

Licht- und Elektronenstreuung an dielektrischen Strukturen im Plasma

I n a u g u r a l d i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Greifswald

vorgelegt von

Elena Thiessen

geboren am 12. Januar 1987

in Moskau

Greifswald, 21. September 2020

Dekan:	Prof. Dr. Gerald Kerth
1. Gutachter:	PD Dr. Franz Xaver Bronold
2. Gutachter:
Tag der Promotion:

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Lichtstreuung an dielektrischen Kern-Schale-Teilchen – Artikel I	3
1.3 Hybridisierungsinterpretation der Mie-Koeffizienten – Artikel II	27
1.4 Bestimmung der Wandladung dielektrischer Schichtstrukturen – Artikel III	37
1.5 Fazit	51
2 Zugrundeliegende Publikationen	53
2.1 Artikel I: Scattering of infrared light by dielectric core-shell particles	55
2.2 Artikel II: Surface mode hybridization in the optical response of core-shell particles	71
2.3 Artikel III: Electron energy loss spectroscopy of wall charges in plasma-facing dielectrics	81
Literaturverzeichnis	91
Wissenschaftliche Beiträge	97
Eigenständigkeitserklärung	99
Lebenslauf	101
Danksagung	103

1 Zusammenfassung

1.1 Einleitung

Ein Festkörper in Kontakt mit dem Plasma lädt sich durch Akkumulation der Plasmaelektronen negativ auf, was sowohl seine Eigenschaften, als auch die des Plasmas verändert [1]. Die quantitative Erfassung dieses Effekts, vor allem für die fundamentalen Bausteine eines Plasmaexperiments, die begrenzende Wand und Staubpartikel, ist sowohl für das grundlegende Verständnis der immer kleiner werdenden Plasmastrukturen [2–5], in denen die Wechselwirkungen mit dem Festkörper an Einfluss gewinnen, als auch für die Neu- und Weiterentwicklung von Anwendungen notwendig [6–8].

Staubteilchen werden gezielt ins Plasma eingebracht [9–11] oder entstehen zufällig als Verunreinigung bei Plasmaanwendungen [12, 13]. Ihre negative Aufladung ist dabei ein wesentlicher Bestandteil des untersuchten Effektes oder wird zur Manipulation mittels äußerer elektrischer Felder genutzt. Gleichzeitig ist ihre tatsächliche Ladung experimentell jedoch bisher nur schwer zugänglich. Die realisierten Methoden zur Ladungsbestimmung sind auf Abschätzungen von Plasmaparametern angewiesen [14–17], sodass hier der Vorschlag einer direkten, optischen Ladungsmessung an Staubteilchen verfolgt wird [18–20]. Diese Methode nutzt mittels Infrarotspektroskopie die Sensitivität der Resonanzposition von Oberflächenphononen auf die negative, zusätzliche Ladung der Staubteilchen. Vor allem die antibindende Resonanz eines dielektrischen Kern-Schale-Teilchens, die durch Hybridisierung der an der Plasma-Dielektrikum- und Dielektrikum-Dielektrikum-Grenzfläche auftretenden Oberflächenphononen entsteht [21–23], weist für Teilchenradien von bis zu $0.5 \mu\text{m}$ eine ladungsinduzierte Verschiebung im messbaren Größenbereich auf.

Motiviert durch diesen vielversprechenden Vorschlag wird die Lichtstreuung an den dielektrischen Kern-Schale-Teilchen tiefgehend untersucht (Artikel I). Nach einer Einführung in die auftretenden Resonanzarten im Spektrum der Extinktionseffizienz dielektrischer Kern-Schale-Teilchen geht der Fokus auf die hybridisierten Oberflächenphononen über, deren antibindende Resonanz besonders für die Ladungsmessung geeignet ist. Das Streuregime wird durch Analyse des Nah- und Fernfeldes unter Verwendung von Methoden, die für homogene Teilchen entwickelt wurden [24–26], eingehend charakterisiert und eine Verallgemeinerung der dazu verwendeten Funktionen auf ein k -fach beschichtetes Teilchen angegeben. Dabei werden die sich im Teilcheninneren manifestierenden Effekte der Hybridisierung der beiden Oberflächenphononen des Kern-Schale-Teilchens herausgearbeitet und visualisiert. Die Analyse der Dissipation innerhalb des Teilchens führt auf eventuelle weitere Anwendungsbereiche der dielektrischen, beschichteten Teilchen [27]. Die vorliegende Untersuchung der unterschiedlichen Kenngrößen ermöglicht ein detailliertes und umfangreiches Verständnis der Lichtstreuung an dielektrischen Kern-Schale-Teilchen und der Art und Weise, wie sich die Hybridisierung der Oberflächenphononen auf diese auswirkt.

Die dabei analysierte Interferenzstruktur des elektromagnetischen Feldes in der Teilchenschale, berechnet mittels der vollen Mie-Rechnung, passt zur Interpretation der optischen Antwort des Kern-Schale-Teilchens mithilfe der Hybridisierungstheorie. Dies regt an, das

Hybridisierungsbild, das in elektrostatischer Näherung mithilfe der Lagrange- und Eigenwertmethode [21, 22] hergeleitet wurde, und somit die Subsysteme und ihre Wechselwirkung aus den analytisch exakten Mie-Koeffizienten heraus zu präparieren, um diese neue Sichtweise mit der alten Mie-Theorie [28] zusammenzubringen (Artikel II). Verwendet wird dazu eine Analogie zur Resolvente einer Matrix, die hybridisierte Energieniveaus beschreibt. Anschließend erfolgt eine direkte Verallgemeinerung auf das k -fach beschichtete Teilchen, weiterhin ohne jegliche Näherung. An einem Kern-Schale-Modellteilchen zeigt sich, wie das Hybridisierungsbild zur Interpretation der optischen Antwort genutzt werden kann und dass wesentliche Eigenschaften der bindenden und antibindenden Resonanz von den dielektrischen Materialparametern abhängen.

Die ausführliche Diskussion der Lichtstreuung am dielektrischen Kern-Schale-Teilchen ist durch die Möglichkeit motiviert, an diesem ein direkte spektroskopische Ladungsmessung durchzuführen, diese Idee wird nun im Hinblick auf die Bestimmung der Wandladung aufgegriffen. Beim Kontakt mit dem Plasma formt sich an der Plasma-Wand-Grenzfläche eine elektrische Doppelschicht, die aus einer Verarmungszone der Elektronen im Plasma und einer entsprechenden Anreicherungszone im Festkörper besteht [1], wobei über die letztere qualitativ und quantitativ wenig bekannt ist. Die bisherigen Methoden zur Ladungsmessung sind zwar vielfältig [29–31], bieten jedoch nur Zugang zur absoluten Wandladung und liefern keine Informationen über ihre Verteilung senkrecht zur Oberfläche oder über die Dynamik der Aufladung. Beides wäre jedoch für ein mikroskopisches Verständnis der Plasma-Wand-Wechselwirkung notwendig, sodass die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) [32–34] zur Ladungsbestimmung vorgeschlagen wird (Artikel III).

Dazu muss eine Schichtstruktur aus einem dünnen Film und stabilisierendem Substrat in die Wand eingesetzt werden. Der plasmanaher Film lädt sich negativ auf, während am plasmafernen Substrat das monoenergetische Streuelektron einen Energieverlust durch Anregung einer Oberflächenresonanz erfährt. Wie bei der Infrarotspektroskopie an Staubteilchen beeinflussen die aus dem Plasma aufgenommenen Ladungen die Resonanzposition. EELS wurde schon erfolgreich zur Charakterisierung des inhomogenen Elektronengases an Halbleiteroberflächen eingesetzt [35–37], um die Bandverbiegung und somit die Elektronenverteilung senkrecht zur Oberfläche zu bestimmen. Die Herausforderung bei der Messung der Wandladung besteht zum einen in der Notwendigkeit, am Substrat zu spektroskopieren und nicht direkt am Film, in dem die zusätzlichen Ladungen eingeschlossen sind, da sonst das streuende Elektron mit dem Plasma wechselwirken würde, und zum anderen in der niedrigen Oberflächenladungsdichte der typischen Plasmaexperimente.

Die vorgeschlagene Methode wird zunächst anhand einer lokalen Antworttheorie für verschiedene Schichtstrukturen ausgelotet und aufgrund vielversprechender Resultate anschließend mittels der im betrachteten Parameterbereich notwendigen nichtlokalen Antworttheorie eingehend untersucht. Diese Theorie erfasst die Anregung von Resonanzen höherer Moden, die sich als besonders sensitiv auf die zusätzlichen Ladungsträger erweisen. Ihrer typisch niedrigen Intensität wirkt die n-Dotierung des plasmanahen Films entgegen. Insgesamt wird ein experimenteller Aufbau mit einer geeigneten Schichtstruktur vorgeschlagen, mit dem die Wandladung durch Elektronenenergieverlustspektroskopie bestimmt werden könnte.

1.2 Lichtstreuung an dielektrischen Kern-Schale-Teilchen – Artikel I

Motiviert durch den Vorschlag, die Oberflächenladung von Staubteilchen im Plasma mittels Infrarotspektroskopie zu bestimmen [18, 19], werden im Folgenden die Resonanzen des vielversprechenden Kern-Schale-Systems [20] genauer betrachtet, wobei dieselbe Streugeometrie verwendet wird. Eine x -polarisierte, ebene Welle breitet sich dabei in z -Richtung aus und trifft auf ein ins Plasma, beschrieben als ein homogenes, nicht absorbierendes Medium ($i = m$), eingebettetes, sphärisches, dielektrisches Teilchen bestehend aus einem Kern ($i = 1$) und einer Schale ($i = 2$), siehe Abb. 1.

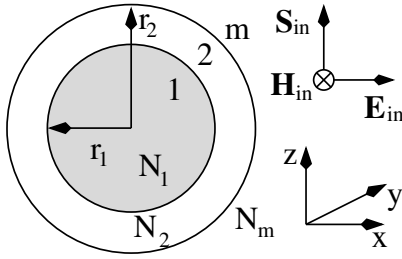


Abb. 1: Festlegung der Streugeometrie (adaptiert aus Artikel I). Das einfallende Licht breitet sich im Medium ($i = m$) in z -Richtung aus, wobei das elektrische Feld \mathbf{E}_{in} in der Bildebene und das magnetische Feld \mathbf{H}_{in} senkrecht dazu schwingt. Das Staubteilchen mit Radius r_2 besteht aus einem Kern ($i = 1$) mit Radius r_1 und einer Schale ($i = 2$) der Breite $r_2 - r_1$. Die verwendeten Materialien werden mittels des Brechungsindex N_i bzw. der dielektrischen Funktion $\varepsilon_i = N_i^2$ beschrieben.

Mie-Theorie Die elastische Infrarotstreuung an diesem Teilchen wird im Rahmen der klassischen Elektrodynamik beschrieben. Dazu ist es ausreichend, die elektrischen und magnetischen Felder mittels ebener, harmonischer Wellen $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{x} - \omega t)]$, $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{x} - \omega t)]$ zu beschreiben, da sich jedes elektromagnetische Feld aus deren Überlagerungen konstruieren lässt, wobei t die Zeit, ω die Kreisfrequenz, \mathbf{k} der Wellenvektor und \mathbf{x} der Ortsvektor ist. Es müssen zunächst in jedem Raumbereich $i = 1, 2, m$, der ein unbegrenztes, homogenes, isotropes, lineares Medium mit dielektrischer Funktion ε_i und magnetischer Permeabilität μ_i darstellt, die makroskopischen Maxwell-Gleichungen [38]

$$\nabla \cdot (\varepsilon_i \mathbf{E}_i) = 0, \quad \nabla \times \mathbf{E}_i = i \frac{\omega \mu_i}{c} \mathbf{H}_i, \quad \nabla \cdot \mathbf{H}_i = 0, \quad \nabla \times \mathbf{H}_i = -i \frac{\omega \varepsilon_i}{c} \mathbf{E}_i, \quad (1)$$

mit c als Lichtgeschwindigkeit gelöst werden. Dazu werden im Folgenden stets Gaußsche Einheiten verwendet [39]. Die Maxwell-Gleichungen lassen sich in die vektoriellen Wellengleichungen $\nabla^2 \mathbf{E}_i + k_i^2 \mathbf{E}_i = 0$ und $\nabla^2 \mathbf{H}_i + k_i^2 \mathbf{H}_i = 0$, mit der Kreiswellenzahl $k_i^2 = \omega^2 \varepsilon_i \mu_i / c^2$, überführen. Gesucht werden nun Vektorfelder $\mathbf{E}_i, \mathbf{H}_i$ in Kugelkoordinaten (r, θ, ϕ) , die die Wellengleichungen, die inhomogenen Maxwell-Gleichungen und zusätzlich die Randbedingungen an der Kern-Schale- und Schale-Medium-Grenzfläche

$$\left. \begin{aligned} (\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) \times \mathbf{r} &= 0 \\ (\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1) \times \mathbf{r} &= 0 \end{aligned} \right\} \text{ bei } r = r_1 \text{ und } \left. \begin{aligned} (\mathbf{E}_m - \mathbf{E}_2) \times \mathbf{r} &= 0 \\ (\mathbf{H}_m - \mathbf{H}_2) \times \mathbf{r} &= 0 \end{aligned} \right\} \text{ bei } r = r_2 \quad (2)$$

erfüllen, da an diesen Stellen die Materialparameter

$$\varepsilon = \varepsilon_m \Theta(r - r_2) + \varepsilon_2 \Theta(r_2 - r) \Theta(r - r_1) + \varepsilon_1 \Theta(r_1 - r) \text{ und } \mu \text{ analog} \quad (3)$$

unstetig sind. Eine exakte Lösung dieses Streuproblems unabhängig von der Teilchengröße oder der dielektrischen Funktionen liefert die Mie-Theorie [28], ihre Ergebnisse

werden hier Bohren und Huffman [38] folgend dargestellt. Die elektrischen und magnetischen Felder \mathbf{E}_i , \mathbf{H}_i sind dabei in den Vektorkugelflächenfunktionen $\mathbf{M}_i = \nabla \times (\mathbf{r}\psi_i)$ und $\mathbf{N}_i = k_i^{-1} \nabla \times \mathbf{M}_i$ zu entwickeln, die die Fundamentallösungen der vektoriellen Wellengleichungen sind, wenn ψ_i die skalare Wellengleichung $\nabla^2 \psi_i + k_i^2 \psi_i = 0$ erfüllt. Deren linear unabhängigen Lösungen

$$\psi_{emn}(\phi, \theta, r) = \cos(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n(\rho), \quad \psi_{omn}(\phi, \theta, r) = \sin(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n(\rho), \quad (4)$$

wobei $P_n^m(\cos \theta)$ ein assoziiertes Legendre-Polynom 1. Art mit $n = m, m + 1, \dots$ und $z_n(\rho)$, mit der dimensionslosen Variable $\rho = kr$, eine Besselfunktion noch nicht spezifizierter Art ist, führen auf die Vektorkugelflächenfunktionen

$$\mathbf{M}_{emn} = -\frac{m}{\sin \theta} \sin(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n(\rho) \hat{\mathbf{e}}_\theta - \cos(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} z_n(\rho) \hat{\mathbf{e}}_\phi, \quad (5)$$

$$\mathbf{M}_{omn} = \frac{m}{\sin \theta} \cos(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n(\rho) \hat{\mathbf{e}}_\theta - \sin(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} z_n(\rho) \hat{\mathbf{e}}_\phi, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{emn} &= \frac{z_n(\rho)}{\rho} \cos(m\phi) n(n+1) P_n^m(\cos \theta) \hat{\mathbf{e}}_r \\ &+ \cos(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d \cos \theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \hat{\mathbf{e}}_\theta - m \sin(m\phi) \frac{P_n^m(\cos \theta)}{\sin \theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \hat{\mathbf{e}}_\phi, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{omn} &= \frac{z_n(\rho)}{\rho} \sin(m\phi) n(n+1) P_n^m(\cos \theta) \hat{\mathbf{e}}_r \\ &+ \sin(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d \cos \theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \hat{\mathbf{e}}_\theta + m \cos(m\phi) \frac{P_n^m(\cos \theta)}{\sin \theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \hat{\mathbf{e}}_\phi. \end{aligned} \quad (8)$$

Die konkrete Entwicklung des elektromagnetischen Feldes ($\mathbf{E}_i; \mathbf{H}_i$) in Partialwellen [40] ($\mathbf{E}_{i,n}; \mathbf{H}_{i,n}$), die sich wiederum aus den Normalmoden [38] ($\mathbf{M}_{omn}, \mathbf{N}_{emn}; \mathbf{N}_{omn}, \mathbf{M}_{emn}$) zusammensetzen, lautet für den Kern ($i = 1$)

$$\mathbf{E}_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{E}_{1,n} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(c_n \mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - i d_n \mathbf{N}_{e1n}^{(1)} \right), \quad (9)$$

$$\mathbf{H}_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{H}_{1,n} = -\frac{k_1 c}{\omega \mu_1} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i c_n \mathbf{N}_{o1n}^{(1)} + d_n \mathbf{M}_{e1n}^{(1)} \right) \quad (10)$$

und für die Schale ($i = 2$)

$$\mathbf{E}_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{E}_{2,n} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(f_n \mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - i g_n \mathbf{N}_{e1n}^{(1)} + v_n \mathbf{M}_{o1n}^{(2)} - i w_n \mathbf{N}_{e1n}^{(2)} \right), \quad (11)$$

$$\mathbf{H}_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{H}_{2,n} = -\frac{k_2 c}{\omega \mu_2} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i f_n \mathbf{N}_{o1n}^{(1)} + g_n \mathbf{M}_{e1n}^{(1)} + i v_n \mathbf{N}_{o1n}^{(2)} + w_n \mathbf{M}_{e1n}^{(2)} \right), \quad (12)$$

mit $m = 1$ und den Entwicklungskoeffizienten $E_n = i^n E_0 \frac{2n+1}{n(n+1)}$, wobei E_0 , mit $|E_0| = 1$ im Weiteren, die Stärke des einfallenden elektrischen Feldes angibt. Außerhalb des Teilchens ($i = m$) setzt sich das elektromagnetische Feld ($\mathbf{E}_m = \mathbf{E}_{in} + \mathbf{E}_s; \mathbf{H}_m = \mathbf{H}_{in} + \mathbf{H}_s$) aus dem einfallenden

$$\mathbf{E}_{in} = \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{E}_{in,n} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(\mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - i \mathbf{N}_{e1n}^{(1)} \right), \quad (13)$$

$$\mathbf{H}_{in} = \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{H}_{in,n} = -\frac{k_m c}{\omega \mu_m} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i \mathbf{N}_{o1n}^{(1)} + \mathbf{M}_{e1n}^{(1)} \right) \quad (14)$$

und dem gestreuten Anteil

$$\mathbf{E}_s = \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{E}_{s,n} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i a_n \mathbf{N}_{e1n}^{(3)} - b_n \mathbf{M}_{o1n}^{(3)} \right), \quad (15)$$

$$\mathbf{H}_s = \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{H}_{s,n} = \frac{k_m c}{\omega \mu_m} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(a_n \mathbf{M}_{e1n}^{(3)} + i b_n \mathbf{N}_{o1n}^{(3)} \right) \quad (16)$$

zusammen. Die geklammerten, oberen Indizes der Vektorkugelflächenfunktionen zeigen die verwendete Besselfunktion an, dabei steht (1), (2) für j_n , y_n , die Besselfunktionen 1. und 2. Art, und (3) für $h_n^{(1)}$, die Hankelfunktion 1. Art. Mittels der Randbedingungen aus Gl. (2) werden die Entwicklungskoeffizienten der gestreuten Felder

$$a_n = \frac{N_2 \psi'_n(N_m x_2) [\psi_n(N_2 x_2) - A_n \chi_n(N_2 x_2)] - N_m \psi_n(N_m x_2) [\psi'_n(N_2 x_2) - A_n \chi'_n(N_2 x_2)]}{C_n}, \quad (17)$$

$$b_n = \frac{N_2 \psi_n(N_m x_2) [\psi'_n(N_2 x_2) - B_n \chi'_n(N_2 x_2)] - N_m \psi'_n(N_m x_2) [\psi_n(N_2 x_2) - B_n \chi_n(N_2 x_2)]}{D_n} \quad (18)$$

mit

$$A_n = \frac{N_2 \psi_n(N_2 x_1) \psi'_n(N_1 x_1) - N_1 \psi'_n(N_2 x_1) \psi_n(N_1 x_1)}{N_2 \chi_n(N_2 x_1) \psi'_n(N_1 x_1) - N_1 \chi'_n(N_2 x_1) \psi_n(N_1 x_1)}, \quad (19)$$

$$B_n = \frac{N_2 \psi_n(N_1 x_1) \psi'_n(N_2 x_1) - N_1 \psi'_n(N_1 x_1) \psi_n(N_2 x_1)}{N_2 \psi_n(N_1 x_1) \chi'_n(N_2 x_1) - N_1 \psi'_n(N_1 x_1) \chi_n(N_2 x_1)} \quad (20)$$

und den jeweiligen Nennern

$$C_n = N_2 \xi'_n(N_m x_2) [\psi_n(N_2 x_2) - A_n \chi_n(N_2 x_2)] - N_m \xi_n(N_m x_2) [\psi'_n(N_2 x_2) - A_n \chi'_n(N_2 x_2)], \quad (21)$$

$$D_n = N_2 \xi_n(N_m x_2) [\psi'_n(N_2 x_2) - B_n \chi'_n(N_2 x_2)] - N_m \xi'_n(N_m x_2) [\psi_n(N_2 x_2) - B_n \chi_n(N_2 x_2)], \quad (22)$$

die Koeffizienten der Felder innerhalb des Kerns

$$c_n = -\frac{N_2 N_1 F_n}{D_n} \frac{[\psi_n(N_2 x_1) \chi'_n(N_2 x_1) - \chi_n(N_2 x_1) \psi'_n(N_2 x_1)]}{[N_1 \chi_n(N_2 x_1) \psi'_n(N_1 x_1) - N_2 \psi_n(N_1 x_1) \chi'_n(N_2 x_1)]}, \quad (23)$$

$$d_n = -\frac{N_2 N_1 F_n}{C_n} \frac{[\psi_n(N_2 x_1) \chi'_n(N_2 x_1) - \chi_n(N_2 x_1) \psi'_n(N_2 x_1)]}{[N_2 \chi_n(N_2 x_1) \psi'_n(N_1 x_1) - N_1 \psi_n(N_1 x_1) \chi'_n(N_2 x_1)]}, \quad (24)$$

mit

$$F_n = [\psi'_n(N_m x_2) \xi_n(N_m x_2) - \psi_n(N_m x_2) \xi'_n(N_m x_2)], \quad (25)$$

und die Koeffizienten der Felder innerhalb der Schale

$$f_n = \frac{N_2 F_n}{D_n}, \quad g_n = \frac{N_2 F_n}{C_n}, \quad v_n = \frac{N_2 B_n F_n}{D_n}, \quad w_n = \frac{N_2 A_n F_n}{C_n} \quad (26)$$

bestimmt. Zur Übersichtlichkeit wurden hier die Riccati-Bessel-Funktionen $\psi_n(x) = xj_n(x)$, $\xi_n(x) = xh_n^{(1)}(x)$, $\chi_n(x) = -xy_n(x)$ und der Größenparameter $x_i = k_i r_i$ eingeführt und $\mu_i = 1$ für $i = 1, 2, m$ festgelegt.

Jede elektromagnetische Partialwelle ($\mathbf{E}_n; \mathbf{H}_n$) bzw. ($\mathbf{M}_{o1n}, \mathbf{N}_{e1n}; \mathbf{N}_{o1n}, \mathbf{M}_{e1n}$) setzt sich aus einer transversal elektrischen (TE-)Mode bzw. magnetischen Partialwelle ($\mathbf{M}_{o1n}; \mathbf{N}_{o1n}$) und einer transversal magnetischen (TM-)Mode bzw. elektrischen Partialwelle ($\mathbf{N}_{e1n}; \mathbf{M}_{e1n}$) zusammen. Die TE-Mode hat keine radiale elektrische Feldkomponente, siehe Gl. (6), und ist angeregt, wenn die Wellenzahl des eingestrahnten Lichts die Resonanzbedingung [41]

$$\operatorname{Re} D_n = 0 \wedge \operatorname{Im} D_n \ll 1 \quad (27)$$

der Koeffizienten b_n, c_n, f_n, v_n erfüllt. Dagegen hat die TM-Mode keine radiale magnetische Komponente, siehe Gl. (5) und ist angeregt, wenn die Wellenzahl des eingestrahnten Lichts der Resonanzbedingung

$$\operatorname{Re} C_n = 0 \wedge \operatorname{Im} C_n \ll 1 \quad (28)$$

der Koeffizienten a_n, d_n, g_n, w_n genügt.

Zur Charakterisierung des Streuprozesses wird im Weiteren, neben den elektromagnetischen Feldern, das aus ihnen resultierende Feld des zeitgemittelten Poynting-Vektors [42]

$$\mathbf{S}_i = \frac{1}{2} \frac{c}{4\pi} \operatorname{Re} [\mathbf{E}_i \times \mathbf{H}_i^*] \quad (29)$$

und die Extinktionseffizienz

$$Q_t = \sum_{n=1}^{\infty} Q_t^{(n)} = \frac{\sigma_t}{\pi r_2^2} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sigma_t^{(n)}}{\pi r_2^2} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{x_2^2} (2n+1) \operatorname{Re}[a_n + b_n] \quad (30)$$

verwendet. Diese entspricht dem Extinktionsquerschnitt σ_t normiert auf die Querschnittsfläche des Teilchens mit Gesamtradius r_2 . Der Extinktionsquerschnitt gibt das Verhältnis zwischen der Summe aus gestreuter und absorbierter Energie pro Sekunde zu der einfallenden Energie pro Einheitsfläche und Sekunde an. Üblicherweise werden in der Spektroskopie die Maxima der Extinktionseffizienz Q_t für Untersuchungen genutzt. Diese können zum einen auf resonante Anregungen von Moden und zum anderen auf die Interferenz vieler Moden zurückgeführt werden. Eine Mode bzw. Partialwelle der Ordnung n wird angeregt, wenn die eingestrahnte Wellenzahl die Resonanzbedingung Gl. (27) oder Gl. (28) erfüllt. Dann liefert der Koeffizient b_n bzw. a_n den wesentlichen Beitrag zur unendlichen Summe über alle Koeffizienten in Gl. (30), sodass die Resonanz häufig nach diesem Streukoeffizienten benannt wird. Im Gegensatz dazu ist für ein Interferenzmaximum das von der Modenordnung n unabhängige Verhalten der Zähler von a_n und b_n verantwortlich. Dabei kommt die Bezeichnung Interferenz aus der geometrischen Interpretation der Extinktionseffizienz als Überlagerung des einfallenden und des nach vorne gestreuten Lichtstrahls [38].

Klassifizierung der Resonanzen Bei der Lichtstreuung an sphärischen, beschichteten Teilchen treten abhängig vom Teilchenradius r_2 , dem Verhältnis zwischen Kern- zum Teilchenradius $f = r_1/r_2$ und den dielektrischen Funktionen $\varepsilon_{1,2}(\lambda^{-1})$ der verwendeten Materialien unterschiedliche Resonanzen auf. Da sich bei den Untersuchungen zur Ladungsmessung an Staubteilchen im Plasma die Materialkombination $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ als vielversprechend

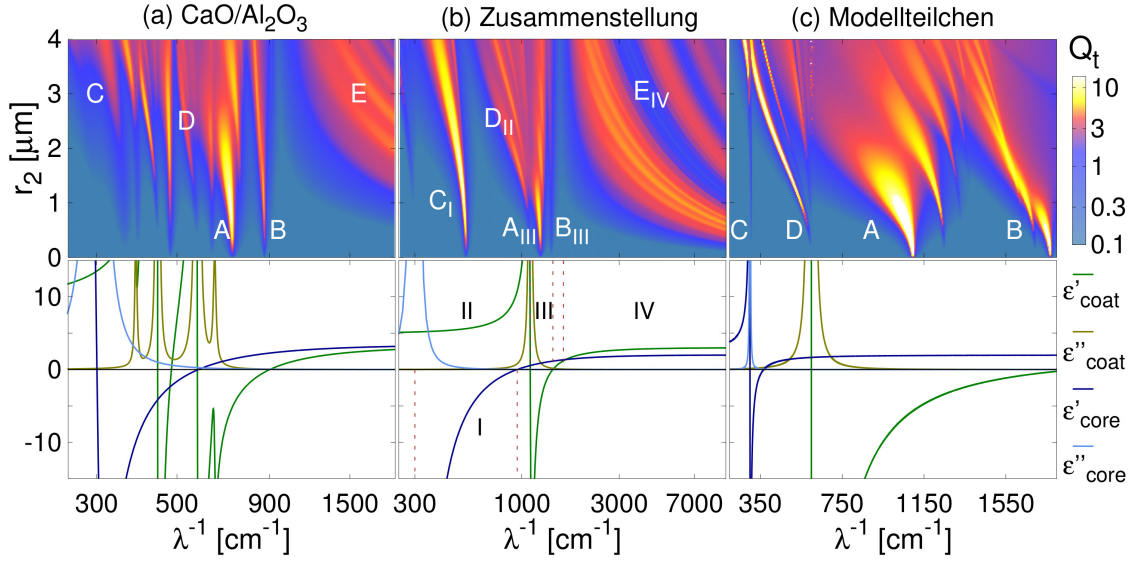


Abb. 2: Oben: Die Extinktionseffizienz Q_t in Abhängigkeit der Wellenzahl λ^{-1} und des Teilchenradius r_2 für ein Radienverhältnis $f = 0.7$ (adaptiert aus Artikel I). Es treten die Kernresonanz C, die *morphology-dependent resonances* D, E und die Oberflächenphononresonanzen der Schale A und B auf. Unten: Die jeweiligen dielektrischen Funktionen der verwendeten Kern-Schale-Teilchen nach Gl. (31) und Tab. 1.1.

erwies [20], sind die zugehörige Extinktionseffizienz Q_t in Abhängigkeit des Gesamtradius r_2 und der Wellenzahl λ^{-1} bei festem Radienverhältnis $f = 0.7$ und die dielektrischen Funktionen der Materialien in Abb. 2(a) dargestellt. Das Plasma wird im Weiteren stets als Vakuum mit $\varepsilon_m = 1$ beschrieben. Die Parameter der dielektrischen Funktion

$$\varepsilon(\lambda^{-1}) = \varepsilon_\infty + \sum_i \frac{f_i \lambda_{\text{TO},i}^{-2}}{\lambda_{\text{TO},i}^{-2} - \lambda^{-2} - i\gamma_i \lambda^{-1}} \quad (31)$$

von CaO und Al_2O_3 sind in Tab. 1.1 aufgeführt, wobei ε_∞ die dielektrische Konstante für hohe Wellenzahlen, f_i der Gewichtungparameter und γ_i die Dämpfung des jeweiligen transversal optischen (TO-)Phonons $\lambda_{\text{TO},i}^{-1}$ ist. Die durch zahlreiche TO-Phononen geprägte dielektrische Funktion des Al_2O_3 und das in unmittelbarer Nähe dazu liegende TO-Phonon des CaO führen zu einer komplizierten Resonanzstruktur der Extinktionseffizienz, in der Resonanzen unterschiedlichen physikalischen Ursprungs auftreten, sodass ein Vertreter jeder Resonanzart in Abb. 2(a) mit einem lateinischen Buchstaben adressiert ist. Um ihre charakteristischen Eigenschaften besser herauszuarbeiten, wird ein an das CaO/ Al_2O_3 -System angelehntes Modellteilchen mit einer einfachen, speziell für diesen Zweck konzipierten dielektrischen Funktion verwendet, siehe Abb. 2(b) und Tab. 1.1 für die Parameter. Die auftretenden Resonanzarten werden zunächst grob in Oberflächenphononresonanzen C_I , A_{III} , B_{III} und *morphology-dependent resonances* (MDR) D_{II} , E_{IV} unterteilt, wobei der römische Index den zugehörigen, charakteristischen Wellenzahlbereich in der Darstellung der dielektrischen Funktionen angibt.

Die *morphology-dependent resonances* werden, um den unterschiedlichen Linienbreiten der Resonanzen im Wellenzahlbereich II und IV Rechnung zu tragen, in normale optische Resonanzen D_{II} und *whispering-gallery modes* (WGM) E_{IV} unterteilt. Die optischen

	Abb. 2(a)		Abb. 2(b)		Abb. 2(c)		Abb. 16	
	CaO	Al ₂ O ₃	Kern	Schale	Kern	Schale	Kern	Schale
ε_∞	3.3856	3.2	2	3	2	2	10	3
ε_0	–	9.0	20	5	3	20	20	5
$\lambda_{\text{TO},1}^{-1}[\text{cm}^{-1}]$	300	385	300	1100	300	600	300	1100
f_1	9	0.3	18	2	1	18	10	2
$\gamma_1[\text{cm}^{-1}]$	32	5.58	0.03	0.03	0.01	0.01	0.03	0.03
$\lambda_{\text{TO},2}^{-1}[\text{cm}^{-1}]$	–	442	–	–	–	–	–	–
f_2	–	2.7	–	–	–	–	–	–
$\gamma_2[\text{cm}^{-1}]$	–	4.42	–	–	–	–	–	–
$\lambda_{\text{TO},3}^{-1}[\text{cm}^{-1}]$	–	569	–	–	–	–	–	–
f_3	–	3	–	–	–	–	–	–
$\gamma_3[\text{cm}^{-1}]$	–	11.38	–	–	–	–	–	–
$\lambda_{\text{TO},4}^{-1}[\text{cm}^{-1}]$	–	635	–	–	–	–	–	–
f_4	–	0.3	–	–	–	–	–	–
$\gamma_4[\text{cm}^{-1}]$	–	12.7	–	–	–	–	–	–
m_e^*/m_e	–	0.4	–	–	–	–	–	–
χ [eV]	–0.86	2.58	–	–	–	–	–	–

Tab. 1.1: Parameter der dielektrischen Funktionen von CaO [43], Al₂O₃ [44, 45] und der Modellteilchen aus den genannten Abbildungen sowie die effektive Elektronenmasse m_e^* [46] und die Elektronenaffinität χ [47, 48].

Resonanzen [49] treten für Wellenzahlen kleiner der TO-Phononresonanz λ_{TO}^{-1} des Schalenmaterials im Bereich II auf, der durch die dielektrische Funktion der Schale $\varepsilon_2' \gg 1$, $\varepsilon_2'' \leq 1$ und den Größenparameter des Teilchens $x_2 \ll 1$ charakterisiert ist, die dielektrische Funktion des Kerns ist hier nicht von Bedeutung. Es können nur Moden niedriger Ordnung angeregt werden, so sind in Abb. 2(b) im Bereich II in aufsteigender Reihenfolge der Resonanzwellenzahl die TE-Moden b_1 , b_2 , b_3 und die TM-Mode a_2 angeregt. Zusätzlich zur dissipativen Dämpfung unterliegen sie aufgrund ihrer niedrigen Ordnung einer starken Strahlungsdämpfung (*radiative damping*), die sich invers zur Modenordnung verhält [25]. Der Wellenzahlbereich IV der WGM ist durch $\varepsilon_2' \gtrsim 1$, $\varepsilon_2'' \ll 1$ und $x_2 \gtrsim 1$ charakterisiert [50]. Hier werden Moden hoher Ordnung angeregt, so sind in Abb. 2(b) Moden bis ca. $n = 23$ zu sehen. Sie erfahren sowohl eine viel geringere Strahlungsdämpfung als auch wegen $\varepsilon_2'' \ll 1$ eine sehr geringe Dissipation, sodass WGM als schmale Rippel bzw. in der Darstellung der Abb. 2(b) als dünne Linien auftreten. Darüber hinaus sind sie in eine Struktur aus breiten Interferenzmaxima eingebettet [41].

Um die Unterschiede der beiden Arten der MDR herauszuarbeiten, ist in Abb. 3 die elektrische Feldamplitude $|\mathbf{E}|^2$ der optischen TE-Mode b_2 und der TE-WGM b_{15}^1 und b_{15}^2 bei einer Wellenzahl leicht größer der jeweiligen Resonanzwellenzahl ausgewertet und auf den entsprechenden Maximalwert $|\mathbf{E}_{\text{max}}|^2$ normiert. Ausgezeichnet hierfür ist die yz -Ebene, da hier das elektrische Feld der untersuchten Moden nur eine Komponente hat, $\mathbf{E} \propto \mathbf{M}_{omn} \propto \hat{\mathbf{e}}_\phi$, siehe Gl. (6). Die optische b_2 -Mode weist $2n$ Feldmaxima in der Schale auf, weil die Modenordnung n die Nullstellenanzahl der assoziierten Legendre-Polynome $P_n^1(\cos\theta)$ und somit die Anzahl der polaren Knotenflächen bestimmt. Zwar ist das Feld im Teilchenkern kleiner als in der Schale, im Vergleich zu den WGM ist die Feldamplitude jedoch noch

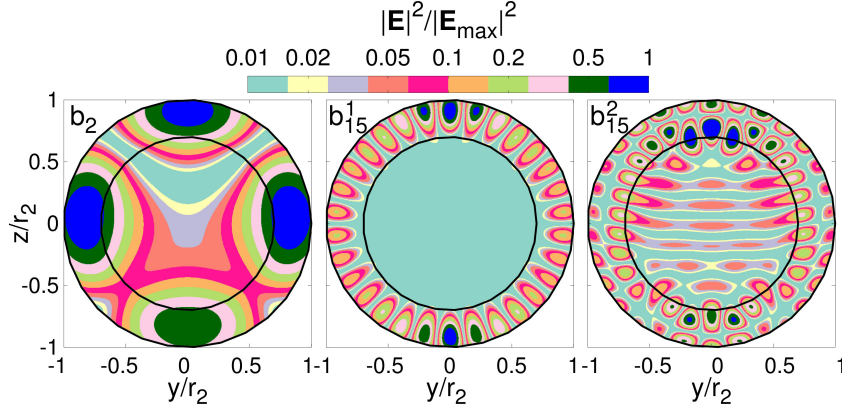


Abb. 3: Die normierte, in der yz -Ebene ausgewertete, elektrische Feldamplitude $|\mathbf{E}|^2/|\mathbf{E}_{\max}|^2$ im Inneren des Modellteilchens aus Abb. 2(b) mit Radius $r_2 = 3 \mu\text{m}$ für die Resonanzmoden b_2 (optische Resonanz), b_{15}^1 (*whispering-gallery mode*) und b_{15}^2 (*whispering-gallery mode* mit zwei radialen Knotenflächen) bei Wellenzahlen leicht größer als die exakten Resonanzpositionen $\lambda^{-1} = 874 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda^{-1} = 5922 \text{ cm}^{-1}$ und $\lambda^{-1} = 7279 \text{ cm}^{-1}$.

stark über das gesamte Teilchenvolumen verteilt. Im Wellenzahlbereich der WGM können Mie-Koeffizienten derselben Modenordnung bei unterschiedlichen Wellenzahlen angeregt werden, wobei sich die Feldstruktur stark verändert. Zur eindeutigen Kennzeichnung der WGM werden die resonanten Streukoeffizienten nach der Anzahl der radialen Knotenflächen, also den Nullstellen in radialer Richtung, nummeriert [41]. So weist die b_{15}^1 -Mode bei $\lambda^{-1} = 5922 \text{ cm}^{-1}$ eine radiale Knotenfläche auf, das zugehörige radiale Maximum ist deutlich als Kreis erhöhter Amplitude in Abb. 3 zu erkennen. Bei der b_{15}^2 -Mode, die für $\lambda^{-1} = 7279 \text{ cm}^{-1}$ resonant ist, treten zwei radiale Knotenflächen auf, die zur Ausbildung zweier Ringe aus Amplitudenmaxima führen. Im Vergleich zu optischen Moden sind die WGM mit einer radialen Mode dadurch gekennzeichnet, dass die Feldamplitude sehr stark am Teilchenrand lokalisiert und im Inneren klein ist. Eine zweite radiale Knotenfläche führt dazu, dass sich das Feld weiter ins Teilcheninnere schiebt. In vorhergehenden Untersuchungen haben sich beide Arten der MDR als ungeeignet für die optische Ladungsmessung erwiesen [18].

Die zweite Resonanzart im Spektrum der Extinktionseffizienz bilden die Oberflächenphononresonanzen C_I , A_{III} , B_{III} , siehe Abb. 2(b). Sie treten an Grenzflächen zwischen zwei Medien auf, deren dielektrische Funktionen sich im Vorzeichen unterscheiden [38]. Bei typischen Dielektrika ist die dielektrische Funktion $\varepsilon(\lambda^{-1})$ zwischen der transversal optischen λ_{TO}^{-1} und der longitudinal optischen Phononresonanz λ_{LO}^{-1} negativ, sodass für Wellenzahlen $\lambda_{TO}^{-1} < \lambda^{-1} < \lambda_{LO}^{-1}$ in diesen Materialien Oberflächenphononen angeregt werden können, wenn im angrenzenden Raumbereich $\varepsilon(\lambda^{-1}) > 0$ gilt. Im Wellenzahlbereich I der Abb. 2(b) ist $\varepsilon_1 < 0$ und $\varepsilon_2 > 0$, sodass die dort auftretende Resonanz C_I eine Oberflächenphononresonanz des Kernmaterials ($i = 1$) ist, die im Weiteren als Kernresonanz bezeichnet wird. Umgekehrt verhält es sich im Wellenzahlbereich III, hier ist $\varepsilon_1 > 0$ und $\varepsilon_2 < 0$, wieder kann an der Kern-Schale-Grenzfläche eine Resonanz auftreten, diesmal jedoch im Bereich der Oberflächenphononresonanz des Schalenmaterials, sodass die Resonanz als eine Hohlraum- bzw. Kavitätenmode verstanden wird [38]. Ein weiterer Vorzeichenwechsel der dielektrischen Funktion tritt an der Schale-Vakuum-Grenzfläche auf, da hier $\varepsilon_2 < 0$ und

$\varepsilon_m = 1$ ist. Im Wellenzahlbereich III kann also sowohl an der Kern-Schale- als auch an der Schale-Medium-Grenzfläche eine Resonanz angeregt werden. Das betrachtete Modellteilchen unterstützt beide Oberflächenresonanzen, wobei die zugehörigen elektromagnetischen Felder aufgrund der endlichen Schalendicke und einer geringen Differenz der Resonanzwellenzahlen stark wechselwirken. In Anlehnung an die Beschreibung der Molekülbildung durch Wechselwirkung von Eigenzuständen zunächst entkoppelter Atome wird dies als Hybridisierung der Oberflächenphononen bezeichnet [21, 22]. Sie führt dazu, dass die resultierenden Oberflächenphononresonanzen A_{III} und B_{III} eine vom Radienverhältnis abhängige Mischung der entkoppelten Resonanzen sind. Für die verwendeten dielektrischen Funktionen und das Radienverhältnis $f = 0.7$ weist die Resonanz A_{III} vor allem Eigenschaften der Resonanz eines homogenen Teilchens eingebettet ins Vakuum auf, während B_{III} vor allem die Eigenschaften einer in das Schalenmaterial eingebetteten Kavität zeigt. Beide Oberflächenphononen sind TM-Moden, da die Resonanzbedingung der TE-Moden, siehe Gl. (27), für $\lambda_{\text{TO}}^{-1} < \lambda^{-1} < \lambda_{\text{LO}}^{-1}$ und $x_2 \lesssim 1$ nicht erfüllbar ist [41]. In Abb. 2(b) ist, in aufsteigender Reihenfolge der Resonanzwellenzahl, aufgrund der resonanten Koeffizienten a_1 , a_2 und a_3 die angeregte Dipol-, Quadrupol- und Hexapolmode des Oberflächenphonons A_{III} zu erkennen. Die Resonanz B_{III} ist bei dem verwendeten Modellteilchen kaum ausgeprägt. Bei Untersuchungen zur optischen Ladungsmessung an beschichteten, dielektrischen Teilchen hat sich jedoch vor allem die Resonanz B_{III} besonders sensitiv im Hinblick auf die zusätzlichen Ladungsträger gezeigt [20]. Dies motiviert eine tiefere Analyse der Oberflächenphononresonanz B_{III} und ihrer Hybridisierung mit der Resonanz A_{III} unter Verwendung eines weiteren, speziell dafür konzipierten Modellteilchens. Die zugehörige Extinktionseffizienz und die dielektrische Funktion nach Gl. (31) mit Parametern aus Tab. 1.1 ist in Abb. 2(c) dargestellt. Im Weiteren ist mit dem Modellteilchen immer dieses System gemeint. Die dielektrische Funktion des Kerns und der Schale wurden dabei so gewählt, dass die Multipole der Resonanzen A und B deutlich voneinander abgegrenzt zu erkennen sind. Sie gehören zu den resonanten Koeffizienten a_1, a_2, a_3, a_4 für die Resonanz A und a_1, a_2, a_3 für die Resonanz B (für Details der Zuordnung siehe Artikel I). Das Modellteilchen unterstützt weiterhin die Anregung der b_1 -Mode der optischen Resonanz D und der a_1 -Mode der Kernresonanz C.

