT** minta) alapú hasáb mintákról készült SEM képek, melyekről az ellenőrző méréseket végeztem. **c)** Az ellenőrző mérések eredményei, ahol rendre **NRH** a háromszög alapú **NRT** a négyszög alapú nanostruktúrát a harmadik pedig egy 20 nm vastag aranyréteget jelöl. A nanostruktúrák nemrezonánsak, így 1 nagyságrenddel kisebb fotoáram érkezik róluk, mint a rezonánsokról, és nincs plató struktúra. A spektrumokat normaltam a maximális értékükkel. Az aranyrétegről kilépő elektronok spektruma hasonlít a nanostruktúrákéra, és két nagyságrenddel kisebb elektronáram érkezik róla. **d)** Az FDTD számolás eredménye,

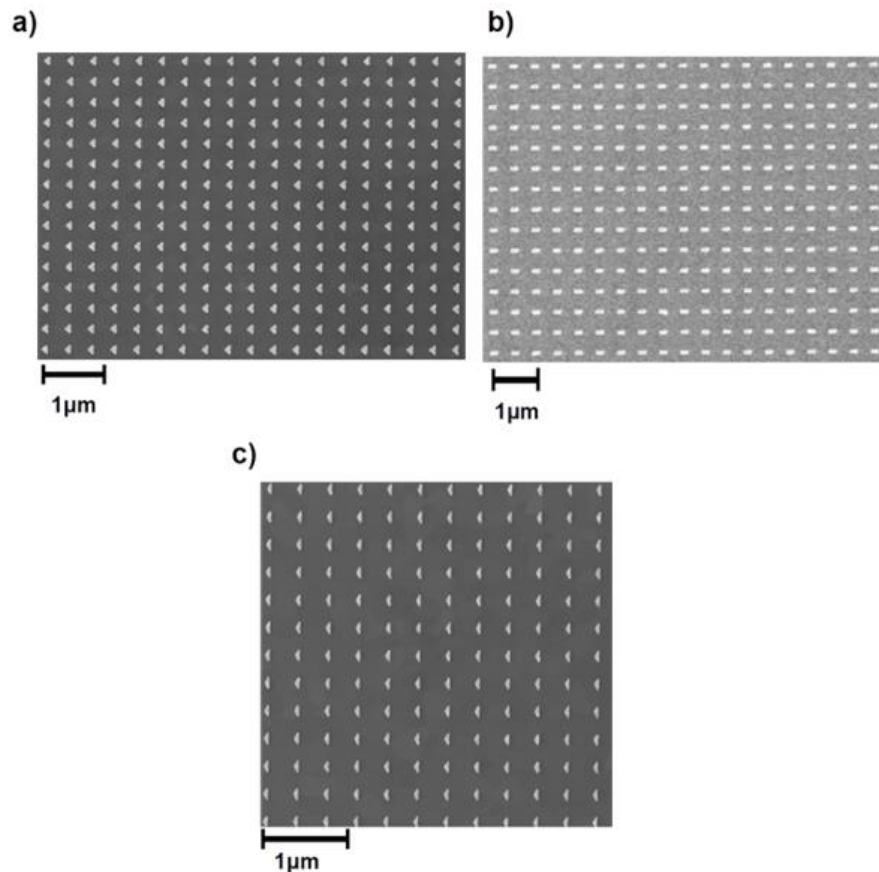
mely megadja az extinkciós maximum helyét különböző szélességű és hosszúságú nanotéglákra.

A másik struktúra egy téglalap alapú hasáb, a téglalap hosszabb oldala 320 nm és rövidebb oldala 130 nm hosszú (nem rezonáns téglalap **NRT** minta). Ezekről a **34.** ábra **b)** részén látható SEM kép. A **34.** ábra **d)** részén látható egy FDTD számolás, mely különböző hosszúsággal és vastagsággal rendelkező téglalap alapú hasábokra készült. A hosszúság a lézer polarizációjának irányában értendő, a szélesség pedig arra merőlegesen. A színskála mutatja, hogy az extinkciós csúcs az elektromágneses spektrum melyik hullámhosszánál található. Például a 320 nm hosszú 130 nm széles nanotégla extinkciós maximuma 1250 nm-es hullámhossz körül van. Egy másik számolásból következik, hogy az extinkciós görbe nagyjából 200 nm széles félértékszélességgel rendelkezik erre a nanotégla típusra. Tehát ez az **NRT** minta nemrezonáns a lézer spektrumára. A **NRH** mintáról is megállapítható, hogy nemrezonáns. A **34.** ábra **c)** részén láthatóak a mérési eredmények. A nemrezonáns nanostruktúrák (**NRH** és **NRT** minták) esetében elmondható, hogy a rezonáns mintákéhoz képest 1 nagyságrenddel kisebb a fényelektromos áram nagysága hasonló beeső csúcsintenzitás esetén. A felvett spektrumokban alacsony kinetikus energián megjelenik egy csúcs, és exponenciálisan cseng le lineáris skálán nagyobb energiák felé haladva. Az ábrán csak a legnagyobb teljesítmények esetén felvett spektrumokat ábrázoltam, és még ezeknél sem jelenik meg platóstruktúra. A piros görbe mutatja a méréseket a **NRH** mintára és a magenta az **NRT**-ra. Az aranyréteg esetében 2 nagyságrenddel alacsonyabb fotoáramot mértem, mint a rezonáns nanostruktúrák esetében. A spektrum pedig hasonlít a két nemrezonáns nanostruktúra spektrumára, az ábrán ez a kék görbe. Ezek után kijelenthető, hogy platóstruktúra hiányában térnövekmény meghatározása nem lehetséges ezekből a mérésekből a módszerünkkel.

A nanostruktúrák épségének vizsgálata a mérést követően.

A mérések közben nagy intenzitások esetén sérülhet a minta, ezt korábbi, a csoport által végzett kísérletek is megmutatták [96]. Emiatt felmerül a roncsolás kérdése a mérések közben a legnagyobb csúcsintenzitások esetén, amiket használtam. Komoly roncsolás jelei már mérés közben is érzékelhetőek, például a spektrum hirtelen megváltozása és/vagy az elektronjel erős lecsökkenése utalhat erre. Ilyet nem tapasztaltam a bemutatott kísérleteknél. Elváltozások, olvadások viszont történhetnek az elektronjel lecsökkenése, és a spektrum megváltozása nélkül is. Ennek ellenőrzése érdekében SEM képeket készítettünk a mérések helyéről. Mivel a mintát nagy pontosságú piezoelektromos mozgatóval pozicionáltam, megállapítható néhány

mikrométer pontossággal, hogy a nanostruktúra mező melyik részén vettem fel a spektrumokat. A 35. ábra a),b) és c) részein láthatóak rendre az A,B és C mintákról készült képek, a mérések nagyjából a kép közepén történtek. A képeken látható nanostruktúrákon nem találtam roncsolásra utaló jeleket.



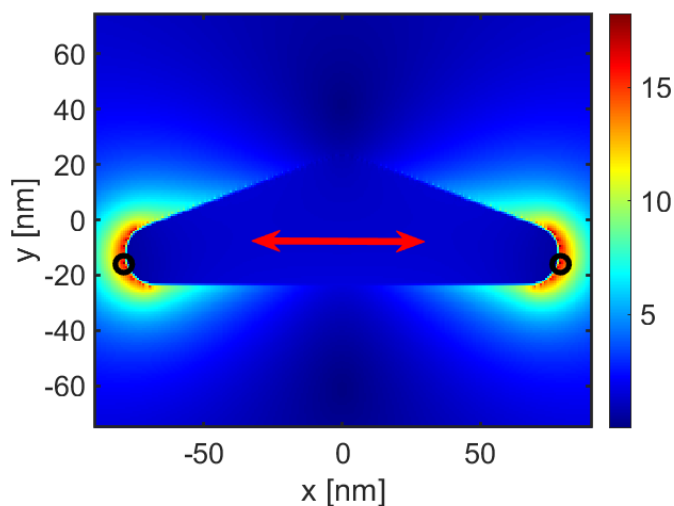
35. ábra. a)-c) A mérések után készült SEM képek rendre az A, B és C mintákról. A mérések nagyjából az ábrázolt tartomány közepén történtek. A képeken roncsolásra utaló jeleket nem találtam.

4.2.5 A kísérleti eredmények ellenőrzése FDTD számolásokkal

A nanorészecskék közelterét és a létrejövő térnövekményt egy kereskedelmi forgalomban megvásárolható időbeli véges differencia (FDTD) programcsomag segítségével modellezték kollégáim (Lumerical FDTD Solutions [95]). A programcsomag az FDTD módszert használja a Maxwell egyenletek megoldására. A szimulációkhoz az egységcellában egy arany nanostruktúra található egy ömlesztett kvarc anyagú hordozón. A hordozó felületét 40 nm vastag ITO (indium-ón-oxid) réteg fedi, és a nanostruktúra ezen helyezkedik el. A hordozó

törésmutatója $n = 1,45$. A minta ITO rétegének vastagságát és optikai tulajdonságait szegedi kollégáim ellipszometriai mérés segítségével határozták meg. Az arany optikai tulajdonságait irodalmi adatsorral írták le [97]. A nanoobjektumok közelterét fontos nagy térbeli felbontással modellezni, ezért a számolási térfogat behálózásának rácsállandója 0,7 nm volt mindhárom térdimenzió mentén. A hordozó felületével párhuzamos irányokban periodikus, arra merőlegesen elnyelő határfeltételek voltak beállítva. A mérésekben használt impulzus időalakja szolgált a modellezés során is gerjesztő impulzusként.

A nanorészecskének is van spektrális amplitúdó és fázis válaszfüggvénye, amit ki lehet számolni az FDTD módszerrel. A nanorészecskén létrejövő plazmontranzienis időbeli alakja úgy kapható meg, hogy a gerjesztő impulzus spektrális amplitúdójára és fázisára hattanjuk a nanorészecske spektrális amplitúdó- és fázisátviteli függvényét. Az időbeli alakból pedig kinyerhető a plazmon terének maximális amplitúdója. Ez az érték megegyezik a térnövekménnyel, mert a gerjesztő impulzus amplitúdója egyre volt normálva, így a számolt térnövekmény tükrözi a bejövő impulzus teljes spektrális információját. Döntött pásztázó elektronmikroszkópos képeken észrevehető, hogy a nanorészecskék oldala nem teljesen merőleges a minta felszínéhez képest, egy kicsit befele dől. A dőlési szög különbözik az egyes nanorészecskéknél, ezért azok sarkánál több magasságban került monitorpont elhelyezésre, az ezekben a pontokban számolt értékek átlaga a térnövekmény. A C mintáról készült számolás eredménye a **36.** ábrán látható.

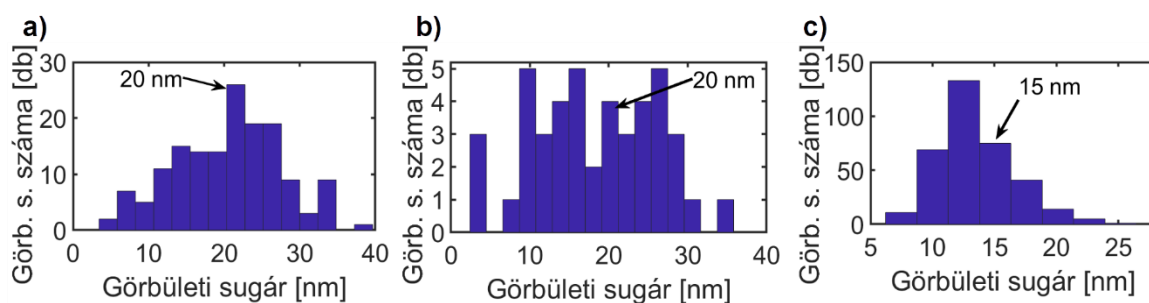


36. ábra. A C mintát modellező FDTD számolások eredménye. A piros nyíl jelöli a lézer polarizációjának irányát. A színskála mutatja, hogy a számolási terület egyes pontjaiban mekkora a térnövekmény. A sarkokban látható fekete

körök jelzik a monitorpontok helyét. A legnagyobb térnövekmény a két oldalsó csúcsban jött létre, melyek a lézer polarizációjának irányába mutatnak.

A piros nyíl jelzi a lézer polarizációjának irányát, a sarkokban látható körök pedig a monitorpontok helyét jelölik. A színskála jellemzi a térnövekmény értékét a számolási térfogatban. Ahogy a színskála is jelöli, ebben az elrendezésben a két oldalsó csúcsban jött létre a legnagyobb térnövekmény.

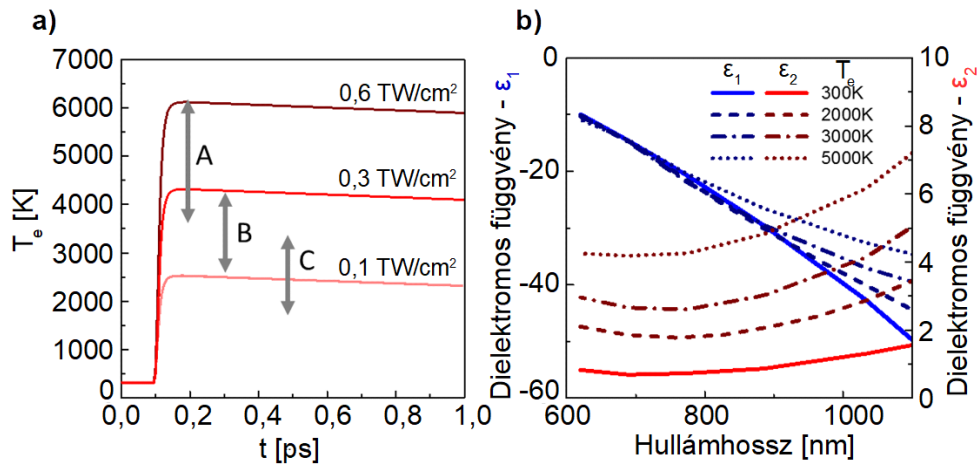
A nanoobjektum mezőt nem lehet egyetlen objektum csúcsának görbületi sugarával (R) megfelelően jellemezni, ezért az (R) értékek eloszlását megvizsgáltam az egyes minták esetében a róluk készült SEM képek alapján. Ezek az eloszlások láthatóak a **37.** ábrán. A mediánokat jelölik a nyilak az **a)-c)** ábrákon, melyek rendre az **A, B** és **C** mintákhoz tartoznak. Ezek az értékek adják az egyes minták és a lézer impulzusok kölcsönhatását modellező FTDT számolásokban a nanorészecskék sarkainak görbületi sugarát. A számolásból kapott térnövekményeket az alfejezet végén mutatom be.



37. ábra. a)-c) A három minta esetére számoltam görbületi sugár R eloszlásokat a mintákról készült SEM képek alapján, a minták sorrendje: **A, B** és **C**. Az eloszlások mediánját jelölik a nyilak az ábrákon. A számolásokban a nanorészecskék a medián értékekkel lettek modellezve.

A mérésekhez használt nagy intenzitású impulzusok nem csak plazmont gerjesztenek a nanostruktúrák felületén, hanem melegítik is azokat. A hőfelvétel jelentős hatással lehet a dielektromos függvényre és azon keresztül a számolt térnövekményekre. Ezért először csatolt differenciálegyenletek segítségével megbecsülték kollégáim az elektron alrendszer hőmérsékletét a beérkező impulzus hatására az irodalomból ismert módszerrel [98]. Ebből rendre $T_e = 5000\text{K}$, 3000K és 2000K az **A, B** és **C** mintákra, ami a **38.** ábra **a)** részén látható. Ezután kigyűjtötték az irodalomból a kapott hőmérséklethez tartozó dielektromos függvény adatokat [99]. A megfelelő dielektromos függvények és a szobahőmérsékleti adatok a **39.** ábra **b)** részén láthatóak. A 2000K -es adatsort az irodalomban lévő adatokra interpolálással kapták.

Majd a módosított optikai tulajdonságokat felhasználva FDTD módszerrel újra számolták a térnövekményeket.



38. ábra. a) A rendszer elektronhőmérséklete a gerjesztő impulzus elhaladását követő 1 ps-ban különböző lézerintenzitásokra. Ezek az **A** esetében a **29.** ábrán látható mérési sorhoz tartozó intenzitások, a **B** és **C** esetekben pedig a **33.** ábra **a)** és **b)** részén látható mérésekhez tartozók. A lézerintenzitás növelésével a nanorészecske maximális elektronhőmérséklete is növekszik. A szürke nyilak jelölik ki a tartományt, amibe a maximális elektronhőmérsékletek esnek az adott mérések esetében. **b)** Az arany dielektromos függvényének rendre való ϵ_1 és ϵ_2 görbéi az **a)** ábrán bemutatott különböző elektronhőmérsékletekre.

Az FDTD módszerrel kapott térnövekmények, és a módosított optikai tulajdonságok használatával kapott térnövekmények a **2.** táblázatban találhatóak. A módosított dielektromos függvény esetében csak a görbületi sugár középértékére készült számolás. A szobahőmérsékleti dielektromos függvényénél a hibahatárok meghatározásához minden mintánál a medián körül egy-egy reprezentatív görbületi sugár esetére is készült térnövekmény számolás. A módosított dielektromos függvényel számolt térnövekmények a szobahőmérsékleti dielektromos függvényel számoltak hibahatárán belül esnek az egyes mintáknál.

Nanostruktúra	Számolt térnövekmény	
	Szobahőmérsékleti dielektromos függvényel	Módosított dielektromos függvényel
<i>A</i> háromszög (160 nm x 100 nm)	8,3 ± 2,2	7,6
<i>B</i> téglá (192 nm x 103 nm)	10,7 ± 1,8	10,1
<i>C</i> háromszög (50 nm x 200 nm)	13,8 ± 1,3	12,6

2. táblázat. A három mintára a számolt térnövekmény értékek összehasonlítása szobahőmérsékleten érvényes dielektromos függvény és módosított dielektromos függvény mellett.

