

# Zusammenfassung

## Gestaltung des Zusammenspiels von freien Elektronen und Licht mit optischen Meta-Oberflächen

Verfahren zur Erzeugung und Manipulation von Licht sind essentiell für den technologischen Fortschritt in den verschiedensten Anwendungsbereichen. Heutzutage kann Licht mittels nanophotonischer Strukturen auf sehr kleinen Längenskalen gebündelt und kontrolliert werden. Dies ermöglicht z.B. die Anregung katalytischer Reaktionen, das Einfangen von Sonnenlicht zur Gewinnung elektrischer Energie oder die Umsetzung neuartiger Telekommunikations- und Datenverarbeitungsverfahren. Experimentell stellt die Erforschung der physikalischen Phänomene, die diesen Anwendungen zugrunde liegen, allerdings eine große Herausforderung dar. Letzteres ist auf das optische Beugungslimit zurückzuführen, welches die räumliche Auflösung herkömmlicher optischer Mikroskopie- und Spektroskopietechniken im sichtbaren Spektralbereich auf typischerweise 200 nm bis 300 nm begrenzt. Die Entwicklung immer komplexerer und leistungsfähigerer nanophotonischer Komponenten zur Verarbeitung von Licht ist daher auf alternative experimentelle Ansätze angewiesen, mit Hilfe derer diese Auflösungsgrenze überwunden werden kann.

Seit Ihrer Einführung vor beinahe 100 Jahren hat sich die Elektronenmikroskopie zu einer Schlüsseltechnologie entwickelt, um strukturelle Eigenschaften von Materialien im Längenbereich von wenigen Nanometern oder gar auf atomaren Längenskalen zu untersuchen. Dies geschieht mit Hilfe freier Elektronen, die auf kinetische Energien von typischerweise 5 keV bis 300 keV beschleunigt werden. Ende des letzten Jahrhunderts hat man erkannt, dass sich solche Elektronen außerdem hervorragend eignen, um optische Materialeigenschaften zu untersuchen. Bei diesem Ansatz wird das zeitlich schnell veränderliche elektromagnetische Feld der Elektronen ausgenutzt, um eine Probe lokal zu polarisieren. Die typische Zeitskala, auf der dieser Prozess erfolgt, ermöglicht es, optische Phänomene im gesamten infraroten, sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich anzuregen. Infolgedessen erfahren die Elektronen einen spontanen Energieverlust, der mit Hilfe der Elektronenenergieverlustspektroskopie (*electron energy-loss spectroscopy* – EELS) experimentell untersucht werden kann. Ferner kann mittels der Kathodolumineszenzspektroskopie (*cathodoluminescence (spectroscopy)* – CL) die aus diesem Prozess resultierende Emission von Strahlung analysiert werden. Aufgrund der räumlich stark lokalisierten Wechselwirkung zwischen Elektronen, Licht und Materie bieten EELS und CL einzigartige spektroskopische Verfahren zur Untersuchung der optischen Eigenschaften von nanophotonischen Systemen mit einer Auflösung gänzlich unabhängig vom optischen Beugungslimit. Umgekehrt kann eine externe Lichtquelle, wie etwa ein Laser, dazu genutzt werden, das optische Nahfeld einer Nanostruktur anzuregen und damit die Emission und Absorption von Photonen durch das Elektron

zu stimulieren. Die sich daraus ergebende Modulation des Elektronenenergiespektrums liefert ein direktes Maß für die Stärke der Elektronen-Nahfeld-Wechselwirkung, eine Eigenschaft, die ein Verfahren namens photoneninduzierte Nahfeldelektronenmikroskopie (*photon-induced near-field electron microscopy* – PINEM) ermöglicht.