Um den Unterschied zwischen der Oberflächenphononresonanz eines homogenen Teilchens, der Kernresonanz und den hybridisierten Oberflächenphononresonanzen eines beschichteten Teilchens zu verdeutlichen, ist in Abb. 4 zum einen die Oberflächenladungsdichte, induziert durch das in x -Richtung einfallende elektrische Feld, $\sigma_s = \hat{\mathbf{n}} \cdot (\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_{i+1})$ für $i = 1, 2$, mit der Polarisation $\mathbf{P}_i = \frac{1}{4\pi}(\varepsilon_i - 1)\mathbf{E}_i$ und dem Normalenvektor $\hat{\mathbf{n}}$, und zum anderen die Richtung des elektrischen Feldes, gegeben durch die Gln. (9), (11), (13) und (15), für die jeweilige Dipolmode dargestellt, wobei für die Auswertung eine leicht größere Wellenzahl als die jeweils exakte Resonanzwellenzahl verwendet wurde (für die Diskussion der elektrischen Feldamplitude siehe Artikel I). Beim homogenen Teilchen ist in Abb. 4(a) das typische Feld einer Dipolanregung zu erkennen, die induzierte Oberflächenladungsdichte ist positiv für $x < 0$ und negativ für $x > 0$. Der Dipol zeigt somit in negative x -Richtung und ist dem in positive x -Richtung einfallenden elektrischen Feld entgegengesetzt. Bei der Kernresonanz in Abb. 4(b) ist die Dipolmode an der Kern-Schale-Grenzfläche angeregt und induziert einen schwachen Dipol an der Schale-Vakuum-Grenzfläche, wobei das elektrische Feld in der Schale vollständig durch die Kernresonanz dominiert wird. An den a_1 -Moden der Oberflächenphononen A und B, im Weiteren mit A_1 und B_1 bezeichnet, sind an beiden Grenzflächen starke Dipole angeregt, sodass das elektrische Feld in der Schale wesentlich

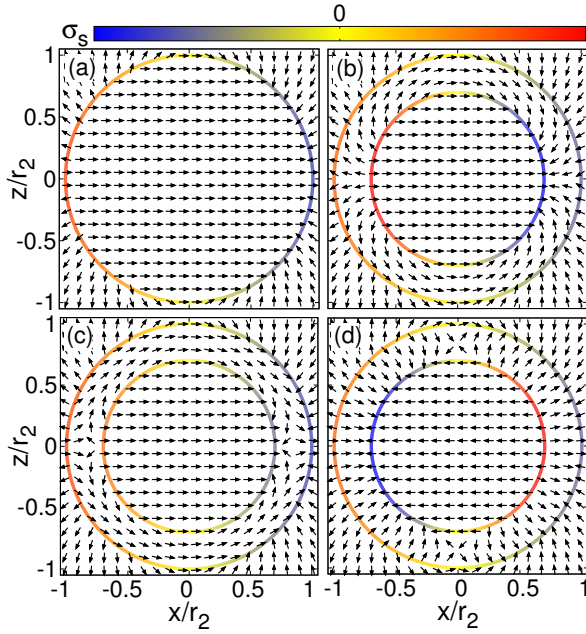


Abb. 4: Oberflächenladungsdichte σ_s und Richtung des E-Feldes einer a_1 -Mode (a) des Oberflächenphonons eines homogenen Teilchens aus dem Schalenmaterial des Modellteilchens für $\lambda^{-1} = 1404.5 \text{ cm}^{-1}$, (b) der Kernresonanz für $\lambda^{-1} = 306.026 \text{ cm}^{-1}$, (c) der Oberflächenphononresonanz A für $\lambda^{-1} = 1095.669 \text{ cm}^{-1}$ und (d) der Oberflächenphononresonanz B für $\lambda^{-1} = 1767.294 \text{ cm}^{-1}$ des Modellteilchens aus Abb. 2(c) (adaptiert aus Artikel I).

durch die Superposition des transmittierten Feldes des äußeren und des gestreuten Feldes des inneren Oberflächenphonons bestimmt ist. Bei der Resonanz A_1 ist das transmittierte Feld des äußeren Dipols dem gestreuten Feld des inneren Dipols im Bereich der x -Achse entgegengesetzt, sodass es bei $z = 0$, $x/r_2 \approx \pm 0.8$ zur vollständigen destruktiven Interferenz kommt. Im Bereich der z -Achse sind die Felder gleich gerichtet und es kommt zur konstruktiven Interferenz. Bei der Resonanz B_1 weisen das gestreute Feld des inneren Dipols und das transmittierte Feld des äußeren Dipols in der Nähe der x -Achse in dieselbe Richtung, sind jedoch im Bereich der z -Achse entgegengerichtet, sodass es bei $x = 0$, $z/r_2 \approx \pm 0.8$ zur vollständigen destruktiven Interferenz kommt. Die relative Ausrichtung der Dipole, parallel bei der energetisch tiefer gelegenen Resonanz A_1 und antiparallel bei der energetisch höher gelegenen Resonanz B_2 (für die Quadrupolmode siehe Artikel I), gilt nicht generell, sondern hängt stark von den Materialparametern ab, vgl. Abb. 16 in der späteren Diskussion. Das Modellteilchen wurde so gewählt, dass die Eigenschaften der Oberflächenphononresonanzen des $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchens reproduziert werden.

Das anomale Streuregime Es wird nun das Streuregime der Oberflächenphononen des $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchens untersucht. Dies ist eine Näherung der exakten Mie-Theorie in einem gewissen Parameterbereich, die die charakteristischen Eigenschaften der Streugrößen reproduziert. Der wesentliche Parameter ist dabei der Größenparameter $x_2 = 2\pi r_2/\lambda$, der das Verhältnis zwischen Teilchenradius r_2 und der einfallenden Wellenlänge des Lichts λ angibt. Das dominierende Streuregime für $x_k \ll 1$ und $|N_{\text{ges}}|x_k \ll 1$ ist die Rayleigh-Streuung [49], wobei N_{ges} der Brechungsindex und x_k der Größenparameter des k -fach beschichteten Teilchens ist. Kommt es jedoch zusätzlich aufgrund eines kleinen Imaginärteils der dielektrischen Funktion des Gesamtteilchens $\varepsilon''_{\text{ges}} \ll 1$ zur einer geringen dissipativen Dämpfung, kann anomale Streuung [24, 25, 51, 52] auftreten, die sich wesentlich von der Rayleigh-Streuung unterscheidet. Um die Streugrößen des $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchens in beiden Streuregimen zu untersuchen, werden die Streukoeffizienten a_n und b_n , siehe Gl. (17) und

(18), analog zum homogenen Teilchen [25], zu

$$a_n = \frac{F_n(x_1, x_2)}{F_n(x_1, x_2) + iG_n(x_1, x_2)} \quad (32)$$

$$= \frac{F_n(x_2) + \frac{F_n(x_1)}{G_n(x_1)}L_n(x_2)}{\left[F_n(x_2) + \frac{F_n(x_1)}{G_n(x_1)}L_n(x_2) \right] + i \left[G_n(x_2) + \frac{F_n(x_1)}{G_n(x_1)}H_n(x_2) \right]} \quad (33)$$

und für b_n entsprechend umgeschrieben, beachte die implizite Definition von $F_n(x_1, x_2)$ und $G_n(x_1, x_2)$. Dazu ist die Hankelfunktion in ihre Besselfunktionen $h_n^1 = j_n + iy_n$ zerlegt worden, sodass nur die Riccati-Bessel-Funktionen $\psi_n(x) = xj_n(x)$, $\chi_n(x) = -xy_n(x)$ in den eingeführten Funktionen

$$F_n(x_i) = N_i \psi'_n(N_{i+1}x_i) \psi_n(N_i x_i) - N_{i+1} \psi_n(N_{i+1}x_i) \psi'_n(N_i x_i) \quad (34)$$

$$\approx \tilde{F}_n(x_i) = \frac{n+1}{[(2n+1)!!]^2} N_i^n N_{i+1}^n x_i^{2n+1} (N_i^2 - N_{i+1}^2), \quad (35)$$

$$G_n(x_i) = N_{i+1} \psi'_n(N_i x_i) \chi_n(N_{i+1}x_i) - N_i \psi_n(N_i x_i) \chi'_n(N_{i+1}x_i) \quad (36)$$

$$\approx \tilde{G}_n(x_i) = \frac{n}{2n+1} \frac{N_i^n}{N_{i+1}^{n+1}} \left(\frac{n+1}{n} N_{i+1}^2 + N_i^2 \right), \quad (37)$$

$$L_n(x_i) = N_i \psi'_n(N_{i+1}x_i) \chi_n(N_i x_i) - N_{i+1} \psi_n(N_{i+1}x_i) \chi'_n(N_i x_i) \quad (38)$$

$$\approx \tilde{L}_n(x_i) = \frac{n}{2n+1} \frac{N_{i+1}^n}{N_i^{n+1}} \left(\frac{n+1}{n} N_i^2 + N_{i+1}^2 \right), \quad (39)$$

$$H_n(x_i) = N_{i+1} \chi'_n(N_i x_i) \chi_n(N_{i+1}x_i) - N_i \chi_n(N_i x_i) \chi'_n(N_{i+1}x_i) \quad (40)$$

$$\approx \tilde{H}_n(x_i) = \frac{[(2n)!]^2}{2^{2n} (n!)^2} \frac{1}{x_i^{2n+1}} \frac{1}{N_i^{n+1} N_{i+1}^{n+1}} (N_i^2 - N_{i+1}^2) \quad (41)$$

auftreten. Die angegebenen Näherungen gelten für $x_i \ll 1$, dies ist der Größenparameter des Kerns ($i = 1$) bzw. des Teilchens ($i = 2$), und führen auf $b_n \propto x_2^{2n+3}$, sodass dieser Koeffizient in beiden Streuregimen vernachlässigt wird.

Die Rayleigh-Streuung basiert auf einer quasistatischen Näherung der Streukoeffizienten für $x_i \ll 1$, sodass die Strahlungsdämpfung, gegeben analog zum homogenen Teilchen [25] durch $F_n(x_1, x_2) \propto x_2^{2n+1}$ im Nenner des Streukoeffizienten a_n , und alle Moden $n > 1$ vernachlässigt werden [53]. Die Extinktionseffizienz

$$Q_t = \frac{6}{x_2^2} \operatorname{Re} \frac{\tilde{F}_1(x_1, x_2)}{i\tilde{G}_1(x_1, x_2)} \approx \frac{6}{x_2^2} \frac{\tilde{F}_1''(x_1, x_2) \tilde{G}_1'(x_1, x_2)}{[-\tilde{G}_1'(x_1, x_2)]^2 + [\tilde{G}_1''(x_1, x_2)]^2} \quad (42)$$

ist damit in Resonanznähe eine Lorentzkurve, daher entsprechen die Resonanzstellen den Nullstellen von $\tilde{G}_1''(x_1, x_2)$ und die dissipative Dämpfung der Funktion $-\tilde{G}_1'(x_1, x_2)$, weiterhin analog zum homogenen Teilchen. In der Literatur werden häufig die Funktionen $\tilde{F}_1^{\text{Lit}}(x) = \tilde{F}_1(x)/\sqrt{\varepsilon}$ und $\tilde{G}_1^{\text{Lit}}(x) = \tilde{G}_1(x)/\sqrt{\varepsilon}$ diskutiert, sodass dann \tilde{G}_1'' , $-\tilde{G}_1'$, $-\tilde{F}_1''$ den Funktionen $\tilde{G}_1^{\prime, \text{Lit}}$, $\tilde{G}_1^{\prime\prime, \text{Lit}}$, $-\tilde{F}_1^{\prime, \text{Lit}}$ entsprechen.

Anomale Streuung [24, 25, 51, 52] tritt auf, wenn die Strahlungsdämpfung gegenüber der dissipativen Dämpfung dominiert, sodass im Gegensatz zur Rayleigh-Näherung $F_n(x_1, x_2) \propto x_2^{2n+1}$ im Nenner des Streukoeffizienten a_n nicht vernachlässigbar ist. Die

strenge quasistatische Näherung muss dann zugunsten der Retardierung aufgebrochen werden, sodass auch höhere Moden zur Extinktionseffizienz beitragen können. Grob gesagt tritt die anomale Streuung für $x_2 \ll 1$ dann auf, wenn $\varepsilon''_{\text{ges}} \ll 1$ gilt, wobei das Teilchen nicht zu klein sein darf. Dann wird die quasistatische Rayleigh-Approximation trotz kleinem Größenparameter ungenügend. Im anomalen Streuregime ist die Extinktionseffizienz in Gl. (30) durch die Lorentzkurve

$$Q_t = \frac{2}{x_2^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \frac{[\tilde{F}_n''(x_1, x_2)]^2 + \tilde{F}_n''(x_1, x_2) \tilde{G}_n'(x_1, x_2)}{[(-\tilde{G}_n'(x_1, x_2)) + (-\tilde{F}_n''(x_1, x_2))]^2 + [\tilde{G}_n''(x_1, x_2)]^2} \quad (43)$$

in Resonanznähe gegeben, wobei $b_n \propto x_2^{2n+3}$ wegen $x_2 \ll 1$ weiterhin vernachlässigt wird. Für ungerade Modenordnungen n entspricht die Interpretation der Funktionen der in Gl. (42), wobei zusätzlich die Strahlungsdämpfung gegeben durch $-\tilde{F}_n''(x_1, x_2)$ dazukommt. Für gerade Ordnungen n müssen die Funktionen \tilde{G}_n'' , $-\tilde{G}_n'$, $-\tilde{F}_n''$ in Gl. (43) durch die Funktionen \tilde{G}_n'' , \tilde{G}_n'' , $-\tilde{F}_n''$ ersetzt werden, die dann jeweils die Resonanzstellen, die dissipative Dämpfung und die Strahlungsdämpfung beschreiben.

Die unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Streuregime im Bereich $x_2 \ll 1$ und $|N_{\text{ges}}|x_2 \ll 1$ resultieren aus der dominierenden Dämpfung an der Resonanzstelle des angeregten Oberflächenphonons, dabei führt $-G_1' \gg -F_1''$ zur Rayleigh- und $-G_1' \ll -F_1''$ zur anomalen Streuung. Während die dissipative Dämpfung $-G_1'$ wesentlich durch den Imaginärteil der dielektrischen Funktionen bestimmt ist und für $\varepsilon_1'' = \varepsilon_2'' = 0$ verschwindet, bleibt die Strahlungsdämpfung $-F_1''$ dabei endlich, da sie vor allem eine Funktion des Größenparameters x_2 ist. Weiterhin unterscheiden sich die zwei Dämpfungsarten in ihrer Abhängigkeit von der Modenordnung n , die dissipative Dämpfung unterdrückt höhere Moden stärker, wohingegen die Strahlungsdämpfung das gegenteilige Verhalten zeigt und höhere Moden weniger stark dämpft als niedrige, siehe Gln. (37), (35). Die Untersuchungen der Strahlungsdämpfung und dissipativen Dämpfung eines Systems können mithilfe der Gln. (34), (36), (38), (40) ohne die Näherung für $x_i \ll 1$ durchgeführt werden.

Die Ausführungen lassen sich auf beliebige Schichtstrukturen des Streuteilchens $i = 1, \dots, k$ erweitern, indem der Koeffizient a_n mithilfe der Gln. (34), (36), (38), (40) in die Form

$$a_n(x_1, \dots, x_k) = \frac{F_n(x_1, \dots, x_k)}{F_n(x_1, \dots, x_k) + iG_n(x_1, \dots, x_k)} \quad (44)$$

gebracht wird, wobei

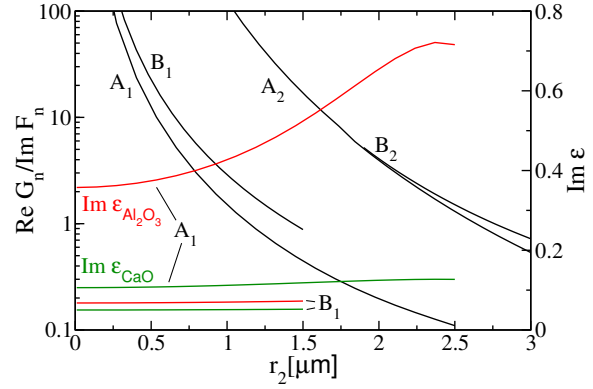
$$F_n(x_1, \dots, x_i) = F_n(x_i) + \frac{F_n(x_1, \dots, x_{i-1})}{iG_n(x_1, \dots, x_{i-1})} L_n(x_i) \quad (45)$$

$$\text{und } G_n(x_1, \dots, x_i) = G_n(x_i) + \frac{F_n(x_1, \dots, x_{i-1})}{iG_n(x_1, \dots, x_{i-1})} H_n(x_i). \quad (46)$$

Diese iterativen Ausdrücke ermöglichen es, die analytisch exakten Streukoeffizienten a_n , b_n analog, ohne das Lösen eines Gleichungssystems zu verwenden und tragen zum Verständnis der Zusammensetzung der komplexen Streukoeffizienten bei.

Für die Einordnung des Streuregimes der Oberflächenphononresonanzen A_n , B_n des CaO/Al₂O₃-Teilchen wird in Abb. 5 das Verhältnis der dissipativen Dämpfung zur Strahlungsdämpfung $G_n'(x_1, x_2)/F_n''(x_1, x_2)$ an den Resonanzstellen der Dipol- und Quadrupolmoden ($n = 1, 2$) für Teilchenradien bis $r_2 = 3 \mu\text{m}$ ausgewertet und für die Dipolmoden die

Abb. 5: Verhältnis zwischen der dissipativen Dämpfung $-G'_n(x_1, x_2)$ zur Strahlungsdämpfung $-F''_n(x_1, x_2)$ an den Dipol- und Quadrupolresonanzen A_1, B_1 und A_2, B_2 des $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchens in Abhängigkeit des Teilchenradius r_2 . Zusätzlich sind die Imaginärteile der dielektrischen Funktionen der Materialien an den Resonanzpositionen der Dipolmoden dargestellt.



zugehörigen Imaginärteile der dielektrischen Funktionen $\epsilon''_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, ϵ''_{CaO} dargestellt. Das Kriterium für das anomale Streuregime $F''_1(x_1, x_2) \gg G'_1(x_1, x_2)$ wird an den Dipolmoden A_1, B_1 erst für Teilchenradien $r_2 > 1 \mu\text{m}$ erfüllt, solch große Teilchen sind für die optische Ladungsmessung, die die Untersuchungen motiviert, ungeeignet. Für kleinere, passendere Teilchen um $r_2 \approx 0.5 \mu\text{m}$ beträgt das Verhältnis der dissipativen Dämpfung zur Strahlungsdämpfung $G'_1(x_1, x_2)/F''_1(x_1, x_2) \approx \mathcal{O}(10)$, wobei die Strahlungsdämpfung bei der Resonanz A_1 leicht größeren Einfluss hat als bei der Resonanz B_1 und dies obwohl $\epsilon''_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ und ϵ''_{CaO} an der Resonanz B_1 kleiner und der Größenparameter x_2 des Teilchens aufgrund der höheren Resonanzwellenzahlen, siehe Abb. 2(c), größer ist. Dies liegt daran, dass sowohl die Strahlungsdämpfung $-F''_n(x_1, x_2)$ als auch die dissipative Dämpfung $-G'_n(x_1, x_2)$ eines Kern-Schale-Teilchens komplizierte Funktionen, das heißt Summen, Differenzen und Verhältnisse, der dielektrischen Funktionen beider Materialien sind und somit keine einfachen Schlussfolgerungen aufgrund einzelner Parameter zulassen. Für die Quadrupolmoden wird die Strahlungsdämpfung erst für Teilchen $r_2 > 2.5 \mu\text{m}$ bedeutsam, wobei der Größenparameter an den Resonanzstellen $x_2 \approx \mathcal{O}(1)$ beträgt, sodass eine wesentliche Voraussetzung der anomalen Streuung nicht mehr erfüllt ist und die volle Mie-Theorie zur Beschreibung der Streuung an diesen Teilchen verwendet werden muss. Es zeigt sich, dass das Kriterium für das Auftreten der anomalen Streuung $F''_1(x_1, x_2) \gg G'_1(x_1, x_2)$ nicht auf die zur optischen Ladungsmessung geeigneten Teilchen mit Radius $r_2 \approx 0.5 \mu\text{m}$ zutrifft. Da sich jedoch diese Bedingung bereits für das homogene Teilchen als zu strikt erwiesen hat [25], wird eine genaue Analyse der Streueigenschaften im Fern- und Nahfeld durch Auswertung der Extinktionseffizienz und der Topologie des Poynting-Vektorfeldes durchgeführt.

Eigenschaften des Fernfeldes In Abb. 6 wird die Extinktionseffizienz Q_t des $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchens unter Verwendung verschiedener Approximationen in Abhängigkeit des Teilchenradius r_2 und der Wellenzahl λ^{-1} (linkes Panel) und für zwei feste Teilchenradien (rechtes Panel) untersucht und mit den Ergebnissen der analytisch exakten Mie-Theorie verglichen. Werden keine Näherungen verwendet, so sind deutlich die Dipol-, Quadrupol- und für die Resonanz A die Hexapolmode der Oberflächenphononresonanzen A_i, B_i mit $i = 1, 2, 3$ zu erkennen (linkes Panel, oben) (für Details der Zuordnung siehe Artikel I). Die Strahlungsdämpfung unterdrückt niedrige Moden stärker als hohe, sodass ihre Vernachlässigung im Streukoeffizienten a_n (linkes Panel, mittig) zu einer Überschätzung der Dipolmoden A_1, B_1 führt. Genau das gegenteilige Verhalten tritt auf, wenn die zur Modenordnung proportionale, dissipative Dämpfung zugunsten der reinen anomalen

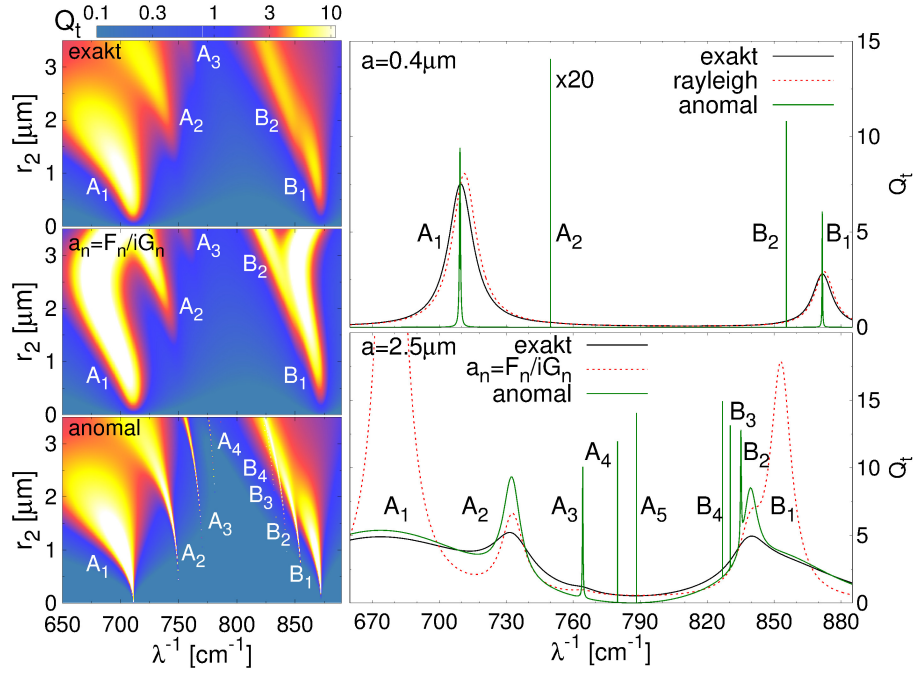


Abb. 6: Linkes Panel: Die Extinktionseffizienz Q_t des $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchens nach Gl. (30) mit $b_n = 0$ für die Resonanzen A_n, B_n der Modenordnung n in Abhängigkeit des Teilchenradius r_2 und der Wellenzahl λ^{-1} berechnet mittels der exakten Mie-Formeln (oben), ohne die Strahlungsdämpfung mit $a_n = F_n(x_1, x_2)/iG_n(x_1, x_2)$ (mittig) und für die reine anomale Streuung ohne dissipative Dämpfung $\varepsilon''_{\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3} = 0$ (unten). Rechtes Panel: Extinktionseffizienz für zwei feste Teilchenradien r_2 berechnet mittels der Rayleigh-Approximation nach Gl. (42) und der im linken Panel verwendeten Approximationen.

Streuung vernachlässigt wird (linkes Panel, unten). Die hohen Moden werden dann im Vergleich zur vollen Mie-Rechnung überbetont, sodass Resonanzen A_4 und sogar B_4 zu erkennen sind.

Die inverse Hierarchie der Moden, die Resonanzamplitude nimmt dabei mit der Modenordnung zu, ist ein wesentliches Merkmal des anomalen Streuregimes im Fernfeld [25]. Für kleine Teilchen wird die Extinktion zwar durch Absorption dominiert, die anomale Streuung und die anomale Absorption weisen jedoch dieselben hier untersuchten Eigenschaften auf [54], sodass nicht dazwischen unterschieden wird. Im rechten Panel der Abb. 6 ist die Extinktionseffizienz für zwei feste Teilchenradien r_2 und verschiedene Approximationen dargestellt. Für ein kleines Teilchen mit Radius $r_2 = 0.4 \mu\text{m}$, der Größenparameter beträgt im dargestellten Wellenzahlbereich $x_2 \approx 0.2$, passt die Rayleigh-Approximation (rot gepunktete Linie) fast perfekt mit der vollen Mie-Streuung überein, nur bei der Resonanz A_1 kommt es zu einer, zumindest für die Extinktionseffizienz, unwesentlichen Abweichung. Nur wenn die dissipative Dämpfung $\varepsilon''_{\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3} = 0$ vernachlässigt wird (grüne Linie), führt dies zur inversen Hierarchie der Resonanzen, dann gilt an den Resonanzstellen $a_n = 1$, vgl. Gl. (32), und $Q_t \approx 2(2n + 1)/x_2^2$ für $n = 1, 2$ (für Ausführungen zum Modellteilchen siehe Artikel I). Erst bei einem Radius des $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchens von $r_2 = 2.5 \mu\text{m}$ (rechtes Panel, unten) tritt die inverse Hierarchie für Modenordnungen $n < 3$ in der vollen Mie-Rechnung (schwarze Linie) auf, dann nämlich weisen die Quadrupolmoden A_2, B_2 eine höhere Amplitude als die entsprechenden Dipolmoden A_1, B_1 auf. Dieses Verhalten

wird nicht reproduziert, wenn die Strahlungsdämpfung vernachlässigt wird (rot gepunktete Linie). Somit wird die Streuung an diesem Teilchen zwar durch die Strahlungsdämpfung (grüne Linie) dominiert, der Größenparameter liegt jedoch im Bereich $x_2 \gtrsim 1$, sodass das grundlegende Anwendungskriterium des anomalen Streuregimes $x_2 \ll 1$ nicht mehr erfüllt ist.

Die Ergebnisse zeigen, dass das anomale Streuregime im Fernfeld aufgrund zu hoher Dissipation des CaO/Al₂O₃-Teilchen im Bereich $x_2 \ll 1$ keine Rolle spielt. Derweil haben sich die Charakteristika des Nahfeldes bei homogenen Teilchen stabiler gegenüber der Dissipation erwiesen [25, 51], sodass dieses im Weiteren für das Kern-Schale-Teilchen untersucht wird. Vor allem im Bereich der Resonanz A₁ des CaO/Al₂O₃-Teilchens könnten sich Eigenschaften der anomalen Streuung bemerkbar machen, da dort die Rayleigh-Approximation der Extinktionseffizienz zu Abweichungen führt, was auf den Einfluss der Strahlungsdämpfung und somit der Retardierung hindeutet.

Topologie des Poynting-Vektorfeldes Luk'yanchuk et al. [24] folgend wird das Nahfeld des CaO/Al₂O₃-Teilchens mittels der Topologie des Poynting-Vektorfeldes $\mathbf{S}(\mathbf{r})$ in der xz -Ebene und somit über die Lage der singulären Punkte charakterisiert. Singuläre Punkte sind spezielle Punkte des Vektorfeldes, durch die keine Feldlinie $\mathbf{r}(t)$ mit

$$\mathbf{r}'(t) = \begin{pmatrix} \frac{dr}{dt} \\ \frac{d\theta}{dt} \\ \frac{d\phi}{dt} \end{pmatrix} = \mathbf{S}(\mathbf{r}(t)) = \begin{pmatrix} S_r(r, \theta) \\ S_\theta(r, \theta) \\ S_\phi(r, \theta) \end{pmatrix} \quad (47)$$

durchgeht, weil dort die Richtung ihrer Tangente $\mathbf{r}'(t)$ unbestimmt ist. In der xz -Ebene gilt für die betrachteten TM-Moden $S_\phi = 0$, sodass die Feldlinie $\mathbf{r}(r, \theta)$ die Differentialgleichung $dr/d\theta = rS_r/S_\theta$ erfüllen muss. Singuläre Punkte zeichnen sich somit durch $S_r(r, \theta) = 0$ und $S_\theta(r, \theta) = 0$ aus, das heißt, sie sind Schnittpunkte der $S_r(r, \theta) = 0$ - und $S_\theta(r, \theta) = 0$ -Isokline, die jeweils Feldlinienpunkte mit $dr/dt = 0$ und daher $\mathbf{S} = (0, S_\theta)$ bzw. $d\theta/dt = 0$ und daher $\mathbf{S} = (S_r, 0)$ verbindet. Deshalb sind die Punkte einer Isokline zwar Lösungen der Feldlinien-gleichung (47), gehören aber im Allgemeinen zu verschiedenen Feldlinien. Die singulären Punkte werden entsprechend dem lokalen Verhalten der Feldlinien in ihrer Umgebung nach Arten klassifiziert. Da das betrachtete Teilchen sich im nicht absorbierenden Plasma mit $\varepsilon_m = 1$ befindet, muss $\nabla \cdot \mathbf{S} = 0$ im dreidimensionalen Raum erfüllt sein, sodass nur Wirbel-, Sattel-, Sattel-Strudel- und Sattel-Knotenpunkte auftreten können [26]. Zusätzlich wird das Verhalten der magnetischen Komponente $H_y(x, z) = |H_y(x, z)| \exp[i\phi(x, z)]$ bestimmt, denn an einem Wirbel- oder Strudelpunkt ist $|H_y(x, z)| = 0$, während an einem Sattel- oder Knotenpunkt $\nabla\phi(x, z) = 0$ gilt [55].

Um das Streuregime der Dipolresonanzen A₁ und B₁ des CaO/Al₂O₃-Teilchens mit $r_2 = 0.4 \mu\text{m}$ und $f = 0.7$ einzuordnen, wird ihre jeweilige Poynting-Vektortopologie im Nahfeld, siehe Abb. 7 (rechtes Panel), mit der Topologie der entsprechenden Resonanzen eines dissipationslosen ($\varepsilon''_{1,2} = 0$), im reinen anomalen Regime streuenden Modellteilchens, mit $r_2 = 0.1 \mu\text{m}$, $f = 0.7$ und $\varepsilon_{1,2}$ nach Abb. 2(c) und Tab. 1.1, verglichen, siehe Abb. 7 (linkes Panel). Dazu ist die, auf den Teilchenradius r_2 normierte, Radialkomponente r/r_2 des Ortsvektors der singulären Punkte (lateinische Buchstaben) in der xz -Ebene in Abhängigkeit der Wellenzahlen λ^{-1} um die Resonanzen A₁ (oberes Panel) und B₁ (unteres Panel) abgetragen und die Wellenzahlbereiche gleicher Topologie durch römische Zahlen markiert (für eine ausführliche Diskussion siehe zusätzlich Artikel I). Außerdem werden

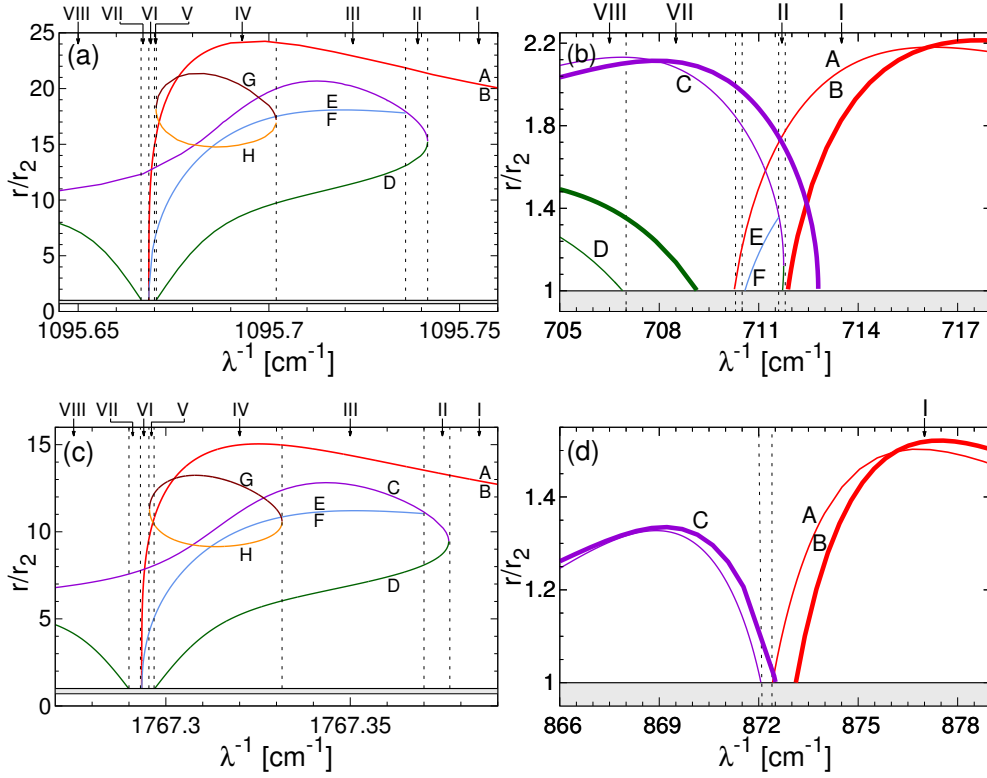


Abb. 7: Radiale Position r/r_2 der singulären Punkte (lateinischen Buchstaben) des Poynting-Vektorfeldes in der xz -Ebene des dissipationslosen Modellteilchens mit Radius $r_2 = 0.1 \mu\text{m}$ und $f = 0.7$ (linkes Panel) und des $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchens mit Radius $r_2 = 0.4 \mu\text{m}$ und $f = 0.7$ (rechtes Panel) in Abhängigkeit der Wellenzahl λ^{-1} im Bereich der Resonanz A_1 (oberes Panel) und B_1 (unteres Panel) (adaptiert aus Artikel I). Der Poynting-Vektor ist mittels der vollen Mie-Formeln (dünne Linien) und der Rayleigh-Approximation (breite Linien) bestimmt. Die Bereiche gleicher Konstellation der singulären Punkte, die mit der vollen Mie-Theorie berechnet sind, sind durch römische Zahlen markiert. Die Teilchenschale ist grau hinterlegt.

die elektromagnetischen Felder zur Berechnung des Poynting-Vektors des $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchens neben der vollen Mie-Entwicklung nach Gln. (15), (16) (dünne Linien), mittels der Rayleigh-Approximation

$$\mathbf{E}_s = E_1 i a_1 \mathbf{N}_{e11}^{(3)}, \quad \mathbf{H}_s = \frac{k_m c}{\omega \mu_m} E_1 a_1 \mathbf{M}_{e11}^{(3)} \quad \text{mit} \quad a_1 = \frac{\tilde{F}_1(x_1, x_2)}{i \tilde{G}_1(x_1, x_2)} \quad (48)$$

(breite Linien) bestimmt. Der Poynting-Vektor im Außenfeld $i = m$ mit

$$\mathbf{S}_m \propto (\mathbf{E}_{\text{in}} + \mathbf{E}_s) \times (\mathbf{H}_{\text{in}}^* + \mathbf{H}_s^*) = \mathbf{S}_{\text{in}} + \mathbf{S}_{\text{ww}} + \mathbf{S}_s, \quad (49)$$

wobei $\mathbf{S}_{\text{in}} \propto \mathbf{E}_{\text{in}} \times \mathbf{H}_{\text{in}}^*$, $\mathbf{S}_{\text{ww}} \propto \mathbf{E}_{\text{in}} \times \mathbf{H}_s^* + \mathbf{E}_s \times \mathbf{H}_{\text{in}}^*$, $\mathbf{S}_s \propto \mathbf{E}_s \times \mathbf{H}_s^*$, wird in der Rayleigh-Approximation zusätzlich durch Vernachlässigung von $\mathbf{S}_s \propto a_1^2 \propto x_2^6$ genähert [53].

Es zeigt sich, dass die Topologie des Modellteilchens für Wellenzahlen deutlich kleiner und deutlich größer der Resonanzwellenzahl $\lambda_{A_1}^{-1}$ bzw. $\lambda_{B_1}^{-1}$, die sich jeweils durch das Auftreten der singulären Punkte A, B auszeichnet, simpel und durch je zwei singuläre Punkte, C und D im topologischen Bereich VIII und A und B im Bereich I, bestimmt ist. Dagegen ist die

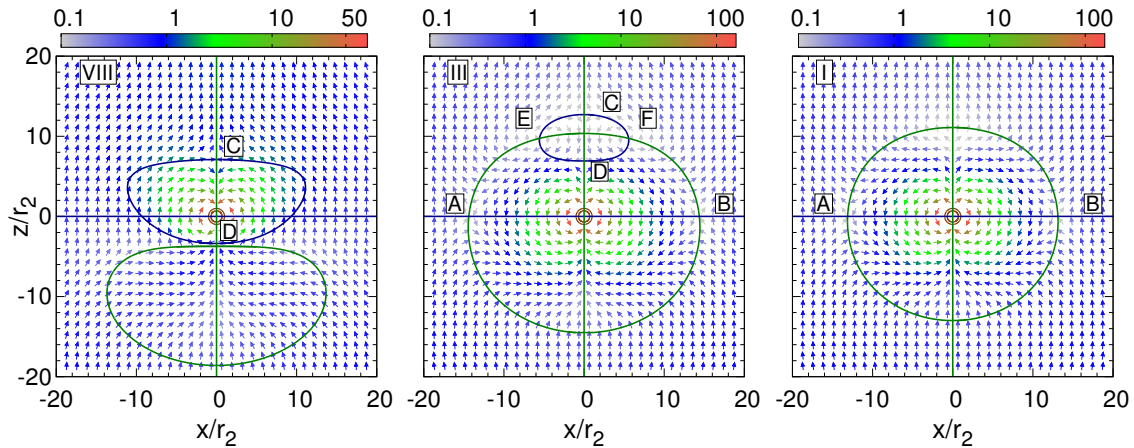


Abb. 8: Das Poynting-Vektorfeld in der xz -Ebene der Resonanz B_1 des dissipationslosen Modellteilchens für ausgesuchte topologische Bereiche (römische Zahlen) der Abb. 7 (links, unten) (adaptiert aus Artikel I). Die Pfeile geben die Richtung des Poynting-Vektors und die Farbe seinen auf die einfallende Energie normierten Betrag in diesem Punkt an. Der Kern und die Schale des Teilchens sind durch braune Linien dargestellt. Die Schnittpunkte der $S_\theta(r, \theta) = 0$ - und $S_r(r, \theta) = 0$ -Isoklinien (grüne und blaue Linie) führen zu singulären Punkten (lateinische Buchstaben).

Topologie für Wellenzahlen leicht größer der Resonanzwellenzahl komplex, so treten zum Beispiel im Bereich IV sechs singuläre Punkte auf. Zur weiteren Analyse ist das Poynting-Vektorfeld repräsentativer topologischer Bereiche der Resonanz B_1 des dissipationslosen Modellteilchens VIII ($\lambda^{-1} < \lambda_{B_1}^{-1}$), III ($\lambda^{-1} \gtrsim \lambda_{B_1}^{-1}$) und I ($\lambda^{-1} > \lambda_{B_1}^{-1}$) in Abb. 8 dargestellt, dabei geben die Pfeile die Richtung und die Farbe den auf die einfallende Energie normierten Betrag des Poynting-Vektors $\mathcal{S}(\mathbf{r})$ in der xz -Ebene an. Die singulären Punkte und damit die Schnittpunkte der $S_r(r, \theta) = 0$ - und $S_\theta(r, \theta) = 0$ -Isoklinien (blaue und grüne Linie) sind durch lateinische Buchstaben und der topologische Bereich entsprechend der Abb. 7 mittels römischer Zahl adressiert. Die Schale und der Kern des Teilchens sind durch braune Kreise dargestellt. Da sich die Topologie des Modellteilchens rund um die Resonanzen A_1 und B_1 qualitativ nicht voneinander unterscheidet, vgl. Abb. 7 (linkes Panel), kann die Abb. 8 auf die entsprechenden topologischen Bereiche der Resonanz A_1 übertragen werden.

Das Poynting-Vektorfeld im Bereich VIII ist typisch für Wellenzahlen deutlich kleiner der Resonanzwellenzahl. Am Sattelpunkt D trifft der Energiefluss des in positive z -Richtung einfallenden Lichts auf den entgegengerichteten Energiefluss des angeregten Dipols. Die radiale Position des Punktes D kann als Maß für das angeregte Dipolmoment verwendet werden. Je weiter außen der Sattelpunkt liegt, desto ausgeprägter ist der Dipol, für schwache Dipole kann er ganz verschwinden. Beim dissipativen $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchen weist das Poynting-Vektorfeld der Resonanz A_1 für $\lambda^{-1} < \lambda_{A_1}^{-1}$, sowohl in der vollen Mie-Berechnung als auch in der Rayleigh-Approximation, den Sattelpunkt D auf, vgl. Abb. 7(b). Dabei führt die Rayleigh-Näherung zu einer Überschätzung des Dipols, in Übereinstimmung mit der überschätzten Resonanzamplitude in der Extinktionseffizienz, siehe Abb. 5 (rechts oben). Das Dipolmoment der Resonanz B_1 des $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchens ist aufgrund hoher dissipativer Dämpfung zu schwach ausgeprägt, sodass der Sattelpunkt D nicht entsteht, vgl. Abb. 7(d). Stattdessen ist die Topologie des Poynting-Vektors für $\lambda^{-1} < \lambda_{B_1}^{-1}$ nur durch den Sattelpunkt C, den Bohren-Sattelpunkt [26], bestimmt. An diesem Punkt trennt sich der auf

das Teilchen treffende Energiefluss, von dem, der am Teilchen vorbeigeht, vgl. Abb. 8 (links). Er liegt für stärkere Dipole weiter außen und kann sowohl in der vollen Mie-Rechnung als auch qualitativ in der Rayleigh-Approximation reproduziert werden.

Bei Wellenzahlen leicht größer der jeweiligen Resonanzwellenzahl $\lambda^{-1} \gtrsim \lambda_{A_1, B_1}^{-1}$ treten viele singuläre Punkte auf, die für größere Wellenzahlen wieder verschwinden, sodass für $\lambda^{-1} > \lambda_{A_1, B_1}^{-1}$ nur die Sattelpunkte A und B bestehen bleiben. Diese treten an der exakten Resonanzwellenzahl auf, da der angeregte Dipol für $\lambda^{-1} \geq \lambda_{A_1, B_1}^{-1}$ eine Phasenverschiebung um größer-gleich $\pi/2$ zum einfallenden Licht aufweist und somit seine Orientierung ändert. Das Teilchen emittiert nun Energie in positive z -Richtung und damit parallel zum einfallenden Licht, siehe Bereich I in Abb. 8. Für $z < 0$ trifft die emittierte Energie wieder auf das Teilchen. Die Sattelpunkte A und B separieren den Energiefluss, der vom Teilchen absorbiert wird, von dem, der am Teilchen vorbeigeht. Je weiter außen die singulären Punkte liegen, desto ausgeprägter ist der Dipol. Sie treten sowohl in der exakten Berechnung als auch in der Rayleigh-Approximation auf.

Für die Analyse des Streuregimes des CaO/Al₂O₃-Teilchens ist der topologische Bereich III ($\lambda^{-1} \gtrsim \lambda_{A_1, B_1}^{-1}$) besonders interessant. Beim dissipationslosen Modellteilchen treten zusätzlich zu den Sattelpunkten A, B und C, D die Strudelpunkte E, F auf, die in drei Dimensionen Sattel-Strudelpunkte sind, vgl. Abb. 7 (linkes Panel) und Abb. 8 (mittig). Am Punkt D trifft der Energiefluss der Strudelpunkte E und F, die in der xz -Ebene als Energiequellen fungieren, auf den vom Dipol emittierten Energiefluss. Am Punkt C trennt sich weiterhin der Energiefluss, der dem Einfluss des Teilchens unterliegt, von dem, der am Teilchen vorbeigeht (für mehr Details siehe Artikel I). Die Topologie der Resonanz A₁ des CaO/Al₂O₃-Teilchens weist zwar nicht den topologischen Bereich III auf, der Sattelpunkt D tritt für $z > 0$ erst später auf, jedoch bilden sich ebenfalls die Strudelpunkte E und F aus. Bemerkenswert ist, dass diese drei Punkte von der Rayleigh-Approximation nicht reproduziert werden, vgl. Abb. 7(b). Somit ist das Auftreten der singulären Punkte D, E, F, G und H für $\lambda^{-1} > \lambda_{A_1, B_1}^{-1}$ ein Charakteristikum des anomalen Streuregimes, wobei die letzten beiden Punkte schon bei sehr geringer Dissipation verschwinden und daher in der Topologie des CaO/Al₂O₃-Teilchens fehlen. Dies zeigt, dass auch bei Teilchen mit kleinem Größenparameter die Rayleigh-Approximation bei der Beschreibung des Nahfeldes in unmittelbarer Resonanznähe versagt, wenn die Dissipation sehr klein ist. Die Punkte D, E und F kommen für $\lambda^{-1} > \lambda_{A_1}^{-1}$ in der Poynting-Vektortopologie des CaO/Al₂O₃-Teilchens durch Beiträge höherer Moden zustande. Deren elektrische und magnetische Felder hängen zwar von Größenparametern hoher Potenz ab, aufgrund der geringen Dissipation kommen sie jedoch trotzdem zum Tragen. Eine genaue Untersuchung zum dafür notwendigen Verhältnis zwischen Größenparameter und dissipativer Dämpfung erfolgt analog zum homogenen Teilchen [26]. Bei der Resonanz B₁ des CaO/Al₂O₃-Teilchens mit Radius $r = 0.4 \mu\text{m}$ wird die Dämpfung zu einem deutlich stärkeren Anteil durch Dissipation bestimmt, vgl. Abb. 5, sodass Beiträge höherer Moden unterdrückt werden. Dies führt zu einer sehr guten Rayleigh-Approximation der Extinktionseffizienz in Abb. 6 (rechts oben) und spiegelt sich in der Topologie des Poynting-Vektors um die Resonanz B₁ wider, denn sie zeigt keine komplexe Struktur für $\lambda^{-1} \gtrsim \lambda_{B_1}^{-1}$, siehe Abb. 7(d). Alle auftretenden singulären Punkte der Resonanz B₁ des CaO/Al₂O₃-Teilchens werden in der Rayleigh-Approximation qualitativ wiedergegeben, sodass die Resonanz B₁ im reinen Rayleigh-Regime streut.

Abschließend ist zur Analyse des Poynting-Vektorfeldes im Nahfeld des dissipationslosen Kern-Schale-Modellteilchens festzuhalten, dass sich die Topologie der reinen anomalen

Dipolstreuung rund um die Resonanzen A_1 und B_1 , vgl. Abb. 7 (linkes Panel), qualitativ sowohl nicht voneinander als auch nicht von der Topologie rund um die entsprechende Resonanz eines homogenen Teilchens [25] unterscheidet. Ein Kern-Schale-Teilchen kann somit ebenfalls zur Verstärkung und Manipulation des elektrischen Feldes im Nahfeld genutzt werden [51] und ermöglicht zusätzlich eine Justierung der Resonanzamplitude und der Resonanzwellenzahl durch die Wahl der Materialien und des Radienverhältnisses. Es sind jedoch durchaus dielektrische Materialkombinationen des anomal streuenden Kern-Schale-Teilchens denkbar, die eine andere Topologie aufweisen. Untersuchungen zeigen, dass der Dipol vor der Resonanz die Energie in Richtung des einfallenden Lichtes emittieren kann und nach der Resonanz entgegen, siehe Resonanz A_1 in Abb. 16(b), dann wäre die resultierende Topologie im Vergleich zu der in Abb. 7 (linkes Panel) an der Resonanzstelle gespiegelt.

Die Analyse der Topologie im Nahfeld der Dipolresonanzen des $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchens in der Rayleigh-Approximation untersetzen die Ergebnisse in [24, 26]. Diese Arbeiten gehen unter Verweis auf [38, 53] davon aus, dass im Rayleigh-Streuregime nur der Sattelpunkt C, der Bohren-Sattelpunkt, auftritt. In den zitierten Publikationen von Bohren wird jedoch nicht das Poynting-Vektorfeld in Abhängigkeit der Wellenzahl und der dissipativen Dämpfung ε'' analysiert, sondern die Feldlinien bei lediglich einer festen Wellenzahl λ_R^{-1} um ein Aluminiumteilchen mit $x = 0.3$ gezeigt, wobei die dielektrische Funktion an dieser Stelle die Werte $\varepsilon'(\lambda_R^{-1}) = -2$ und $\varepsilon''(\lambda_R^{-1}) = 0.2$ annimmt. Diese Auswertung entspricht dem topologischen Bereich VII in Abb. 7 (linkes Panel), weiterführende Aussagen über die Topologie der Rayleigh-Streuung ergeben sich daraus nicht. Die dargelegte Topologieanalyse des $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchens in der quasistatischen Rayleigh-Approximation zeigt, dass qualitativ die singulären Punkte D, C vor der Resonanz und A, B nach der Resonanz wiedergegeben werden. Ihr Auftreten kann somit nicht als typisch für die anomale Streuung angesehen werden. Charakteristisch für das anomale Streuregime ist dagegen das Auftreten der Punkte E, F, G, H und D für Wellenzahlen größer der Resonanzwellenzahl, denn um sie zu reproduzieren müssen, aufgrund geringer dissipativer Dämpfung, höhere Moden in der Rechnung berücksichtigt werden, obwohl das Teilchen einen kleinen Größenparameter aufweist. Die Rayleigh-Approximation darf zur Berechnung des Nahfeldes in unmittelbarer Resonanznähe nicht angewendet werden, wenn die dissipative Dämpfung deutlich kleiner eins ist [25], dieser Umstand wird im Anwendungskriterium der Rayleigh-Approximation $x_k \ll 1$ und $|N_{\text{ges}}|x_k \ll 1$ nicht berücksichtigt, da diese Näherung vor allem zur Berechnung der Extinktionseffizienz eingeführt wurde. Der Übergang zur anomalen Streuung findet für das $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchen schon bei einem Verhältnis der dissipativen Dämpfung $-G'_1(x_1, x_2)$ zur Strahlungsdämpfung $-F''_1(x_1, x_2)$ im Bereich $G'_1(x_1, x_2)/F''_1(x_1, x_2) = \mathcal{O}(10)$ statt, das entspricht in etwa den Überlegungen zum homogenen sphärischen Teilchen [25].