4.2.6 A Kísérleti eredmények és az elméleti számítások összehasonlítása, diszkusszió

Csoportom tagjai egy korábbi munkájukban kifejlesztették a térnövekmény mérésére a plazmonos fotoemissziós módszert, ezt a 4.2.1-es fejezetben mutattam be [80]. A térnövekmény meghatározására használt (40)-es képlet validálására készült egy számolás az 1D-s időfüggő Schrödinger egyenlet megoldásával (4.2.2-es fejezet). Ennek eredményeit a **28.** ábra, és a (44)-es képlet foglalják össze. Ez a képlet bizonyítja a $10 U_p$ skálázás egyetemes használhatóságát.

Doktori munkám első felét ezekre az eredményekre alapoztam. Fotoemissziós kísérleteket végeztem az eszközökkel és módszerekkel, amiket 4.1-es fejezetben mutattam be. Egy kísérleti spektrumsorozat a **29.** ábrán látható. Kis intenzitások esetén a spektrumok exponenciálisan csengenek le a kinetikus energia függvényében. Az intenzitást növelve megjelenik egy plató struktúra. A 4.2.3-as fejezetben bemutatott módszerrel meghatároztam a lokális térnövekményt, és annak segítségével a lokális Keldis-gamma értékeket, az egyes spektrumokhoz. A 4.2.5-ös fejezetben bemutattam az FDTD számolásokat, amik validálták a mérésekből meghatározott térnövekményeket. Ezen felül meghatároztam a fotoemisszió rendjét is a kísérleti adatokból. A fotoemisszió rendjének kísérleti (4.2.3-as fejezet) és számolási (4.2.2-es fejezet) értékei kiváló egyezést mutatnak.

A **3.** táblázat tartalmazza a numerikus FDTD számolásokból és a mérésekből származó térnövekmény értékeket a három mintára. A számolásokból és a mérésekből kapott térnövekmények között kiváló egyezés látható, és ez bizonyítja az elektron visszaszóródási folyamat megjelenésével kapcsolatos kiinduló feltevésünket.

<i>Nanostruktúra</i>	<i>Térnövekmény η</i>		<i>Keldis-gamma</i>
	Mérés	Számolás	Mérés
<i>A háromszög (160 nm x 100 nm)</i>	$9,4 \pm 0,6$	$8,3 \pm 2,2$	1,99
<i>B téglá (192 nm x 103 nm)</i>	$12,2 \pm 0,3$	$10,7 \pm 1,8$	2,29
<i>C háromszög (50 nm x 200 nm)</i>	$15,0 \pm 0,6$	$13,8 \pm 1,3$	2,28

3. táblázat A mérésekből és a numerikus FDTD számolásból származó térnövekmény értékek. Továbbá a mérésekből származó azon Keldis-gamma értékek az **A**, **B** és **C** minták esetében, amelyeknél megjelenik a spektrumokon a plató struktúra.

Az exponenciálisan lecsengő spektrumok a kis intenzitásoknál a többfotonos emissziós tartományra utalnak, az intenzitás növelésével megjelenik a plató [100]. Az elektronok rezgőmozgást végeznek és távolodnak közben a felülettől az oszcilláló nanooptikai

közeltérben. Egy korábbi munka [101] azt sugallja, hogy amennyiben ennek a rezgő mozgásnak az amplitúdója jóval kisebb, mint a lokális tér lecsengési hossza (vagyis $\delta > 1$, lásd 1.2.2-es fejezet), akkor a platót képező elektronok megjelenése jelzi, hogy a lokális Keldis-paraméter értéke $\gamma_{lok} < 1$. Tehát az alagútemisszió kezd jelentősen hozzájárulni a fotoemissziós folyamathoz.

A **3.** táblázat tartalmazza azokat a Keldis-gamma értékeket, melyek az egyes mintákról készült mérési sorból ahhoz a spektrumhoz tartoznak amelyiknél megjelenik a plató struktúra. Tehát a plató megjelenése a kísérletekben a Keldis-gamma ~ 2 értéke körül történik. Ez nagyon jó egyezést mutat a **28. b)** ábrán látható számolással, ahol a $10U_p$ energiára szert tevő elektronok a $\gamma_{lok} < 2.2$ értéknél jelennek meg, ami jelzi az erős-tér folyamatok jelentőssé válását. Viszont ezzel egyidőben azt is mutatja a számolás, hogy a fotoáram a $1.3 < \gamma_{lok} < 2.2$ értékek közötti tartományban a nanoplazmonikus közeltérben továbbra is a többfotonos emissziós tartományra igaz skálatörvényt követi. Tehát ebben az átmeneti tartományban egyszerre vannak jelen az erős elektromos térben gyorsuló elektronok, és a többfotonos emisszióra jellemző skálatörvény. Így ezt nevezhetjük nemadiabatikus alagútemissziós tartománynak is. Ezek az eredmények összevágának Yanagisawa és munkatársai kísérleti eredményeivel [48], de nincs egyezésben Pant és Ang számolásaival [102]. Ők azt találták, hogy az alagútemissziós tartomány kezdetén az emissziós hatványtörvény függés megváltozik. A fentiek fényében fotoemissziós kísérletekben fontos figyelembe venni a visszaszóródó elektronokra utaló spektrális jelek mellett a kibocsájtott fotoáram intenzitásfüggését is.

Elektronok fotoemisszióját többféle plazmonikus nanostruktúra nanooptikai közelterében vizsgáltam elektronspektroszkópiai módszerek alkalmazásával. Kísérleteimben a mért intenzitásfüggő elektronáram többfotonos karakterisztikát mutat, tehát az intenzitás n -edik hatványával skálázódik, még azoknál a spektrumoknál is, melyeknél kialakul a plató struktúra. Megmutattam, hogy ugyanebben az intenzitás tartományban megjelenik a plató, és ez korábbi munkák alapján a ponderomotorosan gyorsított elektronok megjelenését jelzi. Ezzel megmutattam, hogy az alagútemissziós és többfotonos emissziós mechanizmusokra jellemző jelenségek a Keldis-féle skálaparaméter 1,3-2,2 közötti tartományában egyidejűleg vannak jelen, így ezt a fotoemissziós folyamatot lehet nemadiabatikus nanooptikai alagútemisszióknak is hívni.

5. Sávon belüli és sáv-sáv forró elektron gerjesztések vizsgálata felületi plazmonokkal

5.1 Bevezetés

A fényvel kelthető sávon belüli és sáv-sáv átmenetek közben az elektronok többletenergiára tesznek szert. A többletenergiával rendelkező, forrónak is nevezett elektronoknak számos potenciális alkalmazási lehetőséget találtak, amiket a 2. fejezetben bővebben kifejtettem. Ezeket szem előtt tartva először kifejlesztettem egy mérési módszert forró elektronok dinamikájának tanulmányozására, majd ennek alkalmazásával végeztem a kísérleteket.

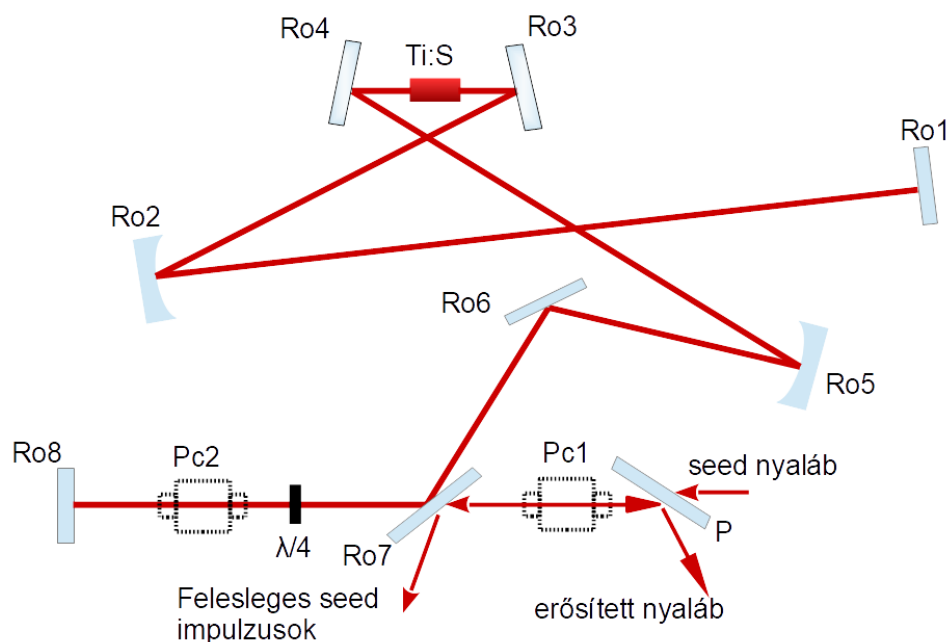
A 800 nm központi hullámhosszal rendelkező lézerimpulzusok megfelelőek egyrészt szondázásra alkalmas plazmon keltésére, mivel az aranyfelületen való terjedési távolságuk viszonylag nagy ($\sim 80 \mu\text{m}$). Másrészt használhatóak sávon belüli átmenetek gerjesztésére. A sáv-sáv átmenetek vizsgálatánál is használható a 800 nm-es plazmonszoonda, viszont a gerjesztéshez másik színű megvilágításra, vagyis nagyobb fotonenergiával rendelkező impulzusra volt szükségem az arany sávszerkezete miatt.

A sávon belüli átmenetek vizsgálatához, és a plazmonszoonda generálásához az impulzusokat egy Solstice típusú titán-zafir erősítővel állítottam elő, melyek 38 fs rövidek voltak. A sáv-sáv átmenetek direkt vagy optikai átmenetek, a két sáv közötti energiakülönbség $\sim 1,8 \text{ eV}$. A kísérletekhez a TOPAS PRIME OPA segítségével állítottam elő 480 nm középhullámhosszal rendelkező impulzusokat a Solstice impulzusaiból, melyek a mintánál 96 fs rövidek voltak. A fotonenergia ezeknél az impulzusoknál $2,58 \text{ eV}$, így megfelelőek a sáv-sáv átmenetek keltéséhez.

Ebben a fejezetben először rövid betekintést nyújtok a Solstice erősítő működésébe. Ezután ismertetem az általam kifejlesztett új lézerimpulzus-pumpa + plazmonszoonda kísérleti módszert. A 3. alfejezetben bemutatom az aranyban keltett sávon belüli és a sáv-sáv elektron gerjesztésekkel kapcsolatos kísérleti eredményeimet. A mérések során a keltett nemtermikus elektronok hatására jelentős mértékben csökkent a plazmon átvitele a rendszeren keresztül. Ilyen jelszintcsökkenéssel akár plazmonikus áramkörök ultragyors kapcsolása is lehetséges, ezt fogom röviden vázolni a 4. alfejezetben.

5.1.1 A lézerrendszer

Ezekhez a kísérletekhez a Solstice Ace típusú titán-zafir regeneratív erősítő (Spectra Physics), és a TOPAS Prime (Light Conversion) nevű optikai parametrikus erősítő (angolul OPA, Optical Parametric Amplifier) eszközök nyalábjait használtam. Mind a kettő beszerezhető kereskedelmi forgalomban. A Mai Tai nevű oszcillátor impulzusokat szolgáltat a Solstice erősítőnek, ami az impulzusok energiáját növeli meg, és így előállít 800 nm középhullámhosszal rendelkező maximum 7 mJ energiájú, és nagyjából 38 fs rövid impulzusokat 1 kHz ismétlési frekvenciával. A Solstice egy regeneratív típusú erősítő, mely képes az oszcillátor impulzusainak energiáját kb. 10^6 -os faktorial megnövelni, így a Mai Tai ~5 nJ energiájú impulzusait erősíti fel 7 mJ energiájúra. Egy tipikus erősítőrendszer vázlatos rajza látható a 39. ábrán. A feltüntetett nyalábút csak a koncepciót szemlélteti, nem feltétlenül egyezik meg a valósággal. Ezt az ábrát a szabadalmuk [103] alapján készítettem, a működési elv megegyezik a Solstice erősítő működési elvével.



39. ábra. Egy erősítőrendszer vázlatos ábrája, melyet a Solstice gyártójának szabadalma [103] alapján készítettem. Az erősítő elektronikája a Mai Tai oszcillátor impulzusaiból a Pc1 pockels cella és Ro7 polarizátor segítségével kiválaszt 1kHz frekvenciával impulzusokat. A kiválasztott impulzusok a Pc2 és a $\lambda/4$ -es lemez segítségével maradnak a regeneratív rezonátorban az erősítés telítődéséig. Ezután az erősített nyalábot az elektronika a Pc2 lekapcsolásával, és a Pc1 felkapcsolásával a kimenethez irányítja.

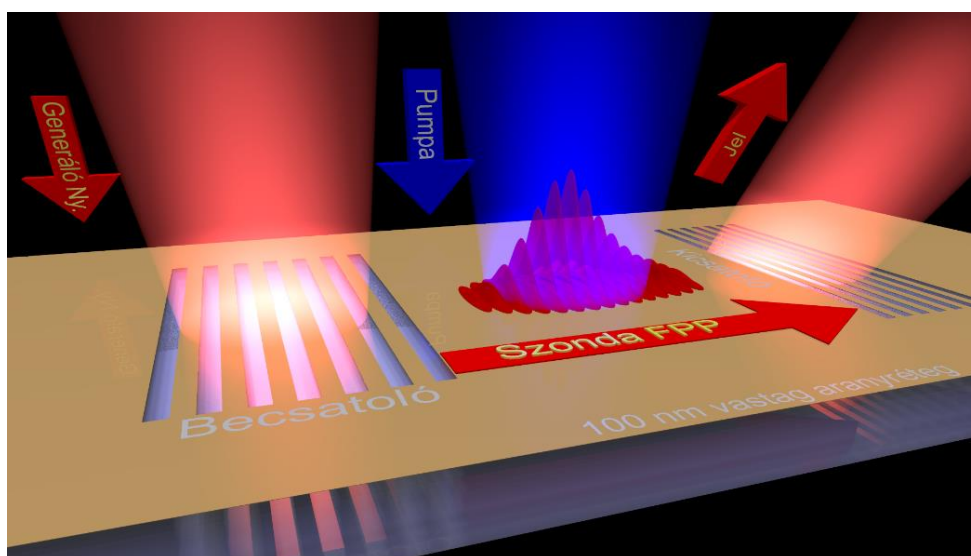
A Mai Tai 80 MHz-es ismétlési frekvenciával állít elő impulzusokat, amiket először az impulzusnyújtó megnyújt időben, majd a megnyújtott seed impulzusok jelennek meg az ábra jobb alsó sarkában. Az erősítő ebből az impulzusvonulatból 1 kHz-es frekvenciával választ ki impulzusokat. A kiválasztás a következőképpen történik. Az impulzusok áthaladnak a P polarizátoron, mivel vízszintesen polarizáltak. A Pc1-es pockels cellára pedig olyan feszültség van kapcsolva, hogy $\lambda/2$ -es polarizációforgatóként működik, így függőlegesé teszi az impulzusok polarizációját. Emiatt az Ro7-es (Rezonátor optika 7) optikáról visszaverődnek, mivel az egy polarizátor. A kiválasztott impulzusnál az erősítő elektronikája lekapcsolja a Pc1-es feszültségét, amíg az impulzus áthalad. Ekkor vízszintes marad a polarizációja, emiatt belép az erősítő rezonátorába. Az impulzus kétszer áthalad a $\lambda/4$ -es optikán és a Pc2-es Pockels-cellán. Ekkor a Pc2 még ki van kapcsolva, így a $\lambda/4$ -es lemezen kétszeri áthaladás után függőlegesen lesz polarizált az impulzus. Ezután $\lambda/4$ -es feszültséget kapcsol az elektronika a Pc2-re, így minden körülmények között kétszer 90°-os polarizációforgatást fog elszenvedni a nyaláb. Ezzel lényegében bezártuk a rezonátorba, aminek a végtükrei az Ro1 és Ro8-as optikák. Megfelelő számú körülményt követően az impulzus erősítése telítődik, és az elektronika lekapcsolja a Pc2-est, aminek eredményeként vízszintes lesz az impulzus polarizációja, és emiatt kilép az Ro7-es polarizátoron. A Pc1-es ekkorra már fel van kapcsolva, így 90°-ot forgat a polarizáción, és a P polarizátor az erősítő kimenete felé fogja terelni az impulzust. (Ro2, Ro5 gömbtükrök, Ro4 és Ro3 HR bevonatot is kaphatnak stb).

Az erősítő impulzusainak középhullámhosszát és azzal együtt a hullámhossztartományt, amit tartalmaz az impulzus, el lehet tolni a TOPAS Prime optikai parametrikus erősítő segítségével a ~200-2000 nm-es tartományban. A bemeneti nyaláb átmérője maximum 11 mm lehet, és a maximális impulzus energia 5 mJ. Ez az OPA 3 mJ-os impulzusenergiára van beállítva, így a Solstice nyalábjából egy ekkora energiájú rész van leválasztva az OPA pumpálásához. A konverzió során némileg beszűkül a frekvenciakonvertált impulzus sávszélessége, így a konvertált impulzus valamivel hosszabb lesz.