Die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen hochenergetischen freien Elektronen, Licht und Materie mit Hilfe von EELS, CL und PINEM hat sich in den letzten Jahren zu einem schnell wachsenden Forschungsgebiet entwickelt. Wissenschaftler auf der ganzen Welt erproben die zahlreichen Möglichkeiten, die moderne Rasterelektronenmikroskope (*scanning electron microscopes* – SEM) und Transmissionselektronenmikroskope (*transmission electron microscopes* – TEM) bieten, um optische Phänomene auf ultrakleinen Längen- und Zeitskalen zu untersuchen und darüber hinaus die Quanteneigenschaften freier Elektronen mit Licht zu steuern, zu manipulieren und nutzbar zu machen. Diese Bestrebungen stehen in engem Zusammenhang mit den jüngsten Fortschritten auf dem Gebiet der Nanophotonik. Insbesondere das rezente Aufkommen nanostrukturierter Materialien mit künstlichen optischen Eigenschaften, den sogenannten Meta-Oberflächen, bietet einzigartiges Potenzial, Kontrolle über die Wechselwirkung freier Elektronen mit strukturierten optischen Feldern zu erlangen. Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, grundlegende Schritte zu unternehmen, dieses Potenzial zu erforschen und experimentell zu demonstrieren. Hierzu untersuchen wir die Anwendung von Meta-Oberflächen, um die Erzeugung von Licht mittels freier Elektronen zu beeinflussen und ergründen, wie dieses Konzept wiederum zur Manipulation der Elektronen selbst eingesetzt werden kann.

Zum Einstieg untersuchen wir in Kapitel 2 zunächst die grundlegende Korrelation zwischen der spontanen und der stimulierten Wechselwirkung freier Elektronen mit Licht und Materie. Zu diesem Zweck führen wir räumlich aufgelöste EELS-, CL- und PINEM-Messungen durch, anhand derer wir die Kopplung freier Elektronen und Photonen im optischen Nahfeld eines chemisch synthetisierten Goldnanosterns nachweisen. Letzterer zeichnet sich durch scharfe konische Spitzen mit Krümmungsradien von weniger als 3 nm aus, die hochlokalisierte plasmonische Resonanzen im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich aufweisen. Die CL-Experimente werden in einem SEM am AMOLF bei einer Elektronenenergie von 20 keV durchgeführt, während die EELS- und PINEM-Experimente bei einer Elektronenenergie von 200 keV in einem ultraschnellen TEM in der Gruppe von Prof. Claus Ropers an der Universität Göttingen durchgeführt werden. Letzteres kann zum Zwecke der PINEM-Messungen im gepulsten Strahlbetrieb mit einem Pumplaser zur optischen Anregung der Probe synchronisiert werden. Anhand der EELS- und CL-Messungen beobachten wir die spontane Kopplung freier Elektronen an eine Reihe von plasmonischen Spitzenresonanzen im sichtbaren und nah-infraroten Spektralbereich, während die PINEM-Messungen eine starke Abhängigkeit der Elektronen-Nahfeld-Wechselwirkung von der Polarisation des optischen Pumpfeldes und dessen spektraler Überlappung mit den Spitzenresonanzen zeigen. Indem wir die gemessenen EELS- und CL-Spektren über eine Bandbreite von 50 meV um die entsprechenden Resonanzenergien integrieren, erhalten wir spontane Elektronenenergieverlust- und Photonenemissionswahrscheinlichkeiten in der Größenordnung von  $10^{-4}$  bzw.  $10^{-5}$ . Die PINEM-Messungen zeigen eine Modulation des Elektronenenergiespektrums durch bis zu drei Energiegewinn-

und -verlustseitenbänder bei einer optischen Pumpfeldintensität von etwa  $1 \text{ GW/cm}^2$  und einer Photonenenergie von  $1,55 \text{ eV}$ . Ergänzt durch Theorie und numerische Simulationen zeigen wir, dass alle drei Arten von Messungen eine gemeinsame räumliche Abhängigkeit von der bipolaren elektrischen Nahfeldverteilung einer resonant angeregten Nanospitze aufweisen. Darüber hinaus demonstrieren wir anhand der Simulationen, dass die Stärke der Elektronen-Nahfeld-Wechselwirkung entscheidend von der Elektronengeschwindigkeit abhängt. Dies ist bestimmt durch die räumlichen Fourier-Transformation des optischen Feldes entlang der Elektronenbahn, woraus sich eine maximale Elektron-Licht-Kopplung ergibt, wenn die Elektronen die Spitze mit vergleichsweise niedrigen kinetischen Energien im Bereich von wenigen Kiloelektronenvolt passieren. Hierdurch manifestiert sich eine grundlegende Bedingung für die Kopplung zwischen freien Elektronen und Licht durch Phasenangleichung, die unabhängig von der stimulierten oder spontanen Natur der Wechselwirkung ist.