Topologie des Innenfeldes Zur tiefergehenden Charakterisierung der Oberflächenphononresonanzen A_1 und B_1 des Kern-Schale-Teilchens folgt nun die Topologieanalyse des Innenfeldes, in dem sich die relative Ausrichtung der an beiden Grenzflächen angeregten Dipole manifestiert. Die Poynting-Vektortopologie des dissipationslosen Modellteilchens und des $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchens ist in Abb. 9, aufgebaut analog zur Abb. 7, und das Poynting-Vektorfeld ausgesuchter topologischer Bereiche des Modellteilchens in Abb. 10 dargestellt. Wie schon bei der kurzen Diskussion der elektrischen Felder zur Abb. 4 ist es auch für die Analyse des Poynting-Vektorfeldes innerhalb der Schale zielführend, das Feld als eine

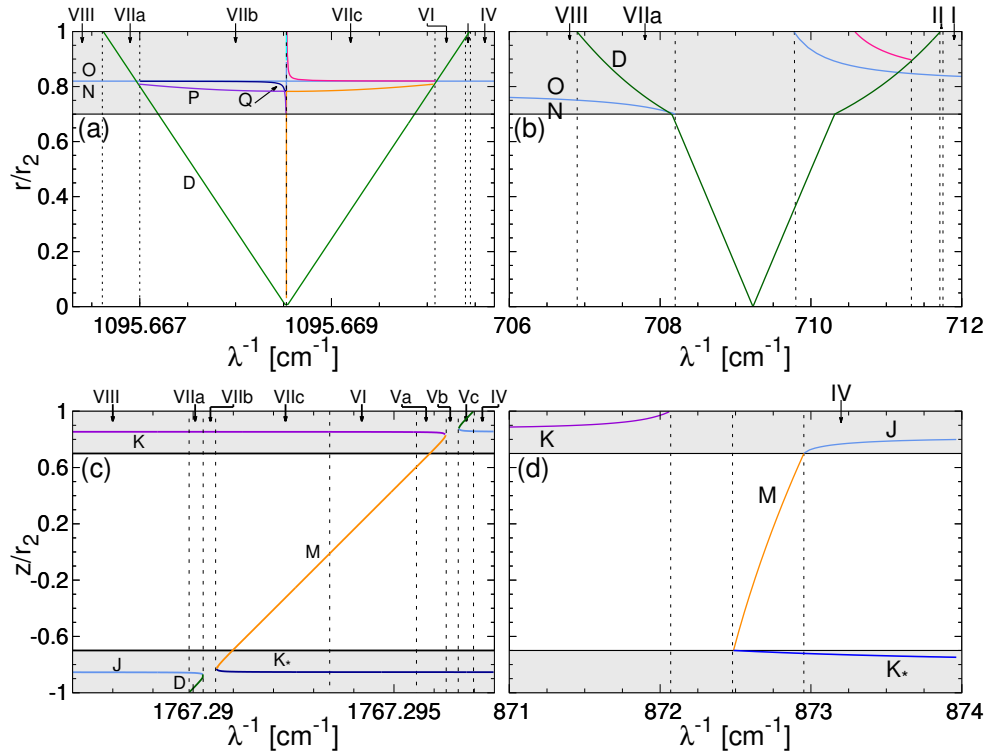


Abb. 9: Radiale Position r/r_2 der singulären Punkte (lateinische Buchstaben) des Poynting-Vektorfeldes des dissipationslosen Modellteilchens mit $r_2 = 0.1 \mu\text{m}$ (linkes Panel) und des CaO/Al₂O₃-Teilchens mit $r_2 = 0.4 \mu\text{m}$ und $f = 0.7$ (rechtes Panel) in Abhängigkeit der Wellenzahl λ^{-1} im Bereich der Resonanz A₁ (oberes Panel) und B₁ (unteres Panel) (adaptiert aus Artikel I). Die gleiche Konstellation der singulären Punkte ist durch römische Zahlen markiert und der Schalenbereich des Teilchens grau hinterlegt.

Überlagerung des Streufeldes einer Kavität eingebettet in das Schalenmaterial und des transmittierten Feldes eines homogenen Teilchens bestehend aus dem Schalenmaterial zu interpretieren. Aufgrund der unveränderten relativen Ausrichtung der beiden Dipole vor und nach der Resonanz treten beim Modellteilchen für $\lambda^{-1} \ll \lambda_{A_1, B_1}^{-1}$ und $\lambda^{-1} \gg \lambda_{A_1, B_1}^{-1}$ die Sattelpunkte N, O bzw. K/K*, J auf, vgl. Abb. 9 (linkes Panel). Dies liegt daran, dass alle Entwicklungskoeffizienten einer TE- bzw. TM-Mode denselben resonanten Nenner besitzen, vgl. Gln. (27), (28), und somit alle zugehörigen elektromagnetischen Felder an der Resonanzstelle eine Phasenverschiebung zum einfallenden Licht aufweisen.

Bei der Resonanz A₁ sind die Dipole vor und nach der Resonanz in Phase, sodass ihre elektromagnetischen Felder gleichgerichtet sind, vgl. Abb. 10 (oben links). Beide Dipole emittieren Energie in negative z -Richtung und absorbieren Energie für $z > 0$, somit verläuft der transmittierte Energiefluss des Außendipols in der Schale in negative z -Richtung und interferiert konstruktiv entlang der z -Achse mit dem Streufeld der Kavität. Entlang der x -Achse kommt es zur destruktiven Interferenz an den Sattelpunkten N und O. Sie separieren den transmittierten Energiefluss des äußeren Dipols, der nicht auf den Kern trifft, von dem, der von der Kavität emittiert und reabsorbiert wird. Dies führt zu einer Topologie in der Schale, die der des topologischen Bereiches I im Nahfeld des Teilchens gleicht, siehe Abb. 8. Das Poynting-Vektorfeld des Nahfeldes muss dazu an der x -Achse gespiegelt werden,

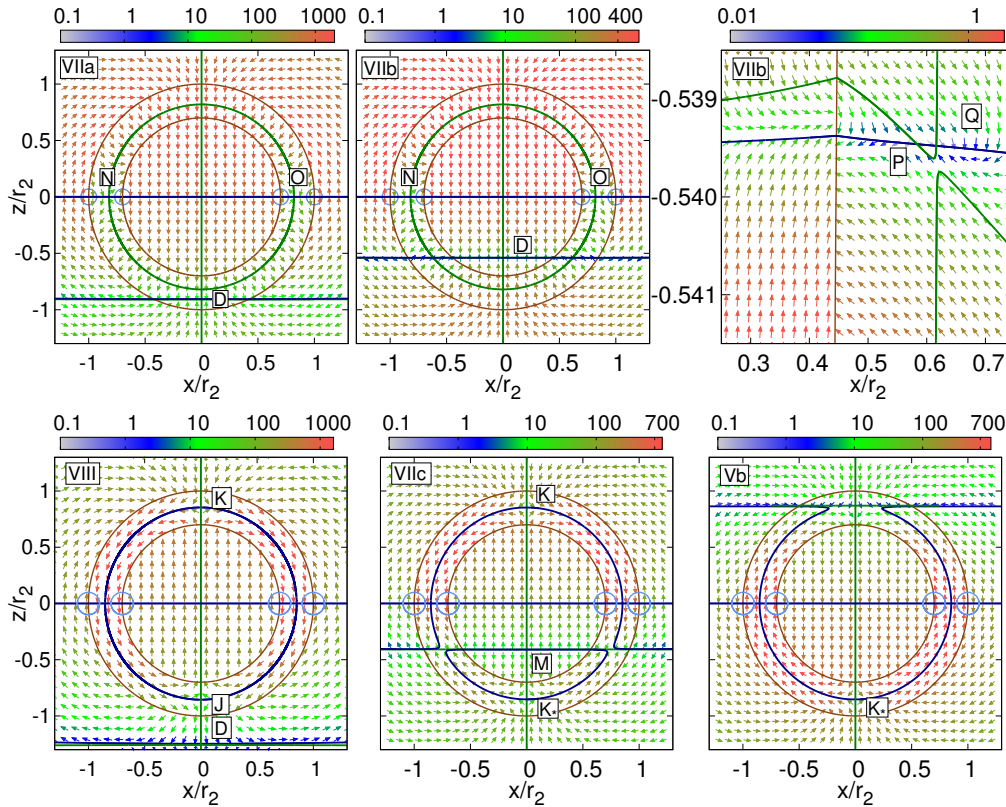


Abb. 10: Das Poynting-Vektorfeld ausgesuchter topologischer Bereiche (römische Zahlen) aus Abb. 9 für die Resonanz A_1 (oberes Panel) und B_1 (unteres Panel) (adaptiert aus Artikel I). Die Pfeile geben die Richtung und die Farbe den auf den einfallenden Energiefluss normierten Betrag des Poynting-Vektors in diesem Punkt an. Die Schnittpunkte der $S_\theta(r, \theta) = 0$ - und $S_r(r, \theta) = 0$ -Isoklinien (grüne und blaue Linie) führen zu singulären Punkten (lateinische Buchstaben). Der Kern und die Schale sind durch braune Linien dargestellt. Die blauen Kreise markieren die optischen Whirlpools.

weil das transmittierte Feld des äußeren Dipols im Gegensatz zum einfallenden Licht in negative z -Richtung einfällt. Die Sattelpunkte N und O entsprechen den Sattelpunkten A und B. Bei der Resonanz B_1 sind die Dipole gegenphasig, sodass der auf die Kavität in negative z -Richtung einfallende transmittierte Energiefluss des äußeren Dipols dem von der Kavität in positive z -Richtung emittierten und für $z < 0$ absorbierten Energiefluss entgegengesetzt ist, vgl. Abb. 10 (unten links). Es kommt zur destruktiven Interferenz an den zwei Sattelpunkten K und J entlang der z -Achse. Dies entspricht der topologischen Situation des Bereichs VIII im Nahfeld, vgl. Abb. 8, wobei wieder an der x -Achse gespiegelt werden muss. Der singuläre Punkt K bzw. K_* entspricht dem Sattelpunkt D im Nahfeld, da an beiden Punkten die vom Dipol emittierte Energie auf die einfallende Energie trifft, und der Sattelpunkt J entspricht dem Bohren-Sattelpunkt C, da an beiden Punkten sich der Energiefluss teilt und entweder den Wirkungsbereich des Streuers verlässt oder auf den Streuer trifft.

Unmittelbar um die Resonanzwellenzahl findet aufgrund der Phasenverschiebung der angeregten elektromagnetischen Felder zum einfallenden Licht eine Umpolung der Dipole statt, sodass, vor allem um die Resonanz A_1 , eine komplexe topologische Struktur auftritt. Die wachsende Phasendifferenz führt im Nahfeld zu einer starken Annäherung der $S_\theta = 0$ -

und $S_r = 0$ -Isokline, sodass die entsprechenden Linien in Abb. 10 (links oben und unten) kaum zu unterscheiden sind. Für $\lambda^{-1} \lesssim \lambda_{A_1, B_1}$ tritt der Sattelpunkt D und somit die $S_r = 0$ -Isokline, dicht gefolgt von der $S_\theta = 0$ -Isokline, aus dem Nahfeld in die Schale ein. Dieser Vorgang hat unterschiedliche Auswirkungen auf die Topologie der Resonanzen, wobei bei beiden die nahezu horizontalen Isoklinien das Teilchen in einen Bereich mit bereits vollzogener und in einen noch ausstehender Umpolung trennen, vgl. Abb. 10 (oben: links und mittig, unten: mittig und rechts). Bei der Resonanz A_1 ist in der Schale die $S_\theta = 0$ -Isokline ausgebildet. Sie teilt die Schale in einen inneren Bereich mit negativer und in einen äußeren mit positiver S_θ -Komponente, siehe Abb. 10 (oben links). Verschiebt sich nun der singuläre Punkt D zusammen mit den zugehörigen Isoklinien in positive z -Richtung, so vertauschen sich dort, wo die Umpolung bereits erfolgt ist, die Eigenschaften dieser Bereiche, vgl. Abb. 10 (oben mittig). Das Poynting-Vektorfeld am Schnittpunkt der aus dem Nahfeld kommenden $S_r = 0$ -Isokline und der in der Schale bereits bestehenden $S_\theta = 0$ -Isokline ist in Abb. 10 (oben rechts) aufgelöst. Zunächst ist zu erkennen, dass die in der Schale bereits vorher ausgebildete $S_\theta = 0$ -Isokline nicht die aus dem Nahfeld kommende $S_\theta = 0$ -Isokline schneidet, sondern in den Kern eintritt und damit eine geschlossene Kurve bildet. Die aus dem Nahfeld kommende $S_\theta = 0$ -Isokline bildet ebenfalls eine geschlossene Kurve, indem sie sich in der bereits umgepolten Schalenregion ausbildet. Die Bereiche des Poynting-Vektorfeldes mit verschiedenen Vorzeichen der S_θ -Komponente sind dadurch weiterhin voneinander getrennt. An den Schnittpunkten der $S_r = 0$ -Isokline mit der von oben kommenden $S_\theta = 0$ -Isokline entstehen der Sattelpunkt P und ein instabiler Strudelpunkt Q, der eine Energiesenke in der xz -Ebene darstellt.

Bei der Resonanz B_1 ist in der Schale eine $S_r = 0$ -Isokline ausgebildet, die die Poynting-Vektoren mit positiver S_θ -Komponente verbindet, siehe Abb. 10 (unten links). Nah an der Resonanzwellenzahl tritt eine zweite $S_r = 0$ -Isokline, die im Nahfeld die Poynting-Vektoren mit $S_\theta < 0$ verbindet, in die Schale ein. Da die S_θ -Komponente des Poynting-Vektors an der Grenzfläche nicht stetig ist, ändert sich das Vorzeichen der S_θ -Komponente entlang der $S_r = 0$ -Isokline ohne Durchgang durch einen singulären Punkt. Die von außen kommende $S_r = 0$ -Isokline verbindet sich mit der schon in der Schale bestehenden und der singuläre Punkt D verschwindet. Das entsprechende Poynting-Vektorfeld ist für $\lambda^{-1} \lesssim \lambda_{B_1}$ nicht dargestellt, ähnelt jedoch stark dem in Abb. 10 (unten rechts) gezeigten, wobei an der x -Achse gespiegelt werden muss. Für Wellenzahlen noch dichter an der Resonanzwellenzahl verschieben sich die horizontal verlaufenden $S_r = 0$ - und $S_\theta = 0$ -Isoklinien in positive z -Richtung, sodass sich in dem schon umgepolten Bereich des Teilchens eine neue $S_r = 0$ -Isokline ausbilden kann, die die vertikal verlaufende $S_\theta = 0$ -Isokline schneidet und damit in der Schale den Sattelpunkt L und den Sattel-Knotenpunkt M verursacht (für mehr Details siehe Artikel I). Der singuläre Punkt M stellt die Grenze zwischen dem bereits umgepolten und dem noch nicht umgepolten Bereich dar, vgl. Abb. 10 (unten mittig). Für $\lambda^{-1} \gtrsim \lambda_{B_1}$ im topologischen Bereich VI liegt der Punkt M oberhalb der z -Achse, vgl. Abb. 9(c). Dies entspricht dem an der x -Achse gespiegelten Bereich VIIc. Nach vollzogener Umpolung ist im topologischen Bereich IV die gegenphasige Ausrichtung der beiden Dipole vollständig wiederhergestellt.

In der Topologie des $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchens, siehe Abb. 9 (rechtes Panel), finden sich nicht alle singulären Punkte des dissipationslosen Modellteilchens wieder. Bei der Resonanz A_1 des $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchens liegt die $S_\theta = 0$ -Isokline und somit die Sattelpunkte N, O nah am Kern und bewegen sich gleichzeitig mit dem Sattelpunkt D in Richtung Kern, bis die $S_\theta = 0$ -

Isokline verschwindet. Für $z < 0$ kommt es somit zu keinem Schnittpunkt zwischen der aus dem Nahfeld kommenden $S_r = 0$ -Isokline mit der in der Schale befindlichen $S_\theta = 0$ -Isokline und daher zu keinen weiteren singulären Punkten. Nach der exakten Resonanzwellenzahl, die sich durch den Nulldurchgang des Punktes D auszeichnet, treten die Punkte N, O vom Schalenrand kommend wieder auf. Wenn im Nahfeld die singulären Punkte E, F erscheinen, entsteht in der Schale ebenfalls ein singulärer Punkt. Dies ist der Schnittpunkt der $S_r = 0$ -Isokline, die ins Nahfeld austritt, mit der $S_\theta = 0$ -Isokline, die sich in der Schale ausbildet. Die radiale Position der singulären Punkte N, O kann analog zum Nahfeld als Maß für die Stärke des angeregten Dipols der Kavität im Vergleich zum transmittierten Energiefluss des äußeren Dipols verwendet werden. Vor der Resonanz ist der Dipol der Kavität schwach ausgeprägt, die Punkte N, O liegen nah am Kern und das Poynting-Vektorfeld der Schale wird durch den äußeren Dipol dominiert. Nach der Resonanz ist der Dipol der Kavität stärker, die Punkte N, O liegen in der Schale weiter außen. Bei der Resonanz B_1 ist das Poynting-Vektorfeld stark vom Dipolfeld der Kavität bestimmt, der äußere Dipol ist schwach, sodass nur der Sattelpunkt K, jedoch nicht die Sattelpunkte J in der Schale und D im Nahfeld entstehen, vgl. Abb. 9(d). Nach der Resonanz ist der äußere Dipol stärker, sodass die Sattelpunkte J und K_* in der Schale und A, B im Nahfeld auftreten.

Im Hinblick auf die Charakterisierung der Oberflächenphononresonanzen A_1 und B_1 kann aus der Topologieanalyse des Poynting-Vektorfeldes in der Schale die Hybridisierung des inneren und äußeren Dipols als auch der Charakter der resultierenden Resonanzen veranschaulicht werden. So hat die Resonanz A_1 den Dipolcharakter eines homogenen Teilchens, der beim Modellteilchen mehr und beim $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchen vor allem für Wellenzahlen kleiner der Resonanzwellenzahl weniger durch die Anwesenheit der Kavität gestört wird. Dies passt zum ausgeprägten Dipolfeld im Nahfeld und der Dominanz des äußeren Dipols im Poynting-Vektorfeld der Schale. Die Resonanz B_1 hat beim $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchen den Charakter einer Kavitätenmode, die durch die endliche Schalendicke gestört wird. Das Poynting-Vektorfeld im Schaleninneren wird beim $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchen vor allem für Wellenzahlen kleiner der Resonanzwellenzahl vom Streufeld des Kavitätendipols bestimmt, während der gegenphasige äußere Dipol schwach ausgeprägt ist, sodass der Gesamtdipol im Nahfeld ein schwaches Feld bewirkt. Beim Modellteilchen ist die Hybridisierung im Schalenbereich soweit fortgeschritten, dass der Kavitätencharakter der Resonanz B_1 nicht mehr festzustellen ist.

Zusätzlich zu den regulären singulären Punkten des Poynting-Vektorfeldes treten an Grenzflächen, an denen Oberflächenphononen der Modenordnung n angeregt sind, $2n$ optische Whirlpools [56] auf, markiert durch blaue Kreise in Abb. 10. Sie sind durch $S_r = 0$ und S_θ maximal [24] charakterisiert und entstehen an Punkten der Grenzfläche an denen das elektrische Feld $\mathbf{E} = E_r \hat{\mathbf{e}}_r$ nur eine radiale Komponente besitzt, die sich zwischen den benachbarten Räumen allein im Vorzeichen unterscheidet. Dies sind Orte maximaler Polarisation und somit der maximal induzierten Oberflächenladungsdichte. Darauf aufbauend zeigt die Auswertung des elektrischen Feldes der Kernresonanz in Abb. 4, dass wie erwartet nur an der Kern-Schale-Grenzfläche ein Oberflächenphonon angeregt ist, jedoch nicht an der Schale-Medium-Grenzfläche. Der Drehsinn optischer Whirlpools ist im Uhrzeigersinn für negative und gegen den Uhrzeigersinn für positive Oberflächenladungsdichten. So drehen sich bei der Resonanz B_1 im topologischen Bereich V_b der Abb. 9 die optischen Whirlpools für $x < 0$ an der äußeren Grenzfläche gegen und an der inneren im Uhrzeigersinn, was zur Auswertung der Oberflächenladungsdichten in Abb. 4(d) passt.

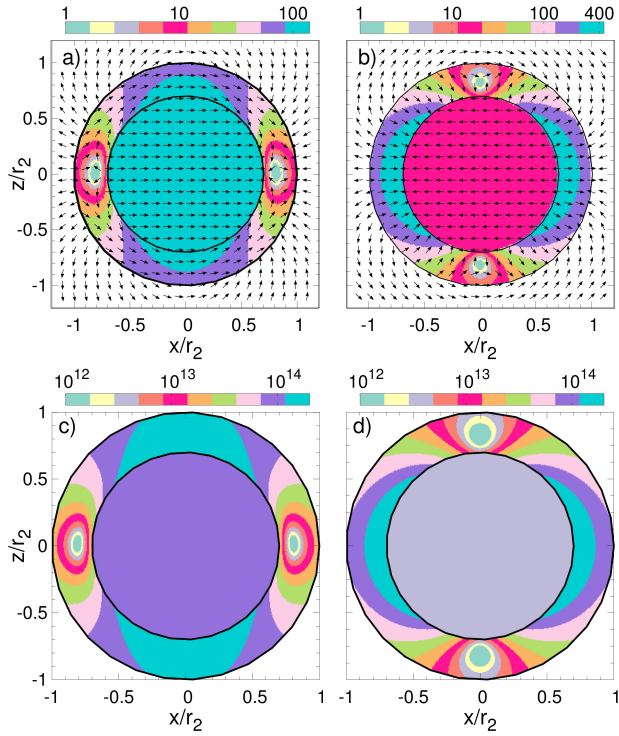


Abb. 11: E-Feld des $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchens mit $f = 0.7$ und $r_2 = 0.4 \mu\text{m}$ in der xz -Ebene für die Resonanz a) A_1 bei $\lambda^{-1} = 715 \text{ cm}^{-1}$ und b) B_1 bei $\lambda^{-1} = 877 \text{ cm}^{-1}$. Beide Wellenzahlen sind leicht größer als die jeweilige Resonanzwellenzahl. Die Pfeile geben die Richtung des Realteils des elektrischen Feldes und die Farbe den Betrag des elektrischen Feldes an. Für die selben Parameter ist die zugehörige Dissipation in c) und d) dargestellt (adaptiert aus Artikel I).

Elektrisches Feld und Dissipation im Teilcheninneren Die singulären Punkte N , O und K/K_* , J des Poynting-Vektors in der Schale finden sich im elektrischen Vektorfeld wieder, wie der Vergleich zwischen der Abb. 10 mit dem oberen Panel der Abb. 11 zeigt. Hier ist jeweils das elektrische Feld des $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchens in der xz -Ebene für (a) $\lambda^{-1} \gtrsim \lambda_{A_1}^{-1}$ und (b) $\lambda^{-1} \gtrsim \lambda_{B_1}^{-1}$ dargestellt, wobei die Pfeile die Richtung des Realteils des elektrischen Feldes und die Farbe den Betrag des elektrischen Feldes angibt. Die entsprechenden singulären Punkte auf der x -Achse für die Resonanz A_1 bzw. auf der z -Achse für die Resonanz B_1 sind ebenfalls Sattelpunkte, an denen das elektrische Feld verschwindet und in deren Nähe es aufgrund destruktiver Interferenz geschwächt ist. Wie bei der Diskussion der Oberflächenphononresonanzen des Modellteilchens in Abb. 4 dargelegt entstehen sie durch Überlagerung des elektrischen Feldes des angeregten Kavitätendipols an der Kern-Schale-Grenzfläche und des Dipols an der Schale-Medium-Grenzfläche, wobei die Dipole bei der Resonanz A_1 gleichphasig und bei der Resonanz B_1 gegenphasig ausgerichtet sind.

Dies führt zu stark unterschiedlichen elektrischen Feldbeträgen innerhalb des Teilchens, denn während bei der Resonanz A_1 das E-Feld im Kern im Vergleich zur Schale maximal wird, ist es bei der Resonanz B_1 im Kern stark geschwächt und in der Schale entlang der x -Achse maximal. Dieses unterschiedliche Verhalten findet sich im analog zum Streukoeffizienten a_n umgeschriebenen Ausdruck des angeregten Koeffizienten des elektrischen Kernfeldes

$$d_n = \frac{iN_2N_1/G_n(x_1)}{\left[F_n(x_2) + \frac{F_n(x_1)}{G_n(x_1)}L_n(x_2) \right] + i \left[G_n(x_2) + \frac{F_n(x_1)}{G_n(x_1)}H_n(x_2) \right]} \quad (50)$$

wieder. Für Wellenzahlen um die Resonanz A_1 ist der Beitrag der Kavität $F_n(x_1)/G_n(x_1)$ im Nenner von d_n negativ und für Wellenzahlen um die Resonanz B_1 positiv, was zu einem

höheren bzw. niedrigeren Betrag von d_n führt. Der Vorzeichenwechsel ist dabei durch die Funktion $G_n(x_1)$ getrieben, den sie an der Resonanzstelle der ungestörten Kavität durchläuft, vgl. Gl. (37). Dies bewirkt gleichfalls den Richtungswechsel des elektrischen Feldes im Kern, während die Funktion $F_n(x_1)$ für Wellenzahlen in der Nähe beider Resonanzen A_1 und B_1 positiv ist, vgl. Gl. (35). Ebenfalls auffällig ist der deutlich höhere Betrag des elektrischen Feldes in der Schale bei der Resonanz B_1 im Vergleich zur Resonanz A_1 , vgl. oberes Panel der Abb. 11. Dies resultiert aus der Inhomogenität des elektrischen Streufeldes des Kavitätsdipols und der konstruktiven bzw. destruktiven Interferenz mit dem transmittierten Feld des äußeren Dipols. Das gestreute Feld eines Dipols ist maximal parallel zur Ladungsverschiebung und minimal senkrecht dazu. Bei der Resonanz A_1 fällt der Bereich destruktiver Interferenz mit dem Bereich des maximalen elektrischen Streufeldes zusammen. Bei der Resonanz B_1 findet in diesem Bereich gerade die konstruktive Interferenz mit dem transmittierten elektrischen Feld statt, sodass die Feldstärke entlang der x -Achse bei der Resonanz B_1 im Vergleich zur z -Achse bei der Resonanz A_1 stark erhöht ist (für mehr Details zur Feldamplitude im Kern siehe Artikel I).

Die Auswirkung der stark unterschiedlichen Feldstärkeverteilung innerhalb des $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchens auf die für Anwendungen relevante Dissipation $P_i = \varepsilon_i'' |\mathbf{E}_i|^2$ ist im unteren Panel der Abb. 11 dargestellt. Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion ist zwar für Wellenzahlen um die jeweilige Resonanz stark unterschiedlich, bei der Resonanz A_1 gilt $\varepsilon_{\text{CaO}}''(715 \text{ cm}^{-1}) = 0.104$, $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}''(715 \text{ cm}^{-1}) = 0.304$ und bei der Resonanz B_1 $\varepsilon_{\text{CaO}}''(877 \text{ cm}^{-1}) = 0.0492$, $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}''(877 \text{ cm}^{-1}) = 0.0657$, die Maximalwerte der Dissipation sind jedoch bei beiden Resonanzen in derselben Größenordnung. Denn die um eine Größenordnung kleineren Imaginärteile der dielektrischen Funktion bei der Resonanz B_1 werden durch das stärkere elektrische Feld kompensiert. Die Verteilung der Dissipation innerhalb des Teilchens folgt im Groben der elektrischen Feldstärke. Für die Resonanz A_1 ist sie eher homogen über das gesamte Teilchen verteilt, während es bei der Resonanz B_1 zur erhöhten Dissipation in der Schale und zu einer um mehr als eine Größenordnung geringeren Dissipation im Kern kommt, wobei für beide Resonanzen die singulären Punkte kalte Gebiete darstellen. Die Dissipation des $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchens weist somit zwei unterschiedliche Modi, zwischen denen mithilfe der eingestrahnten Wellenzahl geschaltet werden kann. Dies könnte für technologische Anwendungen zum Beispiel im Rahmen der gezielten Aufheizung durch Laserstrahlung von Interesse sein. Im Hinblick auf die Nutzung des $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchens für die Ladungsmessung wird zunächst keine negative Auswirkung durch Aufheizung erwartet, da die zusätzlichen Elektronen eine Bindungsenergie entsprechend der Elektronenaffinität des Schalenmaterials aufweisen, die im Elektronenvoltbereich liegt.

1.3 Hybridisierungsinterpretation der Mie-Koeffizienten – Artikel II

Bei der vorangegangenen Analyse der Oberflächenphononresonanzen in Artikel I wurde das elektrische Feld und das Poynting-Vektorfeld in der Schale als eine Überlagerung des gestreuten Feldes einer in das Schalenmaterial eingebetteten Kavität und des transmittierten Feldes eines homogenen Teilchens aus dem Schalenmaterial beschrieben. Diese Interpretation wird nun durch eine konkrete Rechnung unteretzt, um das Hybridisierungsmodell nicht aus der graphischen Deutung der Felder, sondern direkt aus den Mie-Koeffizienten abzuleiten. Die Idee, die optische Antwort der Kern-Schale-Teilchen mithilfe der Hybridisierung ihrer Subsysteme zu verstehen, wurde zwar bereits in einer quasistatischen Näherung sowohl mittels der Lagrange- als auch der Eigenwertmethode umgesetzt [21, 22], die folgende Darstellung holt diese Interpretation jedoch aus den altbekannten Mie-Koeffizienten hervor.

Analogie zum Zwei-Niveau-System Hybridisierung ist ein Begriff aus der Quantenmechanik, der die Eigenenergien und -funktionen eines zusammengesetzten Systems als eine Kombination der jeweiligen Größen seiner ungestörten Subsysteme interpretiert. Der Fokus der formalen Analogie zwischen einem klassischen Kern-Schale-System und einem quantenmechanischen Zwei-Niveau-System liegt auf den Eigenenergien der Systeme, so dass die Methode der Resolvente verwendet wird. Mithilfe des Hamilton-Operators eines Zwei-Niveau-Systems $H = \mathcal{E}_1|1\rangle\langle 1| + \mathcal{E}_2|2\rangle\langle 2| + V|1\rangle\langle 2| + V^*|2\rangle\langle 1|$, bestehend aus den Subsystemen $|1\rangle, |2\rangle$ mit den jeweiligen Eigenenergien $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$ und ihrer Wechselwirkung V , lassen sich die Diagonalelemente der Resolvente des Gesamtsystems

$$G(E) = (H - E)^{-1} = \begin{pmatrix} \mathcal{E}_1 - E & V \\ V^* & \mathcal{E}_2 - E \end{pmatrix}^{-1} \quad (51)$$

schreiben als

$$G_1(E) = \langle 1|G(E)|1\rangle = \frac{1}{(\mathcal{E}_1 - E) - \frac{|V|^2}{\mathcal{E}_2 - E}} = \frac{1}{g_1^{-1}(E) - \frac{|V|^2}{g_2^{-1}(E)}}, \quad (52)$$

$$G_2(E) = \langle 2|G(E)|2\rangle = \frac{1}{(\mathcal{E}_2 - E) - \frac{|V|^2}{\mathcal{E}_1 - E}} = \frac{1}{g_2^{-1}(E) - \frac{|V|^2}{g_1^{-1}(E)}}, \quad (53)$$

wobei $g_i^{-1}(E) = (\mathcal{E}_i - E)$ die Resolvente des isolierten Subsystems i ist. Die zwei Eigenenergien des Gesamtsystems, gegeben durch Pole von $G_1(E)$ und $G_2(E)$, entsprechen somit den durch die Störung verschobenen Eigenenergien der Subsysteme.

Die Entwicklungskoeffizienten der Mie-Theorie werden nun in eine Form gebracht, die eine Analogie zwischen den resultierenden Resonanzen eines Kern-Schale-Teilchens, vgl. Abb. 1, und den hybridisierten Energien eines Zwei-Niveau-Systems zulässt. Dazu wird Xu [57] und Peña and Pal [58] folgend das elektromagnetische Feld in der Schale ($i = 2$) ($\mathbf{E}_2; \mathbf{H}_2$), siehe Gln. (11), (12), aufgefasst als eine Überlagerung ($\mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_s^2 + \mathbf{E}_t^2; \mathbf{H}_2 = \mathbf{H}_s^2 + \mathbf{H}_t^2$) des gestreuten Feldes einer Kavität ($\mathbf{E}_s^2; \mathbf{H}_s^2$), analog zu den Streufeldern des Kern-Schale-Teilchens in Gln. (15), (16), und des transmittierten Feldes eines homogenen Teilchens ($\mathbf{E}_t^2; \mathbf{H}_t^2$),

analog zum elektromagnetischen Feld im Kern nach Gln. (9), (10), sodass

$$\mathbf{E}_s^2 = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i a_n^2 \mathbf{N}_{e1n}^{(3)} - b_n^2 \mathbf{M}_{o1n}^{(3)} \right), \quad \mathbf{H}_s^2 = \frac{k_2 c}{\omega \mu_2} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(a_n^2 \mathbf{M}_{e1n}^{(3)} + i b_n^2 \mathbf{N}_{o1n}^{(3)} \right), \quad (54)$$

$$\mathbf{E}_t^2 = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(c_n^2 \mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - i d_n^2 \mathbf{N}_{e1n}^{(1)} \right), \quad \mathbf{H}_t^2 = -\frac{k_2 c}{\omega \mu_2} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i c_n^2 \mathbf{N}_{o1n}^{(1)} + d_n^2 \mathbf{M}_{e1n}^{(1)} \right), \quad (55)$$

wobei der hochgestellte Index der Felder und Koeffizienten den zugehörigen Bereich, hier die Schale ($i = 2$), angibt. Diese Umschreibung ist möglich, da zur Entwicklung der elektromagnetischen Felder in der Schale sowohl die 1. als auch 2. Art der Besselfunktionen, $j_n(\rho)$ und $y_n(\rho)$, benutzt werden muss, angezeigt durch (1), (2), die hochgestellten Indizes der Normalmoden in den Gln. (11), (12). Es ist jedoch nicht festgelegt, wie die entsprechenden Normalmoden zu kombinieren bzw. gewichten sind, sodass nun in der Schale die Hankelfunktion 1. Art $h_n^1(\rho) = j_n(\rho) + i y_n(\rho)$ eingeführt wurde, die das radiale Verhalten der Streufelder beschreibt, siehe hochgestellter Index (3) der Normalmoden. Die Anzahl der Entwicklungskoeffizienten hat sich nicht verändert, daher können sie weiterhin eindeutig aus den Randbedingungen in Gl. (2) bestimmt werden.

Der Fokus bleibt aufgrund zuvor dargestellter Analysen auf den TM-Moden der Kern-Schale-Teilchen, die Darstellung lässt sich jedoch ohne Weiteres auf TE-Moden übertragen. Die resonanten Koeffizienten einer angeregten TM-Mode sind a_n^m des Streufeldes ($\mathbf{E}_s^m; \mathbf{H}_s^m$) im Außenraum, d_n^2 des transmittierten Feldes ($\mathbf{E}_t^2; \mathbf{H}_t^2$) in der Schale, a_n^2 des Streufeldes ($\mathbf{E}_s^2; \mathbf{H}_s^2$) in der Schale und d_n^1 des transmittierten Feldes ($\mathbf{E}_t^1; \mathbf{H}_t^1$) im Kern. Da im entkoppelten Fall ($V = 0$) die Subsysteme des Kern-Schale-Teilchens jeweils durch ein transmittiertes und gestreutes Feld und somit durch a_n^2, d_n^1 und a_n^m, d_n^2 beschrieben werden, eignen sich diese Koeffizientenpaare im gekoppelten Fall als Analogon zu $G_1(E)$ bzw. $G_2(E)$. Im Weiteren liegt der Fokus auf a_n^2 für $G_1(E)$ und d_n^2 für $G_2(E)$, da sich an ihnen die Entkopplung der beiden Subsysteme gut zeigen lässt. Sie sind durch die Randbedingung nach Gl. (2) eindeutig festgelegt und lassen sich durch äquivalente Umformungen schreiben als

$$a_n^2 = \frac{X_n^{s1}(x_1) X_n^{t2}(x_2) / E_n^2(x_2)}{E_n^1(x_1) - \frac{X_n^{s1}(x_1) Z_n^2(x_2)}{E_n^2(x_2)}} \quad \text{und} \quad d_n^2 = \frac{X_n^{t2}(x_2)}{E_n^2(x_2) - \frac{X_n^{s1}(x_1) Z_n^2(x_2)}{E_n^1(x_1)}}, \quad (56)$$

sodass im Rahmen der formalen Analogie zu den Gln. (52), (53) $E_n^1(x_1)$ mit $g_1^{-1}(E)$, $E_n^2(x_2)$ mit $g_2^{-1}(E)$ und $X_n^{s1}(x_1) Z_n^2(x_2)$ mit $|V|^2$ identifiziert werden können. Die Zähler der Koeffizienten haben kein Analogon, da sie bei der Bestimmung der Resonanzwellenzahlen keine Rolle spielen, die weiterhin durch die Polstellen festgelegt sind.

Die vorgeschlagenen Interpretationen der eingeführten Funktionen werden im Weiteren diskutiert und ihre Definitionen dabei ergänzt, wobei für die magnetische Permeabilität $\mu_i = 1$ für $i = 1, 2, m$ gilt. Die Resonanzen der entkoppelten Systeme ($i = 1, 2$) des ins Medium ($i = m$) eingebetteten Kern-Schale-Teilchens werden durch

$$E_n^1(x_1) = N_1 \xi_n'(N_2 x_1) \psi_n(N_1 x_1) - N_2 \xi_n(N_2 x_1) \psi_n'(N_1 x_1), \quad (57)$$

$$E_n^2(x_2) = N_2 \xi_n'(N_m x_2) \psi_n(N_2 x_2) - N_m \xi_n(N_m x_2) \psi_n'(N_2 x_2) \quad (58)$$

bestimmt. Um diese Funktionen und die zugehörigen Systeme zu deuten, wird auf das

bekannte einfache System eines homogenen Teilchens ($i = 1$) eingebettet in ein Medium ($i + 1 = m$) zurückgegriffen, bei dem die Polstellen der Entwicklungskoeffizienten [38]

$$d_n^1 = \frac{X_n^{t1}(x_1)}{E_n^1(x_1)} = \frac{N_1 \xi'_n(N_m x_1) \psi_n(N_m x_1) - N_1 \xi_n(N_m x_1) \psi'_n(N_m x_1)}{N_1 \xi'_n(N_m x_1) \psi_n(N_1 x_1) - N_m \xi_n(N_m x_1) \psi'_n(N_1 x_1)} \quad (59)$$

$$\text{bzw. } a_n^m = \frac{X_n^{s1}(x_1)}{E_n^1(x_1)} = \frac{N_1 \psi'_n(N_m x_1) \psi_n(N_1 x_1) - N_m \psi_n(N_m x_1) \psi'_n(N_1 x_1)}{N_1 \xi'_n(N_m x_1) \psi_n(N_1 x_1) - N_m \xi_n(N_m x_1) \psi'_n(N_1 x_1)} \quad (60)$$

die Resonanzwellenzahlen der TM-Moden festlegen. Zu beachten ist die implizite Definition von $X_n^{s1}(x_1)$ und $X_n^{t1}(x_1)$, die durch die Identifikation $m \rightarrow i + 1$ und $1 \rightarrow i$ auf $X_n^{s1}(x_1)$ und $X_n^{t2}(x_2)$ mit $i = 2$ in den Ausdrücken (56) übertragen werden kann. Durch den Vergleich von $E_n^i(x_i)$, siehe Gl. (57), (58), mit der entsprechenden Größe des homogenen Teilchens wird deutlich, dass die isolierten Subsysteme des Kern-Schale-Teilchens zum einen ein homogenes Teilchen mit Brechungsindex N_1 und Größenparameter x_1 eingebettet in ein Medium mit N_2 , zum anderen ein homogenes Teilchen mit den Parametern x_2 , N_2 eingebettet in ein Medium mit N_m sind. Die formale Interpretation des inneren Subsystems ($i = 1$) als homogenes Teilchen muss für konkrete Systeme durch eine physikalische Deutung ergänzt werden, denn die Funktion $E_n^1(x_1)$ kann in Abhängigkeit der dielektrischen Funktionen $\varepsilon_{1,2}$ an der eingestrahnten Wellenzahl sowohl Nullstellen im Bereich einer Kernresonanz als auch im Bereich einer Kavitätenresonanz aufweisen, siehe vorgehende Analyse der Resonanzarten und Artikel I. Bei Untersuchungen des CaO/Al₂O₃-Teilchens und des daran angelehnten Modellteilchens treten vor allem Hybridisierungseffekte der Kavitätenresonanz mit dem äußeren Subsystem ($i = 2$) auf, da die jeweiligen Resonanzwellenzahlen nah beieinanderliegen.

Die Wechselwirkung der beiden Subsysteme wird durch $X_n^{s1}(x_1)Z_n^2(x_2)$ vermittelt. Um dies plausibel zu machen, wird die Entkopplung der Subsysteme und somit das Ausschalten der Wechselwirkung durch

$$X_n^{s1}(x_1) = N_1 \psi'_n(N_2 x_1) \psi_n(N_1 x_1) - N_2 \psi_n(N_2 x_1) \psi'_n(N_1 x_1) = 0 \quad (61)$$

$$\text{und } Z_n^2(x_2) = N_2 \xi'_n(N_m x_2) \xi_n(N_2 x_2) - N_m \xi_n(N_m x_2) \xi'_n(N_2 x_2) = 0 \quad (62)$$

untersucht, wobei die resultierenden Koeffizienten das entkoppelte Subsystem beschreiben müssen. Die erste Bedingung, vgl. Gl. (61), wird durch $N_1 = N_2$ erfüllt, das Kern-Schale-System geht dadurch in ein homogenes Teilchen mit Brechungsindex N_2 und Größenparameter x_2 eingebettet in ein Medium mit N_m über. Dies führt in den Ausdrücken (56) zu $a_n^2 = 0$ und $d_n^2 = X_n^{t2}(x_2)/E_n^2(x_2)$ und stimmt mit dem entsprechenden Koeffizienten des homogenen Teilchens überein, vgl. Gl. (59) mit den Ersetzungen $N_1 \rightarrow N_2$ und $x_1 \rightarrow x_2$. Die zweite Bedingung, vgl. Gl. (62), wird durch $N_m = N_2$ erfüllt und führt zu

$$d_n^2 = \frac{X_n^{t2}(x_2)}{E_n^2(x_2)} = \frac{N_2 \xi'_n(N_2 x_2) \psi_n(N_2 x_2) - N_2 \xi_n(N_2 x_2) \psi'_n(N_2 x_2)}{N_2 \xi'_n(N_2 x_2) \psi_n(N_2 x_2) - N_2 \xi_n(N_2 x_2) \psi'_n(N_2 x_2)} = 1, \quad (63)$$

$$a_n^2 = \frac{X_n^{s1}(x_1)}{E_n^1(x_1)} = \frac{N_1 \psi'_n(N_2 x_1) \psi_n(N_1 x_1) - N_2 \psi_n(N_2 x_1) \psi'_n(N_1 x_1)}{N_1 \xi'_n(N_2 x_1) \psi_n(N_1 x_1) - N_2 \xi_n(N_2 x_1) \psi'_n(N_1 x_1)}. \quad (64)$$

Durch die Ersetzung $N_m \rightarrow N_2$ in Gl. (60) wird offensichtlich, dass dies einem homogenen Teilchen mit Brechungsindex N_1 und Größenparameter x_1 eingebettet in ein Medium mit N_2 entspricht. Die Wechselwirkung kann auch kontinuierlich durch das Verhältnis des Kern- zum Teilchenradius $f = r_1/r_2$ variiert werden, wobei die Subsysteme für $f \rightarrow 0$

entkoppeln. Die Grenzwertbildung durch $x_1 \rightarrow 0$ bzw. $x_2 \rightarrow \infty$ führt dann auf $X_n^{s1}(x_1) = 0$ bzw. $Z_n^2(x_2) = 0$, was entsprechend der Diskussion der Gln. (61), (62) in den jeweiligen Subsystemen resultiert.