5.2 A lézerimpulzus-pumpa + plazmonszoonda kísérleti módszer

5.2.1 A kísérleti módszer és elrendezés

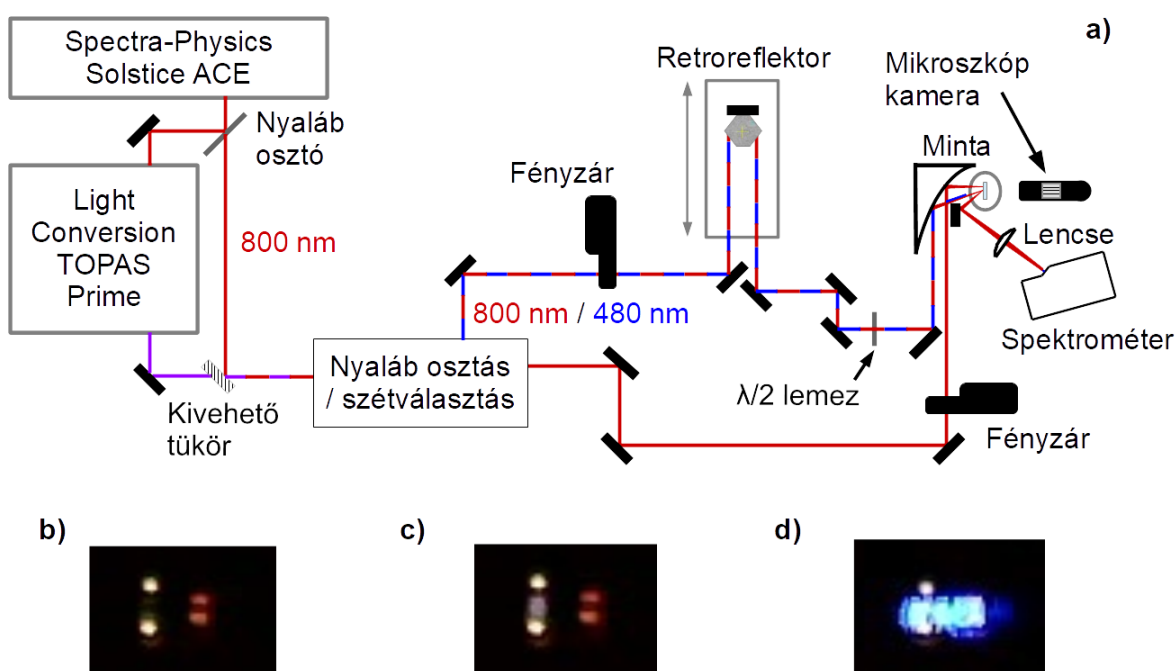
Egy erősen felületszelektív pumpa-próba, illetve pumpa-szoonda módszert akartam létrehozni. Ehhez a határrétegen terjedő a pumpálóimpulzussal időben szinkronizált felületi plazmon hullámokat keltettem, melyek segítségével kiváló időfelbontást lehet elérni, mivel ~ 7 fs rövid plazmon hullámcsomag keltését is bemutatták [104]. A plazmonok keltéséhez, és a rájuk gyakorolt hatás vizsgálatára rácsos becsatolási és kicsatolási sémát használtam. Ennek egy illusztrált képe látható a **40.** ábrán. A bal oldali rács becsatolja a szondanyalábot plazmonszoondába. Az FPP áthalad a pumpanyaláb által megvilágított kölcsönhatási területen. A becsatolótól 30 μm távolságban található a kicsatoló. Így az FPP jelentősen rövidebb távolságot tesz meg az aranyfelületen, mint a ~ 80 μm -es elbomlási távolsága. Végül a jobb oldali rács kicsatolja az FPP-t levegőben terjedő fénné.



40. ábra. Plazmonos pumpa-szoonda kísérlet koncepcionális ábrája. Rácsos becsatoló séma, és a rácsok között terjedő plazmon illusztrációja. A bal oldali rács barázdái 800 nm közép hullámhosszal rendelkező impulzusok becsatolására lett optimalizálva merőleges beesés esetén. Becsatolás után a plazmon áthalad a pumpanyaláb és az aranyréteg kölcsönhatási területén, majd a jobb oldali rács kicsatolja.

A fenti koncepció megvalósítására a kísérleti elrendezés vázlatos rajza a **41.** ábra **a)** részén látható. A kísérlet során a pumpanyaláb vagy 800 nm volt a sávon belüli átmenetek gerjesztéséhez vagy 480 nm, sáv-sáv átmenetek gerjesztéséhez. Szondának mindkét esetben egy 800 nm-es nyálábbal keltett felületi plazmon hullámcsomagot használtam. Az elrendezés megtervezésénél fontos szempont volt, hogy könnyen lehessen váltani a 800 nm-es és a 480

nm-es pumpanyalábok között. Ezt az ábrán a lézerdobozt követő első nyalábosztó a „kivehető tükör” (Ktü) és a „Nyaláb osztás/szétválasztás” (Nyo/sz) részek teszik lehetővé. A 800 nm-es pumpanyaláb használatához betettem a Ktü-t és az Nyo/sz részen egy második nyalábosztót használtam. Az ezt követő egyik nyalábúton a szonda a másikon a pumpanyalábot tereltem a mintához. A 480 nm-es pumpanyaláb használatához kivettem a Ktü-t és a Nyo/sz részre egy szeparátort tettem. A mintára egy parabolatükörrel fókuszáltam a szonda és a pumpa nyalábokat. A pumpanyaláb útját a piros és kék szaggatott vonal mutatja, ez kitakarható egy fényzárral. Fókuszálása előtt a pumpanyaláb egy késleltető karon megy végig, amiben egy retroreflektor kockát erősítettem egy eltolóra, és így változtatható a késleltetése a szondanyalábhoz képest.

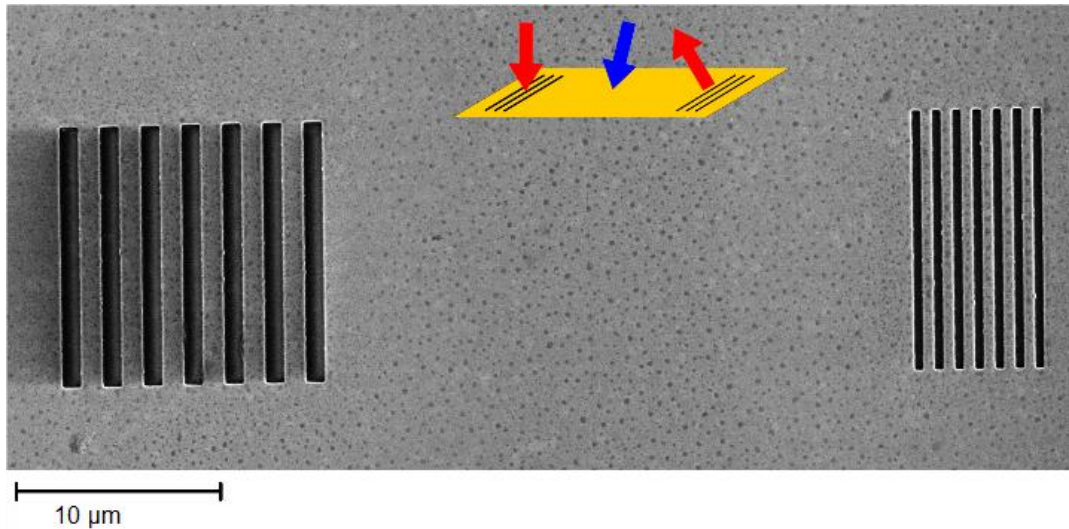


41. ábra. a) A kísérletekhez a nyalábokat a Solstice ACE regeneratív erősítővel, és a TOPAS Prime OPA-val állítottam elő. A kísérlet során a pumpanyaláb vagy 800 nm volt a sávon belüli átmenetek gerjesztéséhez vagy 480 nm, sáv-sáv átmenetek gerjesztéséhez. Szondának mindkét esetben egy 800 nm-es nyalábbal keltett felületi plazmon hullámcsomagot használtam. A lézerdoboz utáni első nyalábosztó a „kivehető tükör” és a „Nyaláb osztás/szétválasztás” részek teszik lehetővé a pumpanyalábok közötti váltást. Mindkét pumpanyaláb késleltethető a szondanyalábhoz képest, egy retroreflektor kocka és egy mozgó segítségével. A mérésekhez időnként a pumpanyalábot ki kell takarni, ezt egy fényzárral oldottam meg. A keletkező jelet spektrométerrel vettem fel, és a mikroszkóp kamera segítségével pozicionáltam a mintára a nyalábokat. **b)** ábrán a mikroszkóp kamerával felvettem egy csatolópáron átszóródó fényt. Bal oldalt van a becsatoló jobb oldalt a kicsatoló rács. **c)** A szondanyaláb látható a becsatolón. **d)** A pumpanyaláb szórt fénye jelenik meg a csatolópáron.

Egy $\lambda/2$ -es lemezen is áthalad a pumpanyaláb, ezzel szükség esetén forgatható a polarizációja. A sávon belüli átmenetek vizsgálatához felvettem a pumpa szórt fényét is, mert zajhátteret generált, ehhez fényzárral takartam ki a szondanyalábot. A keletkező jelet egy Ocean Insight USB 4000 spektrométerrel vettem fel. A nyalábok mintára való pontos pozicionálásához egy mikroszkópkamerát tettem a minta másik oldalára, melynek nagyítása: 20x-200x közötti értékre állítható. Ezzel a minta épsége is ellenőrizhető minden mérés után. A **41.** ábra **b) c)** és **d)** részein a mikroszkóp kamerával felvett képek láthatóak. A mintát szemből megvilágítottam egy lámpával a **b)** ábrán ennek a fénye szóródik át a csatolópáron. Bal oldalt található a becsatoló, jobb oldalt a kicsatoló rács. A **c)** ábrán a becsatolón látható a szondanyaláb átszóródó fénye, a pumpanyaláb fénye pedig a **d)** ábrán. Az impulzusok időtartamát kereskedelmi forgalomban kapható autokorrelátorokkal mértem meg. A 480 nm-es nyalábot az APE PulseCheck típusúval, a 800 nm-est pedig az APE Mini autokorrelátorral.

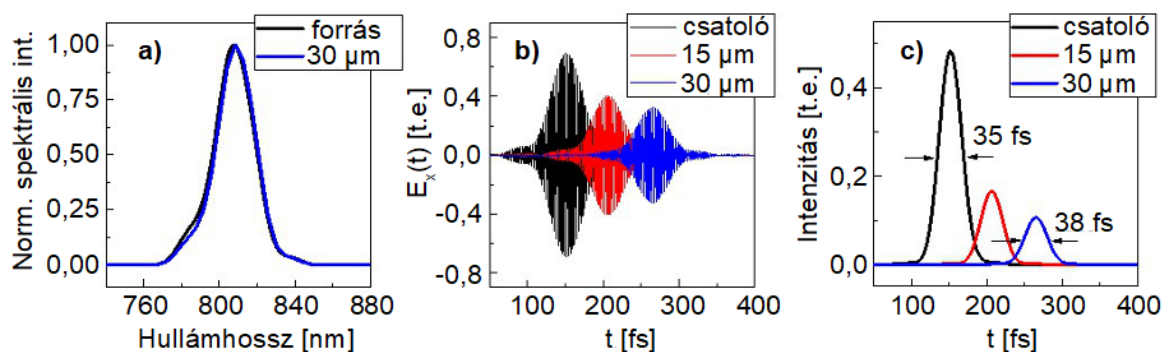
5.2.2 Minták

A minta egy $\sim 1 \text{ cm}^2$ területű ömlesztett kvarc hordozón található, amire első körben 100 nm vastag arany réteget párologtattak. Ebbe a rétegbe kerülnek a barázdák, és 7 barázdából áll egy rács. A barázdaszám egy kompromisszum a becsatolható intenzitás és sáv szélesség között. Egy pár rács alkot egy plazmon csatolópárt. Becsatolási szögnek a nyaláb merőleges beesését választottam, ekkor a becsatoló rács rácsállandója $\sim 800 \text{ nm}$ kell legyen. A kicsatoló rács rácsállandóját 500 nm-nek választottam, mivel ez jól illett a mérési elrendezéshez. Ilyen rács -35° -ban csatolja ki a plazmonszondát levegőben terjedő fényé. Egy plazmon csatolópárról készült SEM kép látható a **42.** ábrán. Bal oldalt van a becsatoló rács, a becsatolt jobbra terjedő plazmon a jobb oldalon lévő kicsatoló rácsig terjed. A két rács között lévő rész használható kölcsönhatási felületnek. A -35° pedig azt jelenti, hogy balra fog kiszóródni a kicsatolt fény, ez az ábra tetején középen lévő ábrabetéten jól követhető. Rácsos becsatolással lehet ultrarövid plazmon hullámcsomagokat indítani akár 7 fs időtartammal is [104,105]. Ehhez a csatolónak meg kell őriznie a bemeneti impulzus időbeli és spektrális tulajdonságait. Azt, hogy ez a mi kísérleteinkben is megvalósul-e, 3 dimenziós FDTD számolással ellenőriztük a Lumerical programcsomag segítségével. A Solstice nyalábjának spektrumát, és az ahhoz tartozó transzformációkorlátozott időbeli alakot adtuk meg a számoláshoz bemenetként.



42. ábra. Plazmoncsatoló SEM képe. A barázdákat egy ömlesztett kvarc lapkára párologtatott 100 nm vastagságú rétegbe marták fókuszált ionsugárral. Bal oldalt látható a becsatoló, jobb oldalt a kicsatoló rács. A kísérletek során olyan plazmon csatolópart használtam, melynek becsatolója 800 nm-es, kicsatolója 500 nm-es rácsállandóval rendelkezik. Az ábra közepén felül látható ábra betéten követhető a beérkező és a kiszóródó nyalábok iránya.

A számolásban megvilágított csatoló azonos geometriájú a 42. ábrán látható csatolóval. A 100 nm vastag aranyréteg dielektromos függvénye egy adatbázisból származik [97]. Először összehasonlítottuk a megvilágító forrás spektrumát a 30 μm -et haladó FPP spektrumával, ez látható a 43. ábra a) részén.



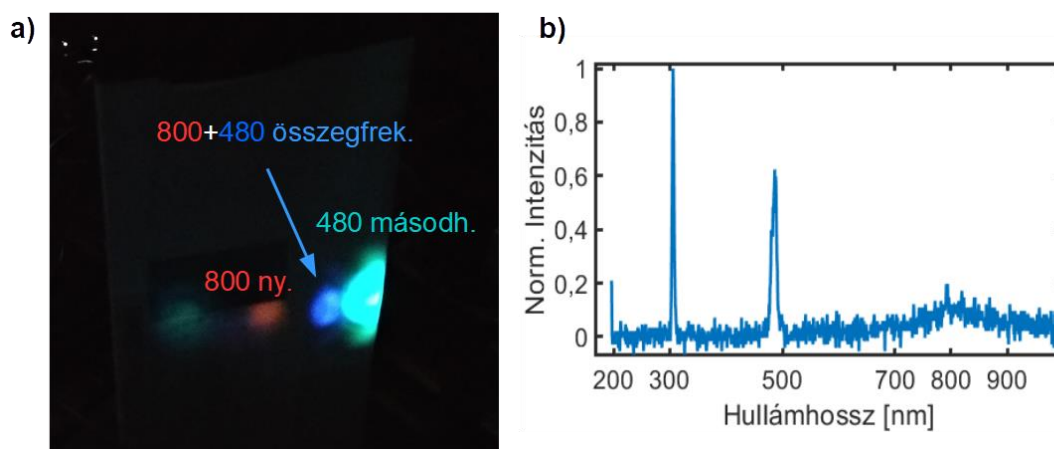
43. ábra. A Solstice nyalábjával generált plazmonikus hullámcsomag időbeli kiszélesedésének numerikus vizsgálata. **a)** A Solstice impulzusának spektruma, és az impulzussal generált plazmon spektruma 30 μm terjedést követően. **b)** A plazmon időalakja a becsatolónál (fekete), 15 μm terjedés után (piros) és 30 μm terjedés után (kék). **c)** A plazmon intenzitása a terjedési távolsággal csökken, időtartama viszont kevesebb mint 10%-ot nyúlik.

Az FPP spektrum csak enyhén torzul a terjedés során, tehát ez alátámasztja, hogy a rács képes az impulzus spektrális szélességét becsatolni. Az FPP időbeli alakját, és ezzel az időfelbontást csörp befolyásolhatja. Mivel az impulzus sáv szélessége közepesen nagy (<80 nm), és a terjedési hossz rövid ($30 \mu\text{m}$), a csörp hatása elhanyagolható lesz. Ezt az FDTD számolásból visszanyert időalakok támasztják alá, amik az **43. ábra b)** részén láthatóak. A spektrum szélessége alapján transzformációlimitált esetben 35 fs-os az impulzus. Az intenzitás-félérték szélességet megvizsgálva megállapítható, hogy az impulzus kevesebb mint 10%-ban nyúlt meg a becsatolás, és az azt követő terjedés során, ami a **43. ábra c)** részén látható. Tehát a numerikus számolások azt mutatják, hogy a plazmonikus hullámcsomag megtartja a gerjesztő impulzus időbeli alakját, tehát a módszerrel lehetséges 38 fs-os időfelbontással szondázni.