In Kapitel 3 nutzen wir die Bedingung zur Kopplung zwischen freien Elektronen und Licht durch Phasenangleichung aus, um zu demonstrieren, dass sich mittels einer Meta-Oberfläche, die von freien Elektronen unter streifendem Einfall angeregt wird, die Erzeugung von Smith-Purcell-Strahlung (SPS) sowohl spektral als auch winkelabhängig steuern lässt. Das Projekt erfolgt in Zusammenarbeit mit den Gruppen von Prof. Ido Kaminer am Technion und Prof. Ady Arie an der Universität von Tel Aviv. Als konkretes Beispiel implementieren wir Metalinsen auf der Basis von aperiodischen Nanogittern, die SPS mit einer konvergierenden (konkaven) oder divergierenden (konvexen) Wellenfront im sichtbaren und nah-infraroten Spektralbereich emittieren. Mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls fräsen wir die Strukturen in ein mit einem dünnen Goldfilm beschichtetes Siliziumsubstrat, wobei der Gitterabstand über eine Gesamtlänge von  $20 \mu\text{m}$  zwischen  $163 \text{ nm}$  und  $228 \text{ nm}$  variiert wird. Die Orientierung der Gitter und damit der Anstieg oder Abfall des Gitterabstands relativ zur Elektronenbahn bestimmt die konkave oder konvexe Krümmung der Emissionswellenfronten. Als Referenz stellen wir zudem ein periodisches Nanogitter mit einem konstanten Gitterabstand von  $189 \text{ nm}$  her, das konventionelle SPS in Form von ebenen Wellen emittiert. Um die verschiedenen Gittergeometrien zu charakterisieren, führen wir hyperspektrale winkelaufgelöste CL-Messungen im SEM durch, mittels derer wir die Abstrahlcharakteristik der Strukturen im Fernfeld über einen breiten Spektralbereich bestimmen können. Bemerkenswerterweise erreichen wir eine kohärente Wechselwirkung der Elektronen mit den Proben über mehr als 100 Gitterperioden. Bei einer nominellen Wellenlänge von  $580 \text{ nm}$  ergibt sich daraus die Emission von SPS durch die konvergierenden bzw. die divergierenden Metalinse innerhalb effektiver numerischer Aperturen von  $0,48 \pm 0,05$  bzw.  $0,45 \pm 0,05$ . Unsere Messungen sind ergänzt durch numerische Simulationen und ein analytisches Modell, welche die Korrelation zwischen den experimentellen Daten und der Fokussierung bzw. Defokussierung von SPS sowie dem zugrunde liegenden Elektronen-Nahfeld-Kopplungsmechanismus verdeutlichen. Aufbauend auf dem Metalinsenkonzept präsentieren wir außerdem numerische Simulationen einer Spaltringresonator- (*split-ring resonator* – SRR) Meta-Oberfläche, die es ermöglicht, SPS zugleich zu fokussieren und deren Polarisation zu kontrollieren, indem die optische Bi-Anisotropie der SRR-Meta-Atome ausgenutzt wird.