Analogie zum k -Niveau-System Es ist also möglich, die Hybridisierung der zwei Subsysteme des Kern-Schale-Teilchens nicht nur in der phänomenologischen Deutung der elektromagnetischen Felder, sondern direkt in den Koeffizienten der analytisch exakten Mie-Theorie wiederzufinden. Dies ermöglicht es, ohne jegliche Näherungen die Subsysteme zu identifizieren und somit das Resonanzspektrum des Streuers zu interpretieren. Die dazu verwendete Analogie kann ohne Weiteres auf eine zwischen einem k -fach beschichtetem Teilchen und einem k -Niveau-System übertragen werden, indem die Resolventenmethode auf eine Kette aus k -Energieniveaus mit Eigenenergien \mathcal{E}_i und Nächste-Nachbarn-Wechselwirkung V_{ii+1} ausgeweitet wird. Analog zu Gl. (51) sind die Diagonalelemente der Resolvente des Gesamtsystems

$$G(E) = (H - E)^{-1} = \begin{pmatrix} \mathcal{E}_1 - E & V_{21} & 0 & \cdots & 0 \\ V_{21}^* & \mathcal{E}_2 - E & V_{32} & \ddots & \vdots \\ 0 & V_{32}^* & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & V_{kk-1} \\ 0 & \cdots & 0 & V_{kk-1}^* & \mathcal{E}_k - E \end{pmatrix}^{-1} \quad (65)$$

durch

$$G_i(E) = \langle i | G(E) | i \rangle = \frac{1}{\mathcal{E}_i - E - \Delta_i(E)} = \frac{1}{g_i^{-1}(E) - \Delta_i(E)} \quad (66)$$

gegeben, einschließlich $g_i^{-1} = (\mathcal{E}_i - E)$ und der Selbstenergie $\Delta_i(E)$, für die im Rahmen der Renormalisierten Störungstheorie [59] ein geschlossener Ausdruck angegeben werden kann. Die Bildungsvorschrift dazu ist hier für ein 5-Niveau-System zur Berechnung des Diagonalelements $G_3(E) = 1/(g_3^{-1} - \Delta_3)$ skizziert:

$$\Delta_3 = V_{43}G_4V_{43}^* + V_{32}G_2V_{32}^* = \frac{|V_{43}|^2}{g_4^{-1} - \Delta_5} + \frac{|V_{32}|^2}{g_2^{-1} - \Delta_2} \quad (67)$$

$$= \frac{|V_{43}|^2}{g_4^{-1} - V_{54}G_5V_{54}^*} + \frac{|V_{32}|^2}{g_2^{-1} - V_{21}G_1V_{21}^*} \quad (68)$$

$$= \frac{|V_{43}|^2}{g_4^{-1} - \frac{|V_{54}|^2}{g_5^{-1}}} + \frac{|V_{32}|^2}{g_2^{-1} - \frac{|V_{21}|^2}{g_1^{-1}}}. \quad (69)$$

In der Selbstenergie treten zwei Summanden zusammengesetzt aus Kettenbrüchen auf, die die Hybridisierung des Zustandes i an Zustände $i + 1, \dots, k$ und $i - 1, \dots, 1$ beschreiben. Durch Verallgemeinerung auf eine eindimensionale Kette aus k -Energieniveaus folgt

$$G_i(E) = \frac{1}{g_i^{-1}(E) - \frac{|V_{i+1i}|^2}{g_{i+1}^{-1}(E) - \frac{|V_{i+2i+1}|^2}{\ddots - \frac{|V_{kk-1}|^2}{g_k^{-1}(E)}}} - \frac{|V_{ii-1}|^2}{g_{i-1}^{-1}(E) - \frac{|V_{i-1i-2}|^2}{\ddots - \frac{|V_{21}|^2}{g_1^{-1}(E)}}}}. \quad (70)$$

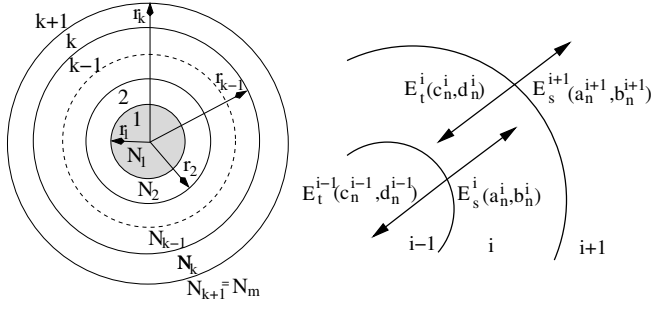


Abb. 12: Links: Ein k -fach beschichtetes Teilchen mit Radius r_k eingebettet ins Medium mit Brechungsindex N_m , wobei jede Schicht i durch N_i und Radius r_i charakterisiert ist. Rechts: Interferenz eines transmittierten Feldes E_t^i des Subsystems i mit einem Streufeld E_s^i des Subsystems $(i-1)$ in der Schicht i (adaptiert aus Artikel II).

Um die Entwicklungskoeffizienten eines k -fach beschichteten Teilchens, siehe Abb. 12, in eine analoge Form zu bringen, werden sie zunächst der Mie-Theorie folgend durch ein Gleichungssystem festgelegt, das daraus resultiert, dass in jeder Schicht $1 \leq i \leq m = k + 1$ die elektromagnetischen Felder $\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_s^i + \mathbf{E}_t^i$ und $\mathbf{H}_i = \mathbf{H}_s^i + \mathbf{H}_t^i$, mit

$$\mathbf{E}_s^i = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i a_n^i \mathbf{N}_{e1n}^{(3)} - b_n^i \mathbf{M}_{o1n}^{(3)} \right), \quad \mathbf{H}_s^i = \frac{k_i c}{\omega \mu_i} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(a_n^i \mathbf{M}_{e1n}^{(3)} + i b_n^i \mathbf{N}_{o1n}^{(3)} \right), \quad (71)$$

$$\mathbf{E}_t^i = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(c_n^i \mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - i d_n^i \mathbf{N}_{e1n}^{(1)} \right), \quad \mathbf{H}_t^i = -\frac{k_i c}{\omega \mu_i} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i c_n^i \mathbf{N}_{o1n}^{(1)} + d_n^i \mathbf{M}_{e1n}^{(1)} \right), \quad (72)$$

wobei $\mathbf{E}_s^1 = \mathbf{H}_s^1 = 0$ und $\mathbf{E}_t^m = \mathbf{E}_{in}$, $\mathbf{H}_t^m = \mathbf{H}_{in}$, vgl. Gln. (13), (14), die Randbedingungen $(\mathbf{E}_{i+1} - \mathbf{E}_i) \times \mathbf{r} = 0$ und $(\mathbf{H}_{i+1} - \mathbf{H}_i) \times \mathbf{r} = 0$ an der Grenzfläche $r = r_i$ mit $1 \leq i \leq k$ erfüllen (für eine ausführliche Darstellung siehe Artikel II). Für die magnetische Permeabilität wird $\mu_i = 1$ für $1 \leq i \leq k$ angenommen. Durch weitere äquivalente Umformungen können die Entwicklungskoeffizienten d_n^i, a_n^{i+1} des Subsystems i in die gesuchte Form

$$d_n^i = \frac{X_n^{tk}(x_k) X_n^{tk-1}(x_{k-1}) \cdots X_n^{ti}(x_i)}{N_n} / [\tilde{E}_n^k \tilde{E}_n^{k-1,k} \cdots \tilde{E}_n^{i+1,i+2,\dots,k}] \quad (73)$$

$$\text{mit } N_n = E_n^i(x_i) - \frac{X_n^{csi}(x_1, \dots, x_i) Z_n^{i+1}(x_{i+1})}{E_n^{i+1}(x_{i+1}) - \frac{X_n^{csi+1}(x_1, \dots, x_{i+1}) Z_n^{i+2}(x_{i+2})}{\dots - \frac{X_n^{csk-1}(x_1, \dots, x_{k-1}) Z_n^k(x_k)}{E_n^k(x_k)}}} \\ - \frac{X_n^{csi-1}(x_1, \dots, x_{i-1}) Z_n^i(x_i)}{E_n^{i-1}(x_{i-1}) - \frac{X_n^{csi-2}(x_1, \dots, x_{i-2}) Z_n^{i-1}(x_{i-1})}{\dots - \frac{X_n^{cs1}(x_1) Z_n^2(x_2)}{E_n^1(x_1)}}}, \quad (74)$$

a_n^{i+1} analog, gebracht werden, sodass eine formale Analogie zwischen den Funktionen $E_n^i, X_n^{csi} Z_n^{i+1}$ und $g_i^{-1}, |V_{ii+1}|^2$ nahe liegt. Die Koeffizienten

$$d_n^i = \frac{X_n^{tk} X_n^{tk-1} \cdots X_n^{ti}}{\tilde{E}_n^k \tilde{E}_n^{k-1,k} \cdots \tilde{E}_n^{i+1,i+2,\dots,k}} \langle i|M|i \rangle \quad \text{und} \quad a_n^{i+1} = \frac{X_n^{csi}}{X_n^{ti}} d_n^i \quad (75)$$

sind damit die Diagonalelemente der Matrix

$$M = \begin{pmatrix} E_n^1 & \sqrt{X_n^{\text{cs}1} Z_n^2} & 0 & \dots & 0 \\ \sqrt{X_n^{\text{cs}1} Z_n^2} & E_n^2 & \sqrt{X_n^{\text{cs}2} Z_n^3} & \ddots & \vdots \\ 0 & \sqrt{X_n^{\text{cs}2} Z_n^3} & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \sqrt{X_n^{\text{cs}k-1} Z_n^k} \\ 0 & \dots & 0 & \sqrt{X_n^{\text{cs}k-1} Z_n^k} & E_n^k \end{pmatrix}^{-1}, \quad (76)$$

sodass das k -fach beschichtete Teilchen als ein aus Subsystemen mit Nächster-Nachbar-Wechselwirkung zusammengesetztes System interpretiert werden kann. Es ist sowohl gelungen, die Resonanzen der entkoppelten Subsysteme $1 \leq i \leq k$, bestehend aus homogenen Teilchen mit Brechungsindex N_i und Größenparameter x_i eingebettet ins Medium mit N_{i+1} , mit den Nullstellen der Funktion

$$E_n^i(x_i) = N_i \xi_n'(N_{i+1} x_i) \psi_n(N_i x_i) - N_{i+1} \xi_n(N_{i+1} x_i) \psi_n'(N_i x_i) \quad (77)$$

zu identifizieren, als auch ihre Nächste-Nachbar-Wechselwirkung $\sqrt{X_n^{\text{csi}} Z_n^{i+1}}$ bzw. $\sqrt{X_n^{\text{csi}-1} Z_n^i}$ mit

$$Z_n^i(x_i) = N_i \xi_n'(N_{i+1} x_i) \xi_n(N_i x_i) - N_{i+1} \xi_n(N_{i+1} x_i) \xi_n'(N_i x_i), \quad (78)$$

$$X_n^{\text{csi}}(x_1, \dots, x_i) = X_n^{\text{si}}(x_i) + \frac{X_n^{\text{csi}-1}(x_1, \dots, x_{i-1}) U_n^i(x_i)}{E_n^{i-1, i-2, \dots, 1}(x_1, \dots, x_{i-1})} \text{ mit } X_n^{\text{cs}0} = 0, \quad (79)$$

$$\text{wobei } X_n^{\text{si}}(x_i) = N_i \psi_n'(N_{i+1} x_i) \psi_n(N_i x_i) - N_{i+1} \psi_n(N_{i+1} x_i) \psi_n'(N_i x_i), \quad (80)$$

$$U_n^i(x_i) = N_{i+1} \xi_n'(N_i x_i) \psi_n(N_{i+1} x_i) - N_i \xi_n(N_i x_i) \psi_n'(N_{i+1} x_i), \quad (81)$$

$$E_n^{i, i-1, \dots, 1}(x_1, \dots, x_i) = E_n^i(x_i) - \frac{X_n^{\text{csi}-1}(x_1, \dots, x_{i-1}) Z_n^i(x_i)}{E_n^{i-1, i-2, \dots, 1}(x_1, \dots, x_{i-1})}, \quad (82)$$

aus den Koeffizienten heraus zu präparieren, während der Zähler der Koeffizienten bei der Analogie weiterhin keine Rolle spielt.

Auch beim k -fach beschichteten System, vgl. Abb. 12, kann das i -te Subsystem isoliert werden, in dem zunächst die Brechungsindices der äußeren Subsysteme j mit $i+1 < j \leq k+1$ gleichgesetzt werden $N_j = N_{i+1}$. Dies führt zu $Z_n^j(x_j) = 0$ für $j \geq i+1$, sodass der erste Kettenbruch im Nenner von d_n^i , a_n^{i+1} in Gl. (74) verschwindet. Dann werden die innen liegenden Subsysteme j mit $j < i$ durch $N_j = N_i$ entkoppelt, dies führt zu $X_n^{\text{cs}j}(x_1, \dots, x_j) = 0$ für $j < i$ und somit zum Verschwinden des zweiten Kettenbruches in Gl. (74). Die Funktionen im Vorfaktor der Koeffizienten in Gl. (75)

$$X_n^{ti}(x_i) = N_i \xi_n'(N_{i+1} x_i) \psi_n(N_{i+1} x_i) - N_i \xi_n(N_{i+1} x_i) \psi_n'(N_{i+1} x_i), \quad (83)$$

$$\tilde{E}_n^{i, i+1, \dots, k}(x_1, \dots, x_k) = E_n^i(x_i) - \frac{X_n^{\text{csi}}(x_1, \dots, x_i) Z_n^{i+1}(x_{i+1})}{\tilde{E}_n^{i+1, i+2, \dots, k}(x_1, \dots, x_k)}, \quad (84)$$

wobei $\tilde{E}_n^{i, i+1, \dots, k}$ sich nur durch die Richtung der Hybridisierung $i \rightarrow k$ von $E_n^{i, i-1, \dots, 1}$ mit Hybridisierungsrichtung $i \rightarrow 1$, siehe Gl. (82), unterscheidet, reduzieren sich zu

$X_n^{ti}(x_i)/E_n^i(x_i) = 1$ für $j \geq i + 1$, was auf

$$d_n^i = \frac{X_n^{ti}(x_i)}{E_n^i(x_i)} \text{ und } a_n^{i+1} = \frac{X_n^{si}(x_i)}{E_n^i(x_i)} \quad (85)$$

führt. Diese Koeffizienten beschreiben ein homogenes Teilchen mit Größenparameter x_i und Brechungsindex N_i eingebettet in ein Medium mit N_{i+1} . Mit den Ersetzungen $N_i \rightarrow N_1$, $N_{i+1} \rightarrow N_m$ und $x_i \rightarrow x_1$ sind sie identisch mit den bekannten Koeffizienten des homogenen Teilchens, siehe Gln. (60), (59). Die übrigen Koeffizienten der transmittierten Felder reduzieren sich konsistent zu $d_n^j = X_n^{ti}(x_i)/E_n^i(x_i) = d_n^i$ für $j < i$ und zu $d_n^j = 1$ für $j > i$, wegen $\tilde{E}_n^{i,i+1,\dots,k}(x_1, \dots, x_k) = E_n^i(x_i)$ und $X_n^{ti}(x_i)/E_n^i(x_i) = 1$. Ebenso gehen die Streukoeffizienten in den inneren und äußeren Raumbereichen nach kurzer Rechnung konsistent zu $a_n^j = 0$ für $j < i + 1$ und $a_n^j = a_n^{i+1}$ für $j > i + 1$ über. Somit sind die transmittierten Felder in den äußeren Beschichtungen $j \geq i + 1$ wegen $d_n^j = 1$ identisch mit den einfallenden Feldern $\mathbf{E}_t^j = \mathbf{E}_{in}$, $\mathbf{H}_t^j = \mathbf{H}_{in}$, während die Streufelder wegen $a_n^j = a_n^{i+1}$ durch $\mathbf{E}_s^j = \mathbf{E}_s^{i+1}$, $\mathbf{H}_s^j = \mathbf{H}_s^{i+1}$ gegeben sind. In den inneren Schichten $j \leq i$ verändert sich wegen $d_n^j = d_n^i$ das transmittierte Feld nicht $\mathbf{E}_t^j = \mathbf{E}_t^i$, $\mathbf{H}_t^j = \mathbf{H}_t^i$ und es existiert wegen $a_n^j = 0$ kein Streufeld innerhalb des Teilchens $\mathbf{E}_s^j = 0$, $\mathbf{H}_s^j = 0$, sodass die elektromagnetischen Felder (\mathbf{E}_{in} ; \mathbf{H}_{in}), siehe Gl. (13), (14), (\mathbf{E}_t^i ; \mathbf{H}_t^i) und (\mathbf{E}_s^{i+1} ; \mathbf{H}_s^{i+1}) die Lichtstreuung des entkoppelten Systems i vollständig beschreiben.

Illustration am Modellteilchen Nach der allgemeinen Diskussion wird nun die Hybridisierung konkret am Beispiel des Kern-Schale-Modellteilchens untersucht, welches schon für die Analyse des Poynting-Vektorfeldes verwendet wurde, für Parameter der dielektrischen Funktion, siehe Tab. 1.1. Die Interpretation der Lichtstreuung als optische Antwort hybridisierter Subsysteme ermöglicht eine Zuordnung der auftretenden Resonanzen zu den entkoppelten Subsystemen und trägt damit zu ihrer Charakterisierung bei. Dazu wird der Teilchenradius $r_2 = 0.6 \mu\text{m}$ konstantgehalten und die Wechselwirkung kontinuierlich mittels des Radienverhältnisses $f = r_1/r_2$ variiert, siehe Abb. 13. Die Positionen der Dipol-, Quadrupol- und Hexapolresonanzen A_n und B_n mit $n = 1, 2, 3$ wurden zum einen aus den Nullstellen der Nenner der Entwicklungskoeffizienten in Gl. (56) (durchgezogene Linie), zum anderen aus der Lage der entsprechenden Maxima der Extinktionseffizienz in Gl. (30) (offene Kreise) bestimmt. Zusätzlich sind die Resonanzen der entkoppelten Subsysteme ($i = 1, 2$), festgelegt durch die Nullstellen von $E_n^2(x_2) = 0$ (gepunktete Linie) und $E_n^1(x_1) = 0$ (gestrichelte Linie), vgl. Gln. (57), (58), abgetragen. Das Subsystem $i = 2$ besteht aus einem

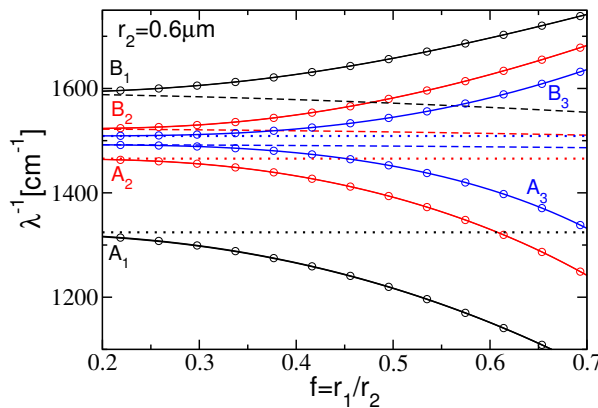
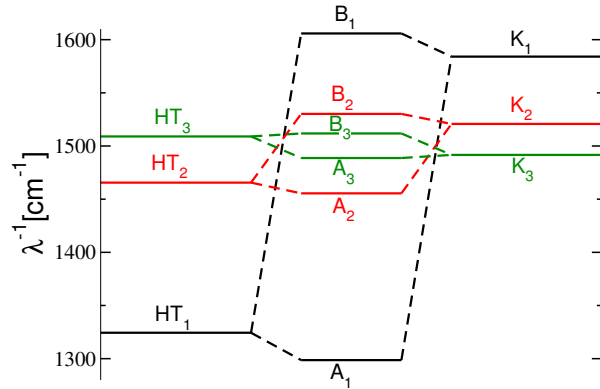


Abb. 13: Zuordnung der Resonanzen A_n , B_n eines Modellteilchens mit $r_2 = 0.6 \mu\text{m}$ zu den Subsystemen $i = 1$ (gestrichelte Linie) und $i = 2$ (gepunktete Linie) (adaptiert aus Artikel II). Die Resonanzen des Kern-Schale-Teilchens sind lokale Maxima in der Extinktionseffizienz (offene Kreise) und treten an Nullstellen der Nenner der Entwicklungskoeffizienten auf (durchgezogene Linie).

Abb. 14: Hybridisierungsschema für das Modellteilchen mit $r_2 = 0.6 \mu\text{m}$ und $f = 0.3$ (adaptiert aus Artikel II). Die Kavitätenmoden K_n hybridisieren mit denen des homogenen Teilchens HT_n , sodass bindende und antibindende Resonanzen A_n und B_n der Modenordnung n entstehen. Die jeweiligen Resonanzwellenzahlen sind der y -Achse zu entnehmen.



homogenen Teilchen mit Größenparameter x_2 und Brechungsindex N_2 , eingebettet ins Medium mit N_m . Das Subsystem $i = 1$, bestehend aus einem homogenen Teilchen mit Größenparameter x_1 und Brechungsindex N_1 eingebettet in ein Medium mit Brechungsindex N_2 , hat Resonanzen in zwei unterschiedlichen Wellenzahlbereichen. Im Bereich der Kernresonanz C_1 gilt für die dielektrischen Funktionen $\varepsilon_1 < 0$ und $\varepsilon_2 > 0$, siehe vorgehende Analyse der Resonanzarten und Artikel I, sodass das Subsystem $i = 1$ in diesem Wellenzahlbereich als ein homogenes, in ein Medium eingebettetes Teilchen verstanden werden muss. Im Bereich der Resonanzen B_n gilt für das Subsystem $i = 1$ dagegen $\varepsilon_1 > 0$ und $\varepsilon_2 < 0$, sodass es sich in diesem Wellenzahlbereich wie eine Kavität innerhalb eines Mediums verhält. Bei kleinem Radienverhältnis und somit geringer Wechselwirkung der beiden Subsysteme liegen die Resonanzen des Kern-Schale-Teilchens (durchgezogene Linie mit offenen Kreisen) nah an denen der entsprechenden entkoppelten Subsysteme (gestrichelte und gepunktete Linie). Nimmt die Wechselwirkung zu, kommt es zu einer starken Verschiebung der Resonanzen, wobei sie sich in einen energetisch tieferen und einen energetisch höheren Strang, benannt mit A_n und B_n , aufteilen. In der Hybridisierungstheorie [21, 22] werden die Resonanzen des energetisch tieferen Stranges als bindende und die des energetisch höheren als antibindende Resonanzen bezeichnet. In Abb. 13 wird deutlich, dass die Resonanzen A_1, A_2 zum Subsystem des homogenen Teilchens $i = 2$ gehören, während A_3 sich bei schwacher Wechselwirkung der Resonanzposition des entkoppelten Subsystems der Kavität (gestrichelte Linie) nähert. Für die antibindenden Moden ist es genau andersherum, die Resonanzen B_1, B_2 gehören zum Subsystem $i = 1$, während B_3 zum Subsystem $i = 2$ (gepunktete Linie) konvergiert.

Dies ist in einem anschaulichen Schema der Abb. 14 gezeigt und entspricht der Auswertung der Abb. 13 bei $f = 0.3$. Dazu ist die Hybridisierung der Resonanzen eines homogenen Teilchens HT_n (Subsystem $i = 2$) mit denen einer Kavität K_n (Subsystem $i = 1$) für die Moden $n = 1, 2, 3$ dargestellt, wobei die entkoppelten Energieniveaus als auch die Positionen der resultierenden Resonanzen des Kern-Schale-Teilchens A_n, B_n durch horizontale Linien mit Bezug zur vertikalen Skala der Wellenzahlen abgetragen sind. Zum einen nimmt die Hybridisierungsstärke $X_n^{s1}(x_1)Z_n^2(x_2)$, abzulesen an der Differenz zwischen den Resonanzpositionen des Kern-Schale-Teilchens und denen der ungestörten Systeme, mit steigender Modenordnung n ab und das obwohl höhere Moden der entkoppelten Subsysteme energetisch näher beieinanderliegen. Zum anderen ist deutlich zu sehen, dass, während die Resonanzen $HT_{1,2}$ energetisch tiefer liegen als $K_{1,2}$ und somit die energetisch tieferen, bindenden Resonanzen des Kern-Schale-Teilchens $A_{1,2}$ den Charakter gestörter Resonanzen homogener Teilchen und die energetisch höher liegenden, antibindenden Resonanzen $B_{1,2}$ den Charakter

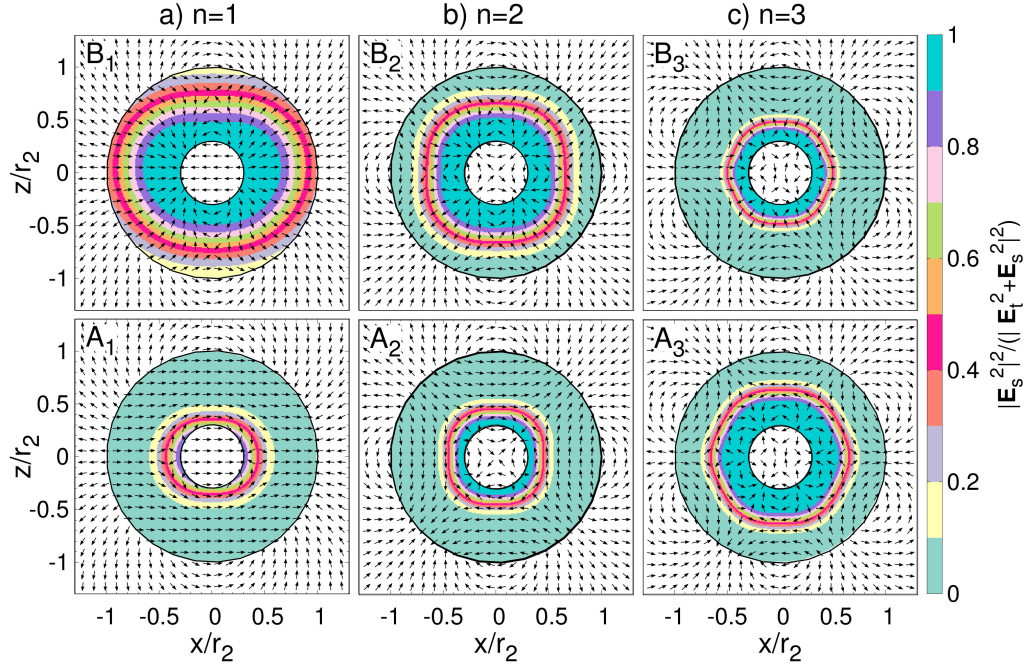
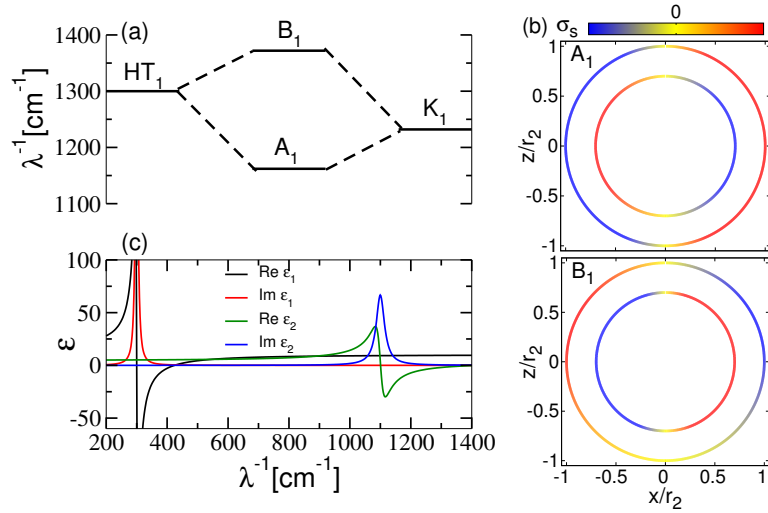


Abb. 15: Elektrisches Feld in der xz -Ebene für die bindenden (unteres Panel) und antibindenden Resonanzen (oberes Panel) des Modellteilchens mit $r_2 = 0.6 \mu\text{m}$ und $f = 0.3$ für die Modenordnungen $n = 1, 2, 3$ (adaptiert aus Artikel II). Die Pfeile geben die Richtung des elektrischen Feldes an und die Farbskala kodiert den Anteil des Streufeldes \mathbf{E}_s^2 am gesamten elektrischen Feld in der Schale $\mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_t^2 + \mathbf{E}_s^2$. Die Kern-Schale- und Schale-Medium-Grenzfläche sind mittels schwarzen Kreisen dargestellt.

gestörter Kavitätenresonanzen aufweisen, die energetische Reihenfolge für HT_3 und K_3 und somit die Zuordnung zum bindenden und antibindenden Strang vertauscht ist. Die bindende Resonanz A_3 weist den Charakter einer Kavität und die antibindende Resonanz B_3 den eines homogenen Teilchens auf. Dieser Wechsel ist stark von Materialparametern abhängig und kann schon für die Dipolmode auftreten [61].

Die Auswirkung des Charakterwechsels der bindenden und antibindenden Hexapolresonanz auf das elektrische Feld innerhalb der Teilchenschale ist in Abb. 15 dargelegt. Für die verwendeten Wellenzahlen, die größer als die exakten Resonanzwellenzahlen sind, siehe Artikel II. Der Kavitätencharakter der antibindenden Resonanzen $B_{1,2}$ (oberes Panel) spiegelt sich in der starken Dominanz des gestreuten elektrischen Feldes \mathbf{E}_s^2 im Vergleich zum transmittierten Feld \mathbf{E}_t^2 in der Schale wieder. Die singulären Punkte des elektrischen Feldes liegen weit außen in der Schale, vgl. dazu die Analyse der singulären Punkte im Teilcheninneren im Artikel I. Genau andersherum ist es bei den bindenden Resonanzen $A_{1,2}$ (unteres Panel). Die Schale wird hier stark vom transmittierten Feld des homogenen Subsystems dominiert, was nur leicht durch die Anwesenheit der Kavität gestört wird. Die singulären Punkte liegen dementsprechend nah am Kern. Für die Hexapolmode ($n = 3$) ändert sich diese Zuordnung, die Resonanz B_3 ist klar als eine gestörte Mode eines homogenen Teilchens und die Resonanz A_3 als eine Kavitätenmode zu beschreiben. Das elektrische Feld im umgebenden Medium unterscheidet sich nicht zwischen den bindenden und antibindenden Resonanzen. Zusätzlich kann aus dem Verhalten des elektrischen Feldes

Abb. 16: Analyse eines Modellteilchens mit $r_2 = 0.1 \mu\text{m}$ und $f = 0.7$ mithilfe (a) des Hybridisierungsschemas der Resonanzen HT_1 und K_1 der Subsysteme $i = 2$ und $i = 1$ zu den resultierenden Resonanzen A_1 und B_1 und (b) der induzierten Oberflächenladungsdichte σ_s bei Wellenzahlen leicht größer der exakten Resonanzpositionen $\lambda^{-1} = 1162 \text{ cm}^{-1}$ und $\lambda^{-1} = 1372 \text{ cm}^{-1}$. Die dielektrische Funktion des Kerns ($i = 1$) und Mantels ($i = 2$) ist in (c) dargestellt.



das Vorzeichen der induzierten Oberflächenladungsdichte abgelesen werden. So weisen die bindenden Resonanzen eine symmetrische und die antibindenden eine antisymmetrische Ladungsverteilung an der Kern-Schale- und der Schale-Medium-Grenzfläche auf, siehe Abb. 4 und Artikel I. Aufgrund des beschriebenen Charakterwechsels wird die Zuordnung einer symmetrischen Ladungsverteilung zu einer Resonanz mit homogenem Teilchencharakter und einer antisymmetrischen Ladungsverteilung zu einer Resonanz mit Kavitätencharakter aufgebrochen. Moden des Kern-Schale-Teilchens mit dem Charakter einer Kavität bzw. eines homogenen Teilchens können sowohl eine symmetrische als auch eine antisymmetrische Ladungsverteilung aufweisen, die konkrete Ausprägung hängt stark von den verwendeten dielektrischen Funktionen ab.

Ebenso ist bindende bzw. antibindende Resonanz nicht fest mit der symmetrischen bzw. antisymmetrischen Ladungsverteilung verknüpft, sondern hängt wesentlich von der energetischen Reihenfolge der entkoppelten Resonanzen ab. Dies ist anhand eines Modellteilchens in Abb. 16 dargestellt. Die dielektrischen Funktionen, siehe Abb. 16(c) und für die Parameter Tab. 1.1, wurden so gewählt, dass die Resonanzwellenzahl der Kavitätenmode K_1 des Subsystems $i = 1$ deutlich tiefer liegt als die des homogenen Teilchens HT_1 des Subsystems $i = 2$, siehe Abb. 16(a). Die Auswertung der induzierten Oberflächenladungsdichte σ_s für Wellenzahlen leicht größer der exakten Resonanzwellenzahl resultierender Anregungen des Kern-Schale-Teilchens A_1 und B_1 weist sowohl für die bindende als auch die antibindende Resonanz eine antisymmetrische Ladungsverteilung auf. Dieses Beispiel zeigt, dass die konkrete Ausgestaltung der Hybridisierung stark von den dielektrischen Funktionen der Subsysteme abhängt. Damit wird die Sicht auf die Hybridisierung dielektrischer Teilchen vervollständigt, da in der Literatur häufig nur Modellteilchen des in Abb. 14 dargestellten Typs [21, 60] oder Nanopartikel mit einem dielektrischen Kern und einer metallischen Schale diskutiert werden, die aufgrund der starken Unterschiede in der dielektrischen Funktion der Materialien immer eine symmetrische Ladungsverteilung der bindenden Resonanz aufweisen [61]. Somit können auf der einen Seite Verallgemeinerungen und Verkürzungen vermieden und auf der anderen Seite neue Kombinationen der Kern-Schale-Teilchen aufgezeigt werden.

1.4 Bestimmung der Wandladung dielektrischer Schichtstrukturen – Artikel III

Die bisher dargestellten Untersuchungen der Topologie und Hybridisierung des dielektrischen Kern-Schale-Teilchens sind durch die Möglichkeit motiviert, es als Messsonde im Plasma einzusetzen, um seine negative Aufladung mittels der Infrarotspektroskopie quantitativ zu bestimmen [18, 19]. Nun wird die Idee einer von Plasmaparametern unabhängigen Ladungsmessung auf die planare Wand übertragen, siehe schematische Darstellung in Abb. 17(a). Für die Messung der Wandladung wird eine ausgewählte Schichtstruktur in die Wand eingesetzt, sodass sich die Elektronen aus dem Plasma im plasmanahen Film ansammeln. Analog zum sphärischen Teilchen [19] akkumulieren sie in Abhängigkeit der Elektronenaffinität des Materials χ für $\chi > 0$ im Leitungsband des Dielektrikums und für $\chi < 0$ im Bildpotential vor der Oberfläche, vgl. Abb. 17(b). Bei der optischen Ladungsmessung an Staubteilchen wird ausgenutzt, dass die zusätzlichen Elektronen die dielektrische Funktion des Systems, welche maßgeblich die Resonanzposition bestimmt, verändern. Dies führt in der Infrarotspektroskopie zu einer messbaren Verschiebung der Oberflächenphononresonanzen, aus der dann die Oberflächenladung bestimmt wird. Die Übertragung dieses Prinzips der Ladungsmessung auf die planare Wand bedarf einiger Modifikationen, insbesondere muss eine andere Resonanz untersucht oder eine andere Spektroskopiemethode eingesetzt werden, da die Oberflächenphononen der planaren Wand, die sogenannten Fuchs-Kliwer-Phononen, nicht strahlend sind und somit nicht durch Licht angeregt werden können [62]. Eine andere zur Messung der ladungsinduzierten Verschiebung mithilfe der Infrarotspektroskopie geeignete Resonanz ist die Berreman-Mode, da ihre Resonanzposition ebenfalls durch die dielektrische Funktion des Systems festgelegt ist [63]. Um jedoch die Oberflächenanregungen der planaren Wand für die Ladungsmessung zu nutzen, ist die Elektronenenergieverlustspektroskopie notwendig. Die Möglichkeiten dieser Methode werden im Weiteren zunächst im Rahmen einer lokalen dielektrischen Streutheorie und dann aufgrund der experimentellen Randbedingungen mithilfe einer nichtlokalen Antworttheorie beleuchtet.

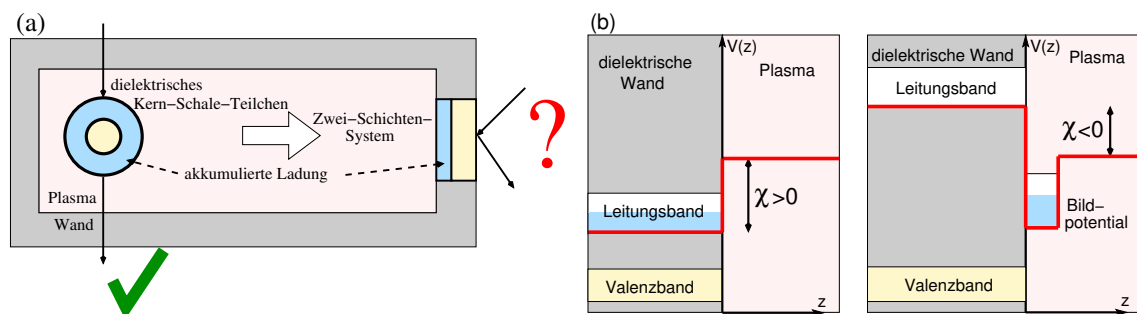


Abb. 17: (a) Ideenskizze zur spektroskopischen Messung (angedeutet durch Pfeile) der aus dem Plasma akkumulierten Ladungen (blau) am dielektrischen Kern-Schale-Teilchen und an einer in die Wand eingesetzten Schichtstruktur. (b) Ladungsakkumulation (blau) im Potentialverlauf $V(z)$ (rot) an der Grenzfläche zwischen dem Plasma und der dielektrischen Schichtstruktur in Abhängigkeit der Elektronenaffinität χ des dielektrischen Wandmaterials.

Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) Bei dieser Methode, siehe Abb. 18, streut ein monoenergetisches Elektron mit einer Einfallenergie $E_0 < 20 \text{ eV}$ unter einem Einfallswinkel θ_I inelastisch an einer planaren Oberfläche und verliert bzw. gewinnt dabei die Energie $\hbar\omega$ durch Anregung bzw. Vernichtung einer Oberflächenanregung mit dem zur Oberfläche parallelen Impuls \mathbf{q}_{\parallel} [32–34]. Die Beziehung zwischen den Größen E_0 und \mathbf{q}_{\parallel} ist durch die Energieerhaltung $E_0 - E_s = \pm\hbar\omega$, wobei E_s die gemessene Elektronenenergie nach der Streuung ist, und die Impulserhaltung parallel zur Oberfläche $\mathbf{k}_{0,\parallel} - \mathbf{k}_{s,\parallel} = \mathbf{q}_{\parallel}$, mit den zur Oberfläche parallelen Impulsen vor und nach der Streuung $\mathbf{k}_{0,\parallel}$ und $\mathbf{k}_{s,\parallel}$, festgelegt und kann mittels des Einfalls- und Detektionswinkels eingestellt werden. Betrachtet man planare Streuung an Oberflächenanregungen im Bereich $\hbar\omega \lesssim 0.1 \text{ eV}$ mit langreichweitigen Dipolpotentialen, die zu kleinen Streuwinkeln $\Delta\theta$ führen, so gilt $q_{\parallel} = k_{0,\parallel} \frac{\hbar\omega}{2E_0} \sin\theta_I$. Aufgrund des endlichen, halben Öffnungswinkels des Elektronendetektors $\Psi_a \approx 1^\circ$ bilden die experimentellen Daten eine Integration über einen, durch eine Ellipse

$$\frac{1}{[q_{\parallel}^c(\psi)]^2} = \frac{\sin^2 \psi}{[q_{\parallel}^{\max}]^2} + \frac{\cos^2 \psi}{[q_{\parallel}^{\max} \cos \theta_I]^2} \quad (86)$$

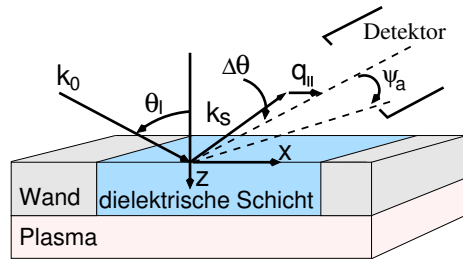
begrenzten [64], Größenbereich des Streuimpulses $k_{s,\parallel}$ bzw. des übertragenen Parallelimpulses q_{\parallel} ab, wobei $q_{\parallel}^{\max} = q_{\text{dB}} \Psi_a$, mit $q_{\text{dB}} = \sqrt{2E_0 m_e} / \hbar$ der De-Broglie-Wellenzahl des streuenden Elektrons.

Die Interpretation der experimentellen Daten der Elektronenenergieverlustspektroskopie erfolgt mithilfe der quantenmechanischen Theorie nach Mills [65]. Das einfallende Elektron streut mit kleinem Streuwinkel schon vor der Oberfläche an langreichweitigen elektrischen Potentialen

$$\delta\Phi(\mathbf{x}, t) = \int_{z>0} d\mathbf{x}' \frac{\delta\rho(\mathbf{x}', t)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \quad (87)$$

der Oberflächenanregungen, die als Ladungsdichtefluktuationen $\delta\rho(\mathbf{x}, t)$ des in die Wand eingesetzten Schichtsystems beschrieben werden. Dieses befindet sich in der positiven z -Halbebene und ist in der lateralen Richtung homogen, vgl. Abb. 18. Bei der Bestimmung des Streupotentials nach Gl. (87) werden die Retardierungseffekte vernachlässigt, da die typischen Größenordnungen der Abklinglänge der Potentiale senkrecht zur Oberfläche $l_0 = 1/q_{\parallel} \propto \mathcal{O}(10^{-6} \text{ cm})$ und der Frequenz der Oberflächenanregungen $\omega \propto \mathcal{O}(10^{15} \text{ s}^{-1})$ dazu führen, dass die Übermittlungszeit viel kürzer als die Schwingungsdauer der Anregung ist, $l_0/c \ll 1/\omega$ [34].

Abb. 18: Ein Elektron mit Einfallsimpuls \mathbf{k}_0 streut unter einem Einfallswinkel θ_I inelastisch außerhalb der Plasmakammer an der in die Wand eingesetzten Schichtstruktur und regt dabei im dargestellten Fall durch Energie- und Impulsübertrag eine Oberflächenresonanz mit dem zur Oberfläche parallelen Impuls \mathbf{q}_{\parallel} an. Dies führt zu einem kleinen Streuwinkel $\Delta\theta$, sodass das gestreute Elektron mit dem Impuls \mathbf{k}_s von einem Detektor mit einem Öffnungswinkel Ψ_a , der hier in Reflexionsrichtung (der Detektionswinkel ist null) aufgestellt ist, gemessen wird.



Die Streuung des einfallenden Elektrons, repräsentiert durch die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, t)$, wird mithilfe der Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + V_0(\mathbf{x}) - e\delta\Phi(\mathbf{x}, t) \right] \psi(\mathbf{x}, t) = i\hbar\partial_t\psi(\mathbf{x}, t) \quad (88)$$

beschrieben, die sowohl die Streuung am optischen Potential $V_0(\mathbf{x})$ des Festkörpers, wobei im Weiteren einfache, reelle, von der lateralen Richtung unabhängige Kastenpotentiale verwendet werden, als auch Streuung am elektrischen Potential der Oberflächenanregungen, einbezogen durch die minimale Kopplung $e\delta\Phi(\mathbf{x}, t)$, beinhaltet. Da der Streuprozess nur die Impulsbilanz parallel zur Oberfläche festlegt, führt die Entwicklung der Wellenfunktion und des elektrischen Potentials nach zweidimensionalen Oberflächenwellen

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \int \frac{d\Omega}{2\pi} \int \frac{d^2k_{\parallel}}{(2\pi)^2} \psi(\mathbf{k}_{\parallel}, \Omega, z) e^{i(\mathbf{k}_{\parallel}\mathbf{x}_{\parallel} - \Omega t)}, \quad (89)$$

$$\delta\Phi(\mathbf{x}, t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} \int \frac{d^2q_{\parallel}}{(2\pi)^2} \delta\Phi(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega, z) e^{i(\mathbf{q}_{\parallel}\mathbf{x}_{\parallel} - \omega t)} \quad (90)$$

auf die Schrödingergleichung

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} k_{\parallel}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_0(z) - \hbar\Omega \right] \psi(\mathbf{k}_{\parallel}, \Omega, z) = e \int \frac{d\omega}{2\pi} \int \frac{d\mathbf{q}_{\parallel}}{(2\pi)^2} \delta\Phi(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega, z) \psi(\mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{q}_{\parallel}, \Omega - \omega, z) \quad (91)$$

derart, dass die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{k}_{\parallel}, \Omega, z)$ durch die Methode der Greenschen Funktionen in der Born-Näherung als Summe der einfallenden Welle $\psi_0(\mathbf{k}_{\parallel}, \Omega, z)$ und der gestreuten Welle $\psi_s(\mathbf{k}_{\parallel}, \Omega, z) \propto \delta\Phi(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega, z)$ bestimmt werden kann.

Die experimentell zugängliche Streueffizienz S pro Frequenz $d\omega$ und Raumwinkel $d\Omega(\hat{k})$, gemessen in Richtung des elastisch reflektierten Elektronenstrahls \hat{k} ,

$$\frac{d^2S}{d\omega d\Omega(\hat{k})} = \frac{1}{\langle j_0 \rangle_T} \frac{d^2 \langle j_s \rangle_T}{d\omega d\Omega(\hat{k})} \quad (92)$$

ist durch den gestreuten Strom $\langle j_s \rangle_T$ pro Frequenz und Raumwinkel, normiert auf den einfallenden Strom $\langle j_0 \rangle_T$, bestimmt, wobei $\langle \dots \rangle_T$ die quantenmechanische Ensemblemittelung über die dynamischen Variablen des Festkörpers anzeigt. Dies führt auf Korrelationsfunktionen $\langle \delta\Phi^*(\mathbf{q}'_{\parallel}, \omega', z') \delta\Phi(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega, z) \rangle_T$ bzw. $\langle \delta\Phi^*(\mathbf{r}'_{\parallel}, z', t) \delta\Phi(\mathbf{0}, z, 0) \rangle_T$ und über die Gl. (87) auf Korrelationsfunktionen der Ladungsdichtefluktuationen $\langle \delta\rho^\dagger(\mathbf{r}_{\parallel}, z', t) \delta\rho(\mathbf{0}, z, 0) \rangle_T$. Nachdem die Streuung des einfallenden Elektrons in einen bestimmten Raumwinkel $d\Omega(\hat{k})$ mit der Streuung an einer Anregung bestimmten Wellenvektors \mathbf{q}_{\parallel} identifiziert wurde [66], erhält man den vollständigen Ausdruck für die Streueffizienz pro Frequenz [67]

$$\frac{dS}{d\omega} = \frac{2e^2}{\pi\hbar} |R_I|^2 \int_D d\mathbf{q}_{\parallel} R(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega) P(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega), \quad (93)$$

bestehend aus zwei Funktionen, wobei der Integrationsbereich D durch die Ellipse in Gl. (86) begrenzt ist und $|R_I|^2$, mit $|R_I|^2 = 1$ im Weiteren, die elastische Streuwahrscheinlichkeit

angibt. Die erste ist ein resonanzartiger, kinematischer Vorfaktor

$$R(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega) = \frac{v_{\perp}^2}{[v_{\perp}^2 q_{\parallel}^2 + (\omega - \mathbf{v}_{\parallel} \cdot \mathbf{q}_{\parallel})^2]^2}, \quad (94)$$

mit $\mathbf{v} = (v_{\parallel}, v_{\perp})$, der zur Oberfläche parallelen und senkrechten Geschwindigkeitskomponente des einfallenden Elektrons \mathbf{v}_{\parallel} und v_{\perp} . Diese Funktion wird maximal, wenn \mathbf{v}_{\parallel} der Phasengeschwindigkeit der streuenden Oberflächenanregung $c_{\text{phase}} = \omega/q_{\parallel}$ entspricht. Der zweite Bestandteil der Streueffizienz ist die Energieverlustfunktion

$$P(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega) = \frac{e^2}{\hbar} \int d\mathbf{r}_{\parallel} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel} - i\omega t} \int_0^{\infty} dz \int_0^{\infty} dz' e^{-q_{\parallel}(z'+z'')} \langle \delta\rho^{\dagger}(\mathbf{r}_{\parallel}, z'; t) \delta\rho(\mathbf{0}, z; 0) \rangle_T \quad (95)$$

in der Born-Näherung und somit ohne Berücksichtigung der Mehrfachstreuung, für deren Herleitung weder der Aufbau des Schichtsystems, das sich für $z > 0$ erstreckt, siehe Abb. 18, noch die Oberflächenanregungen spezifiziert werden mussten. Sie ermöglicht es, die Elektronen, die im Festkörper für die betrachteten Anregungen verantwortlich sind, sowohl als freies Elektronengas als auch mithilfe einer nichtlokalen Antworttheorie zu beschreiben, während die übrigen relevanten Eigenschaften des Festkörpers durch die dielektrische Funktion erfasst werden.