5.2.3 A pumpa- és a szondanyalábok időbeli szinkronizálása

A mérések indítása előtt fontos ellenőrizni a plazmonszoonda és a pumpanyaláb térbeli és időbeli átfedését. A térbeli átfedéshez a szondanyalábot a becsatoló rácsra helyezem, a pumpa nyalábot pedig a csatolópár közé. Ezeket a beállításokat a mikroszkóp kamerával tudom ellenőrizni. Az időbeli átfedés beállításához a szondanyaláb és a pumpanyaláb időbeli szinkronizációja szükséges. Ettől kis időkésleltetésre lesz majd a szonda FPP és a pumpanyaláb időbeli átfedése. A beállítás két nagyobb lépésre bontható. Először a **41. ábrán** látható „Nyaláb osztó/szétválasztó” ponttól megmértem a két nyalábút hosszát. Ezután az eltolót, amin a retroreflektor található, úgy állítottam be, hogy a két nyaláb közötti távolság lehetőleg nulla legyen. A távolság finom beállítását viszont még szükséges elvégezni és ellenőrizni. Ezek a műveletek képezik a második lépést. Tehát a szonda- és a pumpanyalábokat a parabolatükörrel fókuszálom (**42. ábra**), és fókuszukat egymásra állítom, például egy nyalábprofil-mérő segítségével. A sávon belüli átmenetek vizsgálatához használt nyalábok esetében egy BBO kristályt tettem a minta helyére, ami 800 nm-es fény másodharmonikusának keltésére alkalmas. Az időbeli átfedést ez után megkerestem a retroreflektor lassú mozgatásával. A folyamatot a kristály mögött elhelyezett papíron lehet nyomon követni. A geometria nem kollineáris, így amint a két nyaláb alap és másodharmonikus jele között megjelenik egy harmadik kék pont, a kettő nyaláb által keltett közös másodharmonikus nyaláb, megtaláltuk az időbeli átfedés helyét a mozgatóval. A sáv-átmenetek vizsgálatához használt nyalábok esetén egy összefrekvenciakeltő kristályt

tettem a minta helyére. Ezt leszámítva a folyamat ugyanaz. A 800 nm-es és a 480 nm-es nyalábok a kristályban 300 nm-es ultraibolya sugárzást keltenek, ennek a megjelenését detektálom a nulla késleltetés beállításához. A kristály mögött megjelenő nyalábok a **44. ábra a)** részén láthatóak. A jobboldali első nyaláb a 480 nm-es, és az általa a kristályban keltett további fény. Egyel balra van az összefrekvencia fluoreszcenciája, és ezektől balra a vörös 800 nm-es nyaláb. Az összefrekvencia jel csak egy rövid késleltetési szakaszon jelenik meg, mivel csak ekkora szakaszon fed át a két impulzus, továbbá eltűnik, ha a két keltő nyalábból az egyiket vagy a másikat kitakarom. Az összefrekvencia nyalábot a OceanInsight QPro spektrométerrel is felvettem, az eredmény a **44. ábra b)** részén látható, ahol jól felismerhető a 480 nm-es és 800 nm-es nyalábok 300 nm-es összefrekvencia jele.



44. ábra. A szonda és a pumpa nyalábok időbeli átfedésének az ellenőrzése papírlap segítségével. **a)** A BBO kristály mögött megjelenő nyalábok. A jobb oldalt látható türkiz színű nyaláb a 480 nm központi hullámhosszal rendelkező nyaláb, balra kettővel van a 800 nm-es és közöttük a keltett 300nm-es nyaláb. **b)** A keltett összefrekvenciányalábot az OceanInsight QPro spektrométerrel is megvizsgáltam, és ezzel is láthatóak a nyalábok.

5.3. Pumpa-szonda mérések nemtermikus elektronok relaxációjának vizsgálatára

5.3.1 A kiértékelési módszer

Az általam kifejlesztett plazmon szonda módszer első alkalmazásaként nemtermikus elektronok relaxációját vizsgáltam. A mérések során a pumpanyaláb magasabb energiaszintre gerjeszti az elektronokat az aranyban, tehát megváltozik az elektronok energia eloszlása, ami

a dielektromos függvény megváltozását eredményezi. A plazmonszoonda erre a változásra érzékeny. A két bemenő nyaláb polarizációját egymásra merőlegesnek választottam, mivel így ki tudtam szűrni a 800 nm-es pumpanyaláb szórt fényét egy polárszűrővel. A 480 nm-es pumpánál is ezt a polarizációt használtam. Párhuzamos polarizációjú pumpa és szonda nyalábokkal is végeztem kísérleteket, a forró elektronok gerjesztésének a hatásfoka nem mutatott polarizációfüggést. A szondát keltő nyaláb polarizációja párhuzamos volt a plazmon terjedési irányával, vagyis merőleges a becsatoló rács barázdáira (p-polarizáció).

A kísérletekben, amikben a sávon belüli gerjesztések hatását vizsgáltam, mind a pumpa mind a szondanyaláb impulzusai 800 nm-es középhullámhosszal rendelkeztek, és 38 fs rövidek voltak. A pumpanyaláb erősen szóródott a mintán, így az azonos hullámhossz gondokat okozott a szondanyalábhöz képesti rövid késleltetéseknél. A kicsatolt nyaláb interferált a szórt fényvel, és ez jelentős zajjal terhelte a méréseket. Emiatt minden késleltetésnél egyszer kitakartam a szondanyalábot a fényzárral, és csak a pumpanyaláb szórt fényét vettem fel. Ezt háttérként kezeltem, és késleltetésenként levontam a mindkét nyalábot tartalmazó spektrumból. A megmaradó két spektrumot integráltam hullámhossz szerint a (750-850) nm-es ablakban késleltetésenként, és leosztottam a mindkét nyalábot tartalmazó spektrum integrált értékét a másik spektruméval, így kaptam a két jel hányadosát. Képlettel:

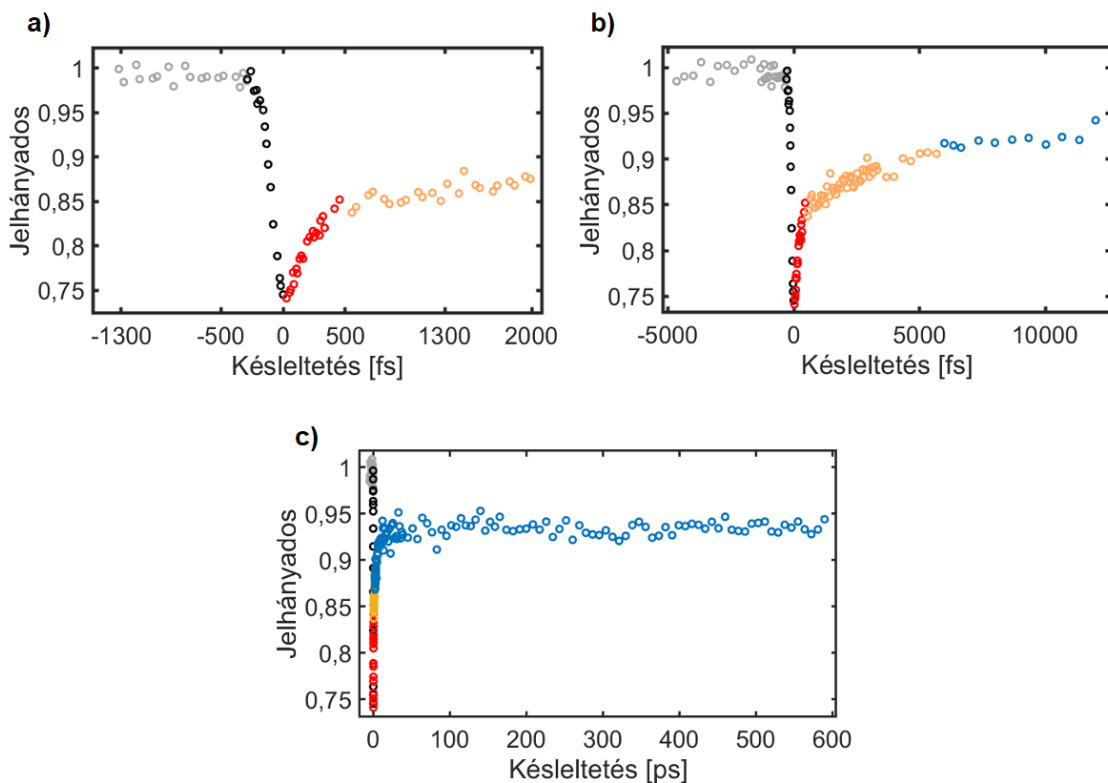
$$J_0(\tau_k) = \frac{\int S_{S_z+P}(\tau_k, \lambda) d\lambda}{\int S_{S_z}(\tau_k, \lambda) d\lambda}, \quad (47)$$

ahol J_0 a jelhányados, S_{S_z+P} a spektrum amikor a szondanyaláb és a pumpanyaláb is megvilágítják a mintát, és S_{S_z} a spektrum amikor csak a szondanyaláb világítja meg a mintát.

A másik vizsgálathoz, a sáv-sáv átmenetek indukálásához a 480 nm-es kék pumpanyalábot a Solstice nyalábjából egy OPA-val állítottam elő frekvenciakonverzió segítségével. Ennek impulzushosszára 95 fs-ot mértem. A folyamatot követően a 800 nm-es nyaláb teljesítményének jelentős része megmarad, így a kék nyalábtól való szeparálás után ezt a nyalábot használtam a plazmonszoonda keltésére. Az OPA-n áthaladó 800 nm-es nyalábot is beirányítottam az autokorrelátorba, és a mérés azt mutatta, hogy a frekvenciakonverzió nem nyújtotta meg. Ez a megoldás jelentősen leegyszerűsítette az időbeli szinkronizálást a kék nyalábbal. A jelhányadost a sávon belüli méréshez hasonló módon kaptam. A pumpa szórt fényének a felvétele a kék nyaláb esetén is megtörténik, viszont nem esik bele az integrálás ablakába.

A két integrált jel hányadosát ábrázoltam a pumpa-szoonda késleltetés függvényében, erre látható egy példa a sáv-sáv átmenetek vizsgálatához felvett adatokból a **45.** ábrán. A

kapott görbe fontosabb tulajdonságait három nagyításban mutatom be. Az **a)** rész a nulla késleltetés körüli kinagyított tartományt mutatja. A kezdeti szakaszon, negatív késleltetéseknél 1 körül ingadozik a hányados, mivel ezeknél a késleltetéseknél a pumpanyaláb beérkezésekor a plazmonszonda már áthaladt a kölcsönhatási területen, ezeket a pontokat szürkével jelöltem. Ahogy közeledünk a nulla késleltetéshez, a jelhányados elkezd csökkenni, ezt a szakaszt feketével ábrázoltam. Itt már van időbeli átfedés a pumpa és a plazmon között. Nulla késleltetésig esik, majd áthaladva ezen elkezd nőni a hányados. Az ábrán jól felismerhető, hogy két különböző időfüggvénnyel jellemezhető, eleinte gyorsan nő, amit pirossal jelöltem, majd lassabban (narancssárga pontok). A **b)** ábra tartalmazza az **a)** ábrát is, ezen viszont hosszabban követhető az 1 körüli ingadozás a negatív késleltetéseknél, és a 2. lassabb időskálán történő jelszint emelkedés a pozitív késleltetéseknél. Nagyjából 6 ps körül már a leglassabb folyamat a domináns, ezt világoskék színnel jelöltem.



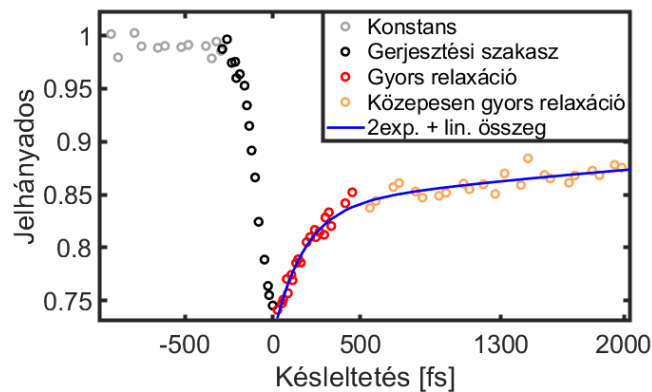
45. ábra. Egy reprezentatív pumpa-szonda mérési eredmény a (47)-es képlet alapján. Ugyanazt az adatsort 3 különböző késleltetési tartományban ábrázoltam. **a)** A hányados negatív késleltetéseken 1 körül ingadozik. A nulla késleltetéshez közeledve egyre nagyobb az időbeli átfedés a plazmon és a pumpa között, így csökken a jel. A nulla késleltetés után pedig elkezd emelkedni. **b)** Pumpa-szonda jel -5 ps és 12 ps között. **c)** A mérés közben használt közel teljes idő tartomány. A jel még 600 ps után sem tér vissza az alapszintre.

A **c)** ábra mutatja a majdnem teljes időtartományt, amit felvettem. Ezen a nulla késleltetés körüli részletek nem ismerhetők fel, a hányados viszont még 600 ps után sem emelkedik vissza az 1 körül ingadozó szintre. A sávon belüli átmenetek vizsgálatánál a jel hányadosokat a késleltetés függvényében ábrázolva hasonló görbéket kaptam.

A jel relaxációja a nulla késleltetés után három részre bontható, az első gyors, és ~100 fs időskálán történik. A második lassabb ~5 ps körüli időskálán cseng le, és az utolsó lassú >1 ns időskálán megy végbe. A rendszer alapállapotba való visszatérése közelíthető exponenciális függvényekkel, mivel az időskálák egyértelműen szétválnak az adatokban. Ezért az első két részre egy-egy exponenciális összeget illesztettem. A harmadik viszonylag hosszú hűlési szakaszt pedig csak részben vettem fel a mérések során, mivel a mozgató 10 cm-es távolsága ekkora időkésleltetés beállítását engedi meg. Ez a rész egy lineáris függvénnyel jól közelíthető. Mindezek alapján az illesztett függvény alakja:

$$f_{exp}(t) = 1 - \left(a_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + a_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + c + d \cdot t \right) \quad . \quad (48)$$

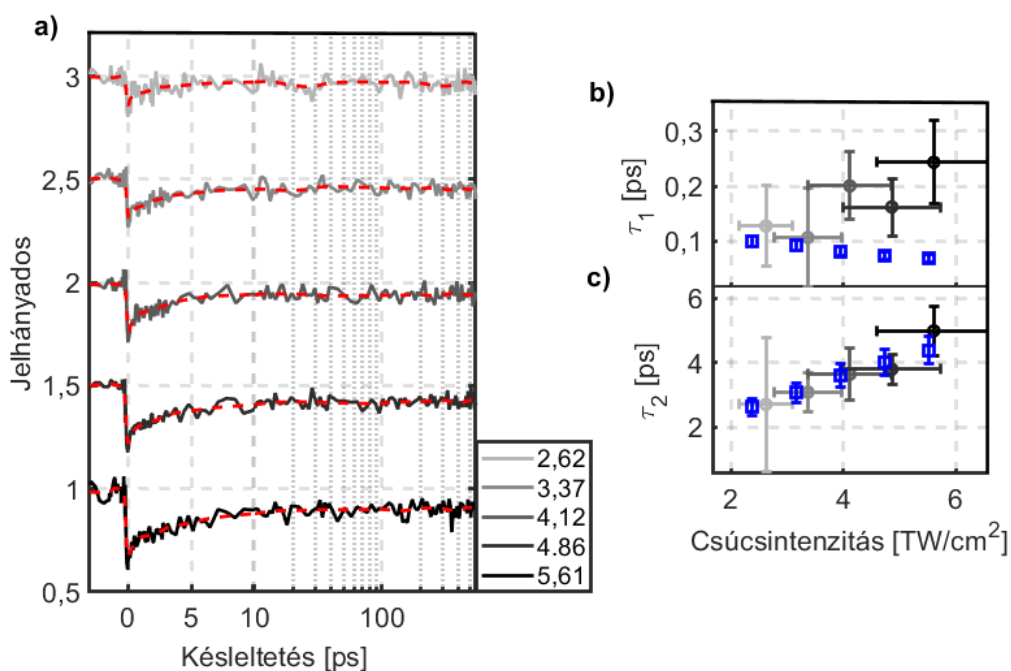
A **46.** ábrán újra ábrázoltam a **45.** ábrán lévő adatokat az **a)** részhez hasonló nagyításban. Az ábrán továbbá látható egy példa a (48)-as függvény illesztésére, ami egészen jól illeszkedik az adatokra. Ezt az illesztést elvégeztem a sáv-sáv, és a sávon belüli átmenetek vizsgálatához felvett további adatsorokon is.



46. ábra. A **45.** ábrán szereplő adatsor emelkedő szakaszára illeszttem egy függvényt, ami két exponenciális és egy lineáris tagot tartalmaz. Ez a (48)-as függvény, amely jól leírja a kétkomponensű lecsengést.

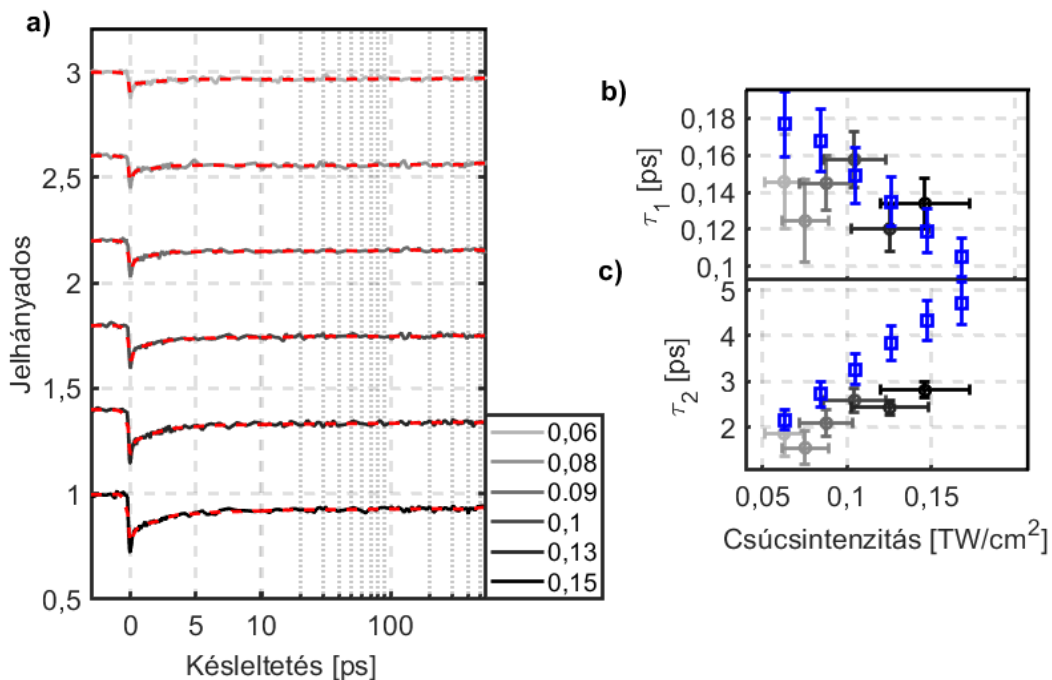
5.3.2 Kísérleti eredmények

Az átmenetek vizsgálata során felvettem és kiértékeltem adatsorokat az előző fejezetekben bemutatott mérési elrendezéssel és módszerekkel. Egy adatsorhoz különböző csúcsintenzitással vettem fel az adott átmenet vizsgálatától függően 2 vagy 3 spektrumsorozatot késleltetésenként, és jelhányadost képeztem belőlük. A 47. ábrán látható egy ilyen méréssor a késleltetés függvényében, amit a sáv-sáv átmenetek vizsgálatához vettem fel, valamint a méréssor kiértékelése. A 47. ábra a) részén egy pumpa-szonda jelsorozat látható az áttekinthetőség kedvéért az y tengely mentén eltolva a pumpanyaláb különböző csúcsintenzitásainál. Az ábra szintén tartalmazza a görbék simított verzióját piros szaggatott vonallal. Az x-tengely lineáris -4 és 10 ps között és logaritmikusan a maradék szakaszon, így látszik a nulla késleltetésnél a jelszint esése, majd növekedése az idő függvényében, és megfigyelhető mind a három különböző időskála. Az 47. b) és a c) ábrákon feltüntettem rendre a rövidebb (τ_1) és a hosszabb (τ_2) relaxációs idők mért és számolt értékeit.