In Anbetracht der in Kapitel 2 dargestellten engen Korrelation zwischen der Emission und Absorption von Photonen durch freie Elektronen wird deutlich, dass Meta-Oberflächen zur Manipulation freier Elektronenstrahlung (Kapitel 3) konzeptionell auch umgekehrt eingesetzt werden können, um optische Felder zu strukturieren, die wiederum die Wellenfunktion der Elektronen selbst beeinflussen. In jedweder Hinsicht stellt die Kopplung der Meta-Oberfläche an geeignete optische Komponenten zur Extraktion bzw. Injektion von Strahlung eine substantielle Herausforderung dar. In Kapitel 4 gehen wir diese Herausforderung an, indem wir die Kopplung von freien Elektronen und Licht mittels des SP-Effekts in einem kreisförmigen Metagitter demonstrieren, das auf die Eingangsfacette einer metallbeschichteten optischen Multimoden-Glasfaser aufgebracht ist. Die Struktur erstreckt sich über einen Gesamtdurchmesser von 100  $\mu\text{m}$  bei einem konstanten radialen Gitterabstand von 200 nm. Unter Verwendung des bereits in Kapitel 3 angewandten Verfahrens zur hyperspektralen winkelaufgelösten Detektion von CL messen wir experimentell die Winkeldispersion von SPS, die sowohl in den freien Raum als auch in den Faserkern emittiert wird. Diese Experimente erfolgen bei variablen Elektronenenergien im Bereich von 5 keV bis 30 keV. Im freien Raum beobachten wir die Emission von SPS erster, zweiter und dritter Ordnung im ultravioletten bis nah-infraroten Spektralbereich, deren Winkeldispersion der theoretischen Erwartung entspricht. Bei einer Elektronenenergie von 30 keV ergeben sich SPS-Emissionswahrscheinlichkeiten erster und zweiter Ordnung von  $4,7 \cdot 10^{-4}$  bzw.  $5,0 \cdot 10^{-5}$  (über eine spektrale Bandbreite  $\sim 0,2$  eV). SPS, die innerhalb der Faser erzeugt wird und anschließend durch die Mantelschicht der optischen Faser entweicht, zeigt eine modifizierte Winkeldispersion, die durch den Brechungsindex des Faserkerns und der Brechung des Lichts an der Faser-Vakuum-Grenzfläche bestimmt wird. Darüber hinaus zeigt der Nachweis von SPS erster Ordnung mittels eines fasergekoppelten Spektrometers die kohärente Anregung geführter optischer Moden, deren spektrale Verteilung durch die endliche numerische Apertur der Faser bestimmt ist. Des Weiteren messen wir eine breitbandige Verteilung inkohärenter CL, die von Elektronen erzeugt wird, die in die Eingangsfacette der Faser eindringen und unelastisch streuen. Dabei können wir zwischen der Anregung nicht-brückenbildende Sauerstofffehlstellen (*non-bridging oxygen hole centres* – NBOHCs) und Sauerstoffmangelzentren (*oxygen deficient centres* – ODCs) mit mittleren Photonenemissionsenergien von 1,95 eV bzw. 2,80 eV unterscheiden. Außerdem stellen wir fest, dass inkohärente CL, die im ODC-Spektralbereich erzeugt wird, an eine Rayleigh-Anomalie des Metagitters ankoppelt, wodurch eine Fano-Resonanz hervorgerufen wird, die sich mit der Winkeldispersion von SPS zweiter Ordnung bei einer Elektronenenergie von 20 keV überschneidet. Dieses Phänomen zeigt das große Potenzial von Meta-Oberflächen, den SP-Effekt mit resonanten elektromagnetischen Anregungen zu kombinieren, wie z. B. Gitterresonanzen, die von der Meta-Oberfläche unterstützt werden.

Abschließend untersuchen wir in Kapitel 5 die Implementierung eines geeigneten Elektronenenergiespektrometers zur Durchführung von PINEM-Experimenten in einem SEM. In Kombination mit der breiten Palette an spektroskopischen Möglichkeiten zur Detektion von CL, die unser SEM-CL-Instrument bietet, könnten solche Experimente neue grundlegende Einblicke in die Quantennatur der Elektron-Licht-Materie-Wechselwirkung liefern. Insbesondere bieten SEMs den Vorteil, dass sie Zugang zu