Lokale Beschreibung Zum Ausloten der Möglichkeiten und Grenzen der Elektronenenergieverlustspektroskopie für die Oberflächenladungsmessung an der dielektrischen Wand wird zunächst die lokale Beschreibung der aus dem Plasma im Dielektrikum akkumulierten Elektronen verwendet. Die Energieverlustfunktion kann hierfür mithilfe des Fluktuations-Dissipations-Theorems

$$P(q_{\parallel}, \omega) = -2e^2[1 + n(\omega)] \text{Im} \chi(q_{\parallel}, \omega) \text{ und } \frac{2}{1 + \xi_{\text{eff}}(q_{\parallel}, \omega)} = 1 + \frac{2\pi}{q} \chi(q_{\parallel}, \omega), \quad (96)$$

wobei $n(\omega) = (e^{\hbar\omega/k_{\text{B}}T} - 1)^{-1}$ die Bose-Einstein-Verteilung und $\chi(q_{\parallel}, \omega)$ die lineare Antwortfunktion ist, von der Berechnung der Ladungsdichtefluktuationen $\delta\rho(\mathbf{r}_{\parallel}, z; t)$ in Gl. (95) auf die Auswertung der effektiven dielektrischen Funktion $\xi_{\text{eff}}(q_{\parallel}, \omega)$ des Schichtsystems reduziert werden, die die dielektrischen Eigenschaften des Festkörpers erfasst und die zusätzlichen Elektronen durch einen Drude-Term beschreibt. Zunächst wird also die Streueffizienz, vgl. Gl. (93), mit der Funktion in Gl. (94) und

$$P(q_{\parallel}, \omega) = [1 + n(\omega)] \frac{2q_{\parallel}}{\pi} \text{Im} \left[\frac{-1}{1 + \xi_{\text{eff}}(\omega)} \right] \quad (97)$$

[34] für verschiedene eingesetzte Schichtstrukturen und Einschlusspotentiale der Plasmaelektronen berechnet, wobei die effektive dielektrische Funktion für einen n -fach geschichteten Festkörper auf einem Substrat $n + 1$ mit $d_{n+1} \rightarrow \infty$ durch [64]

$$\xi_{\text{eff}} = a_1 - \frac{b_1^2}{a_1 + a_2 - \frac{b_2^2}{a_2 + a_3 - \frac{b_3^2}{a_3 + a_4 - \dots}}}, \quad (98)$$

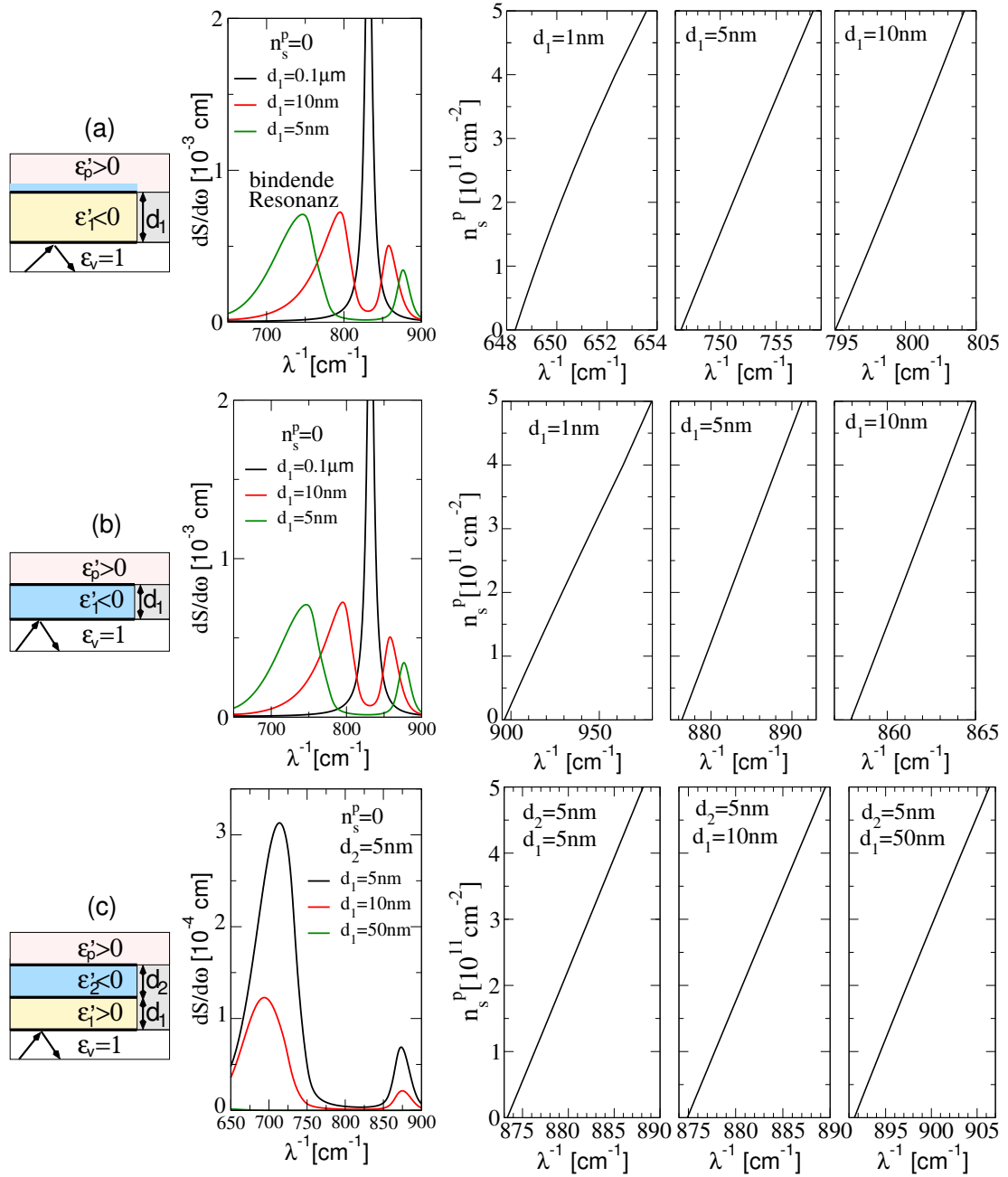


Abb. 19: Auslotung der Möglichkeit, EELS zur Oberflächenladungsmessung an einer in die Wand der Plasmakammer eingesetzten Schichtstruktur zu nutzen. Das Schema des jeweiligen Systems (linke Spalte) zeigt das Plasma (rosa), das in die Wand eingesetzte Schichtsystem (gelb), die Spektroskopie von außen am Schichtsystem (Pfeile) mit dem benötigten Vakuum (weiß) und die akkumulierten Elektronen (blau) mit den entsprechenden dielektrischen Funktionen ε_p , ε_1 , ε_2 , ε_v und Dicken d_1 , d_2 . Im EELS-Spektrum der neutralen Struktur ($n_s^p = 0$) treten die hybridisierten Fuchs-Kliwer-Phononresonanzen für verschiedene Film- und Substratdicken auf (mittlere Spalte), sodass die Resonanzposition der sensitivsten Anregung in Abhängigkeit der plasmainduzierten Oberflächenladungsdichte n_s^p dargestellt ist (rechte Spalte).

mit $a_i = \varepsilon_i(\omega) \coth(q_{\parallel} d_i)$, $b_i = \varepsilon_i(\omega) / \sinh(q_{\parallel} d_i)$, der Dicke d_i und der dielektrischen Funktion ε_i der jeweiligen Schicht i , gegeben ist. Die Ergebnisse der ladungsinduzierten Verschiebung der Oberflächenphononen sind in Abb. 19 zusammengefasst.

Es wird zunächst ein homogener, alleinstehender Film $n = 1$ der Dicke d_1 mit der dielektrischen Funktion ε_1 betrachtet, der mit dem Plasma $\varepsilon_2 = \varepsilon_p$ in Kontakt steht, das als Substrat mit $d_2 \rightarrow \infty$ fungiert. Die entsprechende effektive dielektrische Funktion

$$\xi_{\text{eff}}(\omega) = \varepsilon_1(\omega) \frac{\varepsilon_1(\omega) \tanh(q_{\parallel} d_1) + \varepsilon_p}{\varepsilon_p \tanh(q_{\parallel} d_1) + \varepsilon_1(\omega)} \quad (99)$$

wird durch die negative Aufladung der Schichtstruktur modifiziert. Während die Plasmaelektronen bei Materialien mit einer negativen Elektronenaffinität im Bildpotential vor der Oberfläche akkumulieren, siehe Abb. 17(b) und Abb. 19(a, linke Spalte), sind die Elektronen bei Materialien mit positiver Elektronenaffinität im Leitungsband des Dielektrikums gebunden, siehe Abb. 17(b) und Abb. 19(b, linke Spalte). Als weitere Struktur wird ein Zwei-Schichten-Modell $n = 2$ mit $d_3 \rightarrow \infty$ betrachtet, vgl. Abb. 19(c, linke Spalte), sodass

$$\xi_{\text{eff}}(\omega) = \varepsilon_1(\omega) \frac{\varepsilon_1(\omega) \tanh(q_{\parallel} d_1) [\varepsilon_2(\omega) + \varepsilon_p \tanh(q_{\parallel} d_2)] + \varepsilon_2(\omega) [\varepsilon_p + \varepsilon_2(\omega) \tanh(q_{\parallel} d_2)]}{\varepsilon_2(\omega) \tanh(q_{\parallel} d_1) [\varepsilon_p + \varepsilon_2(\omega) \tanh(q_{\parallel} d_2)] + \varepsilon_1(\omega) [\varepsilon_2(\omega) + \varepsilon_p \tanh(q_{\parallel} d_2)]}, \quad (100)$$

wobei die Elektronenaffinität des plasmanahen Films ($i = 2$) positiv ist und deutlich größer der des plasmafernen Substrats ($i = 1$) sein muss, damit die Elektronen im Leitungsband des plasmanahen Films verbleiben. Dieses Schichtsystem weist eine höhere mechanische Stabilität auf und bietet mehr Flexibilität für das Experiment, sei es in der Materialauswahl oder in der Herstellung des dünnen plasmanahen Films.

Für die konkrete Auswertung der Streueffizienz werden die Streuparameter $T = 0 \text{ K}$, $E_0 = 5 \text{ eV}$, $\theta_I = 45^\circ$, $\Psi_a = 1^\circ$ und als Material mit positiver Elektronenaffinität Al_2O_3 verwendet, der konkrete Wert ist der Tab. 1.1 zu entnehmen, wobei es zur besseren Vergleichbarkeit auch für den Fall $\chi < 0$ genutzt wird. Die Analyse der Streueffizienz für die Streuung an einem neutralen Film ($n_s^p = 0$), vgl. Abb. 19(a,b, mittlere Spalte) zeigt in Abhängigkeit der Filmdicke d_1 Resonanzen, deren Positionen in der Energieverlustfunktion, vgl. Gl. (97), durch $1 + \xi'_{\text{eff}}(\omega) = 0$ und $\xi''_{\text{eff}}(\omega) \ll 1$ und somit, mit Gl. (99), durch die Resonanzbedingung

$$(\varepsilon'_1 + 1) - e^{-2q_{\parallel} d_1} \frac{(\varepsilon'_1 - 1)(\varepsilon'_1 - \varepsilon'_p)}{(\varepsilon'_1 + \varepsilon'_p)} = 0 \quad (101)$$

festgelegt sind, wobei $\varepsilon_1 = \varepsilon'_1 + i\varepsilon''_1 = \varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}(\lambda^{-1})$. Die Resonanzbedingung resultiert aus der Hybridisierung der Oberflächenphononen, sogenannten Fuchs-Kliewer-Phononen, an der Vakuum-Film- und Film-Plasma-Grenzfläche, deren Resonanzpositionen im isolierten Fall aufgrund von $\varepsilon_p = 1$ jeweils durch $\varepsilon'_{\text{Al}_2\text{O}_3}(\lambda^{-1}) + 1 = 0$ gegeben sind. Sie kann wegen $\varepsilon'_{\text{Al}_2\text{O}_3}(\lambda^{-1}) < 0$ im betrachteten Wellenzahlbereich $\lambda_{\text{TO},4,\text{Al}_2\text{O}_3}^{-1} < \lambda^{-1} < \lambda_{\text{LO},\text{Al}_2\text{O}_3}^{-1}$ erfüllt werden. Bei einer Filmdicke von $d_1 = 100 \text{ nm}$ wird nur das Oberflächenphonon an der Vakuum-Film-Grenzfläche, jedoch nicht das an der Film-Plasma-Grenzfläche angeregt. Solch ein dicker Film verhält sich wie ein Substrat mit nur einer Grenzfläche, denn der zur Oberfläche parallele Impuls der Oberflächenanregung q_{\parallel} bestimmt die Abklinglänge $l_{\text{abkl}} \propto 1/q_{\parallel}$ des elektrischen Potentials senkrecht zur Oberfläche, siehe die Exponentialfunktion in Gl. (101). Ist der Film zu breit $d \gg l_{\text{abkl}}$, kann das Streuelektron nicht an die

elektrischen Potentiale der Fluktuationen an der ihm abgewandten Grenzfläche koppeln, es streut nur an denen der ihm zugewandten Vakuum-Film-Grenzfläche. Wird der Film schmaler, so werden beide Oberflächenphononen angeregt, die mit abnehmender Filmdicke stärker miteinander wechselwirken, was zur Verschiebung der Resonanzpositionen führt, vgl. $d_1 = 10$ nm und $d_1 = 5$ nm in Abb. 19(a,b, mittlere Spalte).

Kommt eine weitere, stabilisierende Schicht, das Substrat, mit einer positiven dielektrischen Funktion im betrachteten Wellenzahlbereich dazu, hier wird zur Vereinfachung $\varepsilon_1 = 2$ gewählt, so können trotz dreier Grenzflächen aufgrund der entsprechenden Vorzeichen der benachbarten dielektrischen Funktionen weiterhin nur an zweien Oberflächenphononen angeregt werden, nämlich an der Grenzfläche zwischen den beiden Dielektrika und an der Film-Plasma-Grenzfläche, siehe Abb. 19(c, mittlere Spalte). Für $\varepsilon_1 = 2$ entspricht die niederenergetische Anregung im entkoppelten Grenzfall dem Oberflächenphonon mit der Resonanzbedingung $\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2 = 0$ und die höher energetische Anregung dem Oberflächenphonon mit der Resonanzbedingung $\varepsilon'_1 + 1 = 0$, wobei für den plasmanahen Film weiterhin $\varepsilon_2 = \varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ gilt. Die Schichtdicke des plasmafernen, stabilisierenden Substrats d_1 beeinflusst stark die Signalamplitude, vgl. Abb. 19(c, mittlere Spalte), jedoch fast gar nicht die Position der Resonanzen, da die Hybridisierungsstärke weiterhin von der Dicke des plasmanahen Films d_2 bestimmt wird.

Durch die Zündung des Plasmas akkumulieren die freien Plasmaelektronen im jeweiligen Einschlusspotential der eingesetzten Schichtstruktur, wodurch sich die Resonanzpositionen im Spektrum der Streueffizienz verschieben. Im Weiteren wird ausgewertet, inwieweit diese Abhängigkeit für eine Ladungsmessung ausgenutzt werden kann, vergleiche dazu Abb. 19 (rechte Spalte), wobei sich der untersuchte Größenbereich der plasmainduzierten Oberflächenladungsdichte n_s^p nach experimentellen Ergebnissen richtet [31, 68]. Wird ein Filmmaterial mit negativer Elektronenaffinität verwendet, so akkumulieren die zusätzlichen Elektronen im Bildpotential vor der Oberfläche und formen ein zweidimensionales Elektronengas mit der dielektrischen Funktion $\varepsilon_{2D} = -4\pi e^2 q_{\parallel} n_s / m_{e,\text{Al}_2\text{O}_3}^* \omega^2$ [69], für $m_{e,\text{Al}_2\text{O}_3}^*$ siehe Tab. 1.1, die aufgrund der Additivität der Polarisierbarkeit die dielektrische Funktion des Plasmas $\varepsilon_p \rightarrow \tilde{\varepsilon}_p = \varepsilon_p + \varepsilon_{2D}$ modifiziert und somit nach Gl. (101) zur Verschiebung der Resonanzen führt. Für Schichtdicken, bei denen beide Oberflächenphononen angeregt sind, zeigt die bei kleineren Wellenzahlen auftretende Resonanz, im Hybridisierungsbild bindende Resonanz genannt, eine höhere ladungsinduzierte Verschiebung als die antibindende Resonanz bei höheren Wellenzahlen, sodass in Abb. 19(a, rechte Spalte) ihre Position in Abhängigkeit der Oberflächenladungsdichte n_s^p abgetragen ist. Die Verschiebung hängt leicht von der Schichtdicke ab, denn die Sensitivität ist ein Zusammenspiel zwischen einem für höhere Wellenzahlen zunehmend flacheren Verlauf des Realteils der dielektrischen Funktion $\varepsilon_1 = \varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, der bewirkt, dass eine kleine Veränderung der beteiligten dielektrischen Funktionen zu einer hohen Verschiebung in der Resonanzwellenzahl führt, und dem Beitrag des Elektronengases, der für höhere Wellenzahlen abnimmt. Da die experimentelle Genauigkeit, mit der die Resonanzposition im EELS-Spektrum bestimmt werden kann, in gängigen Experimenten [70] auf $\Delta\lambda_{\text{messbar}}^{-1} = 4 \text{ cm}^{-1}$ beschränkt ist, kann mithilfe des zweidimensionalen Einschlusses die Oberflächenladung im Bereich $n_s^p > 1.5 \text{ cm}^{-2}$ gemessen werden. Bei der Auswahl geeigneter Materialien muss, neben einem flachen Verlauf der dielektrischen Funktion mit einem möglichst im fernen Infrarot gelegenen TO-Phonon, die effektive Elektronenmasse m_e^* , die in den Beitrag des zweidimensionalen Elektronengases eingeht, beachtet werden.

Bei einem dielektrischen Filmmaterial mit positiver Elektronenaffinität akkumulieren die Elektronen aus dem Plasma im Leitungsband des Dielektrikums, siehe Abb. 17(b, linke Spalte), und bilden dort ein dreidimensionales Elektronengas $\varepsilon_{3D} = -4\pi e^2 n_b / m_{e,Al_2O_3}^* \omega^2$, mit der Volumenladungsdichte $n_b = n_s / d_1$, was die dielektrische Funktion des Filmmaterials modifiziert $\varepsilon_1 \rightarrow \tilde{\varepsilon}_1 = \varepsilon_1 + \varepsilon_{3D}$. Dies führt nach Gl. (101) wiederum zur Verschiebung der Resonanzpositionen, wobei die antibindende Resonanz diesmal sensitiver auf die zusätzlichen Ladungsträger reagiert, sodass ihre Position in Abhängigkeit der Oberflächenladungsdichte für verschiedene Schichtdicken in der Abb. 19(b, rechte Spalte) dargestellt ist. Die Sensitivität der Resonanz nimmt für schmale Filmdicken d_1 deutlich zu. Während die Verschiebung für $d_1 = 10$ nm nur $\Delta\lambda^{-1} \approx 7$ cm⁻¹ im betrachteten Größenbereich der Oberflächenladungsdichte beträgt, steigt sie für $d_1 = 5$ nm auf $\Delta\lambda^{-1} \approx 14$ cm⁻¹. Bei einer experimentell messbaren Verschiebung von $\Delta\lambda_{\text{messbar}}^{-1} = 4$ cm⁻¹ erlaubt dies die Bestimmung der Oberflächenladungsdichten $n_s^p \approx 3 \cdot 10^{11}$ cm⁻² bzw. $n_s^p \approx 1.5 \cdot 10^{11}$ cm⁻². Für einen wenige atomare Lagen dicken Film würde die immense Sensitivität es ermöglichen, sehr kleine Oberflächenladungsdichten im Bereich $n_s^p \approx 10^9$ cm⁻² zu messen. Dies liegt vor allem daran, dass der Beitrag des dreidimensionalen Elektronengases von der Volumenladungsdichte der Elektronen abhängt, die durch Verringerung der zur Verfügung gestellten Breite des Einschlusspotentials mithilfe einer geringen Filmdicke, stark erhöht werden kann. Die benötigte Stabilität der Struktur begrenzt die Filmdicke und somit die Volumenladungsdichte.

Mithilfe einer zweiten Schicht, dem Substrat, wird der plasmanaher Film, in dem die zusätzlichen Elektronen aus dem Plasma eingeschlossen sind, stabilisiert, wobei für ein Substratmaterial mit positiver dielektrischer Funktion in dem betrachteten Wellenzahlbereich weiterhin zwei wechselwirkende Oberflächenanregungen auftreten. Die Resonanzposition der antibindenden Resonanz zeigt eine stärkere ladungsinduzierte Verschiebung als die energetisch tiefere, bindende Resonanz. Wird die Substratdicke d_1 bei konstanter Filmdicke d_2 variiert, so verändert sich vor allem die Amplitude des Signals und nur geringfügig die Resonanzposition der Anregung. Die Größenordnung der ladungsinduzierten Resonanzverschiebung bleibt unverändert, siehe Abb. 19(c, rechte Spalte). Die Gesamtdicke des eingesetzten Schichtsystems ist somit nun von der Empfindlichkeit des Elektronendetektors und nicht mehr von der Sensitivität der Resonanzposition bestimmt. Dies entkoppelt die Wahl des Materials und der Dicke des plasmanahen Films von Stabilitätsüberlegungen.

Die Untersuchung der Elektronenenergieverlustspektroskopie im Hinblick auf die Ladungsmessung an der in die Wand eingesetzten Schichtstruktur zeigt, dass die typischerweise erreichten Oberflächenladungsdichten in Plasmaexperimenten erst zu einer messbaren Verschiebung der Resonanzposition führen, wenn sie in einem, senkrecht zur Oberfläche, schmalen Potential eingeschlossen sind. Vermittelt durch die damit erhöhte Volumenladungsdichte führt dies zu einer nach Stand der heutigen Technik auflösbaren Verschiebung der Resonanzposition, von der aus auf die Oberflächenladungsdichte der plasmabegrenzenden Wand geschlossen werden kann, ohne weitere unbekannte Plasmaparameter zu benöti-

Tab. 1.2: Vergleich der Abschirmlänge λ_s mit der thermischen De-Broglie-Wellenlänge λ_{dB} des Al₂O₃ für verschiedene Schichtdicken d bei einer plasmainduzierten Oberflächenladungsdichte n_s^p und der damit verbundenen Volumenladungsdichte n_b^p (adaptiert aus Artikel III).

d [nm]	Al ₂ O ₃ ($\lambda_{dB} = 9.9$ nm)		
	n_s^p [10 ¹¹ cm ⁻²]	n_b^p [10 ¹⁷ cm ⁻³]	λ_s [nm]
5	1	2	8
10	1	1	11.3
15	1	0.67	13.9

gen. Für die bisher gezeigten Ergebnisse wurde die Energieverlustfunktion des streuenden Elektrons im Rahmen der lokalen Antworttheorie berechnet, da jedoch aufgrund der benötigten hohen Volumenladungsdichten n_b^p die Abschirmlänge $\lambda_s = \sqrt{\varepsilon_{0,\text{Al}_2\text{O}_3} k_B T / 4\pi e^2 n_b^p}$ bei Raumtemperatur $T = 300\text{ K}$, für $\varepsilon_{0,\text{Al}_2\text{O}_3}$ die statische dielektrische Konstante des Al_2O_3 siehe Tab. 1.1, in der Größenordnung der thermischen De-Broglie-Wellenlänge $\lambda_{\text{dB}} = \sqrt{(2\pi\hbar)^2 / 3m_{e,\text{Al}_2\text{O}_3}^* k_B T}$ liegt, vgl. Tab 1.2, muss für eine adäquate Beschreibung der Ladungsfluktuationen im Festkörper die nichtlokale Antworttheorie, siehe Gl. (95), verwendet werden [67, 71], was im Weiteren für das Zwei-Schichten-Modell ausgeführt wird.

Nichtlokale Antworttheorie Die Ladungsfluktuationen $\delta\rho$ in der Energieverlustfunktion, siehe Gl. (95), setzen sich aus denen des neutralen Dielektrikums und der im Leitungsband akkumulierten Elektronen $\delta\rho_e$ zusammen. Bei der nachfolgenden Darstellung wird der Ansatz verfolgt, die Schichtstruktur weiterhin mithilfe der dielektrischen Funktionen zu charakterisieren und nur die durch zusätzliche Elektronen hervorgerufenen Ladungsfluktuationen $\delta\rho_e$ nichtlokal zu beschreiben [67]. Die gesuchte verknüpfende Beziehung zwischen $\delta\rho$ und $\delta\rho_e$ ergibt sich durch einen Vergleich des von ihnen hervorgerufenen elektrischen Streupotentials vor der Schichtstruktur. Verwendet wird dazu das allgemeinere und flexiblere Zwei-Schichten-Modell, dessen genaue Geometrie und Potentialverlauf in Abb. 20 dargestellt ist (für eine detaillierte Diskussion der benötigten Abmessungen siehe Artikel III).

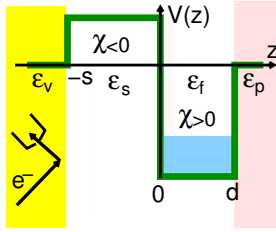


Abb. 20: Geometrie und Potentialverlauf der in die Wand eingesetzten Schichtstruktur. Das Plasma (rosa) mit dielektrischer Funktion ε_p grenzt an den plasmanahen Film mit ε_f , positiver Elektronenaffinität χ und Filmdicke d , der auf ein Substrat mit ε_s , Substratdicke s und negativer Elektronenaffinität χ aufgebracht ist, sodass die aus dem Plasma akkumulierten Elektronen (blau) im plasmanahen Film eingeschlossen sind. An der Rückseite der Struktur wird ein Vakuum (gelb) mit $\varepsilon_v = 1$ benötigt, um die EELS durchzuführen.

Das elektrische Potential vor der Oberfläche $z < -s$ ist nach Gl. (87) durch die gesamten Ladungsfluktuationen $\delta\rho$ des Festkörpers bestimmt und ist das gleiche, welches die Ladungsfluktuationen der zusätzlichen Elektronen $\delta\rho_e$ hervorrufen, wenn sie als eingeschlossene Ladungen innerhalb der dielektrischen Schichtstruktur des neutralen Films $\varepsilon(z)$ mit

$$\varepsilon(z) = \begin{cases} \varepsilon_v & \text{for } z < -s \\ \varepsilon_s & \text{for } -s < z < 0 \\ \varepsilon_f & \text{for } 0 < z < d \\ \varepsilon_p & \text{for } z > d \end{cases}, \quad (102)$$

betrachtet werden, wobei die Imaginärteile der dielektrischen Funktionen im betrachteten Wellenzahlbereich vernachlässigbar klein sein müssen. Um die Abhängigkeit des elektrischen Potentials $\delta\Phi(\mathbf{x})$ von $\delta\rho_e$ zu bestimmen, muss die Poisson-Gleichung

$$\nabla \cdot [\varepsilon(z) \nabla \phi(\mathbf{x})] = -4\pi e \delta(x') \delta(y') \delta(z' - z) \quad (103)$$

für das elektrische Potential $\phi(\mathbf{x})$ einer Punktladung am Ort $x' = y' = 0$ und $d > z' > 0$ gelöst und anschließend die Punktladung mit der Ladungsdichteverteilung im plasmanahen Film $\delta\rho_e$ gewichtet werden. Aufgrund der Homogenität in lateraler Richtung werden das

Potential und die Delta-Distribution in der xy -Ebene nach zweidimensionalen Oberflächenwellen

$$\phi(\mathbf{x}) = \int \frac{d\mathbf{q}_{\parallel}}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{x}_{\parallel}} \phi(q_{\parallel}, z), \quad \delta(x)\delta(y)\delta(z-z') = \int \frac{d\mathbf{q}_{\parallel}}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{x}_{\parallel}} \delta(z-z') \quad (104)$$

entwickelt, sodass die Poisson-Gleichung

$$\frac{d}{dz} \left[\varepsilon(z) \frac{d}{dz} \phi(q_{\parallel}, z) \right] = -4\pi e \delta(z-z') \quad (105)$$

mit den sich daraus ergebenden Randbedingungen

$$\phi(q_{\parallel}, z^-) = \phi(q_{\parallel}, z^+) \quad \text{und} \quad \varepsilon(z^-) \frac{d\phi(q_{\parallel}, z)}{dz} \Big|_{z^-} - \varepsilon(z^+) \frac{d\phi(q_{\parallel}, z)}{dz} \Big|_{z^+} = \begin{cases} 4\pi e & \text{bei } z = z' \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (106)$$

bei $z = -s$, $z = 0$, $z = d$ und $z = z'$ durch den Ansatz $\phi(q_{\parallel}, z) = Ae^{q_{\parallel}z} + Be^{-q_{\parallel}z}$ zu lösen ist, wobei $A = 0$ für $z > d$ und $B = 0$ für $z < -s$ als weitere Randbedingungen gelten. Das somit durch die zusätzlichen Ladungsträger, eingebettet in die geschichtete, dielektrische Struktur, hervorgerufene elektrische Potential vor der Oberfläche,

$$\delta\Phi(\mathbf{q}_{\parallel}, z, t) = \frac{(2\pi e/q_{\parallel})4\varepsilon_s}{(\varepsilon_f + \varepsilon_s)(\varepsilon_s + \varepsilon_v)h(q_{\parallel}; \varepsilon_s, s; \varepsilon_f, d; \varepsilon_p, \varepsilon_v)} \times \int_0^d dz' e^{q_{\parallel}(z-z')} F(q_{\parallel}, z'; \varepsilon_f, d; \varepsilon_p) \delta\rho_e(\mathbf{q}_{\parallel}, z', t), \quad (107)$$

$$\text{und } h(q_{\parallel}; \varepsilon_s, s; \varepsilon_f, d; \varepsilon_p, \varepsilon_v) = 1 + L_{sv}L_{fs}e^{-2q_{\parallel}s} - L_{fp}L_{fs}e^{-2q_{\parallel}d} - L_{fp}L_{sv}e^{-2q_{\parallel}(d+s)}, \quad (108)$$

$$F(q_{\parallel}, z; \varepsilon_f, d; \varepsilon_p) = 1 + L_{fp}e^{-2q_{\parallel}(d-z)} \quad \text{und} \quad L_{ij} = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{\varepsilon_i + \varepsilon_j} \quad \text{mit } i, j = v, s, f, p, \quad (109)$$

ist eine Näherung der entsprechend Fouriertransformierten des, durch die gesamten Ladungsfuktuationen des Festkörpers erzeugten, elektrischen Potentials

$$\delta\Phi(\mathbf{q}_{\parallel}, z, t) = \frac{2\pi e}{q_{\parallel}} \int_{-s}^0 dz' e^{q_{\parallel}(z-z')} \delta\rho(\mathbf{q}_{\parallel}, z', t) + \frac{2\pi e}{q_{\parallel}} \int_0^d dz' e^{q_{\parallel}(z-z')} \delta\rho(\mathbf{q}_{\parallel}, z', t), \quad (110)$$

indem der Beitrag der spontanen Fluktuationen des Substrats, erster Summand in Gl. (110), vernachlässigt wird. Dies führt zwar dazu, dass das Fuchs-Kliwer-Phonon an der Vakuum-Substrat-Grenzfläche nicht zum Energieverlustspektrum beiträgt, jedoch wird es sowohl im Rahmen der Voruntersuchungen mittels lokaler Energieverlustfunktionen als auch in den weiteren Analysen im betrachteten Wellenzahlbereich nicht angeregt, da dort $\varepsilon_s > 0$ gilt und somit die entsprechende Resonanzbedingung an der Grenzfläche zum Vakuum nicht erfüllt werden kann. Der Vergleich des zweiten Summanden der Gl. (110) mit der Gl. (107) führt auf die gesuchte Beziehung zwischen $\delta\rho$ und $\delta\rho_e$, die die Berechnung der Energieverlustfunktion nach Gl. (95) auf

$$P(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega) = 2e^2(1 + n(\omega)) \left[\frac{4\varepsilon_s}{(\varepsilon_f + \varepsilon_s)(\varepsilon_s + \varepsilon_v)h(q_{\parallel}; \varepsilon_s, s; \varepsilon_f, d; \varepsilon_p)} \right]^2 \times \int_0^d dz \int_0^d dz' e^{-q_{\parallel}(z+z'+2s)} F(q_{\parallel}, z; \varepsilon_f, d; \varepsilon_p) F(q_{\parallel}, z'; \varepsilon_f, d; \varepsilon_p) \text{Im}\chi(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega; z, z') \quad (111)$$

und somit auf die Bestimmung der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion der zusätzlichen Ladungsträger

$$\chi(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega; z, z') = \frac{i\theta(\omega)}{\hbar} \langle [\delta\rho_e^\dagger(\mathbf{q}_{\parallel}, z, \omega), \delta\rho_e(\mathbf{q}_{\parallel}, z', 0)] \rangle_T \quad (112)$$

reduziert. Diese genügt in der *random-phase approximation* (RPA) der Integralgleichung

$$\chi(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega; z, z') = \chi_0(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega; z, z') - \int_0^d dz'' K(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega; z, z'') \chi(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega; z'', z') \quad (113)$$

$$\text{mit } K(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega; z, z') = \int_0^d dz'' \chi_0(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega; z, z'') v(\mathbf{q}_{\parallel}; z'', z'), \quad (114)$$

wobei das Wechselwirkungspotential der Ladungen am Ort z und z'

$$v(\mathbf{q}_{\parallel}; z, z') = \frac{2\pi e^2}{q_{\parallel} \varepsilon_f} \frac{g(q_{\parallel}; \varepsilon_s, s; \varepsilon_f, d; \varepsilon_p, \varepsilon_v)}{h(q_{\parallel}; \varepsilon_s, s; \varepsilon_f, d; \varepsilon_p, \varepsilon_v)}, \quad (115)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } g(q_{\parallel}; \varepsilon_s, s; \varepsilon_f, d; \varepsilon_p, \varepsilon_v) &= e^{-q_{\parallel}|z-z'|} + L_{sv} e^{-q_{\parallel}(z+z'+2s)} + L_{fs} e^{-q_{\parallel}(z+z')} \\ &+ L_{fp} e^{-q_{\parallel}(2d-(z+z'))} + L_{sv} L_{fs} e^{-q_{\parallel}(2s+|z-z'|)} + L_{sv} L_{fp} e^{-q_{\parallel}(2(s+d)-|z-z'|)} \\ &+ L_{fs} L_{fp} e^{-q_{\parallel}(2d-|z-z'|)} + L_{sv} L_{fs} L_{fp} e^{-q_{\parallel}(2(d+s)-(z+z'))} \end{aligned} \quad (116)$$

und $h(q_{\parallel}; \varepsilon_s, s; \varepsilon_f, d; \varepsilon_p, \varepsilon_v)$ nach Gl. (108), durch $v(\mathbf{q}_{\parallel}; z, z') = e\phi(\mathbf{q}_{\parallel}, z, z')$, der Lösung der Poisson-Gleichung (103) für den Bereich innerhalb des Films $0 < z < d$, gegeben ist. Die quantenmechanische Beschreibung der in z -Richtung im unendlich hohen Potentialtopf eingeschlossenen Elektronen bestimmt

$$\chi_0(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega; z, z') = \frac{2}{A} \sum_{\mathbf{k}_{\parallel}} \sum_{i,j} \frac{f(\mathbf{k}_{\parallel}, i) - f(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{q}_{\parallel}, j)}{\hbar\omega + i\delta + E_{\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{q}_{\parallel}, j} - E_{\mathbf{k}_{\parallel}, i}} \psi_i^*(z) \psi_i(z') \psi_j(z) \psi_j^*(z'), \quad (117)$$

wobei A die Quantisierungsfläche in der xy -Ebene, $\psi_i(z)$ die Wellenfunktion des Zustands i in Quantisierungsrichtung, $f(\mathbf{k}_{\parallel}, i) = (\exp[\beta(E_{\mathbf{k}_{\parallel}, i} - \mu)] + 1)^{-1}$ die Fermi-Verteilung mit $\beta = 1/(k_B T)$ und $E_{\mathbf{k}_{\parallel}, i} = \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m_e^* + \varepsilon_i$ die Gesamtenergie eines Elektrons im Eigenzustand i ist, welche durch die Eigenenergie in Einschlussrichtung ε_i und dem nicht quantisierten Impuls \mathbf{k}_{\parallel} in der xy -Ebene bestimmt ist. Zur numerischen Stabilität an den Resonanzenergien dient $\delta = 10^{-5}$. Das chemische Potential μ ist durch die Oberflächenladungsdichte des plasmanahen Films $n_s = (m_e^* / \pi \hbar^2 \beta) \sum_i \ln(1 + \exp[-\beta(\varepsilon_i - \mu)])$ festgelegt.

Der numerische Aufwand zur Bestimmung der Energieverlustfunktion in Gl. (111) wird reduziert, indem zum einen die Summe über \mathbf{k}_{\parallel} in Gl. (117) in ein Integral übergeht, die Doppelsumme über die Zustände mithilfe der Greenschen Funktionen [67] in eine einfache Summe über i überführt wird und aufgrund der lateralen Homogenität alle Größen nur vom Betrag von \mathbf{q}_{\parallel} abhängen, sodass $\mathbf{q}_{\parallel} = (q_x, 0)$ ohne Einschränkungen gewählt werden kann [67]. Zum anderen haben Streight und Mills [72] für Schichtstrukturen erkannt, dass z' in der Integralgleichung (114) zur Bestimmung von $\chi(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega; z, z')$ sowie in der Energieverlustfunktion, vgl. Gl. (111), nur ein Parameter ist, über den vorab integriert werden kann. Durch Einführung der Funktion

$$X(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega; z) = \int_0^d dz' F(\mathbf{q}_{\parallel}, z'; \varepsilon_f, d; \varepsilon_p) e^{-q_{\parallel} z'} \chi(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega; z, z'), \quad (118)$$

die nur von z abhängt und durch eine der Gl. (113) entsprechenden Integralgleichung bestimmt ist, wird der numerische Aufwand zur Berechnung der Energieverlustfunktion in Gl. (111) stark verringert.

Resultate Nun kann die Streueffizienz nach Gl. (93) ausgewertet werden, wobei die experimentellen Parameter aus der Diskussion der lokalen Energieverlustfunktion $E_0 = 5 \text{ eV}$, $\theta_1 = 45^\circ$, $\Psi_a = 1^\circ$ und $T = 300 \text{ K}$ verwendet werden. Die Schichtstruktur besteht weiterhin aus einem plasmanahen Al_2O_3 -Film, wobei als Substratmaterial nun CaO verwendet wird. Dies sind passende Kandidaten für die vorgestellte Theorie, da zum einen deren Imaginärteile der dielektrischen Funktion im betrachteten Wellenzahlbereich $\lambda^{-1} > 900 \text{ cm}^{-1}$ vernachlässigbar sind, vgl. Abb. 2(a), zum anderen die hohe positive Elektronenaffinität des Al_2O_3 die Modellierung des Einschlusspotentials durch einen unendlich hohen Potentialtopf rechtfertigt, während CaO eine negative Elektronenaffinität aufweist, siehe Tab. 1.1. Außerdem haben diese Materialien die benötigte Stabilität, um dünne Schichtstrukturen mit einer Gesamtdicke $d + s \leq 50 \text{ nm}$ zu realisieren (für mehr Details siehe Artikel III). Wie die Voruntersuchungen zeigen, führen nur solch schmale Einsätze durch sowohl ein schmales Einschlusspotential als auch ein dünnes Substrat zu einer messtechnisch gut erfassbaren Resonanzverschiebung und Signalstärke. Das Spektrum der Streueffizienz in der nichtlokalen Antworttheorie ist komplexer, da nun auch plasmonische Anregungen höherer Moden berücksichtigt werden. Auf der einen Seite zeigen numerische Untersuchungen, dass sie mit dem energetisch naheliegenden, antibindenden Fuchs-Kliwer-Phonon des Al_2O_3 hybridisieren und somit seine Ladungssensitivität negativ beeinflussen, auf der anderen Seite weisen sie selber eine starke ladungsinduzierte Resonanzverschiebung auf, sodass diese plasmonische Anregungen im Hinblick auf eine realisierbare Ladungsmessung untersucht werden.

Leider nimmt die Signalstärke mit der Modenordnung einer Anregung ab; normiert man die für die Ladungsmessung infrage kommende Multipolanregung auf die Signalstärke des Fuchs-Kliwer-Phonons des CaO , das an der plasmafernen, der Messapparatur zugewandten Vakuum-Substrat-Grenzfläche bei $\lambda^{-1} = 524 \text{ cm}^{-1}$ angeregt wird, so beträgt sie für eine Schichtstruktur mit $d = 10 \text{ nm}$, $s = 30 \text{ nm}$ und $n_s^p = 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ nur 10^{-6} . Zur Festlegung des Grenzwertes einer noch messbaren Signalstärke wird auf Literatur zurückgegriffen (für mehr Details siehe Artikel III), in der die Detektion eines Peaks der Intensität 10^{-4} normiert auf den elastischen Peak angegeben wird [73]. Da die hier zur Normierung genutzte Resonanzamplitude des Oberflächenphonons typischerweise eine Größenordnung kleiner als das elastische Signal ist, wird von einer messbaren Intensität von 10^{-3} ausgegangen. Bedingt durch die technischen Rahmenbedingungen muss die Signalstärke der untersuchten plasmonischen Anregung daher erhöht werden. Sie ist zwar maßgeblich eine Funktion der Volumenladungsdichte des Al_2O_3 -Films, ein schmalere Einschluss als $d = 10 \text{ nm}$ könnte jedoch die mechanische Stabilität beeinträchtigen. Stattdessen wird daher der Al_2O_3 -Film n-dotiert, sodass das Leitungsband des neutralen Al_2O_3 -Films schon eine Volumenladungsdichte n_b^d aufweist, zu der dann die plasmainduzierte Volumenladungsdichte $n_b^p = n_s^p/d$ dazukommt. Die Dotierung mit $n_b^d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ führt zu einer Steigerung der Signalstärke um fast drei Größenordnungen und ermöglicht zum anderen eine Nullpunktkalibrierung für $n_s^p = 0$, da die relevante Plasmonenresonanz nun auch ohne das gezündete Plasma an der neutralen Schichtstruktur angeregt werden kann. Ein weiterer positiver Effekt der Dotierung ist die Verschiebung der Plasmonenresonanzen zu höheren Wellenzahlen, was im relevanten Wellenzahlbereich $\lambda^{-1} > 900 \text{ cm}^{-1}$ gleichbedeutend mit einem flacheren Verlauf der dielektrischen Funktion des Al_2O_3 und somit einer erhöhten Sensitivität ist, wie in der Diskussion der lokalen Antworttheorie erläutert. Dies führt dazu, dass eine Plasmonenanregung niedriger Multipolordnung und somit einer höheren Amplitude durch

die Dotierung in einen Wellenzahlbereich geschoben wird, in der sie ausreichend sensitiv auf die zusätzlichen Ladungsträger reagiert. Es ist zu beachten, dass die Dotierung, wie aus der Halbleiterphysik bekannt, zu Bandverbiegung und somit zur Veränderung des Einschlusspotentials führt. Seine selbstkonsistente Berechnung führt zur einer Verfeinerung der theoretischen Beschreibung und kann zukünftig in einem weiteren Schritt durchgeführt werden, wobei keine negativen Auswirkungen auf die mithilfe des unendlich hohen Kastenpotentials erzielten Ergebnisse zu erwarten sind.

Die Ladungsfluktuation der am besten zur Ladungsmessung geeigneten plasmonischen Anregung ist in z -Richtung durch die Funktion $\text{Im} X(q_{\parallel}, \omega; z)$ [72], vgl. Gl. (118), gegeben und in Abb. 21 für drei verschiedenen Paare (q_{\parallel}, ω) an der Schichtstruktur mit $d = 10$ nm, $s = 30$ nm, einer Dotierung $n_b^d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, die zu einer Oberflächenladungsdichte $n_s^d = n_b^d d = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ führt, bei plasmainduzierten Oberflächenladungsdichten $n_s^p = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (durchgezogene Linie) und $n_s^p = 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (gestrichelte Linie) dargestellt. Die Auswertungsparameter wurden so gewählt, dass die Energieverlustfunktion $P(q_{\parallel}, \omega)$ bei ω maximal wird und q_{\parallel} in dem Integrationsbereich der Streueffizienz nach Gl. (93) liegt (für die genauen Parameter siehe Artikel III). Aufgrund des unendlich hohen Potentialtopfs ist die Ladungsfluktuation symmetrisch um den Mittelpunkt des Al_2O_3 -Films, wobei ihre Maxima in der Nähe der Grenzflächen liegen, was den Oberflächencharakter der Anregung offenbart. Eine höhere Oberflächenladungsdichte führt lediglich zu einer stärkeren Amplitude der Elektronenfluktuation. Dies bestätigt, dass für die Analyse der Streueffizienz $dS/d\omega$ die Verschiebung die gleiche Resonanz in Abhängigkeit von n_s^p betrachtet wurde, die zugehörigen Ergebnisse sind in Abb. 22 dargestellt.

Die Resonanzposition der plasmonischen Oberflächenanregung an einer Schichtstruktur mit $s = 30$ nm, $d = 10$ nm und $n_b^d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $n_s^d = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, siehe Abb. 22 (links), reagiert sehr sensitiv auf die plasmainduzierte Oberflächenladungsdichte n_s^p , sodass bei einer Messgenauigkeit von $\Delta\lambda_{\text{messbar}}^{-1} = 4 \text{ cm}^{-1}$ Oberflächenladungsdichten $n_s^p > 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ bestimmt werden können. Die normierte Signalstärke ist für die Substratdicke $s = 30$ nm knapp unter dem durch dargelegte Überlegung festgelegten detektierbaren Grenzwert, für weitere Substratdicken ist die Abhängigkeit der Signalstärke in Abb. 22 (mittig) gezeigt. Es ist klar zu erkennen, dass höhere Substratdicken die Amplitude der Resonanz stark dämpfen. Sind die Detektoren empfindlicher als hier festgelegt, so können höhere Substratdicken verwendet werden. Dies hätte keine wesentliche Auswirkung auf die ladungsinduzierte Sensitivität der Resonanzposition, siehe Abb. 22 (rechts), wie auch die Untersuchungen der lokalen Theorie für die Oberflächenphononen zeigen, siehe Abb. 19(c). Die Substratdicke ändert lediglich leicht die Resonanzposition bei $n_s^p = 0$, denn sie beeinflusst die effektive

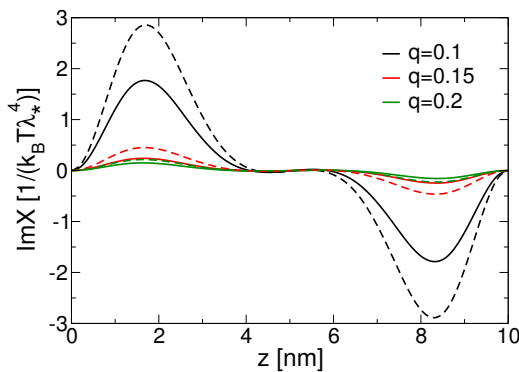


Abb. 21: Die Funktion $\text{Im} X(q_{\parallel}, \omega; z)$, vgl. Gl. (118), für die Schichtstruktur mit $s = 30$ nm, $d = 10$ nm, $n_s^p = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (durchgezogene Linie) und $n_s^p = 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (gestrichelte Linie) für je drei Wertepaare (q_{\parallel}, ω) , wobei ω durch das jeweilige Maximum in $P(q_{\parallel}, \omega)$ bestimmt und q_{\parallel} in der Einheit $\lambda_*^{-1} = 1/\sqrt{\hbar^2/2m_{e,\text{Al}_2\text{O}_3}^* k_B T}$ angegeben ist (adaptiert aus Artikel III).