47. ábra. Mérési eredmények a sávon belüli átmenetek vizsgálatára. **a)** A pumpa-szonda jel a késleltetés függvényében, az ábra felirat tartalmazza a csúcsintenzitásokat is az egyes méréseknél TW/cm² egységekben. A szürke vonalak a jelhányadosok, a pirosok pedig ezek simított változatai. **b)** A mérésekből (szürke átmenetes körök) és a számolásból (kék színű négyzetek) származó τ_1 időállandók. **c)** A mért és számolt τ_2 időállandók ugyan azzal a színkóddal mint a **b)** ábránál.

A **48.** ábrán a sáv-sáv átmenet vizsgálatára felvett görbék láthatóak a **47.** ábrához hasonló elrendezésben. A **47. a)** ábrán lévő adatok 5, a **48. a)** ábrán lévő adatok 10 egymás után felvett spektrum átlagából származnak. Negatív késleltetéseknél a jelszint 1 körül ingadozik, ahogy ez várható is. A nulla késleltetés közelében, amikor a pumpanyaláb és a plazmonszoonda között időbeli átfedés is létrejön, a jel viszonylag gyorsan csökkenni kezd. A pumpanyaláb hatására az arany a kölcsönhatási felületen erősen nemegyensúlyi állapotba kerül, ami így az egyensúlyi állapothoz képest nagyobb veszteséget okoz a plazmonnak áthaladás közben. Az egyik jellemzője ennek a nemegyensúlyi állapotnak az, hogy megjelennek a Fermi energiánál nagyobb energiájú nemtermikus elektronok a hideg iontörzsek körül [99]. Amint a pumpanyaláb elhaladt, a rendszer három különböző időskálán tér vissza az egyensúlyi állapotba. A nemtermikus elektronok termalizálódnak az elektron alrendszerrel néhányszor 10 illetve néhányszor 100 fs alatt elektron-elektron ütközések során [52,65], és lokálisan megemelkedik az elektron alrendszer hőmérséklete. Az elektronok csatolva vannak az ionrácsához, és a hőmérséklet-kiegyenlítődés közöttük néhány ps alatt megy végbe.



48. ábra. Mérési eredmények, amiket a sáv-sáv átmenetek dinamikájának vizsgálatához vettem fel. **a)** A pumpa-szoonda jel a késleltetés függvényében, az ábrafelirat tartalmazza a csúcsintenzitásokat az egyes méréseknél TW/cm² egységekben. A szürke vonal a mért jel, a pirosok pedig ezek simított változatai. **b)** A mérésekből (szürke átmenetes körök) és a számolásokból (kék színű négyzetek) származó τ_1 időállandók. **c)** A mért és számolt τ_2 időállandók ugyan azzal a színkóddal mint a **b)** ábránál.

Ezt a két időskálát könnyen meg lehet különböztetni a **45. a), b)** és **46.** ábrákon, de a **47.-48. a)** ábrákon is a nagyobb intenzitású mérések esetében. Az is egyértelműen látszik, hogy a fémrács még nem hűlt le teljesen a legnagyobb, 500-600 ps-os késleltetéseknél sem, és a kölcsönhatási térfogat és környezete között még folyik a hőcsere, mivel a fényátersztés még bőven az alapszint alatt marad. Tehát az időskála, amin a termalizált rács lehűlési folyamat végbemegy határozottan hosszabb, mint 1 ns.

A τ_1 időállandó a nemtermikus elektronok relaxációját írja le elektron-elektron ütközésekkel [52,65], τ_2 pedig az elektronrendszer és a rács termalizációját elektron-fonon kölcsönhatáson keresztül. A τ_2 relaxációs idők és a modulációs mélységek mindkét folyamatnál növekvő tendenciát mutatnak növekvő csúcsintenzitás esetén. Növekvő csúcsintenzitással növekszik az elektronrendszer hőmérséklete, így hosszabb időbe kerül a relaxációja.

Ettől eltérő a helyzet a τ_1 paramétereknél, melyek különböző módon viselkednek a két különböző hullámhosszú megvilágításra. Mindkét kísérletnél 100 és 240 fs közötti értékeket mértem. Viszont a sávon belüli átmenetek esetében növekvő tendencia figyelhető meg növekvő csúcsintenzitásokra, míg a sáv-sáv átmeneteknél csökkenő. A τ_2 paraméter értékei rendre 2 és 5 ps közé esnek a sávon belüli és 1 és 4 ps közé a sáv-sáv átmenetekre. Ezek az értékek korábbi eredményekkel, melyeket tranziens reflektivitás mérésekkel és elméleti számolásokkal kaptak, egy nagyságrendbe esnek [64,106–108]. A legnagyobb intenzitások, amiket az adott hullámhosszal végzett kísérleteknél használtam, közel esnek a roncsolási küszöbhez [109]. A mérések megkezdése előtt szándékosan roncsoltam a mintának az aranyfelületét, a csatoló pároktól megfelelő távolságban, ilyen módon gyorsan és egyszerűen meg tudtam határozni a roncsolást okozó lézer teljesítményt. Majd tipikusan 10-20%-kal kisebb teljesítményt használtam a legnagyobb intenzitású méréseknel annak érdekében, hogy a jelszintek változása kizárólag a nemtermikus elektronok keletkezéséhez kapcsolódjon és ne ablációs folyamatok következtében történjen a plazmonikus átviteli csatornán terjedő jel modulációja, ami mérési műtermékekhez vezetett volna.

5.3.3 A háromhőmérséklet modell és a kísérleti eredmények értelmezése

A különböző színű megvilágítás alkalmazása különböző jellegű elektrongerjesztéseket indukál az arany-levegő határfelület közelében. Amikor a fotonenergia alacsonyabb a sáv-sáv

átmenethez szükséges küszöbintenzitásnál ($\sim 1,8$ eV arany esetére), sávon belüli elnyelés történhet. Ez az eset következik be, amikor 800 nm (1,55 eV) középhullámhosszal rendelkező impulzusokat használunk pumpának. Ennél a folyamatnál figyelembe kell venni, hogy az aranyban lévő elektronok alap- és gerjesztett állapotai között nagy impulzuskülönbség van. A különbséget az elektron-elektron, elektron-fonon, és a Landau-csillapodás folyamataival lehet pótolni. Ezekről részletesebben az 1.2.1-es fejezetben írtam. A 480 nm-es (2,58 eV) megvilágítással sáv-sáv átmenetek történnek, melyek során az elektronok a d sávból az sp sávba gerjesztődnek. A kék és a vörös pumpanyaláb is nemtermikus elektronokat gerjeszt sávon belüli ill. sáv-sáv gerjesztési mechanizmussal, ezek az elektronok a gerjesztést követően az elektronrendszernek és a rácsnak leadják a felvett energiát.

Ezt a folyamatot a háromhőmérséklet modell (3HM) három csatolt parciális differenciálegyenlet megoldásával írja le, amit az elméleti háttér modellezését végző munkatársaim a COMSOL Multiphysics szoftver segítségével valósítottak meg. A parciális differenciálegyenletek tartalmazzák a nemtermikus elektron populációban tárolt energia sűrűség (N) idő és mélység (az anyagba a felszínéhez képesti behatolási mélység) függését, a termalizált elektronok hőmérsékletének (T_e) és a rács hőmérsékletének (T_r) időfüggését [110]:

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = -aN - bN + P(x,t) \quad , \quad (49)$$

$$C_e \frac{\partial T_e(x,t)}{\partial t} = -g(T_e - T_r) + aN + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{T_e}{T_r} \kappa \frac{\partial T_e}{\partial x} \right) \quad , \quad (50)$$

$$C_r \frac{\partial T_r(x,t)}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T_r}{\partial x^2} + g(T_e - T_r) + bN \quad . \quad (51)$$

A (49)-es képletben a forrástag pedig:

$$P(x,t) = (1 - R)I(t)e^{-x/(\lambda_{ball} + 1/\alpha)} / \left[\left(\frac{1}{\alpha} + \lambda_{ball} \right) (1 - e^{-d/(\lambda_{ball} + 1/\alpha)}) \right] \quad ,$$

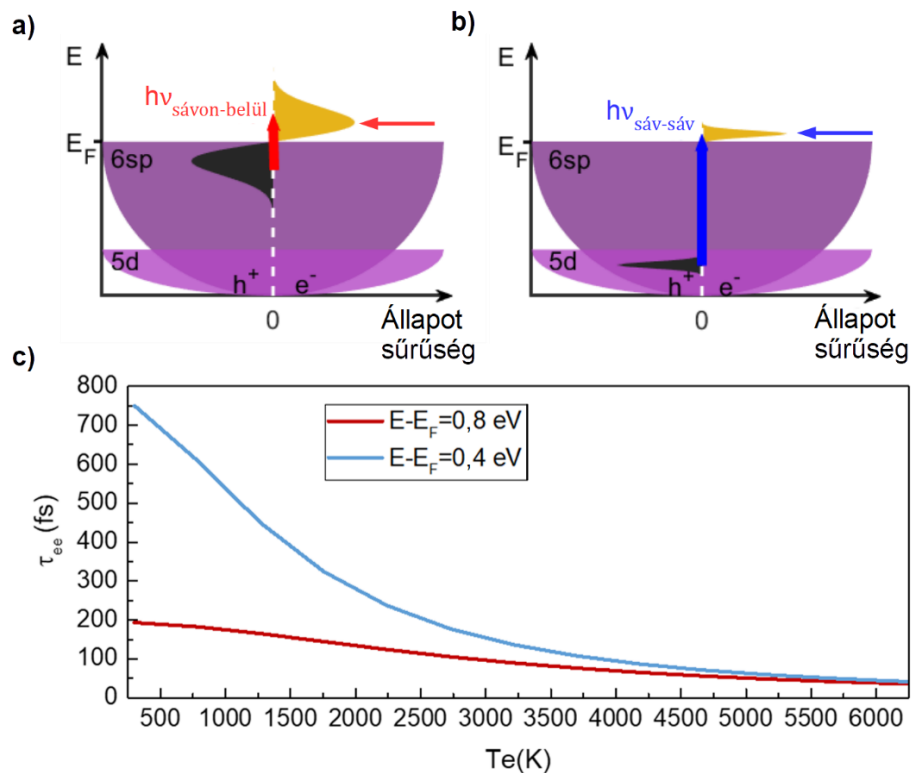
ahol α az abszorpciós együttható, R az arany visszaverőképessége, $I(t)$ a pumpa időfüggő intenzitása, és $\lambda_{ball} = 100$ nm a ballisztikus elektronok úthossza arany esetében [98]. A 480 nm-es és 800 nm-es fényre különböző az arany elnyelése és visszaverőképessége, így ezeket a számolás különböző α és R értékekkel veszi figyelembe. A gerjesztéseket követően a nemegyensúlyi állapotban lévő nemtermikus elektronok két folyamatban vehetnek részt. Az egyik során az elektronok közel Fermi-sebeséggel, ami megközelítőleg 10^6 m/s, a minta mélyébe jutnak, miközben energiát veszítenek. A másik általánosabb esetben elektron-elektron ütközéseken keresztül termalizálódnak. A modellben ez utóbbit az aN tag veszi figyelembe, ahol a az elektron alrendszer melegedésének rátája, és ez megegyezik az

elektronok ütközési idejének reciprokával (τ_{ee}), továbbá függ az elektronhőmérséklettől és az elektronok által elérhető energiaszintektől (E):

$$a = \tau_{ee}^{-1} = K[(\pi k_B T_e)^2 + (E - E_F)^2] \quad , \quad (52)$$

ahol $K = 8 \times 10^{12} \frac{1}{eV^2 s}$, az irodalomban megtalálható értékekkel jó egyezést mutat [52,111,112].

A 3HM tartalmazza az arany reflexiós és abszorpciós tulajdonságait, ami által különbséget tudunk tenni a különböző pumpálási hullámhosszok között. Sávon belüli elnyelésnél az elektron a Fermi-szint feletti energiaállapotba lép, és az energiaszintek betöltési valószínűségét egy lépcsőszerű függvény fogja kis mértékben módosítani, amely a Fermi-szint fölé és alá nyúlik a gerjesztő fotonenergia mértékében ($\pm 1,55$ eV). Ez megtekinthető a **49. ábra a)** részén.

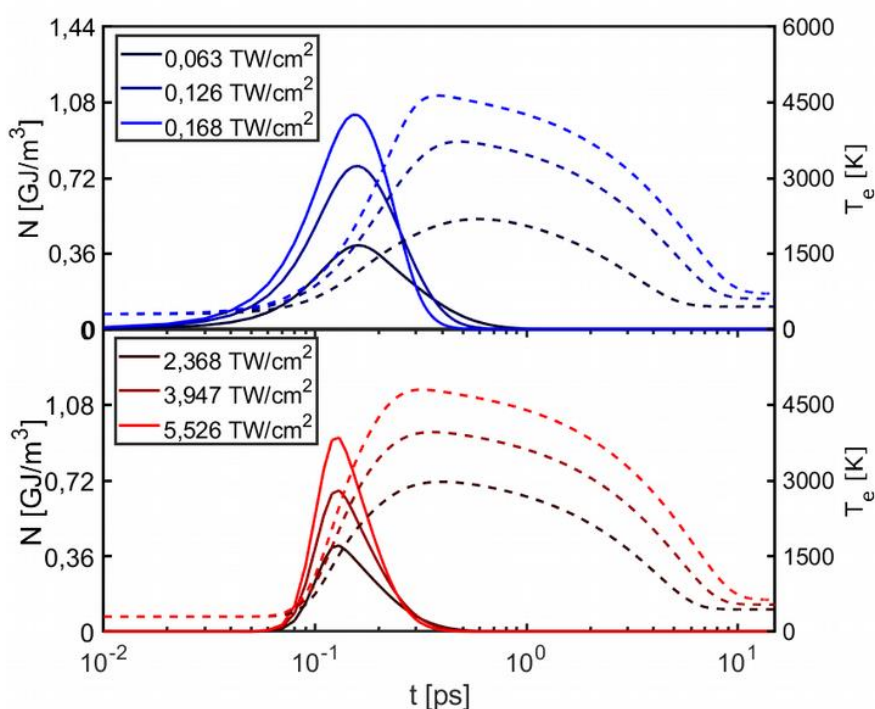


49. ábra. Nemtermikus elektronok keltése **a)** sávon belüli átmenettel (800 nm-es hullámhossz) és **b)** sáv-sáv átmenettel (480 nm-es hullámhossz). A nyilak szemléltetik az elektronok energia szerinti eloszlásának közepét. **c)** Az elektron szóráshoz tartozó karakterisztikus relaxációs idő az elektronhőmérséklet függvényében. A két hullámhosszra különböző a többletenergia. A sáv-sáv átmenetnél nagyobb az elnyelt foton energiája (2,58 eV), viszont a magasabb energiaszintre való lépés elhasznál 1,8 eV-ot. A sávon belüli átmenetnél pedig a teljes elnyelt $\sim 1,55$ eV foton energiával rendelkezni fog az elektron.

A sáv-sáv átmenetnél viszont az energia nagy része a nagyobb energiaszintre a sávélhez tartozó energiakülönbség leküzdésére fordítódik (1,8 eV). Kezdetben az elektronok egyenletes eloszlását feltételezzük az elérhető energiaszinteken, ez azonban hamar átrendeződik úgy, hogy a legtöbb nagyobb energiával rendelkező elektron az energiaeloszlás közepéhez közeli állapotba lép, ezt mutatják a piros és kék nyilak a **49.** ábra **a)** illetve **b)** részén. A sávon belüli esetben 1,55 eV a foton energia, és mivel a legtöbb nagyobb energiával rendelkező elektron az energiaeloszlás közepéhez közeli állapotba lép a számolásban 0,8 eV többletenergiát vettek figyelembe a sávon belüli átmeneteknél. A sáv-sáv átmeneteknél a foton energia 2,58 eV, viszont a magasabb energiaszintre való lépéshez 1,8 eV kell, így 0,78 eV marad meg. A számolásban itt is az elektroneloszlás közepét vették figyelembe, tehát az elektronok többlet energiája 0,4 eV. Az elektron ütközési gyakoriság az elektronhőmérséklet függvényében a két különböző esetre a **49.** ábra **c)** részén látható. A nemtermikus elektronok közvetlenül is tudják melegíteni a rácsot, ezt írja le a bN tag a (60)-as egyenletben, ahol $b = \tau_{el}^{-1} = \frac{k_B T_D}{\tau_f \hbar \omega}$, ahol $T_D = 165$ K a Debye-hőmérséklet és $\tau_f = 13,8$ fs a kvázi részecske szabad repülési úthossza [110]. Továbbá C_e az elektronrendszer hőmérsékletfüggő hőkapacitása, $C_e(T_e) = \gamma T_e$, ahol $\gamma = 62,9 \frac{J}{m^3 K^2}$ [113], $C_r = 2,5 \times 10^6 \frac{J}{m^3 K}$ a rács hőkapacitása [98] és g az elektron-fonon csatolási állandó [113]. A termalizált elektronok és fononok diffúz transzportját a fém hővezetési együtthatójával (κ) veszi figyelembe a modell, melynek értéke az elektronpopulációra $\kappa_e = \frac{T_e}{T_l} \kappa$, ahol $\kappa = 318 \frac{W}{mK}$ [114].