nichtrelativistischen Elektronenenergien ermöglichen, bei denen die Elektronen-Licht-Kopplung, wie in Kapitel 2 gezeigt, erheblich verstärkt sein kann. Außerdem weisen SEMs große Probenkammern auf, die reichlich Platz für die Installation experimenteller Infrastruktur bieten. Bislang stehen geeignete Elektronenspektrometer, die eine ausreichende Auflösung und Empfindlichkeit zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen freien Elektronen und Licht bieten, allerdings hauptsächlich in TEMs zur Verfügung, die mit relativistischen Elektronenenergien von einigen zehn bis hunderten keV arbeiten. In diesem Kapitel demonstrieren wir einen elektrostatischen Feldverzögerungsanalysator (*retarding field analyzer* – RFA), der in ein SEM integriert werden kann, um hochauflösende spektroskopische Messungen bei nichtrelativistischen Elektronenenergien durchzuführen. Wir verwenden zunächst einen RFA, der ursprünglich in der Gruppe von Prof. Pieter Kruit an der Technischen Universität Delft entwickelt wurde, um die Emission eines kontinuierlichen Elektronenstrahls von unserem SEM-CL-Instrument bei einer Elektronenenergie von 5 keV zu untersuchen. Die Messungen ergeben Elektronenenergiespektren mit einer Halbwertsbreite (HWB) von  $(0,88 \pm 0,01)$  eV bei einem Strahlstrom von 5 pA und  $(2,98 \pm 0,02)$  eV bei einem Strahlstrom von 8,7 nA. Außerdem führen wir numerische Simulationen durch, die eine Obergrenze für die Energieauflösung der RFAs von 0,1 eV suggerieren. Anschließend führen wir eine modifizierte Version des RFAs ein, die den Betrieb über einen erweiterten Bereich von Elektronenenergien und unter gepulsten Elektronenstrahlbedingungen ermöglicht, wie sie typischerweise bei PINEM-Experimenten eingesetzt werden. Diese Bedingungen werden mittels eines elektrostatischen Strahldeflektors emuliert, der die Erzeugung von Elektronenpulsen mit einer variablen Anzahl von Elektronen und einer Pulsdauer von wenigen hundert Pikosekunden ermöglicht. Der RFA ist mit einem Elektronenzähler auf der Basis eines Timepix 3 CMOS-Chips ausgestattet, der ab einer Elektronenenergie von 10 keV nahezu Einzelelektronenempfindlichkeit aufweist. Bei einer Elektronenpulsrate von 200 kHz und einer Elektronenanzahl von weniger als einem Elektron pro Puls lösen wir Elektronenspektren bei kinetischen Energien zwischen 4 keV und 11 keV auf. Die HWB dieser Spektren reicht von  $(0,69 \pm 0,11)$  eV bis  $(1,23 \pm 0,03)$  eV. Oberhalb von 11 keV stellen wir die elektrischen Durchschlagschwelle des RFAs fest, während unterhalb von 4 keV die Empfindlichkeit des Elektronenzählers unzureichend wird. Derzeitige Limitationen des RFAs bezüglich der Aufnahmegeschwindigkeit von Energiespektren, einer hohen Empfindlichkeit gegenüber der Ausrichtung des Elektronenstrahls und der Elektronenzählrate werden festgestellt, welche allesamt durch weitere technische Modifikationen verbessert werden können.

Zusammenfassend demonstriert diese Arbeit das große Potenzial optischer Meta-Oberflächen, das Zusammenspiel von freien Elektronen, Licht und Materie auf der Nanometer-Längenskala zu kontrollieren und umfassend nutzbar zu machen. Wir demonstrieren die fundamentale Korrelation zwischen der spontanen und stimulierten Wechselwirkung freier Elektronen und Photonen, die es erlaubt, komplementäre nanophotonische Systeme einzusetzen, um sowohl Licht zu erzeugen als auch die quantenmechanische Wellenfunktion der Elektronen zu manipulieren. Wir zeigen, wie Nahfeldeffekte in einer Meta-Oberfläche Kontrolle über die spektrale und winkelmäßige Verteilung der von freien Elektronen emittierten Strahlung

ermöglichen, und wir demonstrieren, wie mittels eines Metagitters, das auf die Eingangsfacette einer optischen Faser aufgebracht ist, geführte optische Moden in jener Faser mit freien Elektronen gekoppelt werden können. Schließlich zeigen wir, wie die optische Modulation nicht relativistischer freier Elektronen im SEM mit Hilfe eines elektrostatischen RFAs experimentell untersucht werden kann. In Zukunft könnten die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse den Entwurf komplexer Lichtquellen ermöglichen, die einen extrem breiten Spektralbereich abdecken, neue spektroskopische Verfahren inspirieren, um die Dynamik optischer Phänomene auf ultrakleinen Längen- und Zeitskalen zu erforschen, und schließlich zu einem tiefgreifenderen Verständnis der Wechselwirkung zwischen Elektronen, Licht und Materie beitragen.