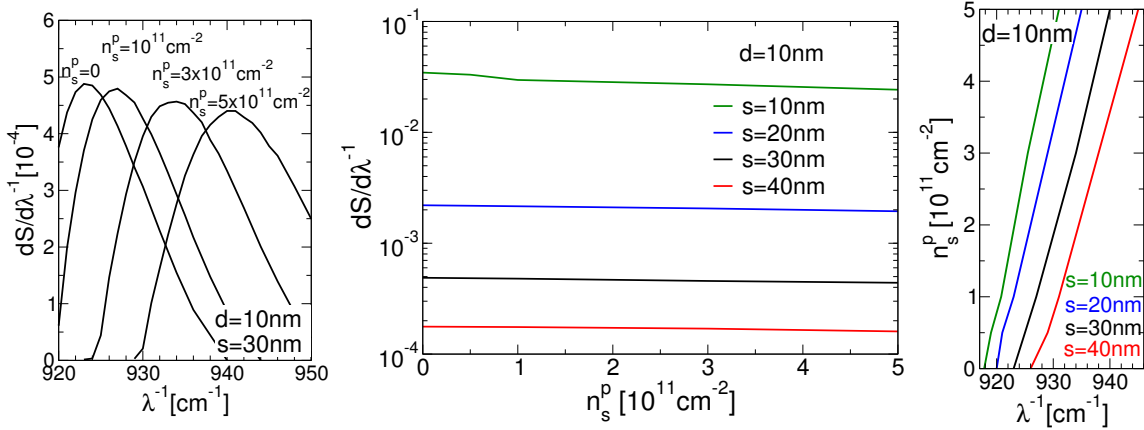


Abb. 22: Links: Plasmonische Resonanz in der normierten Streueffizienz einer n-dotierten Schichtstruktur mit $s = 30\text{ nm}$ und $d = 10\text{ nm}$ für plasmainduzierte Oberflächenladungsdichten n_s^p . Mitte: Signalstärke der links betrachteten Resonanz im Spektrum der normierten Streueffizienz in Abhängigkeit von n_s^p für Substratdicken s bei fester Filmdicke $d = 10\text{ nm}$. Rechts: Resonanzposition der Plasmonenanregung für Schichtstrukturen in Abhängigkeit von n_s^p (adaptiert aus Artikel III).

dielektrische Funktion und somit das Potential, welches die Ladungsfuktuationen vor der Schichtstruktur erzeugen. Ein aufgrund des dickeren Substrats stärker abgeklungenes Potential führt zu einer Streuung näher an der Oberfläche und somit zu einem erhöhten Impuls- und Energieübertrag, sodass die Resonanzen aufgrund ihrer Dispersion bei höheren Wellenzahlen angeregt werden.

Da die vorgeschlagene Methode nicht von einem speziellen Filmmaterial abhängt, wird zusätzlich zum Al_2O_3 auch SiO_2 und ZnO als Materialien mit positiver Elektronenaffinität, aufgebracht auf das CaO -Substrat, untersucht. Die detaillierten Ergebnisse für die Schichtstruktur $s = 30\text{ nm}$ und $d = 10\text{ nm}$ und die Materialparameter sind im Artikel III aufgeführt. Die wieder stark sensitive plasmonische Multipolanregung tritt nun bei anderen Resonanzwellenzahlen auf, jedoch weiterhin im Bereich der dielektrischen Funktionen, in dem sie als rein reell betrachtet werden können. Eine n-Dotierung ist für eine detektierbare Signalstärke weiterhin notwendig, wobei die resultierende Resonanzamplitude beim SiO_2/CaO -System eine Größenordnung kleiner als beim $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ -System und beim ZnO/CaO -System eine Größenordnung höher ist, sodass dieses am besten für eine Ladungsmessung geeignet ist.

Insgesamt zeigt die in der notwendigen nichtlokalen Antworttheorie untersuchte Elektronenenergieverlustspektroskopie an einer in die Wand eingesetzten Zwei-Schichten-Struktur ladungsinduzierte Verschiebungen der plasmonischen Resonanzen im, mit den zurzeit verfügbaren Instrumenten, messbaren Bereich. Bei einer Bestimmungsgenauigkeit der Resonanzposition von $\Delta\lambda_{\text{messbar}}^{-1} = 4\text{ cm}^{-1}$ und einer Detektorempfindlichkeit von 10^{-3} ist es möglich, mithilfe einer Schichtstruktur aus einem Substrat der Dicke $s = 30\text{ nm}$ und einem Film der Dicke von $d = 10\text{ nm}$ plasmainduzierte Oberflächenladungsdichten im Bereich $n_s^p \approx 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ zu messen, was im Größenbereich der in Plasmaexperimenten erzielten Oberflächenladungsdichten liegt. Die vorgenommenen Vereinfachungen des Systems, wie das nicht Modellieren des Plasmas und die Annahme homogen verteilter, thermalisierter Elektronen in einem Kastenpotential anstatt einer selbst-konsistenten Berechnung des Einschlusspotentials, sowie die Beachtung der Oberflächen- und Defektzustände werden das Spektrum quantitativ jedoch nicht qualitativ beeinflussen.

1.5 Fazit

Diese Arbeit ist von der Idee einer direkten Oberflächenladungsmessung in der Plasmaumgebung geleitet. Die Ergebnisse bieten zum einen ein tiefergehendes Verständnis des zur optischen Ladungsmessung an Staubteilchen im Plasma geeigneten Kern-Schale-Teilchens und schlagen zum anderen die Elektronenenergieverlustspektroskopie zur Bestimmung der Ladung einer in die plasmabegrenzende Wand eingesetzten Schichtstruktur vor.

Zunächst wurde das zur optischen Ladungsmessung am besten geeignete dielektrische, beschichtete Teilchen mit einem CaO-Kern und einem Al₂O₃-Mantel im Hinblick auf die auftretenden Resonanzen, das Streuregime, die Topologie und die Dissipation charakterisiert. Aus dem Potpourri der auftretenden Resonanzen wurden aufgrund ihrer Eignung zur Ladungsbestimmung die hybridisierten Oberflächenphononen des Schalenmaterials, die an der Kern-Schale- und Schale-Vakuum-Grenzfläche zu einer symmetrischen Ladungsverteilung bei der bindenden und einer antisymmetrischen bei der antibindenden Resonanz führen, selektiert. Zur Bestimmung des Streuregimes wurden die Analysemethoden des homogenen Teilchens auf das Kern-Schale-Teilchen übertragen und anschließend auf ein k -fach beschichtetes Teilchen erweitert. Während im Fernfeld das Streuregime des CaO/Al₂O₃-Teilchens nicht eindeutig zu bestimmen ist, zeigt sich im Nahfeld durch ein besseres Verständnis der Topologie der Rayleigh-Streuung, dass die bindende Resonanz Licht im anomalen Regime und die antibindende Resonanz im Rayleigh-Regime streut. Die Topologieanalyse im Teilcheninneren visualisiert die Hybridisierung der Oberflächenresonanzen und bietet die Möglichkeit, anhand der Lage der singulären Punkte den Charakter der jeweiligen Resonanz zu bestimmen. Die Analyse der Dissipation im Teilcheninneren offenbart in Abhängigkeit der betrachteten Resonanz eine stark unterschiedliche räumliche Verteilung der Wärmeentwicklung. Während sie bei der bindenden Resonanz fast homogen ist, ist sie bei der antibindenden stark in der Schale konzentriert. In beiden Fällen treten stark lokalisierte kalte Spots im Mantelbereich auf. Die damit verbundene Analyse des elektrischen Feldes, berechnet mithilfe der vollen Mie-Theorie, legte nahe, dass die Hybridisierungstheorie der Resonanzen an der Kern-Schale- und Schale-Vakuum-Grenzfläche nicht nur in der elektrostatischen Betrachtung, sondern bereits in den vollen Mie-Formeln verborgen sein müsste.

Es gelang, das Hybridisierungsbild durch eine Analogie zu einem Zwei-Niveau-System in den Mie-Koeffizienten des Kern-Schale-Teilchens wiederzufinden, wodurch auf eine einfache Art die resultierenden Resonanzen eines zusammengesetzten Systems ihren Ursprungsresonanzen der entkoppelten Systeme zugeordnet werden können. Dieses detaillierte Verständnis des Kern-Schale-Teilchens ermöglicht es, den beim Modellteilchen auftretenden Charakterwechsel der bindenden und antibindenden Resonanzen zu verstehen, der sich im elektrischen Feld bemerkbar macht. Zusätzlich ist es ein Werkzeug, um mögliche Materialkombination im Hinblick auf ihre resultierenden Resonanzen zu untersuchen, denn beim dielektrischen Teilchen hängt die realisierte Ladungssymmetrie an den beiden Grenzflächen der Schale stark von den energetischen Verhältnissen der entkoppelten Systeme ab. So kann im Gegensatz zu den häufig untersuchten Nanoteilchen mit einer metallischen Schale und dielektrischem Kern, sowohl an der bindenden als auch der antibindenden Resonanz eine antisymmetrische Ladungsverteilung auftreten. Dies trägt zu einem umfassenderen Verständnis der Hybridisierungstheorie bei. Die Neuinterpretation der Mie-Koeffizienten im Sinne des Hybridisierungsbildes konnte auf ein k -fach beschichtetes System übertragen und eine iterative Bildungsvorschrift für die Koeffizienten angegeben werden.

Inspiziert von einer Oberflächenladungsmessung, die von keinen weiteren Plasmaparametern abhängt, wurde eine Messmethode zur Bestimmung der Wandladung vorgeschlagen. Dazu wird eine Zwei-Schichten-Struktur in die Wand eingesetzt und mittels der Elektronenenergieverlustspektroskopie an der plasmafernen Grenzfläche gemessen. Nach einer ersten Untersuchung der Streueffizienz mittels der lokalen Antworttheorie wurde deutlich, dass aufgrund der limitierten Genauigkeit der Messinstrumente erst hohe Elektronendichten eine messbare Verschiebung der Resonanzen bewirken, sodass die nichtlokale Antworttheorie zur adäquaten Beschreibung verwendet werden muss. Es zeigt sich, dass vor allem die Multipolmoden der plasmonischen Resonanzen sehr sensitiv auf die zusätzlichen Ladungen aus dem Plasma reagieren. Um ihre geringe Signalstärke auszugleichen, wird eine n-Dotierung des plasmanahen Films in der eingesetzten Schichtstruktur verwendet. Das so konzipierte Experiment ermöglicht es, die Oberflächenladungsdichte in der für Plasmaexperimente typischen Größenordnung zu bestimmen.

Diese Arbeit bietet eine ausführliche theoretische Untersuchung des für eine optische Ladungsmessung geeigneten Kern-Schale-Teilchens mit weiteren möglichen Einsatzbereichen und macht einen Vorschlag zur spektroskopischen Bestimmung der Wandladung untersetzt mit detaillierter Theorie, die auf die experimentellen Beschränkungen eingeht. Sie kann durch eine selbstkonsistente Berechnung des Einschlusspotentials, das eine Ausmessung der Ladungsverteilung senkrecht zur Oberfläche und somit der elektrischen Doppelschicht innerhalb des Festkörpers erlauben könnte, erweitert werden. Die vorgelegten Ergebnisse sprechen für eine experimentelle Realisierung des Messprinzips.

2 Zugrundeliegende Publikationen

Author Contribution

Artikel I:

Scattering of infrared light by dielectric core-shell particles, E. Thiessen, F. X. Bronold, R. L. Heinisch und H. Fehske, *Phys. Rev. A* **91**, 043837 (2015). Urheberrechte (2015) bei der American Physical Society.

E. Thiessen, F. X. Bronold, R. L. Heinisch und H. Fehske skizzierten den Umfang und die Strategie der Rechnung. Die Berechnungen wurden von E. Thiessen durchgeführt. E. Thiessen schrieb das Manuskript, das von allen Autoren redigiert wurde.

Artikel II:

Surface mode hybridization in the optical response of core-shell particles, E. Thiessen, R. L. Heinisch, F. X. Bronold und H. Fehske, *Phys. Rev. A* **93**, 033827 (2016). Urheberrechte (2016) bei der American Physical Society.

E. Thiessen, R. L. Heinisch, F. X. Bronold und H. Fehske skizzierten den Umfang und die Strategie der Rechnung. Die Berechnungen wurden von E. Thiessen durchgeführt. E. Thiessen schrieb das Manuskript, das von allen Autoren redigiert wurde.

Artikel III:

Electron energy loss spectroscopy of wall charges in plasma-facing dielectrics, E. Thiessen, F. X. Bronold und H. Fehske, *Plasma Sources Sci. Technol.* **28**, 095024 (2019). Urheberrechte (2019) bei der IOP Publishing Ltd.

E. Thiessen, F. X. Bronold und H. Fehske skizzierten den Umfang und die Strategie der Rechnung. Die Berechnungen wurden von E. Thiessen durchgeführt. E. Thiessen and F. X. Bronold schrieben das Manuskript, das von allen Autoren redigiert wurde.

Bestätigt:

(PD Dr. Franz Xaver Bronold)

Greifswald, 21. September 2020

(Elena Thiessen)

Greifswald, 21. September 2020

Scattering of infrared light by dielectric core-shell particles

E. Thiessen, F. X. Bronold, R. L. Heinisch, and H. Fehske

Institut für Physik, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, 17487 Greifswald, Germany

(Received 16 March 2015; published 24 April 2015)

We study the scattering of infrared light by small dielectric core-shell particles taking an Al_2O_3 sphere with a CaO core as an example. The extinction efficiency of such a particle shows two intense series of resonances attached, respectively, to in-phase and out-of-phase multipolar polarization-induced surface charges buildup, respectively, at the core-shell and the shell-vacuum interface. Both series, the character of the former may be labeled bonding and the character of the latter antibonding, give rise to anomalous scattering. For a given particle radius and filling factor, the Poynting vector field shows therefore around two wave numbers the complex topology of this type of light scattering. Inside the particle, the topology depends on the character of the resonance. The dissipation of energy inside the particle also reflects the core-shell structure. It depends on the resonance and shows strong spatial variations.

DOI: [10.1103/PhysRevA.91.043837](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.91.043837)

PACS number(s): 42.25.Bs, 42.25.Fx, 52.27.Lw

I. INTRODUCTION

Nanoparticles with a core-shell structure are of interest for various fields of applied research. They are routinely fabricated [1,2] and have applications ranging from nanophotonics [3,4] to medical treatment [5]. In the field of plasmonics [6], for instance, recent attention has been paid to nanoparticles having a metallic core and a dielectric shell [7–9] or vice versa [3,10]. The reason is the added tunability of the optical response due to the geometry and composition of the particle. One of the most remarkable properties of coated nanoparticles is that they may induce transparency in a certain range of wave numbers due to the interplay of the dipole radiations of the core and the shell [11].

We are interested in the scattering of light by particles with a dielectric core and a dielectric coat (shell) where both materials show a strong transverse optical phonon resonance giving rise to anomalous scattering in the infrared occurring for wave numbers λ^{-1} where the complex dielectric function $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ has $\varepsilon' < 0$ and $\varepsilon'' \ll 1$ [12,13]. In our previous work [14], we analyzed the extinction efficiency of this type of core-shell particle with an eye on using it in a low-temperature plasma as an electric probe with an optical readout. The idea, originally put forward for homogeneous dielectric particles [15,16], is to utilize the blue-shift of the anomalous dipole resonance due to the surplus electrons collected from the plasma as a diagnostics from which the charge of the particle and thus the floating potential at the particle's position in the plasma can be determined. Whereas for homogeneous particles the charge-induced shift is most probably too small to be of practical importance, core-shell particles show a much larger blue-shift. In particular, the position of what we called shell resonance is very charge sensitive. Its blue-shift should be measurable for particle radii up to $0.5 \mu\text{m}$ by infrared attenuation spectroscopy as it is typically used in plasma diagnostics [17]. We also proposed to use dielectric particles scattering infrared light in the anomalous regime as grains in dusty plasmas and to replace traditional force-balance techniques [18,19] of determining the charge of the grains by an optical technique.

The dielectric core-shell particles suggested for an optical charge measurement contain a core with negative and a

shell with positive electron affinity. This particular choice of electron affinities results in a potential well which localizes the surplus electrons in the shell of the particle. Compared to a homogeneous particle, where the surplus electrons are spread out over the whole particle, the volume charge density of surplus electrons is thus enhanced. It is this localization effect which already yields larger charge-induced shifts for the anomalous resonances of the core. More important, however, is that the core-shell structure leads also to an additional resonance not present in a homogeneous particle [20,21]. Within the hybridization model for the optical response of complex nanostructures [22,23], the additional resonance can be understood as the antibonding split-off of the anomalous resonance of the shell due to its mixing with a cavity mode supported by the core. The bonding partner is located at smaller wave numbers with the splitting between the bonding and the antibonding resonances controlled by the filling factor $f = b/a$ which is the core radius b measured in units of the particle radius a . In our investigations of charged core-shell particles we found the position of the antibonding dipole resonance (which we called shell resonance) to be particularly charge sensitive.

The purpose of this work is to analyze the bonding and antibonding resonances showing up in dielectric core-shell particles in more detail using a neutral Al_2O_3 particle with a CaO core as an example. In addition to the results for this particular physical particle, we also show results for a dissipationless model particle where the scattering anomalies can be more clearly identified. We demonstrate that the bonding as well as the antibonding resonances scatter light in the anomalous regime. This can be deduced from the inverse hierarchy of the partial extinction cross sections and the topology of the Poynting vector field [12]. In contrast to the hybridization model [22,23], we do not use the electrostatic approximation. Instead, we solve the full Mie equations [24–27] for the core-shell particle [28]. We can thus gain further insight into the hybridization scenario [22,23] by investigating specifically in the dipole regime the energy flux inside and outside the particle by the methods previously used for homogeneous particles [29–33]. From the spatial distribution of the dissipation, we can moreover identify regions inside the particle where most of the energy is deposited which may

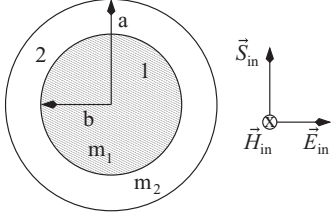


FIG. 1. Illustration of the scattering geometry. The incident electromagnetic plane wave is characterized by a Poynting vector \vec{S}_{in} , an electric field \vec{E}_{in} , and a magnetic field \vec{H}_{in} . It propagates along the z axis with an electric field polarized along the x axis. The index of refraction in the core ($i = 1$) and the shell ($i = 2$) of the particle is $m_i = \sqrt{\varepsilon_i}$, where ε_i is the complex dielectric function in region i . The total radius of the particle is a while the radius of the core is b .

be of technological interest [33]. Dissipation depends on the character of the resonance, bonding or antibonding, and is for both cases highly inhomogeneous, varying by two orders of magnitude from one position to another.

The remaining paper is organized as follows. In the next section, we recall briefly the Mie theory of light scattering by core-shell particles relegating mathematical details necessary to fix our notation to an Appendix. In Sec. III, we present our results, discussing first the hierarchy of the two series of extinction resonances and then, in the dipole regime, the topology of the Poynting vector field, the magnitude and orientation of the electric field, and the dissipation of energy inside the particle. Concluding remarks with a summary of our main findings are given in Sec. IV.

II. THEORETICAL BACKGROUND

In Fig. 1, we show the geometry of the scattering problem we consider. An electromagnetic wave, linearly polarized in the x direction and propagating in the z direction, hits a core-shell particle located at the center of the coordinate system. The particle is embedded in vacuum. It has a total radius a and a core radius $b = fa$ where f is the filling factor of the particle. In the limit $f \rightarrow 1$, the particle has thus no shell whereas for $f \rightarrow 0$ it has no core. The core ($i = 1$) and the shell ($i = 2$) of the particle are made out of different dielectric materials characterized by magnetic permeabilities $\mu_i = 1$ and dielectric functions $\varepsilon_i(\lambda^{-1}) = \varepsilon'_i(\lambda^{-1}) + i\varepsilon''_i(\lambda^{-1})$ giving rise to refractive indices $m_i(\lambda^{-1}) = \sqrt{\varepsilon_i(\lambda^{-1})}$, where $\lambda^{-1} = \nu/c$ is the wave number of the incident infrared radiation, ν is its frequency, and c is the speed of light. In the formulas given in the following and in the Appendix we will use $\omega = 2\pi\nu$ and $k = 2\pi\lambda^{-1}$ instead of ν and λ^{-1} , the abbreviation $k_i = km_i$, and the size parameters $x = 2\pi\lambda^{-1}b$ and $y = 2\pi\lambda^{-1}a$.

The theory of light scattering by a homogeneous spherical particle worked out originally by Mie [24] has been extended to a core-shell particle by Aden and Kerker [28] a long time ago. Since then, the approach has been applied extensively [20,21] and it has also found its way into many textbooks [25–27]. Mathematically, the Maxwell equations for the scattering problem shown in Fig. 1 are solved by expanding the electromagnetic fields in the three regions of interest, the outer space, the shell, and the core, in terms of spherical vector

harmonics and determining the expansion coefficients from the boundary conditions at the two interfaces.

Outside the particle there is the incident and the scattered wave. In terms of vector harmonics, the fields of the incident wave can be written as [27]

$$\vec{E}_{\text{in}} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (\vec{M}_{o1n}^{(1)} - i\vec{N}_{e1n}^{(1)}), \quad (1)$$

$$\vec{H}_{\text{in}} = -\frac{kc}{\omega\mu_m} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (\vec{M}_{e1n}^{(1)} + i\vec{N}_{o1n}^{(1)}) \quad (2)$$

with expansion coefficients

$$E_n = i^n E_0 \frac{2n+1}{n(n+1)}, \quad (3)$$

where E_0 is the strength of the incident electric field, eventually used as the unit for the field strength, $\mu_m = 1$ is the vacuum permeability, and the superscript (1) denotes that the radial dependence of the fields is given by the Bessel function j_n . The expansions for the fields of the scattered wave are

$$\vec{E}_s = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ia_n \vec{N}_{e1n}^{(3)} - b_n \vec{M}_{o1n}^{(3)}), \quad (4)$$

$$\vec{H}_s = \frac{kc}{\omega\mu_m} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ib_n \vec{N}_{o1n}^{(3)} + a_n \vec{M}_{e1n}^{(3)}) \quad (5)$$

with a superscript (3) indicating that the Bessel function h_n describes now the radial dependence of the fields.

Inside the particle, the fields in the shell and the core have to be distinguished. Inside the shell,

$$\vec{E}_2 = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (f_n \vec{M}_{o1n}^{(1)} - i g_n \vec{N}_{e1n}^{(1)}) \quad (6)$$

$$+ v_n \vec{M}_{o1n}^{(2)} - i w_n \vec{N}_{e1n}^{(2)}, \quad (7)$$

$$\vec{H}_2 = -\frac{k_2 c}{\omega\mu_2} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (g_n \vec{M}_{e1n}^{(1)} + i f_n \vec{N}_{o1n}^{(1)}) \quad (8)$$

$$+ w_n \vec{M}_{e1n}^{(2)} + i v_n \vec{N}_{o1n}^{(2)}, \quad (9)$$

while inside the core

$$\vec{E}_1 = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (c_n \vec{M}_{o1n}^{(1)} - i d_n \vec{N}_{e1n}^{(1)}), \quad (10)$$

$$\vec{H}_1 = -\frac{k_1 c}{\omega\mu_1} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (d_n \vec{M}_{e1n}^{(1)} + i c_n \vec{N}_{o1n}^{(1)}) \quad (11)$$

with the superscripts (1) and (2) indicating, respectively, to use the Bessel function j_n and y_n for the radial dependence of the fields. The expansion coefficients $a_n, b_n, c_n, d_n, f_n, g_n, v_n$, and w_n have to be determined from the boundary conditions at the core-shell and the shell-vacuum interface giving rise to a system of eight equations for eight unknowns [27]. Once the expansion coefficients are known, quantities of physical interest can be computed. In the following, we focus on the extinction efficiency, the Poynting vector field, and the dissipation of energy inside the particle.

Of central importance for the characterization of the scattering process is the extinction efficiency, that is, the scattered and absorbed energy per second divided by the incident energy flux per unit area. It is given by [27]

$$Q_t = \sum_{n=1}^{\infty} Q_t^{(n)} \quad (12)$$

with

$$Q_t^{(n)} = \frac{2}{y^2} \text{Re}[(2n+1)(a_n + b_n)] \quad (13)$$

the partial extinction efficiency for the multipole resonance of order n where $n = 1$ denotes the dipole resonance, $n = 2$ the quadrupole resonance, and so on.

Whereas Q_t is of relevance only in the outer space, the time-averaged Poynting vector field is of interest in the whole space. It can be obtained for the outer and the inner regions by inserting the expansions for the fields given above into the standard expression [25]

$$\vec{S} = \frac{1}{2} \frac{c}{4\pi} \text{Re}[\vec{E} \times \vec{H}^*]. \quad (14)$$

Likewise, the dissipation of energy inside the particle can be obtained from [34]

$$W = \frac{1}{2} \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon'' |\vec{E}|^2 \quad (15)$$

using for the electric field and the imaginary part of the dielectric function the values applicable to the region under consideration.

Outside the particle, only the scattered and incident fields $\vec{E}_{s,\text{in}}$ and $\vec{H}_{s,\text{in}}$ are present. For the calculation of the extinction efficiency and the outside Poynting vector field, the coefficients a_n and b_n are thus sufficient. In order to obtain, however, the dissipation and the Poynting vector field inside the particle, the fields $\vec{E}_{1,2}$ and $\vec{H}_{1,2}$ and hence the coefficients c_n, d_n, f_n, g_n, v_n , and w_n are also required. In the notation of Bohren and Huffman [27] we list therefore all eight coefficients in the Appendix.

III. RESULTS

We discuss the scattering of infrared light by neutral dielectric core-shell particles with filling factor $f = 0.7$ for two particular cases: (i) a physical CaO/Al₂O₃ particle and (ii) an idealized model particle. For the former we take realistic bulk dielectric functions for the CaO core [35] and the Al₂O₃ shell [36,37] to be found in our previous work [14] and plotted at the bottom of Fig. 2, while for the model particle the dielectric functions of the core and the shell are given by

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \lambda_{\text{TO}}^{-2} \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{\lambda_{\text{TO}}^{-2} - \lambda^{-2}}, \quad \varepsilon'' = 0 \quad (16)$$

with $\lambda^{-1} = \nu/c$ the wave number of the electromagnetic wave, λ_{TO}^{-1} the wave number of the transverse optical phonon, and ε_0 and ε_{∞} the dielectric constants at low and high frequency, respectively. The values taken for the core and the shell are listed in Table I.

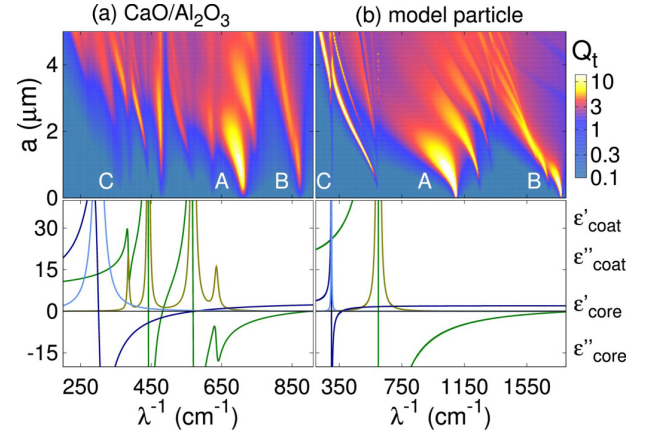


FIG. 2. (Color online) Top: Extinction efficiency Q_t as a function of the wave number λ^{-1} and the particle radius a for filling factor $f = 0.7$. The anomalous resonance of the core is indicated by C while the two resonances appearing in the surface phonon regime of the shell are denoted by A and B. Bottom: Real and imaginary parts of the dielectric functions used for the CaO/Al₂O₃ particle and the model particle, respectively.

In contrast to the dielectric function of the physical CaO/Al₂O₃ particle, the dielectric function of the model particle is real. The model particle has thus no damping. Since by definition anomalous resonances occur for wave numbers for which $\varepsilon' < 0$ and $\varepsilon'' \ll 1$, that is, in situations where dissipative losses are much smaller than radiative losses [12], the model particle displays the properties of anomalous resonances more clearly than the CaO/Al₂O₃ particle which of course has dissipation. In particular, the disentangling of the complex topology of the energy flux is at first easier for the model particle.

A. Hierarchy of anomalous resonances

We start with the extinction spectrum in the far field of the particle. In Fig. 2, the extinction efficiencies Q_t of the CaO/Al₂O₃ and the model particle are shown as a function of wave number λ^{-1} and particle radius a together with the dielectric functions of the particles. Here and in the figures following, the filling factor f is always 0.7. In the dipole regime, for very small radii, three resonances A, B, and C can be identified for both kinds of particles. Resonance C, which we will not discuss in detail, is the anomalous dipole resonance of the core while resonance B is the one we proposed to use as a charge diagnostics [14]. The resonances A and B are of particular interest because they belong to a series of resonances lying in the surface phonon regime of the shell, that is, in the spectral region between $\lambda_{\text{TO},2}^{-1}$ and $\lambda_{\text{LO},2}^{-1}$, where $\lambda_{\text{TO(LO),2}^{-1}}$ is the

TABLE I. Parameters for the model particle.

Model	λ_{TO}^{-1} (cm ⁻¹)	ε_0	ε_{∞}
Core	300	3	2
Shell	600	20	2

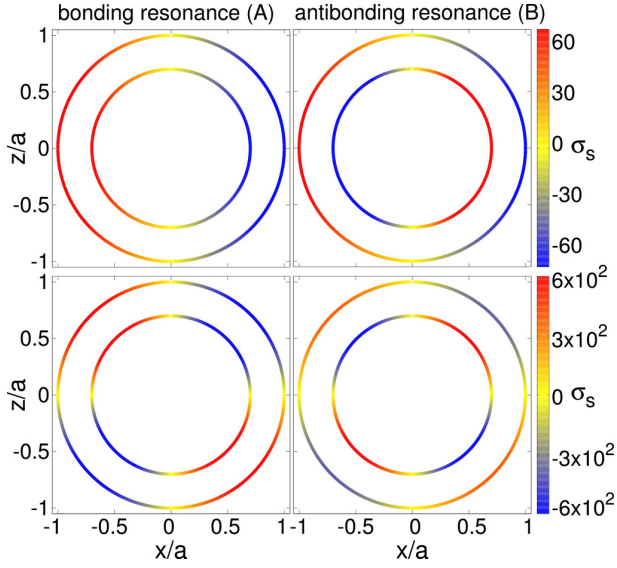


FIG. 3. (Color online) Polarization-induced surface charges build up at the core-shell and the shell-vacuum interface of the model particle to satisfy the boundary conditions of the Maxwell equations for the dipole (upper two panels) and the quadrupole resonances (lower two panels). For the bonding resonances, the multipolar surface charges of the two interfaces are in phase, whereas for the antibonding resonances they are out of phase. The wave numbers are always slightly above the resonance: $\lambda^{-1} = 1095.669 \text{ cm}^{-1}$ (bonding dipole), $\lambda^{-1} = 1767.293 \text{ cm}^{-1}$ (antibonding dipole), $\lambda^{-1} = 1241.95 \text{ cm}^{-1}$ (bonding quadrupole), and $\lambda^{-1} = 1682.42 \text{ cm}^{-1}$ (antibonding quadrupole). The particle radius $a = 0.1 \mu\text{m}$ for the dipole and $a = 0.6 \mu\text{m}$ for the quadrupole resonances with filling factor $f = 0.7$ in both cases.

wave number of the transverse (longitudinal) optical phonon of the shell. The goal of our work is to investigate the physical properties of these two series.

From the viewpoint of the hybridization model [22,23], the two series arise from the mixing of a surface mode of a hypothetical particle with radius a made out of shell material with a surface mode of a hypothetical cavity of radius b made out of core material and embedded into a junk of shell material leading in each multipole order to a bonding and an antibonding mode. The hybridization scenario is buried in the Mie equations, but it can be made explicit by plotting the difference of the normal components of the polarization $\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon - 1)\vec{E}$ at the core-shell and the shell-vacuum interface; $\epsilon_0 = 1$ is the dielectric function of the vacuum. As can be seen in Fig. 3 for the particular case of the dipole and quadrupole resonances of the model particle, the polarization-induced surface charges required to satisfy the boundary conditions of the Maxwell equations at the two interfaces are for the bonding resonances in phase and for the antibonding resonances out of phase. The two dipole resonances, for instance, can thus be understood in terms of an inner and an outer dipole which are oriented either parallel or antiparallel. In the vicinity of these two resonances, the electric field outside the particle is thus the effective field of two parallel or antiparallel dipoles. Inside the particle, the field is more complex (see following).

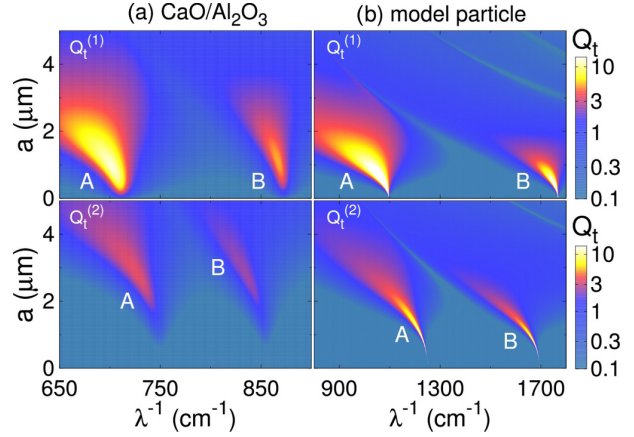


FIG. 4. (Color online) Partial extinction efficiency $Q_t^{(n)}$ in the vicinity of the bonding (A) and antibonding resonance (B) as a function of the wave number λ^{-1} and the particle radius a . The superscripts (1) and (2) indicate the dipole and the quadrupole modes. Higher multipole modes appearing at larger radii are weaker and cannot be seen on the scale used for the plot. The filling factor $f = 0.7$.

Similarly, the bonding and antibonding quadrupole resonances originate from quadrupole surface polarization charges at the two interfaces which are either in or out of phase.

The parameters of the dielectric functions of the model particle have been chosen in such a way that the series of antibonding resonances can be also clearly identified. Both the bonding and antibonding series stop at the third multipole order, that is, at the octupole, as it is also the case for the $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ particle. But, it is conceivable to have material combinations and perhaps filling factors for which the series of sharp resonances continues to higher order. The question then arises as to whether the two series of resonances scatter light anomalously. In particular, it would be interesting to know whether the sharp resonances signal the resonant excitation of a particular surface mode of the shell and whether the hierarchies of extinction cross sections to which the two series give rise to are inverted as it would be the case for homogeneous particles made out of either the shell or the core material.

For a homogeneous particle, Tribelsky and Luk'yanchuk [12] have shown that if the size parameter is at the resonance wave number of the order one or smaller, the main contribution to this resonance comes from one resonantly excited surface mode. This selectivity remains for a core-shell particle, as we will now demonstrate. For that purpose, we plot in Fig. 4 for the physical and the model particle the extinction efficiencies due to the dipole mode $Q_t^{(1)}$ and the quadrupole mode $Q_t^{(2)}$ separately. As can be seen, each mode has its own distinct set of particle radii and wave numbers at which it is resonantly excited. Off resonance, the partial multipole extinction efficiencies provide only a homogeneous background to the overall extinction efficiency. Thus, it is possible to relate to the lowest resonance in Fig. 2 an excited dipole mode and to the second lowest resonance an excited quadrupole mode. For a given particle radius, a core-shell particle gives thus rise to two wave numbers at which a dipole mode or a quadrupole model can be excited.

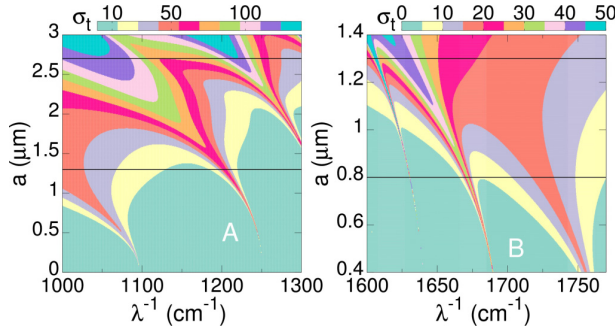


FIG. 5. (Color online) Inverse hierarchy of the extinction cross section σ_t in units of πa^2 for the model particle in the vicinity of the bonding (A) and the antibonding resonance (B). Horizontal lines indicate radii where the local maximum of the cross section shifted from a lower to a higher mode. The filling factor $f = 0.7$.

This is in contrast to a homogeneous particle where only one wave number exists.

Having identified the multipole order of the resonances, we can now turn to the extinction cross section $\sigma_t = \pi a^2 Q_t$ and study its hierarchy. For a homogeneous particle σ_t shows in the anomalous regime an inverse hierarchy, that is, for a given particle radius the cross section due to a higher multipole is larger than the cross section due to a lower multipole [12,13].

In Fig. 5, we see for the model particle that the series of bonding and antibonding resonances arising in core-shell particles display the same behavior. At the bonding resonance (left panel) for particle radii smaller than $a = 1 \mu\text{m}$ the cross section σ_t of the dipole resonance at $\lambda^{-1} \approx 1050 \text{ cm}^{-1}$ is dominant, at $a = 1.3 \mu\text{m}$ on the other hand, the maximum of the cross section shifted to the quadrupole resonance at $\lambda^{-1} \approx 1200 \text{ cm}^{-1}$. Yet another shift occurred for $a = 2.7 \mu\text{m}$, where the maximum of the cross section is now at the octupole resonance. This inverse hierarchy can also be seen for the antibonding resonance (right panel). At the particle radius $a = 0.8 \mu\text{m}$ the cross-section maximum has shifted from the dipole mode around $\lambda^{-1} \approx 1740 \text{ cm}^{-1}$ to the quadrupole mode around $\lambda^{-1} \approx 1680 \text{ cm}^{-1}$. The next shift of the cross-section maximum is indicated at $a = 1.3 \mu\text{m}$ where the octupole resonance is the most pronounced in the cross section. Since the inverse hierarchy is a direct consequence of the series of resonances in the extinction efficiency [12,13], the real $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ particle shows the same inverted hierarchy of resonances in the cross section (not shown in Fig. 5).

Both the series of bonding and the series of antibonding resonances fulfill therefore the criteria of anomalous light scattering as spelled out by Tribelsky and Luk'yanchuk [12,13]. Each series consists of strong narrow resonances which are determined by a single resonantly excited bonding or antibonding mode and which moreover give rise to extinction cross sections increasing for fixed radius with the order of the multipole. The different physical origin of the two series, in-phase versus out-of-phase polarization-induced surface charges at the two interfaces, is reflected in the way the two series shift in wave number with increasing

multipole order. Whereas the bonding resonances shift to higher wave numbers, the antibonding resonances shift in the other direction. The antibonding quadrupole resonance is thus excited at lower wave numbers than the antibonding dipole resonance.

B. Topology of the Poynting vector field

In the previous section, we showed that the series of bonding and antibonding resonances have anomalous properties. We now investigate in the vicinity of the two lowest resonances the bonding and antibonding dipole resonances, the energy flux outside and inside the core-shell particle, and compare it with the results Tribelsky and Luk'yanchuk obtained for a homogeneous particle [12]. In particular, we consider a model particle with radius $a = 0.1 \mu\text{m}$ and a $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ particle with radius $a = 0.4 \mu\text{m}$ keeping the filling factor in both cases fixed to $f = 0.7$. As can be deduced from Fig. 4, only the dipole resonances are then excited. For the model particle they are, respectively, at $\lambda_{b,1}^{-1} \approx 1095.669 \text{ cm}^{-1}$ and $\lambda_{ab,1}^{-1} \approx 1767.293 \text{ cm}^{-1}$, where the subscript stands for bonding/antibonding (b/ab) dipole ($n = 1$) resonance, while for the $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ particle $\lambda_{b,1}^{-1} \approx 709.63 \text{ cm}^{-1}$ and $\lambda_{ab,1}^{-1} \approx 871.62 \text{ cm}^{-1}$.

Tribelsky and Luk'yanchuk [12] investigated the Poynting flux in the vicinity of an anomalous resonance of a homogeneous particle and identified its singular points. Due to the large changes in the modulus and phase of the scattering coefficients in this spectral region, the position and the occurrence of the singular points is very sensitive to little changes in the wave number of the incident light. A singular point is characterized by $|\vec{S}| = 0$ [30]. For the scattering geometry shown in Fig. 1, which is also the one used by Tribelsky and Luk'yanchuk [12], the singular points are located in the xz plane. Since in this plane $S_\phi(x, z) = 0$ they are given by the intersection of the isoclines $S_r(x, z) = 0$ and $S_\theta(x, z) = 0$. In the dipole regime, only the coefficients a_n , d_n , g_n , and w_n are resonant. Hence, the orientation of the electric and magnetic fields in space is in all three regions determined by the vector harmonics $\vec{N}_{e1n}^{(\dots)}$ and $\vec{M}_{e1n}^{(\dots)}$, respectively. The difference is in the radial dependence, signaled by the superscript (\dots) which may stand for (1), (2), or (3) depending on the field under consideration.

We also identify the type of the singular point which in vacuum, where $\nabla \cdot \vec{S} = 0$, can be only a center, a saddle, a saddle focus, or a saddle node [29]. For that purpose we (i) carefully analyze the field lines around the singularity as each type of singularity shows a characteristic field distribution and (ii) we check the behavior of the magnetic field $H_y(x, z) = |H(x, z)|e^{i\phi(x, z)}$ as suggested by Schouten [30]. At a center or a focus singularity, the amplitude of the magnetic field vanishes $|H(x, z)| = 0$, while a saddle or node point is characterized by $\nabla\phi(x, z) = 0$. Singular points due to anomalous resonances all lie in the near field since the characteristic spatial scales are smaller than the wavelength of the radiation [12]. For instance, for the model particle, the largest distance of singular points due to the antibonding dipole resonance is about $r = 1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}$ while the wavelength of the incident light is $\lambda = 5.7 \times 10^{-4} \text{ cm}$. Similarly, for the bonding dipole resonance, $r = 2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}$ and $\lambda = 9.13 \times 10^{-4} \text{ cm}$.

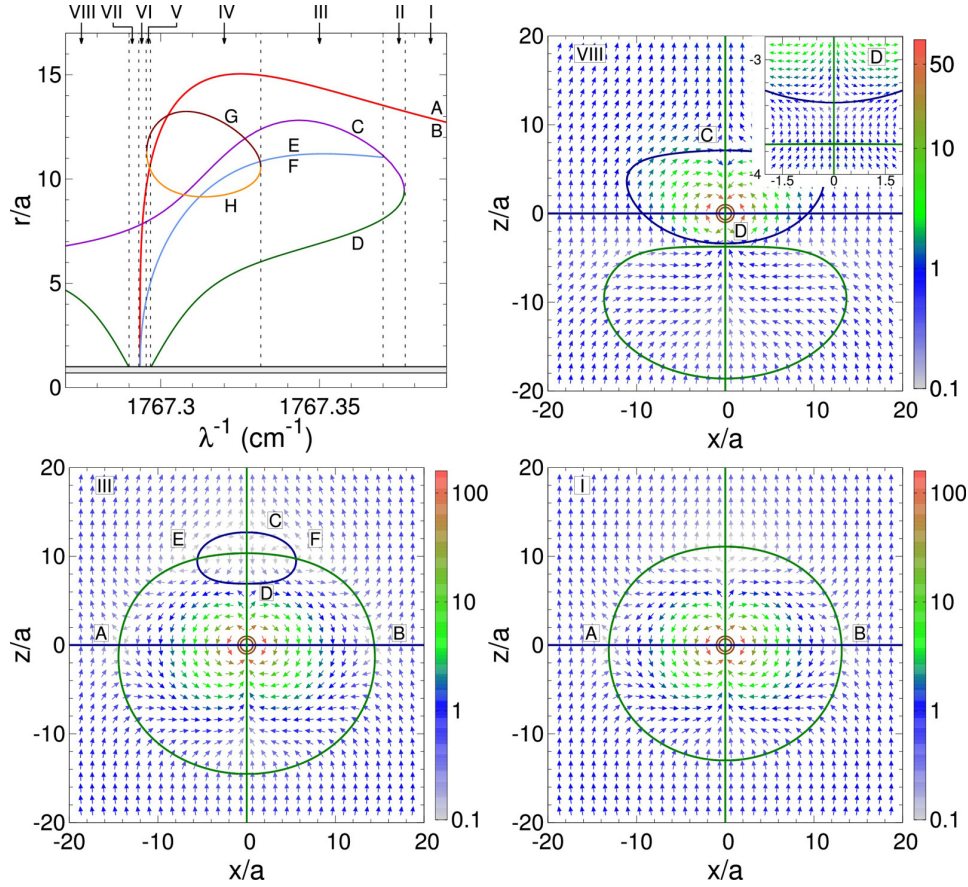


FIG. 6. (Color online) Top left: Position of the outside singular points in the Poynting field (Arabic letters) of the model particle with $f = 0.7$ and $a = 0.1 \mu\text{m}$ near the antibonding resonance at $\lambda_{\text{ab},1}^{-1} \approx 1767.293 \text{ cm}^{-1}$ as a function of wave number. For the bonding resonance, the results are similar. Spectral regions with a fixed topology are indicated by Roman numbers and the shaded area denotes the shell. The other three panels show the Poynting field for three fixed wave numbers. The color of the arrows gives the modulus of the Poynting vector normalized to the flux of incident energy. The intersections of the isoclines $S_\theta(r, \theta) = 0$ (green) and $S_r(r, \theta) = 0$ (blue) determine the singular points. The shell and the core of the particle are indicated by brown circles.

1. Topology outside the particle

We start with the outside energy flux. For both the model and the $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ particle, only the dipole resonances are excited. Since outside the particles the topology of the energy flux in the vicinity of the bonding and antibonding (dipole) resonances turn out to be qualitatively the same, we discuss only results for the latter.

Figure 6 summarizes for the model particle the topology of the outside Poynting vector field in the vicinity of the antibonding dipole resonance ($a = 0.1 \mu\text{m}$, $f = 0.7$, $\lambda_{\text{ab},1}^{-1} \approx 1767.293 \text{ cm}^{-1}$). Note the dramatic modifications in the topology of the Poynting field due to very small changes in the wave number. The top left of the figure shows the position of the singular points, labeled by Arabic letters, with respect to the particle center. The Roman numerals on the top indicate regions with a fixed topology. The remaining three panels show the Poynting flux outside the particle, symbolized by the two brown circles in the center of the plots, for wave numbers representative for the indicated topological region. The arrows show the direction of the Poynting vector, while the colors correspond to the modulus of the Poynting flux normalized

to the incident flux of light. In addition, the $S_r = 0$ isocline and $S_\theta = 0$ isocline are indicated by blue and green lines. The singular points are given by the intersection of two differently colored isoclines.

For wave numbers $\lambda^{-1} < \lambda_{\text{ab},1}^{-1}$, for instance, in region VIII, the Poynting flux in the vicinity of the particle shows a dipole radiation oriented opposite to the incident light which is propagating in the z direction. As an illustration of this behavior, we plotted in the upper right panel of Fig. 6 the Poynting flux for $\lambda^{-1} = 1767.28 \text{ cm}^{-1}$. It contains two singular points, one in the upper and one in the lower half of the xz plane. At the saddle point D in the lower half-plane (replotted on a magnified scale in the inset) it can be nicely seen that the energy flux emitted by the particle due to the excited dipoles is oriented oppositely to the incident energy flux. The field lines emitted by the particle (positive S_r component) and the field lines from the incoming wave (negative S_r component) meet at this point and then bend over to flow towards plus or minus x . In the upper half-plane, that is for $z \geq 0$, the Poynting flux either passes by or is reabsorbed by the particle. This can be seen at point C, which is the

Bohren saddle point [29], where the field lines coming from $\pm x$ are going behind the particle (positive S_r component) or towards it (negative S_r component). The saddle points C and D reflect the strength of the energy flow of the resonant excitation relative to the strength of the energy flow of the incoming light. Thus, these points can disappear if the dipoles are not emitting enough energy, as it can happen if the damping inside the particle is too large.