Az FPP az arany-levegő határfelületen terjed, így a felületen okoz változást. A modelltől származó eredmények a határrétegre az **50.** ábrán láthatóak különböző lézerfluxusok esetén a kék és a vörös pumpanyalábra. A számolások eredményei lehetővé teszik a kísérleti megfigyelések értelmezését. Az FPP jel csökkenése annak tudható be, hogy az elektronrendszer hőmérsékletének emelkedése megnöveli a dielektromos függvény képzetes részét a plazmonszoonda hullámhosszán [99,110]. Ennek oka, hogy az elektroneloszlás jellege dupla lépcsőszerű függvény lesz, ami hasonlít egy megemelkedett hőmérsékletű elektronrendszer hatására abban az értelemben, hogy mind a kettő esetben elektronok kerülnek a Fermi-szint feletti, és lyukak a Fermi-szint alatti állapotokba. Tudjuk, hogy a megnövekedett elektronhőmérséklet hatására növekszik a dielektromos függvény képzetes része, így feltételezhetjük, hogy a nemtermikus elektronok miatti lépcsős eloszlás is hasonló hatással bír, ami növeli a minta elnyelését és csökkenti az FPP szonda intenzitását. A kísérletekben a jel leggyorsabb, legnagyobb mértékű csökkenése hozzárendelhető a

nemtermikus elektronok keletkezéséhez, ezek termalizálódása az elektron alrendszerrel gyors folyamat, így a jelszint is gyorsan emelkedik.



50. ábra. a) Az arany felületen monitorozott N (folytonos vonal) és T_e (szaggatott vonal) értékek 480 nm-es pumpanyaláb esetén három különböző csúcsintenzitásra TW/cm^2 egységekben. **b)** A 800 nm-es pumpanyalábra az N és T_e értékek az arany felületén szintén három különböző csúcsintenzitásra.

Ezt követően a termalizált elektronok hőt adnak át a rácsnak, ami lassabb folyamat, így lassabban emelkedik a jelszint. Tehát a nemtermikus és termalizált elektronok különböző időszakokban keletkeznek. A nemtermikus elektronokban tárolt energiasűrűség intenzitásfüggése erősen hasonlít a modulációs mélység intenzitásfüggéséhez, ami további bizonyítéka a nemtermikus elektronok szerepének.

A 480 nm-es pumpanyalábbal végzett kísérletekből származó legrövidebb bomlási állandó τ_1 értékeket összehasonlítva a számolásból származó τ_1 értékekkel elmondható, hogy a számolásban a csúcsintenzitás függvényében csökkennek a τ_1 értékek, de a mérési eredmények hibahatárain belül maradnak. A csökkenés az elektron-elektron ütközési idő intenzitásfüggésének a következménye. Ennél a hullámhossznál az elektronok többletenergiaja a magasabb állapotba való lépést követően alacsony. Tehát az elektron-elektron ütközési idő a néhány száz fs-os tartományban mozog, ez elkezd csökkenni, amint megindul a többletenergia leadása az elektronrendszernek, ami növeli annak hőmérsékletét. A

beeső intenzitás növelésével a nemtermikus elektronok bomlási ideje rövidül (folytonos vonalak az **50. a)** ábrán), és az elektronrendszer is magasabb hőmérsékletre melegszik (szaggatott vonalak az **50. a)** ábrán).

A 800 nm-es esetben a nemtermikus elektronok többlet energiája nagyobb, és így az $(E - E_F)^2$ érték is nagyobb, ami megjelenik az alacsonyabb intenzitásoknál a rövidebb τ_1 bomlási időkben. A számolt értékek növekvő intenzitásnál csökkenő tendenciát mutatnak az elektron-elektron ütközési ráta hőmérsékletfüggése miatt. A kísérleti τ_1 értékek viszont meglepő módon nőnek az intenzitás növelésével (**47. ábra c)** része). Ezt a folyamatot a 3HM nem képes magyarázni. A modell lineáris elnyelést feltételez, az intenzitás nagyságrendje miatt viszont valószínűleg nemlineáris effektusok hatásait is figyelembe kellene venni. Arany esetén a domináns elnyelési mechanizmus a sáv-sáv átmenet, ami a 800 nm-es pumpánál és nagyobb intenzitások melletti megvilágításra dominánssá válhat. A folyamathoz két foton elnyelése szükséges. Ekkor viszont a sávok közötti energiakülönbség miatt kisebb lesz a nemtermikus elektronok többletenergiája, és ez hosszabb elektron ütközési időhöz vezet, ami jó egyezést mutat a kísérletben látott növekvő tendenciával.

A termalizált elektronok τ_2 bomlási idejét tekintve az értékek és az intenzitásfüggés nagyon hasonlóak mindkét hullámhosszon. A gerjesztési folyamat eltér, de amint a Fermi-szintnél magasabb állapotba kerülő elektronok termalizálódnak, a ráccsal való kölcsönhatás időbeli lefutása igen hasonló lesz. Az intenzitás növelésével mindkét esetben növekszik a termalizált elektronrendszer hőmérséklete is, aminek következtében a τ_2 bomlási idő is növekszik.

5.3.4 Összefoglalás

Kifejlesztettem és demonstráltam egy új pumpa-szonda módszert, amely felületi plazmon polaritonokkal történő szondázáson alapul. A módszer a vizsgált arany-levegő határfelület szondázását ~15 nm-es mélységi szelektivitással és 40 fs-os időfelbontással egyidejűleg meg tudja valósítani. Az időfelbontás további javításának elvileg csak kevés ciklusú felületi plazmon hullámcsomagok előállítására szab határt. Mivel azonban grazi és budapesti kutatók nemrég 7 fs-os felületi plazmon hullámcsomagok létrehozását is demonstrálták [104], ezért a későbbiekben lehetőség nyílik majd az időfelbontás 5-6-szoros finomítására is. Ezzel az új eszközzel lehetséges a diffrakciólimitált felbontási határnál kisebb

speciális fotokatalitikus elrendezésekben olyan folyamatok vizsgálata melyek során forró elektronok keletkeznek.

A kísérletek során az infravörös 800 nm-es és kék 480 nm-es lézerimpulzusokkal rendre sávon belüli és sáv-sáv átmeneteket indukáltam arany vékonyréteg felületén. A mérési eredményeket az elméleti modellel összevetve azt is megmutattam, hogy mindkét típusú pumpanyaláb nemtermikus elektronokat keltett. Ezeknek relaxációját három karakterisztikus időállandó jellemzi. Az első a legrövidebb, ez 100-250 fs alatt játszódik le a gerjesztő impulzus hullámhosszától függően, és eközben a nemtermikus, illetve forró elektronok relaxálnak. A második során az elektronrendszer és a rács termalizációja, ami csúcsintenzitásfüggő, a vizsgált esetekben 1,2-5 ps közötti idő alatt megy végbe. A harmadik folyamat közben a megvilágított felület termalizálódik a környezettel, ehhez 1 ns-nál hosszab időre van szükség.

5.4. A plazmonszonda modulációja

5.4.1 Bevezetés

A sávon belüli és a sáv-sáv forró elektron gerjesztések vizsgálata során észrevettem, hogy az ultrarövid lézerimpulzus, amit pumpának használok, jelentősen modulálja a jelhányadost, például a **46.** ábrán 25%-nál is nagyobb a jel modulációja. A folyamat nemlineáris jellege emlékeztetett arra, hogy a hagyományos elektronikában a nemlineáris áramköri elemeket széles körben használják, ilyen például a tranzisztor. Tehát ezt a jelenséget alapul véve lehetne felületre integrált nanooptikai kapcsolót építeni. A következőkben egy ilyen kapcsoló működésének demonstrálását mutatom be.

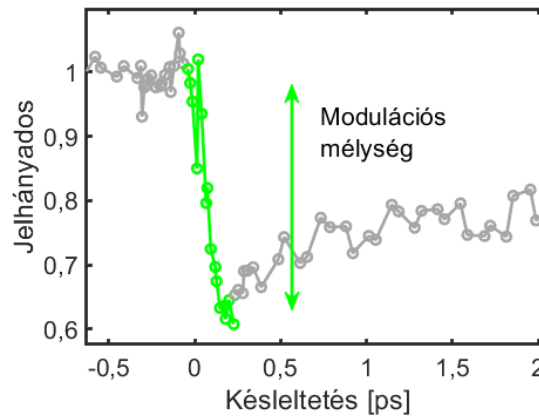
5.4.2 A modulációs mélység

A jel modulációjának a vizsgálata közben a nagy jelmoduláció elérése, és az eléréshez szükséges feltételek kivizsgálása volt a cél. Ehhez felhasználtam a **47.** és **48.** ábrán bemutatott adatsorokat, és további méréseket is végeztem. A további mérésekhez a mérési és kiértékelési módszereket használtam, amiket az 5.2-es és 5.3.1-es fejezetekben mutattam be.

A modulációs pumpanyaláb modulálja a plazmonos átviteli csatornán áthaladó ultrarövid felületi hullámsomagot. A modulációs mélység definíciója:

$$M_{mod} = \frac{J_0 - J_{min}}{J_0} , \quad (53)$$

ahol J_0 , a jelhányados, amit az 5.3.1-es alfejezetben vezettem be, negatív késleltetéseknél és J_{min} a görbe minimuma. Az **51. a)** ábrán ábrázoltam a legnagyobb modulációs mélységet mutató mérést. A jelhányados görbén a gerjesztési szakaszt zölddel jelöltem, és a nyíl mutatja a modulációs mélység méretét.

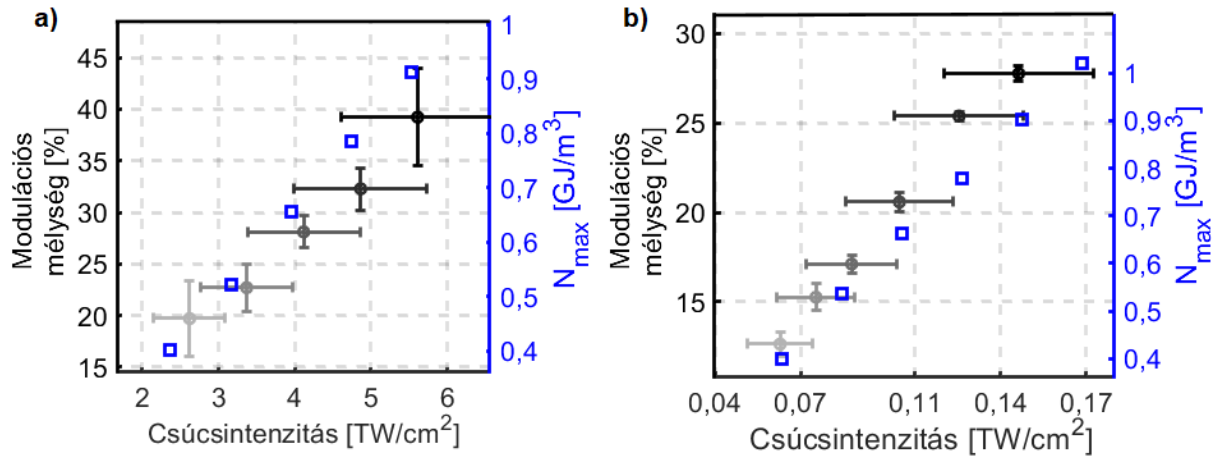


51. ábra. a) A modulációs mélység szemléltetése a legnagyobb modulációs mélységet mutató mérésen.

5.4.3 Mérési eredmények

A modulációs mélységeket megvizsgáltam a 800 és a 480 nm-es modulációs nyalábbal felvett adatok esetében is. Az **52. a)** és **52. b)** ábrákon láthatóak a modulációs mélységek a csúcsintenzitás függvényében a két mérési sorozatra. A modulációs mélység a jel hányados alapszintje és legkisebb értéke közötti különbséget adja meg százalékban kifejezve. Továbbá ábrázoltam a számolásokból származó, a nemtermikus elektronokban tárolt legnagyobb energiasűrűséget is, mely hasonló meredekségű, mint a modulációs mélység. Ez is alátámasztja a nemtermikus elektronoknak az ultrarövid plazmonjel ultragyors modulációjára gyakorolt hatását, annak meghatározó szerepét. Egy fontos különbség az eredményekben,

hogy a 480 nm-es esetben egy nagyságrenddel kisebb intenzitásra volt szükség hasonló modulációs mélység eléréséhez.



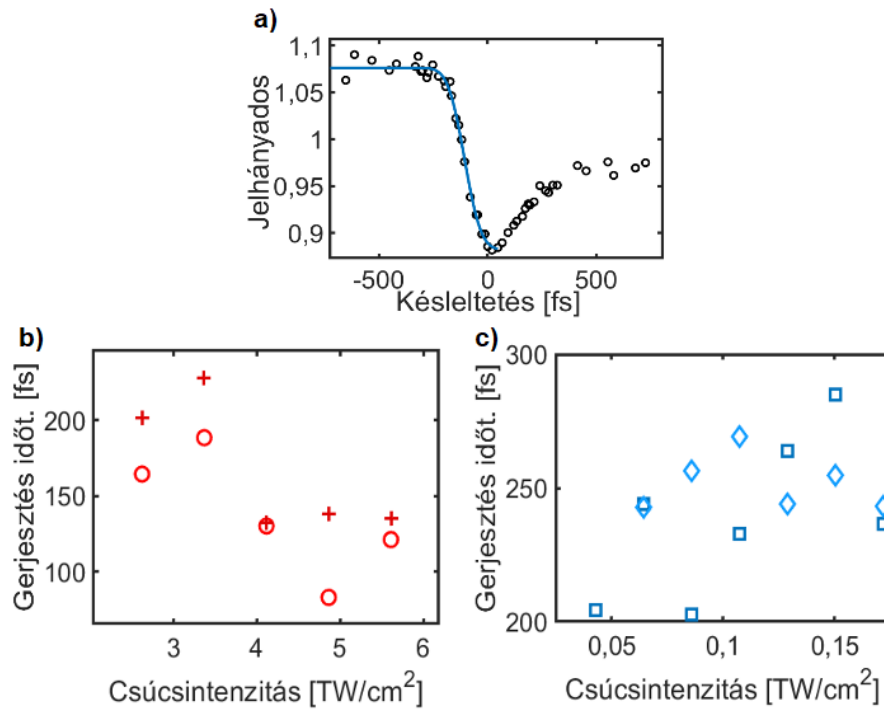
52. ábra. a) A modulációs mélység a kísérletekből és a nemtermikus elektronokban tárolt energiasűrűség a számolásból 800 nm-es modulációs nyaláb esetén. **b)** A modulációs mélység és a nemtermikus elektronokban tárolt energiasűrűség a 480 nm-es modulálónyaláb esetén.

A gerjesztés időtartama az az idő, ami alatt a jelhányados eléri az alapszintről a modulációs mélységet. A kezdeti részre a jelhányados leeső szakaszával együtt a hibafüggvény jól illeszthető, a következő paraméterezéssel illesztettem:

$$f_{erf}(x) = 1 - \frac{a}{2} * \operatorname{erf}\left(\frac{(x - c)}{b}\right) + d \quad , \quad (54)$$

ahol az a paraméter a görbe amplitúdóját, b a kiszélesedést, c az x tengelyen való eltolást, és a d az y tengelyen való eltolást adja. Egy illesztés az **53. a)** ábrán látható. A b paraméter használható a gerjesztés időtartamának a jellemzésére. A $\sigma = 3b$ érték lefedi az időtartam 95%-át. Tehát nagyjából lefedi a gerjesztési szakaszt 2,5%-tól 97,5%-ig, és ez a szakasz a kísérleti módszerekkel is jól felbontható. Az (54)-es függvényt illesztettem 2-2 adatsorra, melyeket a 800 nm-es és a 480-nm-es modulációs nyalábbal vettem fel, a σ értékét pedig ábrázoltam a csúcsintenzitás függvényében. Ez látható rendre az **53. ábra b)** és **c)** részén. A gerjesztési időtartamokról elmondható, hogy azok a τ_I időállandók nagyságrendjébe esnek. Ez a 800 nm-es modulációs nyaláb esetében átlagosan 150 fs-ra tehető, de a csúcsintenzitás függvényében ez az idő csökkenő tendenciát mutat. A 480 nm-es modulálónyaláb

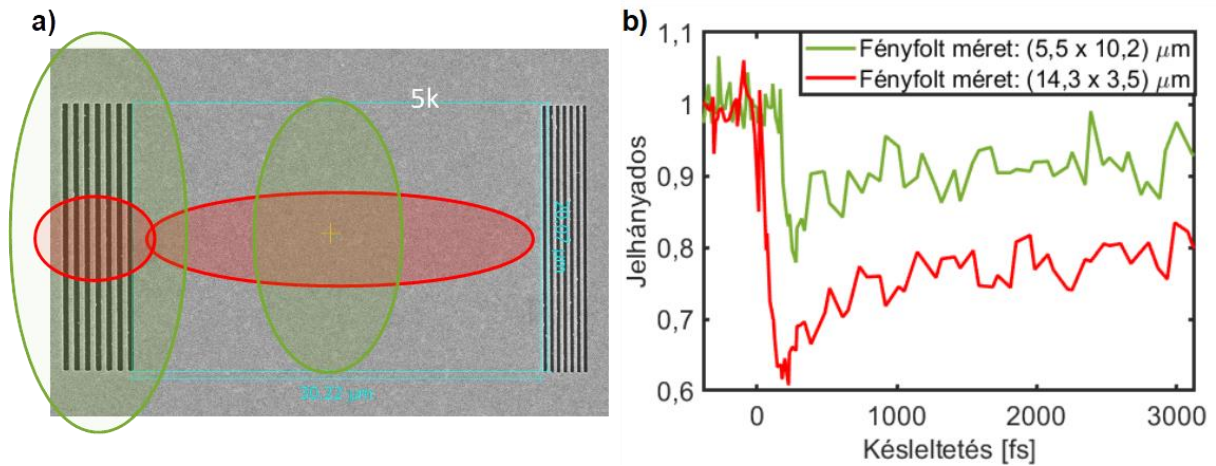
használatakor a gerjesztés időtartama átlagosan 250 fs, és növekvő csúcshintenzitás esetén nagyjából konstans.