On the high-energy side of the resonance, for wave numbers $\lambda^{-1} > \lambda_{ab,1}^{-1}$, the dipoles radiate energy parallel to the incident light. The Poynting flux thus gets more complicated. For example, in the topological region III, at $\lambda^{-1} = 1767.35 \text{ cm}^{-1}$, six singular points, four saddle points A, B, C, D, and two foci points E and F (in three dimensions these are saddle-focus points) arise, all located in the upper half of the xz plane (see lower left panel of Fig. 6). There are no singular points anymore for $z < 0$. Since the excited dipoles changed simultaneously their directions, the S_r component of the Poynting vector is always negative for $z < 0$, that is, the energy flux along the z axis is oriented towards the particle. One of the $S_r = 0$ isoclines at which a change of sign in the S_r component occurs is located above the particle at $z > 0$ and so is now the saddle point D. At this point, the field lines emitted by the particle and thus having a positive S_r component and the field lines coming from the foci points E and F and heading towards the particle owing to the negative S_r component meet and take their way towards plus and minus x . This is quite similar to the situation at point D in region VIII since the foci points can be regarded as sources of energy in the xz plane [29]. At the Bohren saddle point C the field lines come together from the left and right focus and then they either go behind the particle or towards it, as they did in region VIII. At $z = 0$ there are two saddle points A and B. To understand their functioning, let us take a look along the $S_\theta = 0$ isocline. For $z < 0$ field lines which cross the $S_\theta = 0$ isocline enter the particle, while field lines crossing the $S_\theta = 0$ isocline for $z > 0$ leave the particle. Thus, at the singular points A and B field lines leaving or entering the particle come close together and form a saddle point.

Some wave numbers away from $\lambda_{ab,1}^{-1}$, in region I, only the saddle points A and B remain as can be seen in the panel on the lower right of Fig. 6 where the Poynting flux is plotted for $\lambda^{-1} = 1767.38 \text{ cm}^{-1}$. If we would plot separatrices inside the circle defined by the $S_\theta = 0$ isocline, we would find Tribelsky ears [29]. For $z < 0$, the Poynting flux has not changed qualitatively compared to region III. But for $z > 0$, the $S_r = 0$ isocline disappeared. As a result, there are no further singular points other than A and B.

A comparison of our results for the Poynting flux near the antibonding dipole resonance of a core-shell particle with the results found by Tribelsky and Luk'yanchuk [12] near the anomalous resonance of a homogeneous particle shows that the topologies are the same. The same pattern arises also around the bonding dipole resonance. Hence, the changes in the anomalous topology of the Poynting flux appear for a core-shell particle around two wave numbers. By just looking at the energy distribution outside the particle, one could not distinguish between a core-shell and a homogeneous particle. Although in the first case two dipoles emit energy, which may have parallel or antiparallel orientation, depending on whether

one is close to the bonding or close to the antibonding dipole resonance, whereas in the second case the energy is emitted only by one dipole.

2. Topology inside the particle

The core-shell structure of the particle reveals itself in the energy flux inside the particle. The reason is the relative orientation of the inner and the outer dipole. It is parallel for the bonding and antiparallel for the antibonding resonance. Following, we will verify the orientation of the dipoles explicitly by looking at the electric field lines. At present, it suffices to recall the polarity of the surface polarization charges shown in Fig. 3 from which the orientation of the dipoles can be also deduced. Unlike the Poynting flux outside the particle, which arises from the superposition of the incoming field with an effective overall dipole field of the particle, inside the core-shell particle the energy fluxes of two dipoles which are either parallel (bonding) or antiparallel (antibonding) mix.

As explained at the beginning of this section, in the dipole regime the singular points of the Poynting flux are all located in the xz plane. The figures summarizing the results for the Poynting flux inside the particle are thus constructed in analogy to Fig. 6. We will show the position of the singular points with respect to the particle center and for representative wave numbers the topology of the energy flux. The only difference is that the radial distance of the singular points from the center is now less than the particle radius a .

3. Antibonding dipole resonance

The inside topology of the Poynting flux near the antibonding dipole resonance of the model core-shell particle is presented in Fig. 7. On the scale of this figure, the localized surface electromagnetic modes characteristic for the type of light scattering we discuss in this paper can be clearly identified. They are associated with the optical whirlpools [31] in the Poynting flux which are indicated by light blue circles. The energy is rotating around whirlpools and thus $S_r = 0$. However, since S_θ has a maximum [32] at these points, whirlpools are not ordinary singularities. At the two interfaces, the whirlpools are oriented in the opposite direction. It is instructive to trace the direction of the whirlpools to the orientation of the inner and the outer dipole. The polarity of the surface charges at the two interfaces as well as the electric field lines to be presented in Sec. III C show that at the antibonding resonance, the two dipoles are antiparallel. Hence, in the shell region the electric field lines belonging to the outer and the inner dipole are parallel. In the vicinity of the whirlpools, this leads then to a rectifying Poynting flux inside the shell, with Poynting field lines separated by a $S_r = 0$ isocline.

We now go through Fig. 7 step by step. The antibonding dipole resonance is at $\lambda_{ab,1}^{-1} \approx 1767.293 \text{ cm}^{-1}$. A representative topology of the Poynting vector field for $\lambda^{-1} < \lambda_{ab,1}^{-1}$ is the one of region VIII shown in the upper right panel of Fig. 7 for the particular wave number $\lambda^{-1} = 1767.289 \text{ cm}^{-1}$. Like before, the singular points are the intersection points between two lines of different color corresponding, respectively, to the $S_r = 0$ and $S_\theta = 0$ isoclines. Very close to horizontal $S_r = 0$ isoclines (blue) in the negative xz half-plane is also a $S_\theta = 0$ isocline (green). Both come from the outside and have

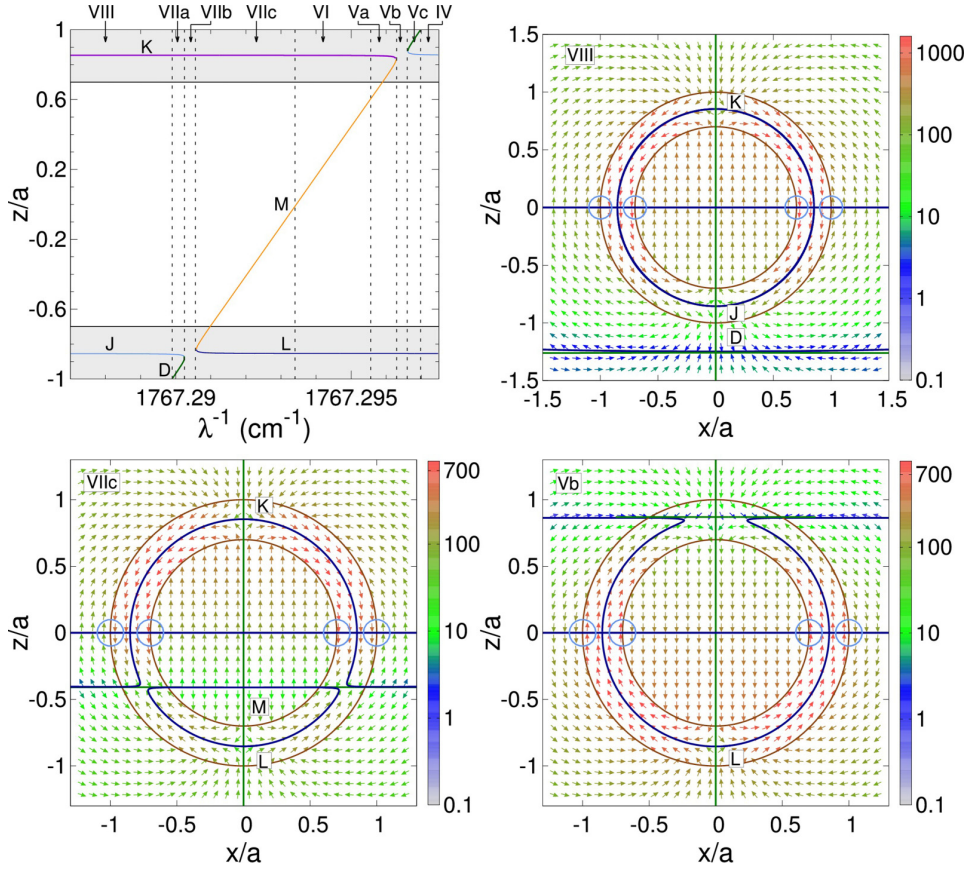


FIG. 7. (Color online) Top left: Position of the singular points (Arabic letters) occurring in the Poynting field inside the model particle ($f = 0.7$ and $a = 0.1 \mu\text{m}$) in the vicinity of the antibonding dipole resonance at $\lambda_{\text{ab},1}^{-1} \approx 1767.293 \text{ cm}^{-1}$. The different topologies are indicated by Roman numbers and the shaded regions denote the shell. The other three panels show the Poynting flux for three wave numbers, each one is representative for a certain topology. The arrows show the direction of the Poynting flux at each point, while the modulus of the Poynting vector normalized to the incident flux of energy is encoded by the color of the arrows. The intersections of the isochores $S_\theta(r, \theta) = 0$ (green) and $S_r(r, \theta) = 0$ (blue) determine the singular points. The shell and the core are again indicated by brown circles and the optical whirlpools are marked by light blue circles.

presently no physical consequences. In region VIII, there are two singular points inside the shell, K and J, and, as discussed before (see Fig. 6), two singular points outside the particle, C and D, from which only D is within the range of Fig. 7. The Poynting flux shows that the particle is emitting and reabsorbing light to-and-fro the outside region. In the vicinity of the core, the Poynting flux in the shell resembles the flux around an excited dipole. The core is emitting energy into the shell and is also reabsorbing energy from it. The singular points inside the shell arise therefore from an interference between the electromagnetic fields of an inner and an outer dipole.

In region VIII, the saddle point K arises from field lines emitted from and reabsorbed by the outer dipole meeting field lines which are emitted from the inner dipole. The field lines take then their way to the left and right, that is, to $\pm x$, causing thereby a rectified energy flux. At the saddle point J, on the other hand, the rectified energy flux is divided, some field lines are reentering the core and some are leaving the particle. In the shell region, the points J and K operate thus analogously to the points C and D in the outside region of the particle (cf.

region VIII of Fig. 6). One can hence interpret the reabsorbed energy flow of the outer dipole as light which is incident on the core and interacting there with the inner dipole.

For wave numbers closer to the resonance, the outside saddle point D enters the shell region, as can be seen in the top left panel of Fig. 7, where for $\lambda^{-1} \approx 1767.29 \text{ cm}^{-1}$ the green line corresponding to the singular point D is coming up from $z/a = -1$. In the top left panel of Fig. 6, on the other hand, the green line disappears for that wave number at $r/a = 1$. The point D is caused by the intersection of the $S_r = 0$ isocline (blue line) with the $S_\theta = 0$ isocline (green line), which lies on the z axis. With the point D the $S_r = 0$ isocline is also entering the particle. There has to be thus an avoided crossing with the $S_r = 0$ isocline already existing inside the shell because isochores are solutions of the differential equation $\frac{dr}{d\theta} = r \frac{S_r}{S_\theta}$ and a crossing would violate the uniqueness of the solution [29]. As a result (see the top left panel of Fig. 7), there is only one singular point, the point K, in region VIIb, where $\lambda^{-1} < \lambda_{\text{ab},1}^{-1}$, and one singular point, the point L, in region Vb, where $\lambda^{-1} > \lambda_{\text{ab},1}^{-1}$. The Poynting flux for the latter is shown in the lower right panel of Fig. 7 and will be discussed in a moment.

The avoided crossing occurs also in region VIIc; the Poynting flux of it is plotted in the bottom left panel of Fig. 7. The $S_r = 0$ isocline entering the shell from the outside goes around it taking its way through the upper half of the xz plane and causing thereby the saddle point K. While the $S_r = 0$ isocline inside the shell enters the core to prevent a crossing and causes thereby the saddle-node point M inside the core and the saddle point L inside the shell. The saddle point L has the same function as the saddle point K. The emitted field lines of the outer dipole are reabsorbed in the shell and meet there the emitted field lines of the inner dipole. The saddle point M, on the other hand, distinguishes between a region where both the inner and the outer dipole have already changed their directions from a region where they have not. In the xz plane, this point is a singularity line. Thus, to visualize the Poynting flux around this saddle point one would have to look at the yz plane.

The topology of the Poynting flux in region Vb is plotted in the lower right panel of Fig. 7 for $\lambda^{-1} = 1767.2965 \text{ cm}^{-1}$. The singular point L can be clearly seen. Since $\lambda^{-1} > \lambda_{ab,1}^{-1}$, both dipoles have changed their direction as can be also inferred from the orientation of the energy whirlpools at $z = 0$. For wave numbers well above $\lambda_{ab,1}^{-1}$, the topology of the energy flux inside the particle is the one of region IV. There are now two saddle points L and J corresponding to the singular points K and J in region VIII, respectively. The topology before and after the resonance is thus in fact the same only upside down because the inner and the outer dipole changed simultaneously their direction.

Up to this point, we discussed the Poynting flux near the antibonding dipole resonance of the dissipationless model particle. Since the dielectric functions for the core and the shell are real [see Eq. (16)], only radiative damping is thus accounted for so far. In a real particle, however, dissipative losses occur as well. The dielectric functions for the core and the shell of the $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ particle plotted in the left bottom panel of Fig. 2 have imaginary parts. From the work of Wang and co-workers [29] we know that the topology of the Poynting vector is very sensitive to dissipation. We

expect therefore the Poynting flux of the $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ particle to deviate from the Poynting flux of the model particle. Indeed, for the antibonding resonance we found by artificially adding an imaginary part to the dielectric function of the model particle that large imaginary parts of the core and the shell dielectric functions lead in the shell region to a dominance of the inner dipole and to a strong damping of the outer dipole. Since the saddle points are an outgrowth of the relative strength of the two dipoles, it is clear that not all the singular points of the dissipationless model particle may appear for a particle with dissipation. For the particular case of a $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ particle, this can be seen in Fig. 8, where we plot for wave numbers near the antibonding dipole resonance in panel (a) the positions of the outer singular points and in panel (b) the positions of the inner singular points. Compared to the model particle, many outer singular points are missing, while most of the inner singular points are still present.

4. Bonding dipole resonance

Let us return to the model particle and discuss the topology of the Poynting vector field near the bonding dipole resonance at $\lambda_{b,1}^{-1} \approx 1095.669 \text{ cm}^{-1}$. The results are summarized in Fig. 9. As it was the case for the antibonding resonance, optical whirlpools appear at the core-shell and the shell-vacuum interface. They correspond to surface-localized electromagnetic modes. However, since at the bonding resonance the inner and the outer dipole are oriented parallel, the whirlpools at the two interfaces rotate now in the same direction. For $\lambda^{-1} < \lambda_{b,1}^{-1}$, for instance, in region VIIa, the whirlpools at $x/a = -1$, $z/a = 0$ and $x/a = -0.7$, $z/a = 0$ both rotate clockwise while the whirlpools at $x/a = 0.7$, $z/a = 0$ and $x/a = 1$, $z/a = 0$ both rotate anticlockwise. Behind the resonance, that is, for $\lambda^{-1} > \lambda_{b,1}^{-1}$, for instance, in region VIIc the situation is reversed.

In the vicinity of two rectified optical whirlpools energy flows in the opposite direction. As a result, the singular points N and O appear in regions VIIa and VIIb. They are caused by a $S_\theta = 0$ isocline inside the shell, indicated by a green line, which forms a circle around the core. The two singular

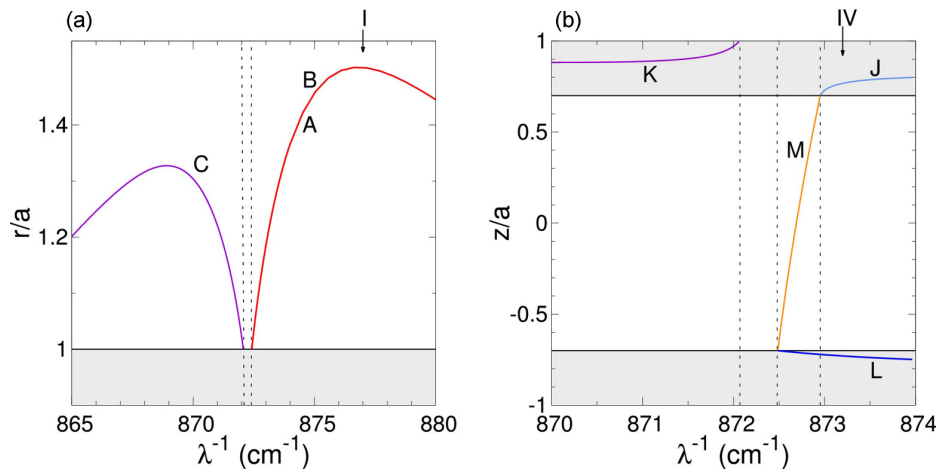


FIG. 8. (Color online) Position of singular points (Arabic letters) in the Poynting field outside (a) and inside (b) a $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ particle with $f = 0.7$ and $a = 0.4 \mu\text{m}$ for wave numbers near the antibonding resonance at $\lambda_{ab,1}^{-1} \approx 871.62 \text{ cm}^{-1}$. Roman numbers indicate regions with fixed topology which were also found for the model particle. The shaded regions denote the shell.

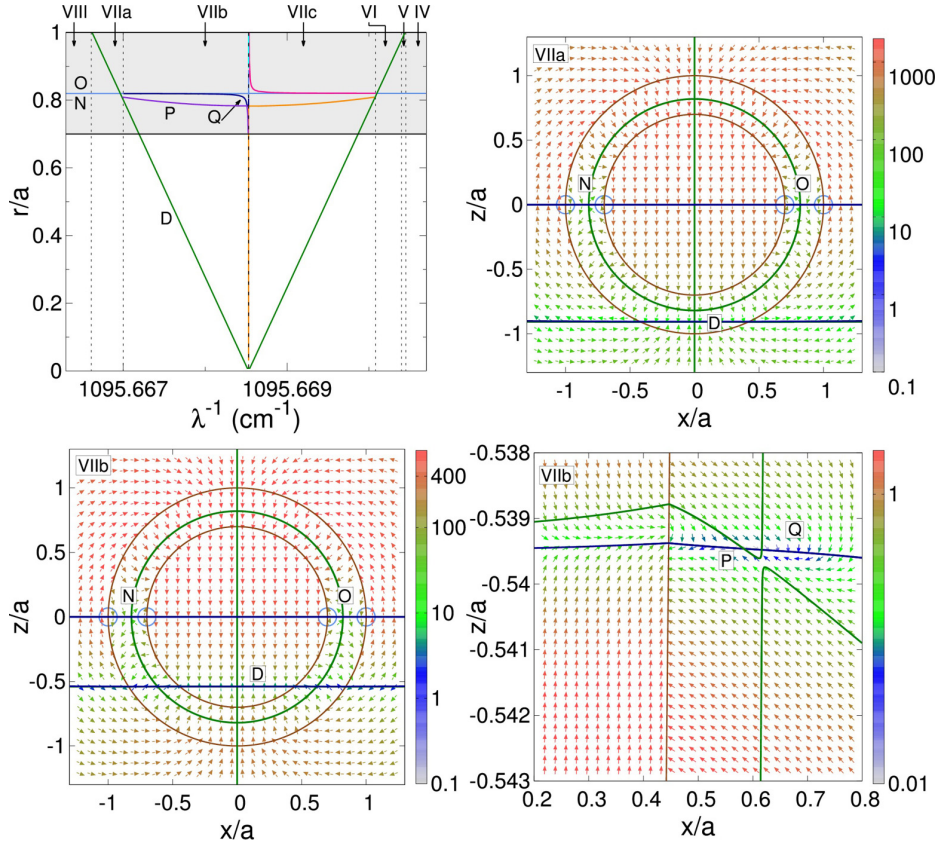


FIG. 9. (Color online) Top left: Position of the inside singular points (Arabic letters) in the Poynting field of the model particle ($f = 0.7$ and $a = 0.1 \mu\text{m}$) in the vicinity of the bonding resonance at $\lambda_{b,1}^{-1} \approx 1095.669 \text{ cm}^{-1}$. Roman numbers indicate spectral regions with a fixed topology while the shaded area denotes the shell. The upper right and the lower left panels show the Poynting field for two representative wave numbers whereas the panel on the lower right is just a zoom-in into the panel to its left. The modulus of the Poynting vector normalized to the flux of incident energy is encoded in the color of the arrows. The intersections of the isoclines $S_\theta(r, \theta) = 0$ (green) and $S_r(r, \theta) = 0$ (blue) determine the singular points. The shell and the core are indicated by brown circles and the optical whirlpools are shown as light blue circles.

points N and O, which separate the field lines entering the core from the field lines leaving the particle, operate thus in the same way as the two singular points A and B of region I outside the particle (see lower right panel in Fig. 6) which separate the field lines entering the particle from the ones leaving it.

In addition to the points N and O for wave numbers close to the resonance the saddle point D appears inside the particle. The closer the wave number is to the resonance, the more D moves inside the particle. In region VIIa D is inside the shell, while in region VIIb D is inside the core. Underneath the $S_r = 0$ isocline at $z < 0$ is moreover hidden another $S_\theta = 0$ isocline which is coming from the outside. Hence, if the saddle point D is deep enough inside the particle an avoided crossing occurs between the two $S_\theta = 0$ isoclines. In the lower left panel of Fig. 9, only the $S_\theta = 0$ isocline encircling the core is visible. To clarify the situation, we replotted it therefore on a magnified scale in the lower right panel. There it can be seen that the $S_\theta = 0$ isocline coming from the outside of the particle is going downwards in the shell, while the other $S_\theta = 0$ isocline is going towards the core. As a result, the singular points Q and P appear. While the point Q is an unstable foci, that is, an energy sink in the xz plane, the point P is a saddle point. In

region VI, where $\lambda^{-1} > \lambda_{b,1}^{-1}$, the saddle point D is still inside the shell but lies now above the $S_\theta = 0$ isocline existing in the shell and encircling the core. The topology in this region is the same as in region VIIa, but upside down and with different orientation of the optical whirlpools, since the inner and outer dipole simultaneously changed directions.

Having discussed for the dissipationless model particle the topology of the inside Poynting vector field near the bonding dipole resonance, we now comment on the energy flux near such a resonance in a real particle with finite dissipation, taking again the $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ particle as an example. For the bonding resonance, we empirically found by varying the imaginary parts of the dielectric function the outer dipole to be rather stable, even for large values of $\epsilon''_{1,2}$. The inner dipole, however, disappears. As a result, there are also no surface-localized electromagnetic modes at the core-shell interface anymore. The results for the bonding dipole resonance of the $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ particle shown in Fig. 10 are consistent with these empirical findings. Whereas almost all singular points in the Poynting flux outside the particle are preserved because of the robustness of the outer dipole, inside the shell most of the singularities disappeared. The situation is thus just reversed to the one we found for the antibonding resonance.

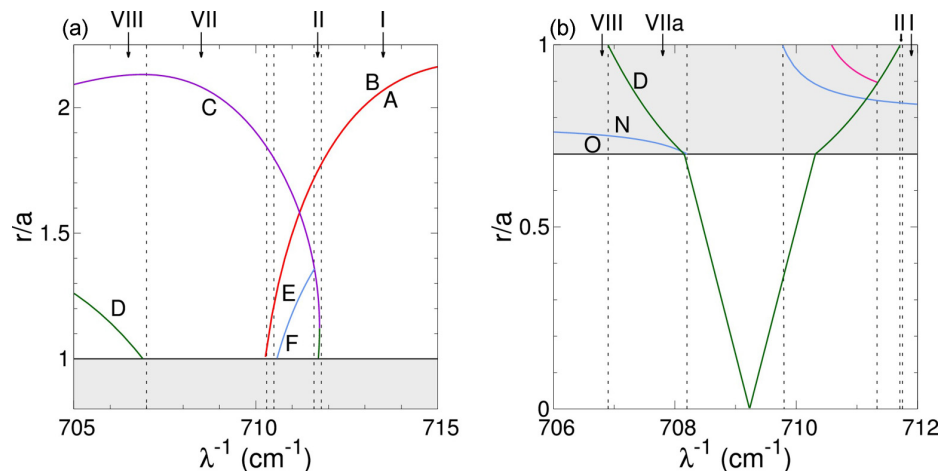


FIG. 10. (Color online) Position of the singular points (Arabic letters) of the Poynting field outside (a) and inside (b) of a $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ particle with filling factor $f = 0.7$ and radius $a = 0.4 \mu\text{m}$ in the vicinity of the bonding resonance at $\lambda_{b,1}^{-1} \approx 709.63 \text{ cm}^{-1}$. Roman numbers indicate regions with a fixed topology which were also found for the model particle and the shaded regions denote the shell.

C. Electric field

We now investigate for the model particle the electric field for wavelengths in the vicinity of the bonding and the antibonding dipole resonance and contrast it with the field in the vicinity of the core resonance. For comparison, we also include the field near the anomalous resonance of a homogeneous particle. For all four resonances, we calculate the electric field amplitude $|\vec{E}|^2$ and the real part of the electric field $\text{Re}(\vec{E})$ for wave numbers where the topology of the Poynting flux is of type I shown in Fig. 6: For the homogeneous particle $\lambda^{-1} = 1406.5 \text{ cm}^{-1}$, while for the core-shell particle $\lambda^{-1} = 306.026 \text{ cm}^{-1}$ (core resonance), $\lambda^{-1} = 1095.74 \text{ cm}^{-1}$ (bonding resonance), and $\lambda^{-1} = 1767.375 \text{ cm}^{-1}$ (antibonding resonance).

The results for the electric field are summarized in Fig. 11, where the value of the electric field amplitude is encoded in colors and the direction of the real part of the electric field is given by black arrows. The electric field of the incident wave is polarized in the x direction. Hence, the induced charge displacements are also in the x direction.

Let us first discuss the field for the anomalous resonance of the homogeneous particle shown in Fig. 11(a). From the electric field structure outside the particle it is clear that a dipole mode is excited. The field lines by definition go from positive to negative charges, but the dipole of course points towards positive charges. Hence, the excited dipole is oriented in negative x direction implying polarization-induced surface charges to be positive for the $x < 0$ hemisphere and negative for the $x > 0$ hemisphere. As can be seen from the linear scale of the plot, the variation of the electric field amplitude inside the homogeneous particle is very small. Yet, a shallow minimum occurs at the center of the particle.

The electric field for the core-shell particle is plotted in Figs. 11(b) to 11(d) for the core, the bonding, and the antibonding resonance, respectively. Inside the core, the electric field resembles for all three resonances the field of a homogeneous particle. On the logarithmic scale used for the plots, this cannot be seen but a linear scale would reveal an

onionlike structure similar to the one depicted in Fig. 11(a). Only for the core resonance [Fig. 11(b)], however, would the minimum of the field still be at the center of the particle, whereas for the bonding and antibonding resonances the field at the center is in fact maximal. The core resonance [Fig. 11(b)] has most in common with the anomalous resonance of the homogeneous particle [Fig. 11(a)] because it arises from the resonance condition of the core dielectric function. Only a single dipole is thus excited as can be seen from the field lines. They originate from the $x < 0$ hemisphere of the core-shell interface and terminate in its $x > 0$ hemisphere, signaling positive and negative polarization-induced surface charges, respectively. At the shell-vacuum interface the field lines are only refracted, leading to an inhomogeneous field inside the shell which is in most parts much smaller than in the core.

For the bonding and the antibonding resonance, the situation is different because now two dipoles are involved. From the polarization-induced surface charges shown in Fig. 3 we already know that for the bonding resonance the dipoles are orientated parallel, whereas for the antibonding resonance they are oriented antiparallel. The field lines shown in Figs. 11(c) and 11(d) verify this. Let us first look at Fig. 11(c) displaying the field for the bonding dipole resonance. The shell-core interface in the $x < 0$ hemisphere is a source for field lines, indicating positive charges, whereas the shell-core interface in the $x > 0$ hemisphere is a sink for field lines, indicating negative charges. At the shell-vacuum interface, the situation is the same. Both the inner and the outer dipole are thus oriented in the negative x direction. Inside the shell, the two dipole fields interfere which destroys the homogeneity of the field. For $z = 0$ and $x/a \approx \pm 0.9$ destructive interference occurs as the outgoing field lines from the inner dipole cancel the inner field lines of the outer dipole. At $z/a = \pm 0.9$ and $x = 0$, on the other hand, constructive interference occurs because outer field lines of the inner dipole and inner field lines of the outer dipole run parallel leading to a high electric field. At the antibonding resonance shown in Fig. 11(d), the shell-core interface in the $x < 0$ hemisphere is a sink for

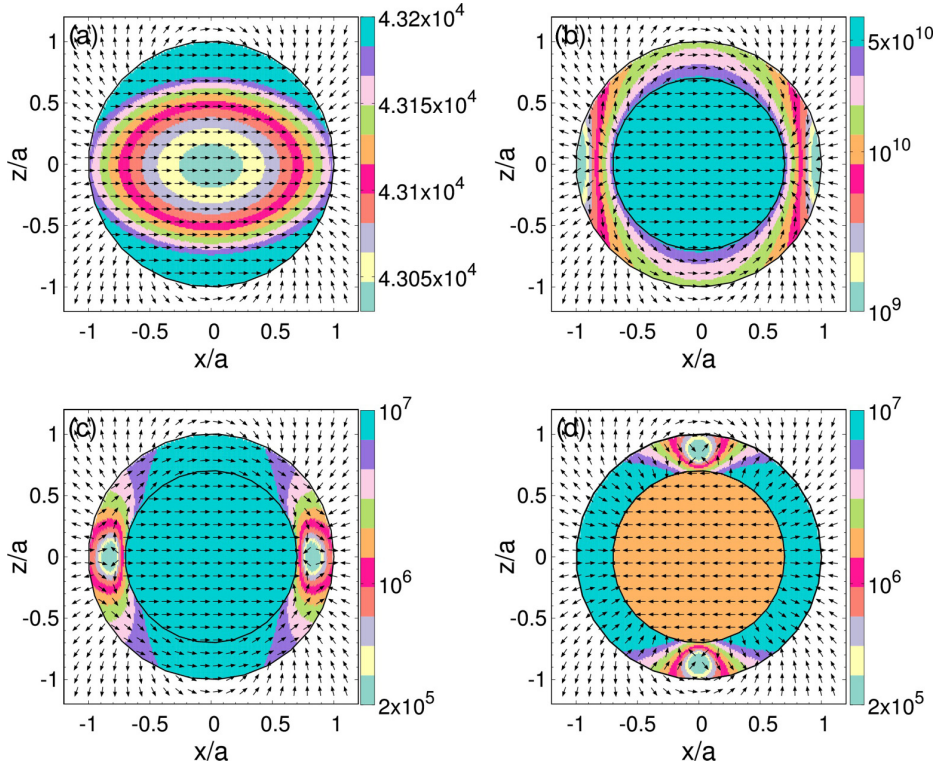


FIG. 11. (Color online) Electric field amplitude $|\vec{E}|^2$ and the direction of the real part of the electric field in the vicinity of the core (b), the bonding (c), and the antibonding (d) dipole resonance of the model particle ($f = 0.7$ and $a = 0.1 \mu\text{m}$). Panel (a) shows for comparison results for the dipole resonance of a homogeneous particle of the same size made out of the shell material. Black arrows denote the direction of the real part of the electric field while the colors give the field amplitude. The wave numbers used for the plots are given in the main text.

field lines while in the $x > 0$ hemisphere it is a source. The shell-vacuum interface, on the other hand, is a source for field lines in the $x < 0$ hemisphere and a sink $x > 0$ hemisphere. The inner and the outer dipole are thus oriented antiparallel. In the shell the inner field lines of the outer dipole interfere with the outer field lines of the inner dipole, leading at $z/a = \pm 0.9$ and $x/a = 0$ to a minimum in the field.

The electric field in core-shell particles differs therefore dramatically from the one in a homogeneous particle. Whereas the latter is homogeneous, the former is very inhomogeneous, varying in the shell for the bonding and the antibonding resonance over almost two orders of magnitude. At the bonding resonance, the field amplitude is also high in the core, but for the antibonding resonance it is one order of magnitude smaller in the core than in most parts of the shell. The inhomogeneity of the electric field can be used to control the dissipation of energy inside a core-shell particle by varying the wavelength of the incident light. For the model particle discussed in this section there is of course no dissipation since the dielectric functions of the core and the shell are purely real, but for physical particles the dielectric functions are complex and a control mechanism is conceivable.

D. Dissipation

In this section, we present results for the dissipation of energy inside a $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ particle. According to Eq. (15), it depends on the imaginary parts of the dielectric functions as

well as on the amplitude of the electric field. Since the latter is strongly enhanced in the vicinity of anomalous resonances, even small imaginary parts of the dielectric functions may thus lead to a huge dissipation [33]. The field enhancement in a core-shell particle is moreover rather inhomogeneous, and there will be hence spots inside it where dissipation is strong and spots where it will be rather weak, irrespective of the magnitude of the (spatially homogeneous) imaginary parts of the dielectric functions.

In Fig. 12, we show the electric field and the dissipation for the $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ particle near the bonding and the antibonding dipole resonance. The wave numbers are in both cases in the topological region I where the Poynting flux outside the particle displays Tribelsky ears. For the bonding resonance $\lambda^{-1} = 715 \text{ cm}^{-1}$ leading to $\varepsilon_1'' = 0.104$ and $\varepsilon_2'' = 0.304$, while for the antibonding resonance $\lambda^{-1} = 877 \text{ cm}^{-1}$ giving rise to $\varepsilon_1'' = 0.0492$ and $\varepsilon_2'' = 0.0657$.

The electric field inside the $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ particle shown in the upper two panels of Fig. 12 is inhomogeneous as it was for the model particle discussed in the previous section. Due to constructive and destructive interference of the electric fields of the excited dipoles inside the shell, there are points where the amplitude of the electric field is enhanced and points where it is very small. For the bonding resonance [Fig. 12(a)], the field amplitude inside the core is high and more or less homogeneous, whereas inside the shell the field amplitude varies over two orders of magnitude reaching at $x/a = \pm 0.9$ and $z/a = 0$ its smallest value which is two

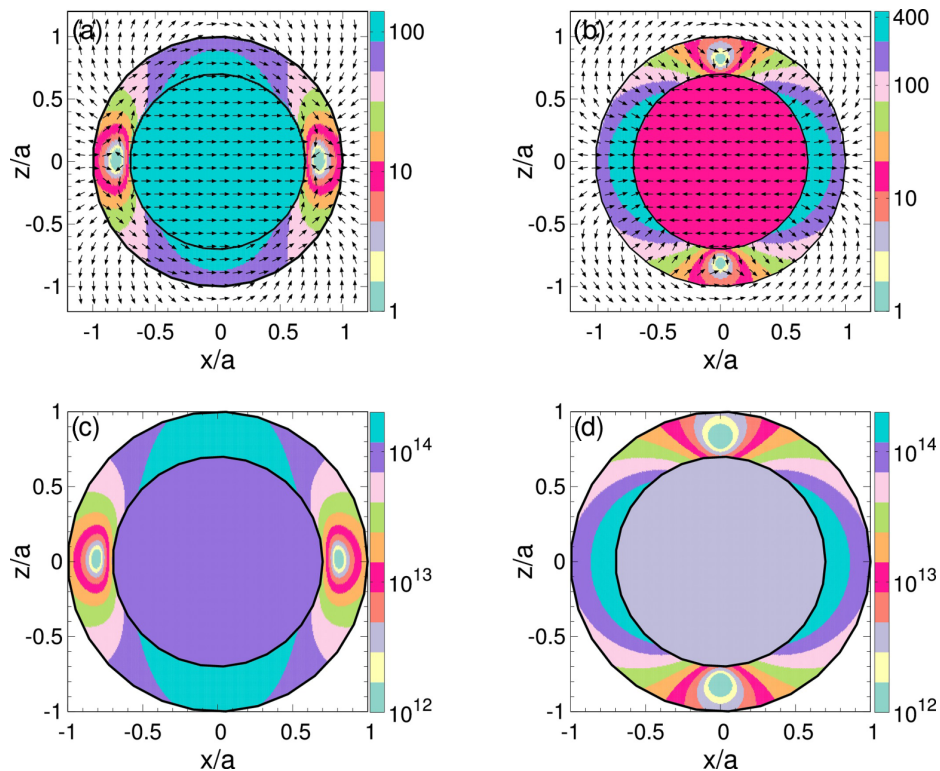


FIG. 12. (Color online) The top two panels show the electric field amplitude $|\vec{E}|^2$ and the direction of the real part of the electric field in the vicinity of the bonding (a) and the antibonding (b) dipole resonances of a CaO/Al₂O₃ particle with $f = 0.7$ and $a = 0.4 \mu\text{m}$. The wave numbers are, respectively, $\lambda^{-1} = 715 \text{ cm}^{-1}$ and $\lambda^{-1} = 877 \text{ cm}^{-1}$. The two bottom panels depict the dissipation inside the particle for the bonding (c) and antibonding (d) dipole resonances, respectively. Black arrows in the upper two panels denote the direction of the real part of the electric field, while colors indicate the electric field amplitude (upper two panels) or the dissipation (lower two panels).

orders of magnitude lower than inside the core. Compared to the dissipationless model particle the electric field inside the core of the CaO/Al₂O₃ particle is no longer symmetric along the x axis and it reaches its maximum no longer in the center of the particle but around $z/a = 0.7$ and $x/a = 0$. On the logarithmic scale this cannot be seen, but a linear scale would reveal these features. The spatial distribution of the dissipation near the bonding resonance [Fig. 12(c)] parallels more or less the field distribution. It is homogeneous inside the core, where it is also rather high, and varies strongly inside the shell reaching its smallest value at $x/a = \pm 0.9$ and $z/a = 0$. The results for the antibonding resonance, given in Figs. 12(b) and 12(d), show the same overall trend. Inside the core, the field and the dissipation are homogeneous whereas in the shell strong variations occur. In contrast to the bonding resonance, the electric field inside the core is now, however, smaller than in most parts of the shell where destructive and constructive interference lead moreover to a strongly varying field. This feature is also preserved in the spatial distribution of the dissipation. It varies strongly within the shell and is in most parts of it two orders of magnitude higher than inside the core. There are, however, also narrow regions where dissipation is strongly suppressed.

The spatial inhomogeneities of the electric field in the shell of the model particle can thus be also found in the shell of the CaO/Al₂O₃ particle. Since the dielectric functions of the

latter have finite imaginary parts, the field inhomogeneities lead now, however, also to inhomogeneities in the dissipation. Within the shell, the dissipation of energy varies for both the bonding and the antibonding resonance over almost two orders of magnitude giving rise to extended regions of high dissipation and well-localized cold spots where dissipation is rather low although the dielectric function of the shell is spatially homogeneous.

IV. CONCLUSIONS

In our previous work, we proposed to use the antibonding dipole resonance of dielectric core-shell particles having a core with negative and a shell with positive electron affinity to determine by infrared attenuation spectroscopy the number of surplus electrons of the particle. Due to the particular choice of the electron affinities, the electrons would be confined to the shell region, leading to a high volume electron density which in turn would strongly affect the electric polarizability of the particle and hence the position of the extinction resonances. In particular, the maximum of the antibonding dipole resonance, which we initially called shell resonance since it is absent for homogeneous particles, turned out to be very charge sensitive. To understand the mechanism leading to this resonance and also to make contact to the field of plasmonics, we investigated in this work neutral dielectric

core-shell particles, using a CaO/Al₂O₃ particle as a physical example and a dissipationless model core-shell particle as an idealized system. The scattering of light is in both cases mediated by infrared transverse optical phonons.

We showed that the series of bonding and antibonding resonances arising in the surface mode regime of the shell are attached to in-phase and out-of-phase multipolar polarization-induced surface charges building up at the two interfaces to satisfy the boundary conditions of the Maxwell equations. For the series of bonding resonances the surface charges are in phase, whereas for the series of antibonding resonances they are out of phase. The inner and the outer dipole associated with the two lowest resonances are thus aligned parallel for the bonding and antiparallel for the antibonding resonance. We demonstrated that both series of resonances scatter light anomalously, that is, originate from selective excitation of surface modes giving then rise to an inverse hierarchy in the extinction cross section. We also analyzed the topology of the Poynting flux in the vicinity of the bonding and the antibonding dipole resonance. The outside Poynting flux near these two resonances is determined by an effective dipole describing the effective outer field of the inner and the outer dipole. The topology of the outside Poynting flux is thus for the bonding and the antibonding resonance similar to the Poynting flux of a homogeneous particle. Inside the particle, however, the Poynting flux is determined by the interplay of the outer field of the inner and the inner field of the outer dipole. As a result, the topology of the inside Poynting flux depends on the alignment of the two dipoles and is thus different for the bonding and the antibonding resonance.

Inside the particle, the Poynting flux, the electric field, and the dissipation of energy are highly inhomogeneous. Of particular interest, perhaps also from the technological viewpoint of laser heating, is the inhomogeneous dissipation near the antibonding dipole resonance. Inside the shell, there are broad banana-shaped hot spots where the dissipation is almost two orders of magnitude larger than in the core as well as rather localized cold spots where the dissipation is almost an order smaller. Although we do not expect the enhanced dissipation in the shell to be a problem for the optical charge measurement we proposed since the surplus electrons are bound by an energy on the order of the shell material's electron affinity, which is for technologically relevant dielectrics such as Al₂O₃ in the range of electron volts, the heating of the confined electron gas should be investigated in the future.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft through the Transregional Collaborative Research Center SFB/TRR24.

APPENDIX

Using the orthogonality of the vector spherical harmonics [25,27], the eight expansion coefficients a_n , b_n , c_n , d_n , f_n , g_n , v_n , and w_n can be straightforwardly calculated from the core-shell boundary conditions at $r = b$,

$$(\vec{E}_2 - \vec{E}_1) \times \vec{r} = 0, \quad (\text{A1})$$

$$(\vec{H}_2 - \vec{H}_1) \times \vec{r} = 0, \quad (\text{A2})$$

and the shell-vacuum boundary conditions at $r = a$,

$$(\vec{E}_s + \vec{E}_{\text{in}} - \vec{E}_2) \times \vec{r} = 0, \quad (\text{A3})$$

$$(\vec{H}_s + \vec{H}_{\text{in}} - \vec{H}_2) \times \vec{r} = 0, \quad (\text{A4})$$

yielding eight equations for the eight unknowns.

The coefficients a_n and b_n determining the scattering components of the electromagnetic fields in the outer space, Eqs. (4) and (5), turn then out to be [27,28]

$$a_n = C_n^{-1} \{ \psi_n(y) [\psi'_n(m_2 y) - A_n \chi'_n(m_2 y)] - m_2 \psi'_n(y) [\psi_n(m_2 y) - A_n \chi_n(m_2 y)] \}, \quad (\text{A5})$$

$$b_n = D_n^{-1} \{ m_2 \psi_n(y) [\psi'_n(m_2 y) - B_n \chi'_n(m_2 y)] - \psi'_n(y) [\psi_n(m_2 y) - B_n \chi_n(m_2 y)] \} \quad (\text{A6})$$

with

$$A_n = \frac{m_2 \psi_n(m_2 x) \psi'_n(m_1 x) - m_1 \psi'_n(m_2 x) \psi_n(m_1 x)}{m_2 \chi_n(m_2 x) \psi'_n(m_1 x) - m_1 \chi'_n(m_2 x) \psi_n(m_1 x)}, \quad (\text{A7})$$

$$B_n = \frac{m_2 \psi_n(m_1 x) \psi'_n(m_2 x) - m_1 \psi_n(m_2 x) \psi'_n(m_1 x)}{m_2 \chi'_n(m_2 x) \psi_n(m_1 x) - m_1 \psi'_n(m_1 x) \chi_n(m_2 x)}, \quad (\text{A8})$$

$$C_n = \xi_n(y) [\psi'_n(m_2 y) - A_n \chi'_n(m_2 y)] - m_2 \xi'_n(y) \times [\psi_n(m_2 y) - A_n \chi_n(m_2 y)], \quad (\text{A9})$$

$$D_n = m_2 \xi_n(y) [\psi'_n(m_2 y) - B_n \chi'_n(m_2 y)] - \xi'_n(y) \times [\psi_n(m_2 y) - B_n \chi_n(m_2 y)]. \quad (\text{A10})$$

For the fields inside the core, Eqs. (10) and (11), the coefficients read as

$$c_n = -D_n^{-1} F_n m_2 m_1 \times \frac{[\psi_n(m_2 x) \chi'_n(m_2 x) - \chi_n(m_2 x) \psi'_n(m_2 x)]}{[m_1 \chi_n(m_2 x) \psi'_n(m_1 x) - m_2 \psi_n(m_1 x) \chi'_n(m_2 x)]}, \quad (\text{A11})$$

$$d_n = -C_n^{-1} F_n m_2 m_1 \times \frac{[\psi_n(m_2 x) \chi'_n(m_2 x) - \chi_n(m_2 x) \psi'_n(m_2 x)]}{[m_2 \chi_n(m_2 x) \psi'_n(m_1 x) - m_1 \psi_n(m_1 x) \chi'_n(m_2 x)]} \quad (\text{A12})$$

with

$$F_n = [\psi'_n(y) \xi_n(y) - \psi_n(y) \xi'_n(y)], \quad (\text{A13})$$

while for the fields inside the shell, Eqs. (7)–(9), the coefficients become

$$f_n = D_n^{-1} m_2 F_n, \quad (\text{A14})$$

$$g_n = C_n^{-1} m_2 F_n, \quad (\text{A15})$$

$$v_n = D_n^{-1} m_2 F_n B_n, \quad (\text{A16})$$

$$w_n = C_n^{-1} m_2 F_n A_n. \quad (\text{A17})$$

- [1] S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott, and N. J. Halas, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 243 (1998).
- [2] N. J. Halas, S. Lal, S. Link, W.-S. Chang, D. Natelson, J. H. Hafner, and P. Nordlander, *Adv. Mater.* **24**, 4842 (2012).
- [3] X. Fan, W. Zheng, and W. J. Singh, *Light: Sci. Appl.* **3**, e179 (2014).
- [4] P. N. Prasad, *Nanophotonics* (Wiley, Hoboken, NJ, 2004).
- [5] C. Loo, A. Lowery, N. Halas, J. West, and R. Drezek, *Nano Lett.* **5**, 709 (2005).
- [6] E. Ozbay, *Science* **311**, 189 (2006).
- [7] W. Liu, A. E. Miroshnichenko, D. N. Neshev, and Y. S. Kivshar, *ACS Nano* **6**, 5489 (2012).
- [8] W. Liu, A. E. Miroshnichenko, D. N. Neshev, and Y. S. Kivshar, *Phys. Rev. B* **86**, 081407(R) (2012).
- [9] L. Zhang, H. Jing, G. Boisvert, J. Z. He, and H. Wang, *ACS Nano* **6**, 3514 (2012).
- [10] M. I. Stockman, *Nat. Photonics* **2**, 327 (2008).
- [11] A. Alú and N. Engheta, *Phys. Rev. E* **72**, 016623 (2005).
- [12] M. I. Tribelsky and B. S. Luk'yanchuk, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 263902 (2006).
- [13] M. I. Tribelsky, *Europhys. Lett.* **94**, 14004 (2011).
- [14] E. Thiessen, R. L. Heinisch, F. X. Bronold, and H. Fehske, *Eur. Phys. J. D* **68**, 98 (2014).
- [15] R. L. Heinisch, F. X. Bronold, and H. Fehske, *Phys. Rev. B* **85**, 075323 (2012).
- [16] R. L. Heinisch, F. X. Bronold, and H. Fehske, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 243903 (2012).
- [17] J. Röpcke, J. Lombardi, G. Rousseau, and P. B. Davies, *Plasma Sources Sci. Technol.* **15**, S148 (2006).
- [18] J. Carstensen, H. Jung, F. Greiner, and A. Piel, *Phys. Plasmas* **18**, 033701 (2011).
- [19] V. E. Fortov, O. F. Petrov, A. D. Usachev, and A. V. Zobnin, *Phys. Rev. E* **70**, 046415 (2004).
- [20] R. Ruppin, *Surf. Sci.* **51**, 140 (1975).
- [21] C. Uberoi, *Phys. Lett. A* **76**, 69 (1980).
- [22] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, and P. Nordlander, *Science* **302**, 419 (2003).
- [23] T. C. Preston and R. Signorell, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108**, 5532 (2011).
- [24] G. Mie, *Ann. Phys. (Leipzig)* **330**, 377 (1908).
- [25] J. A. Stratton, *Electromagnetic Theory* (McGraw-Hill, New York, 1941).
- [26] M. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation* (Academic, New York, 1969).
- [27] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, New York, 1983).
- [28] A. L. Aden and M. Kerker, *J. Appl. Phys.* **22**, 1242 (1951).
- [29] Z. B. Wang, B. S. Luk'yanchuk, M. H. Hong, Y. Lin, and T. C. Chong, *Phys. Rev. B* **70**, 035418 (2004).
- [30] H. F. Schouten, T. Visser, and D. Lenstra, *J. Opt. B: Quantum Semiclassical Opt.* **6**, S404 (2004).
- [31] M. V. Bashevoy, V. A. Fedotov, and N. I. Zheludev, *Opt. Express* **13**, 8372 (2005).
- [32] B. S. Luk'yanchuk, M. I. Tribelsky, and V. V. Ternovkij, *J. Opt. Technol.* **73**, 371 (2006).
- [33] B. S. Luk'yanchuk, A. E. Miroshnichenko, M. I. Tribelsky, Y. S. Kivshar, and A. Khokhlov, *New J. Phys.* **14**, 093022 (2012).
- [34] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Electrodynamics of Continuous Media* (Butterworth-Heinemann, Amsterdam, 1984).
- [35] A. M. Hofmeister, E. Keppel, and A. K. Speck, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **345**, 16 (2003).
- [36] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic, New York, 1985).
- [37] A. S. Barker, *Phys. Rev.* **132**, 1474 (1963).