53. ábra. a) A jel hányados a késleltetés függvényében (fekete körök), és a gerjesztési szakaszra illesztett hiba függvény (kék vonal). **b)** A σ paramétert ábrázoltam 2-2 adatsorra, melyeket a 800 nm-es modulációs nyalábbal vettem fel. A gerjesztés időtartama átlagosan 150 fs hosszan tart a modulációs mélység eléréséig, és ez csökken a csúcshintenzitás függvényében. **c)** A 480 nm-es modulációs nyalábbal felvett 2-2 adatsorra a σ paraméter. Átlagosan 250 fs-ig tart a jel leesése, és ez a csúcshintenzitás függvényében nagyjából állandó.

Egy korlátozó tényezője a gerjesztés időtartamának az impulzushossz lehet. A modulációs mélységet vizsgáltam a modulált felület méretének a függvényében. Mérések elvégzése előtt megmértem mindkét nyaláb sugarát knife-edge mérési módszerrel a fókusz előtt és után több pontban, nagyjából egy Rayleigh-hossznyi távolságban. Ennek ismeretében a mintát úgy pozícionáltam, hogy be tudtam állni két olyan helyre a nyaláb tengelye mentén a mintával, melyekben geometriai szemszögből eltérő módon világította ki az arany felületet a nyaláb. Ezt az **54. ábra a)** része szemlélteti. Egyik esetben a moduláló nyaláb teljesen kitölti a plazmon csatolópár szélességét a terjedési irányra merőlegesen, ezt zölddel jelöltem. A második esetben a plazmon csatolópár közti részt tölti ki teljesen a moduláló nyaláb, ezt szemlélteti a piros ellipszis. A csúcshintenzitást a két esetben közel egyelőre állítottam. Az **54. ábra b)** részén lehet látni a mérések eredményét. Az ábrafeliratból leolvasható az egyes nyalábok mérete a

minta síkjában. Megállapítható, hogy amikor hosszabb a gerjesztett aranyfelület, a modulációs mélység lényegesen nagyobb. Ennek jelentősége van későbbi kísérletek, illetve nagy modulációs mélységet igénylő optikai kapcsolók tervezése szempontjából.



54. ábra. a) A modulációs nyaláb két fajta orientációja és mérete. **b)** A mérési eredmények.

Az ábra felirata tartalmazza a felületre eső elliptikus fényfolt méretét.

A fentieket összefoglalva: kísérleteimben egy ultrarövid lézerimpulzust csatoltam aranyfelületen terjedő plazmonhullámba, majd megmutattam, hogy ennek az intenzitása modulálható akár ~40%-kal is egy második ultrarövid lézerimpulzus segítségével. Továbbá megmutattam, hogy a kísérletekben a modulációs mélység eléréséhez a 800 nm-es modulációs nyalábbal ~150 fs, a 480 nm-es esetében ~250 fs kell, és a modulációs mélység függ a modulációs és gerjesztő nyalábok geometriájától is. Ezzel lehetőség nyílik ultragyors, felületre integrált nanooptikai kapcsolási architektúrák kifejlesztésére.

6. Tézispontok

Ultragyors nanooptikai fotoemissziós, a forró elektronok dinamikájának vizsgálatával kapcsolatos és plazmonhullámcsomagok ultragyors modulációjával kapcsolatos eredményeimet a következő tézispontokban foglalom össze.

T1 Elektronspektroszkópiai módszereket alkalmazva vizsgáltam elektronok nemadiabatikus nanooptikai alagútemisszióját plazmonikus nanostruktúrák közelterében. A kísérleteimmel megmutattam, hogy a spektrumok kiszélesedése, illetve a plató kialakulása ponderomotorosan gyorsított elektronok megjelenését jelzik. Eközben a mért elektronáram továbbra is az intenzitás n -edik hatványával, többfotonos karakterisztikát mutatva skálázódik, ahol n az emisszióhoz szükséges fotonok száma. Megmutattam, hogy a Keldis-féle skálaparaméter 1,3-2,2 közötti tartományában egyidejűleg jelennek meg az alagútemissziós és többfotonos emissziós mechanizmusokra jellemző jelenségek. Ezért ezt a tartományt nemadiabatikus alagutazási tartománynak hívhatjuk.

T2 Kifejlesztettem egy új pumpa-szonda kísérleti módszert, mellyel felületi plazmon hullámcsomagok nagy időfelbontású eszközként, felületszelektíven használhatók olyan ultragyors folyamatok dinamikájának tanulmányozására, melyek megváltoztatják tetszőleges plazmonikus fémfelület dielektromos függvényét. Az új módszer lehetővé teszi forró elektronok időbeli relaxációjának femtoszekundumos időskálán történő vizsgálatát.

T3 Megmutattam, hogy ultragyors lézerpulzusokkal keltett forró elektronok relaxációját aranyban három karakterisztikus időállandó jellemzi. Az első, az elektronrendszerrel való termalizáció 100-250 fs alatt játszódik le, a gerjesztő impulzus hullámhosszától függően. A második, az elektronrendszer ráccsal való termalizációja csúcsintenzitás függő és a vizsgált esetekben 1,2-5 ps közötti idő alatt megy végbe. A harmadik folyamathoz, a megvilágított felület környezettel való termalizálódásához, több mint 1 ns-ra van szükség.

T4 Megmutattam, hogy aranyfelületbe ráccsal becsatolt, az arany felületén terjedő, plazmonhullám intenzitása egy második ultrarövid lézerpulzus segítségével közel 40%-kal modulálható, megnyitva ezzel az utat ultragyors, felületre integrált nanooptikai kapcsolási architektúrák kifejlesztéséhez.

7. Summary

T1. By employing electron spectroscopy methods, I investigated the nonadiabatic nano-optical tunneling of electrons in the vicinity of plasmonic nanostructures. With my experiments, I showed that the broadening of the spectra and the formation of the plateau structure indicate the appearance of ponderomotively accelerated electrons. Meanwhile, the measured electron current continues to scale with the n th power of the incident intensity, a typical feature of multi-photon emission, where n is the number of photons required for photoemission. I showed that for Keldysh parameters between 1.3 and 2.2, the phenomena characteristic of tunnel emission and multiphoton emission mechanisms appear simultaneously. Therefore, this region can be referred to as the nonadiabatic tunneling region. [P1]

T2. I developed a new pump-probe experimental method with which surface plasmon wavepackets can be used as a tool to study the dynamics of ultrafast processes that change the dielectric function of an arbitrary plasmonic metal surface. This tool has high time resolution and is strongly surface-selective. The new method enables the investigation of the temporal relaxation of hot electrons on a femtosecond time scale. [P2]

T3. I demonstrated that the relaxation of hot electrons generated by ultrashort laser pulses in gold is described by three characteristic time constants. The first is thermalization with the electron system, taking place in 100-250 fs, depending on the wavelength of the excitation pulse. The second one is thermalization of the electron system with the lattice. It is intensity-dependent and occurs within 1.2-5 ps in the cases studied. The third process, the thermalization of the illuminated surface with the environment, requires more than 1 ns. [P2]

T4. I have shown that the intensity of a plasmon wave, launched by an ultrashort laser pulse and propagating on a gold surface, can be modulated by nearly 40% with the help of a second ultrashort laser pulse, opening the way for the development of ultrafast, surface-integrated nano-optical switching architectures. [P2]

8. Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőmnek Dombi Péternek, hogy biztosította a laboratóriumot és a megfelelő környezetet a kutatómunkám elvégzéséhez. Továbbá a rengeteg szakmai tudást és tanácsot, amit kaptam tőle.

Köszönöm Sándor Péternek a számos szakterületi ismeretet, amit tanultam tőle, és a sok segítséget, amit nyújtott munkám során.

Köszönöm Budai Juditnak, Pápa Zsuzsannának és Kiss Gellért Zsoltnak az elméleti munkájukat, amivel értelmezni tudtuk a kísérleti eredményeket.

Köszönöm a csoportom többi tagjának a szakmai tanácsokat, segítséget és diszkussziókat.

Köszönöm Péter Lászlónak a Tescan Mira3 elektronmikroszkópos képek elkészítésében nyújtott segítségét.

Köszönöm Márton Zsuzsa és Barna Imre házi-bírálóimnak, hogy alaposan átnézték az értekezésemet.

Köszönettel tartozom a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal kísérleti munkámat támogató projektjeinek (VEKOP-2.3.2-16-2017-00015, 2018-1.2.1-NKP-2018-00012, TKP2021-NVA-04 és KKP137373).

Köszönöm családomnak a támogatást.

9. A tézispontokhoz kapcsolódó publikációk

- [P1] B. Lovász*, P. Sándor*, G.-Z. Kiss, B. Bánhegyi, P. Rácz, Z. Pápa, J. Budai, C. Prietl, J. R. Krenn, and P. Dombi, *Nonadiabatic Nano-Optical Tunneling of Photoelectrons in Plasmonic Near-Fields*, *Nano Lett.* **22**, 2303 (2022).
- [P2] P. Sándor*, B. Lovász*, J. Budai, Z. Pápa and P. Dombi, *Ultrafast surface plasmon probing of interband and intraband hot electron electron excitations*, *Nano Lett.*, közlésre elfogadva (2024).

*: a jelölt szerzők egyenlő hozzájárulásával

10. Hivatkozások

- [1] G. Mie, *Beiträge Zur Optik Trüber Medien, Speziell Kolloidaler Metallösungen*, *Ann. Phys.* **330**, 377 (1908).
- [2] R. W. Wood, *On a Remarkable Case of Uneven Distribution of Light in a Diffraction Grating Spectrum.*, *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.* **4**, 396 (1902).
- [3] U. Fano, *The Theory of Anomalous Diffraction Gratings and of Quasi-Stationary Waves on Metallic Surfaces (Sommerfeld's Waves)*, *J. Opt. Soc. Am.* **31**, 213 (1941).
- [4] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1983).
- [5] D. Sarid and W. A. Challener, *Modern Introduction to Surface Plasmons: Theory, Mathematical Modeling, and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 2010).
- [6] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer US, New York, NY, 2007).
- [7] P. Drude, *Zur Elektronentheorie Der Metalle*, *Ann. Phys.* **306**, 566 (1900).
- [8] E. Devaux, T. W. Ebbesen, J.-C. Weeber, and A. Dereux, *Launching and Decoupling Surface Plasmons via Micro-Gratings*, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4936 (2003).
- [9] B. Bánhegyi, L. Tóth, P. Dombi, J. Budai, V. Hanus, P. Rácz, and Z. Pápa, *Controlling Plasmonic Field Enhancement via the Interference of Orthogonal Plasmonic Modes*, *Plasmonics* (2024).
- [10] S. L. Stebbings, F. Süßmann, Y.-Y. Yang, A. Scrinzi, M. Durach, A. Rusina, M. I. Stockman, and M. F. Kling, *Generation of Isolated Attosecond Extreme Ultraviolet Pulses Employing Nanoplasmonic Field Enhancement: Optimization of Coupled Ellipsoids*, *New J. Phys.* **13**, 073010 (2011).

- [11] B. Lovász, P. Sándor, G.-Z. Kiss, B. Bánhegyi, P. Rácz, Z. Pápa, J. Budai, C. Prietl, J. R. Krenn, and P. Dombi, *Nonadiabatic Nano-Optical Tunneling of Photoelectrons in Plasmonic Near-Fields*, Nano Lett. **22**, 2303 (2022).
- [12] J. B. Khurgin, *Hot Carriers Generated by Plasmons: Where Are They Generated and Where Do They Go from There?*, Farad. Disc. **214**, 35 (2019).
- [13] J. B. Khurgin, *How to Deal with the Loss in Plasmonics and Metamaterials*, Nat. Nanotechnol. **10**, 1 (2015).
- [14] U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Vol. 25 (Springer, Berlin, Heidelberg, 1995).
- [15] C. Yannouleas and R. A. Broglia, *Landau Damping and Wall Dissipation in Large Metal Clusters*, Ann. Phys. **217**, 105 (1992).
- [16] M. L. Brongersma, N. J. Halas, and P. Nordlander, *Plasmon-Induced Hot Carrier Science and Technology*, Nat. Nanotechnol. **10**, 1 (2015).
- [17] C. Kuppe, K. R. Rusimova, L. Ohnoutek, D. Slavov, and V. K. Valev, “Hot” in Plasmonics: *Temperature-Related Concepts and Applications of Metal Nanostructures*, Adv. Opt. Mater. **8**, 1901166 (2020).
- [18] T. H. Maiman, *Stimulated Optical Radiation in Ruby*, Nature **187**, 4736 (1960).
- [19] H. Sonnenberg, H. Heffner, and W. Spicer, *Two-Photon Photoelectric Effect In Cs₃Sb*, Appl. Phys. Lett. **5**, 95 (1964).
- [20] J. L. Hall, E. J. Robinson, and L. M. Branscomb, *Laser Double-Quantum Photodetachment of I*, Phys. Rev. Lett. **14**, 1013 (1965).
- [21] G. S. Voronov and N. B. Delone, *Many-Photon Ionization of the Xenon Atom by Ruby Laser Radiation*, Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics **23**, 54 (1966).
- [22] M. Schenk, M. Krüger, and P. Hommelhoff, *Strong-Field Above-Threshold Photoemission from Sharp Metal Tips*, Phys. Rev. Lett. **105**, 257601 (2010).
- [23] P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite, and N. K. Rahman, *Free-Free Transitions Following Six-Photon Ionization of Xenon Atoms*, Phys. Rev. Lett. **42**, 1127 (1979).
- [24] C. I. Blaga, F. Catoire, P. Colosimo, G. G. Paulus, H. G. Muller, P. Agostini, and L. F. DiMauro, *Strong-Field Photoionization Revisited*, Nat. Phys. **5**, 5 (2009).
- [25] L. V. Keldysh, *Ionization in the Field of a Strong Electromagnetic Wave*, J. Exp. Theor. Phys. **20**, 1307 (1965).
- [26] G. Herink, D. R. Solli, M. Gulde, and C. Ropers, *Field-Driven Photoemission from Nanostructures Quenches the Quiver Motion*, Nature **483**, 7388 (2012).
- [27] S. D. Namgung et al., *Circularly Polarized Light-Sensitive, Hot Electron Transistor with Chiral Plasmonic Nanoparticles*, Nat. Commun. **13**, 1 (2022).

- [28] L. Wen, Z. Sun, Q. Zheng, X. Nan, Z. Lou, Z. Liu, D. R. S. Cumming, B. Li, and Q. Chen, *On-Chip Ultrasensitive and Rapid Hydrogen Sensing Based on Plasmon-Induced Hot Electron–Molecule Interaction*, *Light Sci. Appl.* **12**, 1 (2023).
- [29] C. Karnetzky, P. Zimmermann, C. Trummer, C. Duque Sierra, M. Wörle, R. Kienberger, and A. Holleitner, *Towards Femtosecond On-Chip Electronics Based on Plasmonic Hot Electron Nano-Emitters*, *Nat. Commun.* **9**, 1 (2018).
- [30] K. F. MacDonald, Z. L. Sámsón, M. I. Stockman, and N. I. Zheludev, *Ultrafast Active Plasmonics*, *Nat. Photonics* **3**, 1 (2009).
- [31] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld, *Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)*, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1667 (1997).
- [32] S. Nie and S. R. Emory, *Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering*, *Science* **275**, 1102 (1997).
- [33] B. N. J. Persson, K. Zhao, and Z. Zhang, *Chemical Contribution to Surface-Enhanced Raman Scattering*, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 207401 (2006).
- [34] S. A. Maier, *Plasmonic Field Enhancement and SERS in the Effective Mode Volume Picture*, *Opt. Express* **14**, 1957 (2006).
- [35] K. Ueno, S. Juodkazis, T. Shibuya, Y. Yokota, V. Mizeikis, K. Sasaki, and H. Misawa, *Nanoparticle Plasmon-Assisted Two-Photon Polymerization Induced by Incoherent Excitation Source*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6928 (2008).
- [36] Z. Liu, W. Hou, P. Pavaskar, M. Aykol, and S. B. Cronin, *Plasmon Resonant Enhancement of Photocatalytic Water Splitting Under Visible Illumination*, *Nano Lett.* **11**, 1111 (2011).
- [37] M. W. Knight, H. Sobhani, P. Nordlander, and N. J. Halas, *Photodetection with Active Optical Antennas*, *Science* **332**, 702 (2011).
- [38] D. Liu, D. Yang, Y. Gao, J. Ma, R. Long, C. Wang, and Y. Xiong, *Flexible Near-Infrared Photovoltaic Devices Based on Plasmonic Hot-Electron Injection into Silicon Nanowire Arrays*, *Angewandte Chemie International Edition* **55**, 4577 (2016).
- [39] T. Ding, V. K. Valev, A. R. Salmon, C. J. Forman, S. K. Smoukov, O. A. Scherman, D. Frenkel, and J. J. Baumberg, *Light-Induced Actuating Nanotransducers*, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **113**, 5503 (2016).
- [40] W. Koechner, *Solid-State Laser Engineering*, Vol. 1 (Springer, New York, NY, 2006).
- [41] L. F. Johnson, R. E. Dietz, and H. J. Guggenheim, *Optical Maser Oscillation from Ni^{2+} in MgF_2 Involving Simultaneous Emission of Phonons*, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 318 (1963).
- [42] P. Moulton, *Ti-Doped Sapphire: Tunable Solid-State Laser*, *Optics News* **8**, 9 (1982).
- [43] O. Svelto, *Principles of Lasers* (Springer US, Boston, MA, 2010).

- [44] W. Becker, S. P. Goreslavski, D. B. Milošević, and G. G. Paulus, *The Plateau in Above-Threshold Ionization: The Keystone of Rescattering Physics*, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **51**, 162002 (2018).
- [45] M. Meckel et al., *Laser-Induced Electron Tunneling and Diffraction*, *Science* **320**, 1478 (2008).
- [46] N. Werby, A. Natan, R. Forbes, and P. H. Bucksbaum, *Disentangling the Subcycle Electron Momentum Spectrum in Strong-Field Ionization*, *Phys. Rev. Res.* **3**, 023065 (2021).
- [47] P. Sándor, A. Sissay, F. Mauger, M. W. Gordon, T. T. Gorman, T. D. Scarborough, M. B. Gaarde, K. Lopata, K. J. Schafer, and R. R. Jones, *Angle-Dependent Strong-Field Ionization of Halomethanes*, *J. Chem. Phys.* **151**, 194308 (2019).
- [48] H. Yanagisawa, S. Schnepp, C. Hafner, M. Hengsberger, D. E. Kim, M. F. Kling, A. Landsman, L. Gallmann, and J. Osterwalder, *Delayed Electron Emission in Strong-Field Driven Tunnelling from a Metallic Nanotip in the Multi-Electron Regime*, *Sci. Rep.* **6**, 1 (2016).
- [49] L. Shi et al., *Femtosecond Field-Driven On-Chip Unidirectional Electronic Currents in Nonadiabatic Tunneling Regime*, *Laser & Photonics Reviews* **15**, 2000475 (2021).
- [50] G. L. Yudin and M. Yu. Ivanov, *Nonadiabatic Tunnel Ionization: Looking inside a Laser Cycle*, *Phys. Rev. A* **64**, 013409 (2001).
- [51] Z. Pápa, P. Sándor, B. Lovász, J. Budai, J. Kasza, Zs. Márton, P. Jójárt, I. Seres, Zs. Bengery, Cs. Németh, P. Dombi and P. Rácz, *Control of Plasmonic Field Enhancement by Mode-Mixing*, *Appl. Phys. Lett.* **120**, 053103 (2022).
- [52] Y. Dubi and Y. Sivan, “Hot” Electrons in Metallic Nanostructures—Non-Thermal Carriers or Heating?, *Light Sci. Appl.* **8**, 1 (2019).
- [53] K. Takagi, S. V. Nair, J. Saito, K. Seto, R. Watanabe, T. Kobayashi, and E. Tokunaga, *Plasmon Modulation Spectroscopy of Noble Metals to Reveal the Distribution of the Fermi Surface Electrons in the Conduction Band*, *Appl. Sci.* **7**, 12 (2017).
- [54] T. Heilpern, M. Manjare, A. O. Govorov, G. P. Wiederrecht, S. K. Gray, and H. Harutyunyan, *Determination of Hot Carrier Energy Distributions from Inversion of Ultrafast Pump-Probe Reflectivity Measurements*, *Nat. Commun.* **9**, 1853 (2018).
- [55] H. Reddy et al., *Determining Plasmonic Hot-Carrier Energy Distributions via Single-Molecule Transport Measurements*, *Science* **369**, 423 (2020).
- [56] J. Pettine, P. Maioli, F. Vallée, N. Del Fatti, and D. J. Nesbitt, *Energy-Resolved Femtosecond Hot Electron Dynamics in Single Plasmonic Nanoparticles*, *ACS Nano* **17**, 10721 (2023).
- [57] G. Vampa, C. R. McDonald, G. Orlando, D. D. Klug, P. B. Corkum, and T. Brabec, *Theoretical Analysis of High-Harmonic Generation in Solids*, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 073901 (2014).
- [58] H. Liu, Y. Li, Y. S. You, S. Ghimire, T. F. Heinz, and D. A. Reis, *High-Harmonic Generation from an Atomically Thin Semiconductor*, *Nat. Phys.* **13**, 3 (2017).

- [59] K. Nakagawa, H. Hirori, S. A. Sato, H. Tahara, F. Sekiguchi, G. Yumoto, M. Saruyama, R. Sato, T. Teranishi, and Y. Kanemitsu, *Size-Controlled Quantum Dots Reveal the Impact of Intraband Transitions on High-Order Harmonic Generation in Solids*, *Nat. Phys.* **18**, 8 (2022).
- [60] Y. Zhang, S. He, W. Guo, Y. Hu, J. Huang, J. R. Mulcahy, and W. D. Wei, *Surface-Plasmon-Driven Hot Electron Photochemistry*, *Chem. Rev.* **118**, 2927 (2018).
- [61] R. Chen et al., *Spatiotemporal Imaging of Charge Transfer in Photocatalyst Particles*, *Nature* **610**, 7931 (2022).
- [62] C. Zhan, J. Yi, S. Hu, X.-G. Zhang, D.-Y. Wu, and Z.-Q. Tian, *Plasmon-Mediated Chemical Reactions*, *Nat. Rev. Methods Primers* **3**, 1 (2023).
- [63] T. Takata, J. Jiang, Y. Sakata, M. Nakabayashi, N. Shibata, V. Nandal, K. Seki, T. Hisatomi, and K. Domen, *Photocatalytic Water Splitting with a Quantum Efficiency of Almost Unity*, *Nature* **581**, 7809 (2020).
- [64] C.-K. Sun, F. Vallée, L. H. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto, *Femtosecond-Tunable Measurement of Electron Thermalization in Gold*, *Phys. Rev. B* **50**, 15337 (1994).
- [65] G. Della Valle, M. Conforti, S. Longhi, G. Cerullo, and D. Brida, *Real-Time Optical Mapping of the Dynamics of Nonthermal Electrons in Thin Gold Films*, *Phys. Rev. B* **86**, 155139 (2012).
- [66] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, and M. L. Brongersma, *Plasmonics for Extreme Light Concentration and Manipulation*, *Nat. Mater* **9**, 3 (2010).
- [67] J. Budai, Z. Pápa, P. Petrik, and P. Dombi, *Ultrasensitive Probing of Plasmonic Hot Electron Occupancies*, *Nat. Commun.* **13**, 1 (2022).
- [68] P. Dombi et al., *Observation of Few-Cycle, Strong-Field Phenomena in Surface Plasmon Fields*, *Opt. Express*, OE **18**, 24206 (2010).
- [69] P. Földi, I. Márton, N. Németh, V. Ayadi, and P. Dombi, *Few-Cycle Plasmon Oscillations Controlling Photoemission from Metal Nanoparticles*, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 013111 (2015).
- [70] J. Vogelsang, J. Robin, B. J. Nagy, P. Dombi, D. Rosenkranz, M. Schiek, P. Groß, and C. Lienau, *Ultrafast Electron Emission from a Sharp Metal Nanotaper Driven by Adiabatic Nanofocusing of Surface Plasmons*, *Nano Lett.* **15**, 4685 (2015).
- [71] P. Dombi, Z. Pápa, J. Vogelsang, S. V. Yalunin, M. Siviş, G. Herink, S. Schäfer, P. Groß, C. Ropers, and C. Lienau, *Strong-Field Nano-Optics*, *Rev. Mod. Phys.* **92**, 025003 (2020).
- [72] C. Evans and D. Natelson, *Remote Excitation of Hot Electrons via Propagating Surface Plasmons*, *J. Phys. Chem. C* **123**, (2019).
- [73] F. Krausz and M. I. Stockman, *Attosecond Metrology: From Electron Capture to Future Signal Processing*, *Nat. Photonics* **8**, 3 (2014).
- [74] T. J. Davis, D. E. Gómez, and A. Roberts, *Plasmonic Circuits for Manipulating Optical Information*, *Nanophotonics* **6**, 543 (2017).

- [75] R. Trebino, K. W. DeLong, D. N. Fittinghoff, J. N. Sweetser, M. A. Krumbügel, B. A. Richman, and D. J. Kane, *Measuring Ultrashort Laser Pulses in the Time-Frequency Domain Using Frequency-Resolved Optical Gating*, Review of Scientific Instruments **68**, 3277 (1997).
- [76] J. Hyyti, E. Escoto, and G. Steinmeyer, *Pulse Retrieval Algorithm for Interferometric Frequency-Resolved Optical Gating Based on Differential Evolution*, Review of Scientific Instruments **88**, 103102 (2017).
- [77] M. Miranda, T. Fordell, C. Arnold, A. L'Huillier, and H. Crespo, *Simultaneous Compression and Characterization of Ultrashort Laser Pulses Using Chirped Mirrors and Glass Wedges*, Opt. Express **20**, 688 (2012).
- [78] SPECS Group, *Phibos 100-150 Manual*, <https://www.specs-group.com/nc/specs/productseries/detail/phoibos-100/>.
- [79] Z. Pápa, J. Kasza, J. Budai, Z. Márton, Gy. Molnár, and P. Dombi, *Tuning Plasmonic Field Enhancement and Transients by Far-Field Coupling between Nanostructures*, Appl. Phys. Lett. **117**, 081105 (2020).
- [80] P. Rácz, Z. Pápa, I. Márton, J. Budai, P. Wróbel, T. Stefaniuk, C. Prietl, J. R. Krenn, and P. Dombi, *Measurement of Nanoplasmonic Field Enhancement with Ultrafast Photoemission*, Nano Lett. **17**, 1181 (2017).
- [81] A. Campion and P. Kambhampati, *Surface-Enhanced Raman Scattering*, Chem. Soc. Rev. **27**, 241 (1998).
- [82] K. A. Willets and R. P. Van Duyne, *Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing*, Annual Review of Physical Chemistry **58**, 267 (2007).
- [83] Y. Fang, N.-H. Seong, and D. D. Dlott, *Measurement of the Distribution of Site Enhancements in Surface-Enhanced Raman Scattering*, Science **321**, 388 (2008).
- [84] M. Rycenga, X. Xia, C. H. Moran, F. Zhou, D. Qin, Z.-Y. Li, and Y. Xia, *Generation of Hot Spots with Silver Nanocubes for Single-Molecule Detection by Surface-Enhanced Raman Scattering*, Angewandte Chemie International Edition **50**, 5473 (2011).
- [85] P. J. Schuck, D. P. Fromm, A. Sundaramurthy, G. S. Kino, and W. E. Moerner, *Improving the Mismatch between Light and Nanoscale Objects with Gold Bowtie Nanoantennas*, Phys. Rev. Lett. **94**, 017402 (2005).
- [86] A. Sundaramurthy, P. J. Schuck, N. R. Conley, D. P. Fromm, G. S. Kino, and W. E. Moerner, *Toward Nanometer-Scale Optical Photolithography: Utilizing the Near-Field of Bowtie Optical Nanoantennas*, Nano Lett. **6**, 355 (2006).
- [87] C. Deeb et al., *Quantitative Analysis of Localized Surface Plasmons Based on Molecular Probing*, ACS Nano **4**, 4579 (2010).
- [88] T. Geldhauser, A. Kolloch, N. Murazawa, K. Ueno, J. Boneberg, P. Leiderer, E. Scheer, and H. Misawa, *Quantitative Measurement of the Near-Field Enhancement of Nanostructures by Two-Photon Polymerization*, Langmuir **28**, 9041 (2012).

- [89] R. K. Harrison and A. Ben-Yakar, *Role of Near-Field Enhancement in Plasmonic Laser Nanoablation Using Gold Nanorods on a Silicon Substrate*, *Opt. Express* **18**, 22556 (2010).
- [90] D. R. Ward, F. Hüser, F. Pauly, J. C. Cuevas, and D. Natelson, *Optical Rectification and Field Enhancement in a Plasmonic Nanogap*, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 10 (2010).
- [91] P. Dombi, A. Hörl, P. Rácz, I. Márton, A. Trügler, J. R. Krenn, and U. Hohenester, *Ultrafast Strong-Field Photoemission from Plasmonic Nanoparticles*, *Nano Lett.* **13**, 674 (2013).
- [92] M. Busuladžić, A. Gazibegović-Busuladžić, and D. B. Milošević, *High-Order above-Threshold Ionization in a Laser Field: Influence of the Ionization Potential on the High-Energy Cutoff*, *Laser Phys.* **16**, 289 (2006).
- [93] G. Z. Kiss, P. Földi, and P. Dombi, *Ultrafast Plasmonic Photoemission in the Single-Cycle and Few-Cycle Regimes*, *Sci Rep* **12**, 3932 (2022).
- [94] J. Crank and P. Nicolson, *A Practical Method for Numerical Evaluation of Solutions of Partial Differential Equations of the Heat-Conduction Type*, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **43**, 50 (1947).
- [95] *Photonics Simulation Software | Ansys Lumerical*, <https://www.ansys.com/products/photonics>.
- [96] B. J. Nagy, Z. Pápa, L. Péter, C. Prietl, J. R. Krenn, and P. Dombi, *Near-Field-Induced Femtosecond Breakdown of Plasmonic Nanoparticles*, *Plasmonics* **15**, 335 (2020).
- [97] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 96th Edition* (CRC Press, 2015).
- [98] J. Hohlfeld, S.-S. Wellershoff, J. Güdde, U. Conrad, V. Jähnke, and E. Matthias, *Electron and Lattice Dynamics Following Optical Excitation of Metals*, *Chem. Phys.* **251**, 237 (2000).
- [99] A. A. Yurkevich, S. I. Ashitkov, and M. B. Agranat, *Permittivity of Gold with a Strongly Excited Electronic Subsystem*, *Phys. Plasmas* **24**, 113106 (2017).
- [100] P. Lang, X. Song, B. Ji, H. Tao, Y. Dou, X. Gao, Z. Hao, and J. Lin, *Spatial- and Energy-Resolved Photoemission Electron from Plasmonic Nanoparticles in Multiphoton Regime*, *Opt. Express* **27**, 6878 (2019).
- [101] B. Piglosiewicz, S. Schmidt, D. J. Park, J. Vogelsang, P. Groß, C. Manzoni, P. Farinello, G. Cerullo, and C. Lienau, *Carrier-Envelope Phase Effects on the Strong-Field Photoemission of Electrons from Metallic Nanostructures*, *Nat. Photonics* **8**, 1 (2014).
- [102] M. Pant and L. K. Ang, *Ultrafast Laser-Induced Electron Emission from Multiphoton to Optical Tunneling*, *Phys. Rev. B* **86**, 045423 (2012).
- [103] K. J. D, Z. Jianping, and H. Kevin, *Low-Gain Regenerative Amplifier System*, US 7016107 B2 (20 January 2004).
- [104] K. Komatsu et al., *Few-Cycle Surface Plasmon Polaritons*, *Nano Lett.* **24**, 2637 (2024).
- [105] S. Schmidt, B. Piglosiewicz, D. Sadiq, J. Shirdel, J. S. Lee, P. Vasa, N. Park, D.-S. Kim, and C. Lienau, *Adiabatic Nanofocusing on Ultrasmooth Single-Crystalline Gold Tapers Creates a 10-Nm-Sized Light Source with Few-Cycle Time Resolution*, *ACS Nano* **6**, 6040 (2012).

- [106] M. Conforti and G. Della Valle, *Derivation of Third-Order Nonlinear Susceptibility of Thin Metal Films as a Delayed Optical Response*, Phys. Rev. B **85**, 245423 (2012).
- [107] N. Del Fatti, C. Voisin, M. Achermann, S. Tzortzakis, D. Christofilos, and F. Vallée, *Nonequilibrium Electron Dynamics in Noble Metals*, Phys. Rev. B **61**, 16956 (2000).
- [108] B. Rethfeld, A. Kaiser, M. Vicanek, and G. Simon, *Ultrafast Dynamics of Nonequilibrium Electrons in Metals under Femtosecond Laser Irradiation*, Phys. Rev. B **65**, 214303 (2002).
- [109] J. Krüger, D. Dufft, R. Koter, and A. Hertwig, *Femtosecond Laser-Induced Damage of Gold Films*, Appl. Surf. Sci. **253**, 7815 (2007).
- [110] A. Schirato, M. Maiuri, A. Toma, S. Fugattini, R. Proietti Zaccaria, P. Laporta, P. Nordlander, G. Cerullo, A. Alabastri, and G. Della Valle, *Transient Optical Symmetry Breaking for Ultrafast Broadband Dichroism in Plasmonic Metasurfaces*, Nat. Photonics **14**, 723 (2020).
- [111] E. Carpene, *Ultrafast Laser Irradiation of Metals: Beyond the Two-Temperature Model*, Phys. Rev. B **74**, 024301 (2006).
- [112] D. M. Riffe and R. B. Wilson, *Excitation and Relaxation of Nonthermal Electron Energy Distributions in Metals with Application to Gold*, Phys. Rev. B **107**, 214309 (2023).
- [113] Z. Lin, L. V. Zhigilei, and V. Celli, *Electron-Phonon Coupling and Electron Heat Capacity of Metals under Conditions of Strong Electron-Phonon Nonequilibrium*, Phys. Rev. B **77**, 075133 (2008).
- [114] T. Q. Qiu and C. L. Tien, *Heat Transfer Mechanisms During Short-Pulse Laser Heating of Metals*, Journal of Heat Transfer **115**, 835 (1993).