Surface mode hybridization in the optical response of core-shell particles

E. Thiessen, R. L. Heinisch, F. X. Bronold, and H. Fehske

Institut für Physik, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, 17489 Greifswald, Germany

(Received 29 July 2015; revised manuscript received 12 February 2016; published 11 March 2016)

We present an exact rewriting of the Mie coefficients describing the scattering of light by a spherical core-shell particle which enables their interpretation in terms of a hybridization of the two surface modes arising, respectively, at the core-shell and the shell-medium interface. For this particular case, we thus obtain from the Mie theory—analytically for all multipole orders and hence for arbitrarily sized particles—the hybridization scenario, which so far has been employed primarily for small particles in the electrostatic approximation. To demonstrate the strength of the rewriting approach, we also extract the hybridization scenario for a stratified sphere directly from the expansion coefficients for the electromagnetic fields.

DOI: [10.1103/PhysRevA.93.033827](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.93.033827)

I. INTRODUCTION

Ever since the pioneering work by Mie [1] and Debye [2], the classical optical response of objects has played an important role in applied science [3,4]. The applications range from the spectroscopy of grains embedded in gaseous interstellar environments [5] to plasmonic devices on the nanoscale [6,7]. In particular, the latter is a growing field of research driven by the progress in materials synthesis and processing [8], which provides plasmonic nanostructures of continuously increasing complexity [9,10]: nanorice [11], nanorings [12], or nanoshells [13,14], to name only a few. The geometry of these structures provides an efficient means to tailor their optical response, opening thereby new fields of application, for instance, in biomedicine [15] or photovoltaics [16], which in turn stimulate the design of even more intricate structures.

Different methods have been developed over the years to analyze light scattering by composite objects. While the approaches [17–24] extending the early analytical works [1,2] are usually restricted to spherical particles, numerical approaches are now available which do not suffer this limitation [25–27]. Depending on the discretization, the methods are either surface or volume based. In particular, the latter are very powerful since they can handle arbitrarily shaped inhomogeneous objects. But like the generalizations of Mie's original approach, numerical methods do not provide a physical picture of the interaction of light with composite objects.

An appealing physical picture was first given by Prodan and co-workers [28,29] for metallic nanoshells and later by Preston and Signorell [30] for dielectric core-shell particles. As pointed out by these authors, the optical response of composite entities such as nanoshells can be understood within the surface mode hybridization scenario. The essence of the scenario is that the surface modes arising at the interfaces of these objects interact with each other and result in optical resonances not to be found in homogeneous objects. Modification of the object's geometry changes the interaction and hence the optical response. Prodan and co-workers showed that the interaction can be interpreted as a kind of hybridization. In analogy to electronic states of condensed matter, optical resonances of composite objects can thus be labeled bonding and antibonding depending on their symmetry. Both Prodan and co-workers [28] and Preston and Signorell [30] worked out the hybridization scenario within the electrostatic approximation using, respectively, a Lagrangian

and an eigenvalue method for the description of the charges induced at the interfaces of the object. The two approaches are very flexible, can be applied to arbitrary geometry, and do not necessarily require bulk dielectric functions. They can be combined with microscopic models for the optical response of the atomic constituents of the objects and are thus well suited for applications in nanoplasmonics [9,10].

The interpretation of light scattering by composite objects in terms of the hybridization scenario is often referred to as a new conceptual approach [31] or as a fundamentally different way of thinking about plasmonic effects [32]. As the Mie theory is the exact analytical description of light scattering by spheres and thus naturally includes all observed effects, the question arises whether the hybridization scenario can also be found directly in the Mie formulas and thus whether the new thinking can be united with the old formalism.

In this paper, we show that this is indeed the case. For the particular case of a spherical core-shell particle, the hybridization scenario can be straightforwardly derived from the Mie theory by recasting the Mie coefficients [3,4,17,33] in a form resembling the diagonal elements of a matrix resolvent describing two hybridized energy levels. The derivation, valid for all multipole orders and thus applicable to arbitrarily sized particles, starts with a splitting of the electromagnetic fields inside the shell into two parts [23,24], corresponding to the penetrating fields of a homogeneous particle made out of shell material and the scattering fields of a cavity filled with core material and sitting inside a homogeneous domain of shell material. In a second step, the expansion coefficients obtained by enforcing the boundary conditions at the core-shell and shell-medium interface are then rewritten into the desired form. The reorganization of the fields inside the shell and the reordering of the expansion coefficients it leads to yield no physical concepts beyond the hybridization scenario [28–30]. In fact, it was inspired by it. But it is comforting to see the scenario emerge directly from the formulas of the Mie theory, which are notoriously difficult to interpret. We thereby also generalize the work of Ruppin [19] and Uberoi [20] who showed, again only in the electrostatic approximation, that the optical response of a core-shell particle arises from two coupled subsystems. The hybridization scenario can also be found in the Mie formulas for a stratified sphere. Again, the splitting of the fields into penetrating and scattered parts and

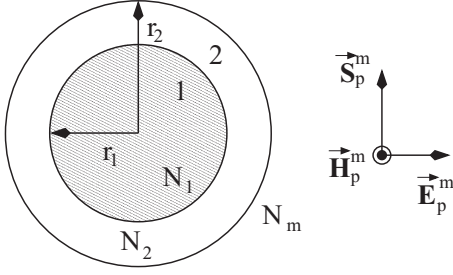


FIG. 1. Geometry of light scattering by a core-shell particle with total radius r_2 and core radius r_1 embedded in a medium. Refractive indices N_i characterize the core ($i = 1$), the shell ($i = 2$), and the medium $i = m$. The incident electromagnetic plane wave is described by a Poynting vector \vec{S}_{in}^m propagating in the z direction, an electric field \vec{E}_p^m polarized in the x direction, and a magnetic field \vec{H}_p^m along the y direction.

the reorganization of the expansion coefficients guided by the structure of the diagonal elements of a matrix resolvent describing hybridized energy levels are essential.

In the next section, we rewrite the Mie coefficients for a spherical core-shell particle and demonstrate how the building blocks of the hybridization scenario, i.e., the medium-embedded homogeneous shell particle and the shell-embedded core cavity, can be extracted from these expressions. For illustration, we present in Sec. III numerical results for a dielectric core-shell particle, the type of particle we suggested to employ in a gas discharge as an electric probe with optical read out [34]. In particular we show, up to the hexapole, data for the splitting between the bonding and antibonding resonances as well as the electric fields inside the particle. The stratified spherical particle is discussed separately in the Appendix. Concluding remarks are given in Sec. IV.

II. THEORY

The Mie theory [1,2] of light scattering by a spherical core-shell particle was worked out by Aden and Kerker [17] long ago. It can be found in many textbooks [3,4]. The geometry of the electromagnetic scattering problem is shown in Fig. 1. An electromagnetic wave with wave number λ^{-1} propagating in the z direction and an electric field polarized in the x direction hits a particle centered in the origin of the coordinate system. The particle with total radius r_2 and refractive index $N_2(\lambda^{-1}) = \sqrt{\varepsilon_2(\lambda^{-1})}$ contains a core with radius $r_1 = fr_2$ and refractive index $N_1(\lambda^{-1}) = \sqrt{\varepsilon_1(\lambda^{-1})}$, where $\varepsilon_{1,2}(\lambda^{-1}) = \varepsilon'_{1,2}(\lambda^{-1}) + i\varepsilon''_{1,2}(\lambda^{-1})$ are the complex dielectric functions for the two regions and $0 \leq f \leq 1$ is the filling factor. In the formulas below, we use $\kappa = 2\pi\lambda^{-1}$ and $\omega = 2\pi c\lambda^{-1}$ instead of λ^{-1} and ν , with c the speed of light, the abbreviations $k_i = \kappa N_i$ with $i = 1, 2, m$, where N_m is the refractive index of the surrounding medium, and the size parameters $x_2 = 2\pi\lambda^{-1}r_2$ and $x_1 = 2\pi\lambda^{-1}r_1$.

In order to obtain the classical optical response of the particle, we expand, as in the standard procedure, the electromagnetic fields outside and inside the particle in the vector spherical harmonics \vec{M}, \vec{N} and determine the expansion coefficients from the boundary conditions at the two interfaces [3,4,17]. Special attention is, however, paid to the

shell region, where we follow Xu [23] and Peña and Pal [24] and split the fields in a manner suitable to bring out the hybridization scenario.

The expansions for the incident fields read [4]

$$\vec{E}_p^m = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (\vec{M}_{o1n}^{(1)} - i\vec{N}_{e1n}^{(1)}), \quad (1)$$

$$\vec{H}_p^m = -\frac{k_m c}{\omega \mu_m} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (\vec{M}_{e1n}^{(1)} + i\vec{N}_{o1n}^{(1)}), \quad (2)$$

with expansion coefficients

$$E_n = i^n E_0 \frac{2n+1}{n(n+1)}, \quad (3)$$

where E_0 is the strength of the incident electric field. The radial dependence of these fields is described by Bessel functions of the first kind, indicated by the superscript (1); thus they can be interpreted as the penetrating fields (explaining the subscript p) in the surrounding medium ($i = m$). The scattered fields outside the particle may be written as

$$\vec{E}_s^m = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i a_n^m \vec{N}_{e1n}^{(3)} - b_n^m \vec{M}_{o1n}^{(3)}), \quad (4)$$

$$\vec{H}_s^m = \frac{k_m c}{\omega \mu_m} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i b_n^m \vec{N}_{o1n}^{(3)} + a_n^m \vec{M}_{e1n}^{(3)}). \quad (5)$$

The superscript (3) indicates that Hankel functions of the first kind, $h_n = j_n + i y_n$, are used for the radial dependence of the fields, whereby y_n are Bessel functions of the second kind, which will be indicated by the superscript (2). Inside the particle, the core and the shell regions have to be distinguished. The penetrating fields inside the core ($i = 1$) are given by

$$\vec{E}_p^1 = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (c_n^1 \vec{M}_{o1n}^{(1)} - i d_n^1 \vec{N}_{e1n}^{(1)}), \quad (6)$$

$$\vec{H}_p^1 = -\frac{k_1 c}{\omega \mu_1} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (d_n^1 \vec{M}_{e1n}^{(1)} + i c_n^1 \vec{N}_{o1n}^{(1)}), \quad (7)$$

and the fields inside the shell may be expressed as

$$\vec{E}_{\text{shell}} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (f_n \vec{M}_{o1n}^{(1)} - i g_n \vec{N}_{e1n}^{(1)} + v_n \vec{M}_{o1n}^{(2)} - i w_n \vec{N}_{e1n}^{(2)}), \quad (8)$$

$$\vec{H}_{\text{shell}} = -\frac{k_2 c}{\omega \mu_2} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (g_n \vec{M}_{e1n}^{(1)} + i f_n \vec{N}_{o1n}^{(1)} + w_n \vec{M}_{e1n}^{(2)} + i v_n \vec{N}_{o1n}^{(2)}). \quad (9)$$

The expansions (8) and (9) going back to Aden and Kerker [17] are the basis of most applications of the Mie theory to spherical core-shell particles. In our previous work, we also used them [33,34]. Their physical content, however, is not obvious. To bring the physics to the forefront, it is more appropriate to follow the hybridization scenario [28–30] and

to express the fields inside the shell ($i = 2$) as follows [23,24]:

$$\vec{E}_{\text{shell}} = \vec{E}_s^2 + \vec{E}_p^2 \quad \text{and} \quad \vec{H}_{\text{shell}} = \vec{H}_s^2 + \vec{H}_p^2, \quad (10)$$

where \vec{E}_s^2, \vec{H}_s^2 and \vec{E}_p^2, \vec{H}_p^2 are, respectively, the scattered fields (explaining the subscript s) of a cavity consisting of core material and embedded in a homogeneous domain of shell material and the penetrating fields of a homogeneous particle made out of shell material (hence the subscript p) embedded in the medium. Adopting Eqs. (4)–(5) and Eqs. (6)–(7) to the shell region results in

$$\vec{E}_s^2 = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i a_n^2 \vec{N}_{e1n}^{(3)} - b_n^2 \vec{M}_{o1n}^{(3)}), \quad (11)$$

$$\vec{H}_s^2 = \frac{k_2 c}{\omega \mu_2} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i b_n^2 \vec{N}_{o1n}^{(3)} + a_n^2 \vec{M}_{e1n}^{(3)}) \quad (12)$$

and

$$\vec{E}_p^2 = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (c_n^2 \vec{M}_{o1n}^{(1)} - i d_n^2 \vec{N}_{e1n}^{(1)}), \quad (13)$$

$$\vec{H}_p^2 = -\frac{k_2 c}{\omega \mu_2} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (d_n^2 \vec{M}_{e1n}^{(1)} + i c_n^2 \vec{N}_{o1n}^{(1)}). \quad (14)$$

Since the total number of expansion coefficients is unchanged, remaining in total eight, $a_n^m, b_n^m, a_n^2, b_n^2, c_n^2, d_n^2, c_n^1$, and d_n^1 , the shell-medium boundary conditions at $r = r_2$,

$$\vec{r} \times (\vec{E}_p^m + \vec{E}_s^m - \vec{E}_s^2 - \vec{E}_p^2) = 0, \quad (15)$$

$$\vec{r} \times (\vec{H}_p^m + \vec{H}_s^m - \vec{H}_s^2 - \vec{H}_p^2) = 0, \quad (16)$$

and the core-shell boundary conditions at $r = r_1$,

$$\vec{r} \times (\vec{E}_s^2 + \vec{E}_p^2 - \vec{E}_p^1) = 0, \quad (17)$$

$$\vec{r} \times (\vec{H}_s^2 + \vec{H}_p^2 - \vec{H}_p^1) = 0, \quad (18)$$

are sufficient for their determination. For the derivation of the hybridization scenario, we focus on the coefficients d_n^2 and a_n^2 , which are resonant for small particles up to fourth multipole order (as are all coefficients in front of the spherical vector harmonics \vec{N}_{e1}).

The hybridization scenario becomes apparent by writing the expansion coefficients d_n^2 and a_n^2 in a form resembling the diagonal elements of a matrix resolvent,

$$G(E) = \begin{pmatrix} \varepsilon_A - E & V \\ V^* & \varepsilon_B - E \end{pmatrix}^{-1}, \quad (19)$$

describing the hybridization of two energy levels ε_A and ε_B . The basis for this matrix are the states $|A\rangle$ and $|B\rangle$. Let us consider

$$\begin{aligned} G_A(E) &= \langle A | G(E) | A \rangle \\ &= \frac{1}{\varepsilon_A^{-1}(E) - \frac{|V|^2}{\varepsilon_B^{-1}(E)}} \end{aligned} \quad (20)$$

as a guide, where $|V|^2$ is the hybridization strength of the two levels and $g_i(E) = (E - \varepsilon_i)^{-1}$ is the resolvent of the isolated level $i = A, B$. The pole of $g_i(E)$ gives the energy of the noninteracting level i , while the two poles of $G_A(E)$ are the excitation energies of the interacting system. Once the coefficients are in this form, their interpretation in terms of a hybridization scenario is thus obvious.

Indeed, the coefficients d_n^2 and a_n^2 obtained from the boundary conditions (15)–(18) can be written as

$$d_n^2 = \frac{X_n^2(x_2)}{E_n^2(x_2) - \frac{X_n^{\text{cp}1}(x_1) Z_n^2(x_2)}{E_n^1(x_1)}} \quad (21)$$

and

$$a_n^2 = \frac{X_n^{\text{cp}1}(x_1) X_n^2(x_2) / E_n^2(x_2)}{E_n^1(x_1) - \frac{X_n^{\text{cp}1}(x_1) Z_n^2(x_2)}{E_n^2(x_2)}}, \quad (22)$$

with E_n^1, E_n^2 , and $X_n^{\text{cp}1} Z_n^2$ playing the role of g_A^{-1}, g_B^{-1} , and $|V|^2$, respectively. The function X_n^2 has no direct analog. For better readability, we postpone the definitions of these functions to the point where they enter the discussion of the physical content of Eqs. (21) and (22).

A comparison of (21) and (22) with (20) suggests, now at the level of the Mie coefficients, that the optical response of a core-shell particle is the response of two hybridized subsystems, with individual resonances determined by

$$\begin{aligned} E_n^2(x_2) &= N_2 \xi_n'(N_m x_2) \psi_n(N_2 x_2) - N_m \xi_n(N_m x_2) \psi_n'(N_2 x_2) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (23)$$

and

$$\begin{aligned} E_n^1(x_1) &= N_1 \xi_n'(N_2 x_1) \psi_n(N_1 x_1) - N_2 \xi_n(N_2 x_1) \psi_n'(N_1 x_1) \\ &= 0, \end{aligned} \quad (24)$$

respectively, and a hybridization strength given by $X_n^{\text{cp}1}(x_1) Z_n^2(x_2)$. We have chosen all components to be non-magnetic ($\mu_{1,2,m} = 1$). Notice in Eqs. (23) and (24) the Riccati-Bessel functions $\psi_n(\rho) = \rho j_n(\rho)$ and $\xi_n(\rho) = \rho h_n(\rho)$ as well as the implicit definitions of the functions E_n^2 and E_n^1 appearing in (21) and (22). The physical content of (23) and (24) can be deduced by comparing these equations with the denominator of the scattering coefficient describing a homogeneous particle [4],

$$a_n^m = \frac{N_1 \psi_n'(N_m x) \psi_n(N_1 x) - N_m \psi_n(N_m x) \psi_n'(N_1 x)}{N_1 \xi_n'(N_m x) \psi_n(N_1 x) - N_m \xi_n(N_m x) \psi_n'(N_1 x)}, \quad (25)$$

which has to vanish in the resonance case. Here, N_1 and N_m are the refractive indices of the particle and the surrounding medium, respectively, and x is the size parameter of the particle. Clearly, Eq. (23) is the resonance condition of a homogeneous particle with size parameter x_2 and refractive index N_2 embedded in a medium specified by N_m , while Eq. (24) is the resonance condition of a homogeneous particle with size parameter x_1 and refractive index N_1 embedded in a medium characterized by N_2 . If the real part of the dielectric function of the core $\varepsilon_1' > 0$ and the real part of the dielectric function of the shell $\varepsilon_2' < 0$, then it is, however,

the embedding medium which supports the surface modes. It is thus appropriate to consider (24) as the resonance condition of a cavity filled with material described by N_1 and embedded in a medium characterized by N_2 .

So far, we extracted from the Mie formulas the two elementary building blocks, i.e., a shell-embedded core cavity and a medium-embedded homogeneous shell particle, whose surface modes hybridize to make up the optical response of the core-shell particle. We now turn to the hybridization strength $X_n^{\text{cp1}}(x_1)Z_n^2(x_2)$. It is interesting to analyze under what conditions it vanishes and what this implies for the expansion coefficients. The two subsystems are noninteracting when at least one of the following conditions holds:

$$X_n^{\text{cp1}}(x_1) = N_1\psi_n(N_2x_1)\psi'_n(N_1x_1) - N_2\psi'_n(N_2x_1)\psi_n(N_1x_1) = 0, \quad (26)$$

$$Z_n^2(x_2) = N_2\xi'_n(N_mx_2)\xi_n(N_2x_2) - N_m\xi_n(N_mx_2)\xi'_n(N_2x_2) = 0. \quad (27)$$

Condition (26), which implicitly defines X_n^{cp1} , is satisfied when the refractive indices of the core and the shell are the same, $N_1 = N_2$. It leads to $a_n^2 = 0$ and

$$\begin{aligned} d_n^2 &= \frac{X_n^2(x_2)}{E_n^2(x_2)} \\ &= \frac{N_2\xi'_n(N_mx_2)\psi_n(N_mx_2) - N_2\xi_n(N_mx_2)\psi'_n(N_mx_2)}{N_2\xi'_n(N_mx_2)\psi_n(N_2x_2) - N_m\xi_n(N_mx_2)\psi'_n(N_2x_2)} \\ &= d_n^1, \end{aligned} \quad (28)$$

where d_n^1 is the coefficient arising in the expansions (6) and (7) for the penetrating fields inside the core, which is now identical with the shell. Note that the numerator in the second equality defines the function X_n^2 appearing in Eqs. (21) and (22). Thus, due to the absence of the core-shell interface, the scattering fields in the shell region vanish, leading to $a_n^2 = 0$, and the penetrating fields inside the shell become equivalent to the penetrating fields of the core, signalled by $d_n^2 = d_n^1$, with expansion coefficients describing the fields inside a homogeneous particle with refractive index N_2 embedded in a medium with refractive index N_m . The core-shell particle is in this limit reduced to a medium-embedded homogeneous shell particle.

The second condition (27), which implicitly defines Z_n^2 , reduces the core-shell particle to a cavity embedded in a homogeneous medium. In this case, the refractive indices of the medium and the shell have to be identical, $N_m = N_2$, leading to $d_n^2 = 1$ and

$$a_n^2 = \frac{N_1\psi'_n(N_2x_1)\psi_n(N_1x_1) - N_2\psi_n(N_2x_1)\psi'_n(N_1x_1)}{N_1\xi'_n(N_2x_1)\psi_n(N_1x_1) - N_2\xi_n(N_2x_1)\psi'_n(N_1x_1)}. \quad (29)$$

Hence, due to the missing medium-shell interface, the penetrating fields of the shell become equal to the incoming fields, which are considered to be the penetrating fields in the medium, as can be seen by comparing Eqs. (13) and (14) for $d_n^2 = 1$ with Eqs. (1) and (2). The expansion coefficient a_n^2 is in this limit attached to the scattered fields of a cavity. Indeed, looking at the scattering coefficient of a homogeneous sphere [4] a_n^m given by Eq. (25) and substituting $N_m \rightarrow N_2$ and

$x \rightarrow x_1$ makes (25) identical to (29). Hence, for $N_m = N_2$, the core-shell particle is reduced to a core cavity embedded in a shell medium.

It should be noted that in the standard expansion, the coefficients f_n, g_n, v_n , and w_n reduce in the respective limits also to the Mie coefficients of a medium-embedded homogeneous shell particle and a shell-embedded core cavity [33]. What we have shown by working with a_n^2, b_n^2, c_n^2 , and d_n^2 and rewriting them in a particular manner is that the two limiting cases are actually two building blocks whose resonances are always virtually present. They are encoded in the functions $E_n^2(x_2)$ and $E_n^1(x_1)$. The interaction $X_n^{\text{cp1}}(x_1)Z_n^2(x_2)$, controlled by the geometry and the material parameters, defines their lifetimes and makes the optical response of the core-shell particle given by the poles of d_n^2 and a_n^2 unique, in full accordance with the hybridization scenario [28–30].

Before presenting numerical results for finite hybridization strength, let us consider the case where the hybridization is turned off by a vanishing filling factor $f = r_1/r_2 = x_1/x_2$. Depending on how the limit $f \rightarrow 0$ is taken, the core-shell particle reduces again to either one of its building blocks: a medium-embedded homogeneous shell particle or a shell-embedded core cavity. If the filling factor vanishes because the core becomes smaller and smaller, that is, because $x_1 \rightarrow 0$, while x_2 is fixed, it is $X_n^{\text{cp1}}(x_1)$ which vanishes. As discussed above, the core-shell particle is then reduced to a homogeneous particle made out of shell material and embedded in a medium characterized by a refractive index N_m . If the filling factor vanishes, however, because the particle becomes larger and larger while the core size is fixed, that is, for x_1 fixed and $x_2 \rightarrow \infty$, it is $Z_n^2(x_2)$ which vanishes and reduces, according to the discussion given in the previous paragraph, the core-shell particle to a cavity made out of core material embedded in a homogeneous surrounding made out of shell material. For finite filling factors, both $X_n^{\text{cp1}}(x_1)$ and $Z_n^2(x_2)$ are finite and mix the optical response of the building blocks. This will be discussed in the next section.

The reorganization of the Mie theory discussed in this section for the particular case of a spherical core-shell particle can be applied to other composite particles as well, provided the symmetry is high enough to yield analytical expressions for the expansion coefficients of the electromagnetic fields. In the Appendix, we show this for a stratified sphere [18,21–23].

III. ILLUSTRATION

To illustrate the classical optical response of a spherical core-shell particle, we consider a particle with a dielectric core and a dielectric shell. Previously, we proposed to use this type of particle in a gas discharge as an electric probe with optical read out [34]. The idea, formulated initially for a homogeneous dielectric particle [35], is to determine the electric field at the particle's position in the discharge from the balance of the forces acting on it and the charge-dependent shift of one of its extinction resonances. The shifts can be maximized by localizing inside the shell the elementary charges the particle acquired from the plasma using materials with negative electron affinity as a core and materials with positive electron affinity as a shell.

TABLE I. Parameters for the model core-shell particle.

Model	λ_{TO}^{-1} (cm $^{-1}$)	ϵ_0	ϵ_∞
Core	300	3	2
Shell	600	20	2

The extinction spectra we calculated with the goal of employing them as a charge diagnostics in a plasma are based on the complex dielectric functions of the real materials [34,35]. In our work on topological aspects of light scattering by dielectric core-shell particles [33], we found, however, dissipation to blur higher-order bonding and antibonding resonances. For the present purpose, we employ, therefore, dissipationless model dielectric functions with parameters chosen such that bonding and antibonding resonances can be clearly identified up to the third multipole order.

As in our work on topological aspects of light scattering by dielectric core-shell particles [33], we set $N_m = 1$, that is, embed the particle in vacuum, and use

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \lambda_{\text{TO}}^{-2} \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\lambda_{\text{TO}}^{-2} - \lambda^{-2}}, \quad \epsilon'' = 0, \quad (30)$$

with λ_{TO}^{-1} the wave number of the transverse optical phonon, and ϵ_0 and ϵ_∞ the dielectric constants at large and small wave numbers, given in Table I for the core and the shell, respectively. The real parts of the model dielectric functions are shown in Fig. 2. Of particular interest is the spectral range where surface modes at the core-shell interface are excited, that is, the range of wave numbers where the real part of the dielectric function of the shell is negative and the real part of the dielectric function of the core is positive. For the model dielectric functions plotted in Fig. 2, this is the case for $600 \text{ cm}^{-1} < \lambda^{-1} < 1900 \text{ cm}^{-1}$.

The resonances in this spectral range are depicted in Fig. 3 as a function of the filling factor $f = r_1/r_2$ for a particle with radius $r_2 = 0.6 \mu\text{m}$. In accordance with the hybridization scenario [28–30] and our previous work [33,34], we label the resonances at lower wave numbers bonding (subscript A) and the resonances at higher wave numbers antibonding (subscript B). Justification for this labeling comes from the polarities of

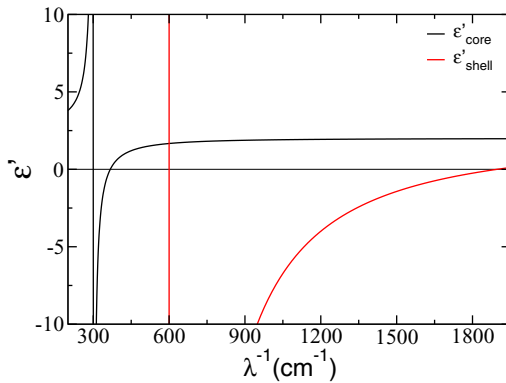


FIG. 2. Real parts of the dielectric functions specified by Eq. (30) and the parameters in Table I as a function of the wave number λ^{-1} .

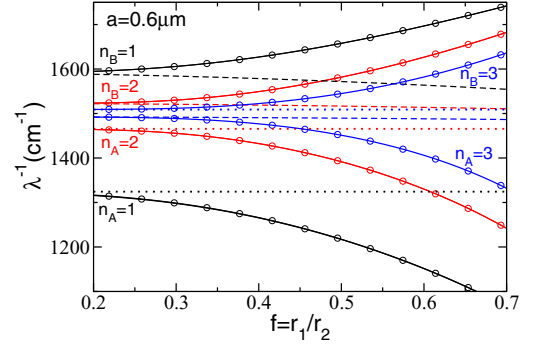


FIG. 3. Solid lines show the wave numbers of the bonding (subscript A) and antibonding (subscript B) dipole ($n_{A,B} = 1$), quadrupole ($n_{A,B} = 2$), and hexapole ($n_{A,B} = 3$) resonance as a function of the filling factor $f = r_1/r_2$ for a core-shell particle with radius $r_2 = 0.6 \mu\text{m}$. The dotted and dashed lines denote, respectively, the positions of the resonances of the medium-embedded homogeneous shell particle and the shell-embedded core cavity, while bullets indicate the positions of the maxima in the extinction spectrum.

the induced surface charges at the two interfaces which are in-phase for the bonding and out-of-phase for the antibonding resonances [33]. The solid lines give the positions for the bonding and antibonding dipole ($n_{A,B} = 1$), quadrupole ($n_{A,B} = 2$), and hexapole ($n_{A,B} = 3$) resonance as obtained from the poles of Eq. (21), while the dotted and dashed lines give, respectively, the solutions of Eqs. (23) and (24), that is, the positions of the resonances of the medium-embedded homogeneous shell particle and the shell-embedded core cavity. Also shown are the positions of the maxima in the extinction efficiency, $Q_t = \frac{2}{x_2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}[a_n^m + b_n^m]$, where a_n^m and b_n^m are the expansion coefficients of the scattered fields \vec{E}_s^m and \vec{H}_s^m [see Eqs. (4) and (5)]. The resonances in the extinction spectrum depicted by the bullets follow precisely the resonances in the expansion coefficients d_n^2 and a_n^2 , indicating that the denominator of a_n^m , which is the resonant coefficient in the expansion of the scattered fields, can be written in the same form as the denominators of d_n^2 and a_n^2 .

The main feature of Fig. 3 is the increasing splitting between the bonding and antibonding resonances with increasing filling factor $f = r_1/r_2$. As expected from the hybridization scenario, the hybridization strength $X_n^{\text{cp}1}(x_1)Z_n^2(x_2)$ controlling the splitting increases with f because the decrease in shell thickness leads to a stronger coupling between the surface modes at the core-shell and the shell-medium interface. For $f \approx 0.2$, the resonances of the core-shell particle merge with the resonances of its building blocks, implying that the hybridization strength becomes vanishingly small. Notice that for $n_{A,B} \leq 2$, the bonding resonances merge with the resonances of the medium-embedded homogeneous shell particle, that is, the solutions of $E_n^2(x_2) = 0$, while the antibonding resonances merge with the resonances of the shell-embedded core cavity, that is, the solutions of $E_n^1(x_1) = 0$. For $n_{A,B} = 3$, however, it is the other way around. The reason is simply the energetic ordering of the resonances of the building blocks. For $n_{A,B} \leq 2$, the resonances of the shell-embedded core cavity are energetically above the resonances of the medium-embedded homogeneous

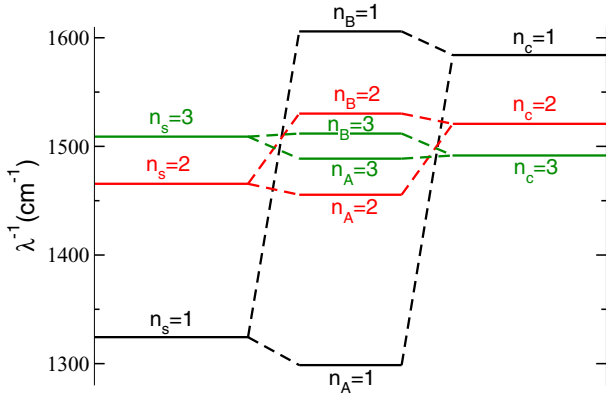


FIG. 4. Energetic positions of the resonances of the medium-embedded homogeneous shell particle ($n_s = 1, 2, 3$), the shell-embedded core cavity ($n_c = 1, 2, 3$), and the core-shell particle ($n_{A,B} = 1, 2, 3$) for $f = 0.3$ and $r_2 = 0.6 \mu\text{m}$. From the decreasing deviations of the hybridized from the noninteracting resonances can be inferred that the hybridization strength $X_n^{\text{cp}1}(x_1)Z_n^2(x_2)$ decreases with increasing multipole order.

shell particle, while for $n_{A,B} = 3$, the ordering is reversed. Figure 4 displays this ordering for $f = 0.3$.

Another way to visualize the hybridization scenario for the core-shell particle is to look at the electric fields inside the shell. This is shown in Fig. 5 for the dipole ($n = 1$), quadrupole ($n = 2$), and hexapole ($n = 3$) resonances of a particle with radius $r_2 = 0.6 \mu\text{m}$ and filling factor $f = 0.3$. The lower and upper panels in Fig. 5 depict, respectively, the bonding and

antibonding resonances. The correctness of the assignment can be inferred from the black arrows visualizing the orientation of the electric field inside and outside the particle. From them, the polarity of the induced surface charges follows, verifying that it is in-phase for the bonding and out-of-phase for the antibonding resonances. The wave numbers are tuned to maximize the spatial extension of the scattered fields outside the particle, \vec{E}_s^m and \vec{H}_s^m , taking as a measure the distance of the singular points [36,37] in the outer Poynting field from the center of the particle (for a discussion of singular points in the dipole fields of dielectric core-shell particles, see Ref. [33]). From the ratio of the intensity of the scattering electric field inside the shell $|\vec{E}_s^2|^2$ to the intensity of the overall electric field inside the shell $|\vec{E}_p^2 + \vec{E}_s^2|^2$, shown by the color coding, it can, moreover, be deduced that the influence of the scattering fields is for the antibonding hexapole resonance smaller than for the bonding one, in contrast to the dipole and quadrupole resonances where it is reversed. The reason is again the energetic ordering of the resonances plotted in Fig. 4. The hexapole resonance of the shell-embedded core cavity drops below the hexapole resonance of the medium-embedded homogeneous shell particle. As a result, for $n = 3$, it is the bonding resonance which acquires more cavity character, and is thus more affected by the scattering fields, and not the antibonding one as it is the case for $n = 1, 2$.

For core-shell particles with dissipation, having complex dielectric functions, the higher-order bonding and antibonding resonances may be blurred. For a $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ particle, for instance, only the dipole and quadrupole resonances can be clearly identified [33]. Hence, higher-order bonding and antibonding resonances may be distinguishable only for

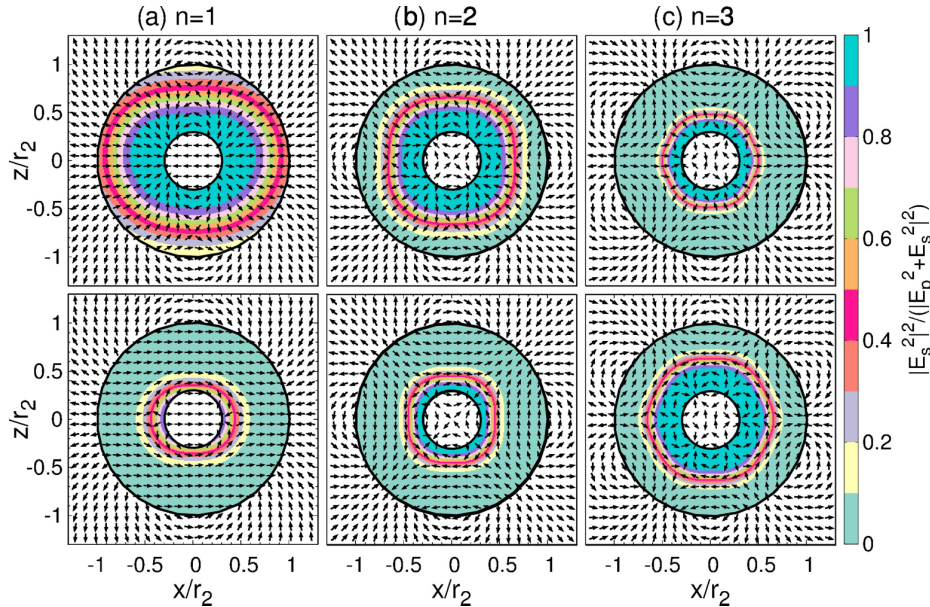


FIG. 5. Electric field distributions in the xz plane of a core-shell particle ($r_2 = 0.6 \mu\text{m}$, $f = 0.3$) near the bonding (lower panels) and antibonding (upper panels) dipole ($n = 1$), quadrupole ($n = 2$), and hexapole ($n = 3$) resonances. The wave numbers are $\lambda^{-1} = 1313.62 \text{ cm}^{-1}$ and $\lambda^{-1} = 1607.85 \text{ cm}^{-1}$ for the bonding and antibonding dipole, $\lambda^{-1} = 1455.5 \text{ cm}^{-1}$ and $\lambda^{-1} = 1530.22 \text{ cm}^{-1}$ for the bonding and antibonding quadrupole, and $\lambda^{-1} = 1488.706 \text{ cm}^{-1}$ and $\lambda^{-1} = 1511.805 \text{ cm}^{-1}$ for the bonding and antibonding hexapole resonance. The direction of the total electric field is shown by black arrows and the color coding gives the intensity of the scattering fields in units of the intensity of the overall electric fields inside the shell. Black circles indicate the particle and its core.

a judicious choice of materials. The multipole where the character of the bonding and antibonding resonance changes depends also on the materials. It can occur already for the dipole [14]. The character of the resonances determines the number and locations of the singular points as well as the spatial distribution of the dissipation inside the core-shell particle [33]. Changing it by tuning the resonances of its building blocks may thus be interesting from a physics and an application point of view.

IV. CONCLUSIONS

The hybridization scenario for the classical optical response of composite objects states that it can be understood in terms of interacting surface modes arising at the interfaces of the object.

For the particular case of a spherical core-shell particle, we derived the scenario directly from the expansion of the electromagnetic fields inside and outside the particle in terms of vector spherical harmonics. By reorganizing the fields inside the shell region into the penetrating fields of a shell particle and the scattered fields of a core cavity, we were able to derive formulas for the expansion coefficients resembling the diagonal elements of a matrix resolvent describing two hybridized energy levels. From the formulas, the building blocks of the hybridization scenario, i.e., the shell-embedded core cavity and the medium-embedded homogeneous shell particle, as well as the coupling between them could be straightforwardly identified. The physical content of the coefficients became thus immediately clear. In the Appendix, we also demonstrated that the same strategy can be applied to a stratified sphere containing an arbitrary number of shells. Reorganizing the expansion coefficients for the fields yields again expressions which resemble the diagonal elements of a matrix resolvent describing a chain of hybridized energy levels. The basic building blocks of the hybridization scenario and their coupling could thus be identified directly from the expansion coefficients.

Initially, the hybridization scenario has been deduced in the electrostatic approximation for small spherical stratified particles without retardation using equations for the surface charges induced at the interfaces. The derivation we presented includes retardation and is thus applicable to spherical stratified particles of any size. In addition, it provides a road map for analytically deriving the hybridization scenario for other composite objects with high symmetry for which analytical solutions of the Mie theory are available. The physical mechanisms buried in these solutions may thus become apparent.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft through the Transregional Collaborative Research Center SFB/TRR24.

APPENDIX

In this Appendix, we reorganize the Mie theory of a stratified spherical particle [18,21–23] to obtain the hybridization scenario for this situation also.

As indicated in Fig. 6, the particle contains k layers. The core is counted as the first layer $i = 1$, while the outermost

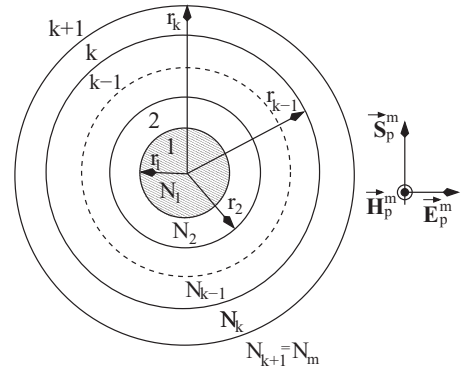


FIG. 6. Geometry of light scattering by a stratified sphere with total radius r_k containing k layers with radii r_i for $1 \leq i \leq k$, whereby the core is counted as the first layer ($i = 1$). Refractive indices N_i characterize each layer and the medium ($i = k + 1 = m$). The incident electromagnetic plane wave is described by a Poynting vector \vec{S}_p^m propagating in the z direction, an electric field \vec{E}_p^m polarized in the x direction, and a magnetic field \vec{H}_p^m along the y direction.

layer and the surrounding medium are labeled $i = k$ and $i = k + 1 = m$, respectively. The label i is used for both the i th shell and its interface to the $(i + 1)$ th shell. The abbreviations of the main text are adopted. Each layer i is characterized by its radius r_i , its magnetic permeability μ_i , and its refractive index $N_i(\lambda^{-1}) = \sqrt{\varepsilon_i(\lambda^{-1})}$, where $\varepsilon_i(\lambda^{-1}) = \varepsilon_i'(\lambda^{-1}) + i\varepsilon_i''(\lambda^{-1})$ is the complex dielectric function for the respective region. The total radius of the particle is the radius of the outermost layer r_k . As before, we use $k_i = \kappa N_i$ with $i = 1, \dots, k, k + 1$, where $N_{k+1} = N_m$ is the refractive index of the surrounding medium, and the size parameters $x_i = 2\pi\lambda^{-1}r_i$.

The expansions for the incident and the scattered fields outside the particle as well as for the penetrating fields inside the core, given, respectively, by Eqs. (1) and (2), (4) and (5), and (6) and (7), remain the same, while the splitting of the fields (and their interpretation) in the shell of the core-shell particle, viz. Eq. (10), is now adopted to each shell $2 \leq i \leq k$ of the stratified sphere. Hence,

$$\vec{E}_{\text{shell}}^i = \vec{E}_s^i + \vec{E}_p^i \quad \text{and} \quad \vec{H}_{\text{shell}}^i = \vec{H}_s^i + \vec{H}_p^i, \quad (\text{A1})$$

whereby the scattered fields of the $(i - 1)$ th subsystem

$$\vec{E}_s^i = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i a_n^i \vec{N}_{e1n}^{(3)} - b_n^i \vec{M}_{o1n}^{(3)}), \quad (\text{A2})$$

$$\vec{H}_s^i = \frac{k_i c}{\omega \mu_i} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i b_n^i \vec{N}_{o1n}^{(3)} + a_n^i \vec{M}_{e1n}^{(3)}) \quad (\text{A3})$$

interact with the penetrating fields of the i th subsystem

$$\vec{E}_p^i = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (c_n^i \vec{M}_{o1n}^{(1)} - i d_n^i \vec{N}_{e1n}^{(1)}), \quad (\text{A4})$$

$$\vec{H}_p^i = -\frac{k_i c}{\omega \mu_i} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (d_n^i \vec{M}_{e1n}^{(1)} + i c_n^i \vec{N}_{o1n}^{(1)}), \quad (\text{A5})$$

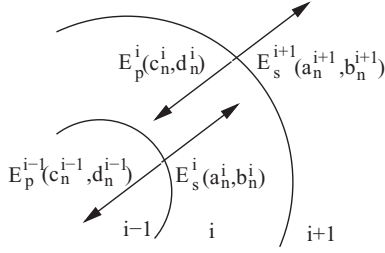


FIG. 7. Superposition of the electric fields in the shell region i . The resonance arising at the interface i between the i th and $(i + 1)$ th shell is characterized by a scattered field \vec{E}_s^{i+1} propagating into the $(i + 1)$ th shell and a field \vec{E}_p^i penetrating into the i th shell.

as schematically shown in Fig. 7. A resonance arising at the i th interface, which—in the counting scheme introduced above—separates the i th from the $(i + 1)$ th shell, is thus described by a scattered field propagating into the $(i + 1)$ th shell and a penetrating field propagating into the i th shell. The overall field in the i th shell is a superposition of the scattering fields of the $(i - 1)$ th subsystem and the penetrating fields of the i th subsystem.

Again, the expansion coefficients are determined by the electromagnetic boundary conditions. For the shell-medium interface at $r = r_k$,

$$\vec{r} \times (\vec{E}_p^{k+1} + \vec{E}_s^{k+1} - \vec{E}_s^k - \vec{E}_p^k) = 0, \quad (\text{A6})$$

$$\vec{r} \times (\vec{H}_p^{k+1} + \vec{H}_s^{k+1} - \vec{H}_s^k - \vec{H}_p^k) = 0, \quad (\text{A7})$$

while for the shell-shell interfaces at $r = r_i$ with $2 \leq i < k$,

$$\vec{r} \times (\vec{E}_s^{i+1} + \vec{E}_p^{i+1} - \vec{E}_s^i - \vec{E}_p^i) = 0, \quad (\text{A8})$$

$$\vec{r} \times (\vec{H}_s^{i+1} + \vec{H}_p^{i+1} - \vec{H}_s^i - \vec{H}_p^i) = 0. \quad (\text{A9})$$

The boundary conditions for the core-shell interface at $r = r_1$ remain Eqs. (17) and (18).

Before we identify the hybridization scenario from the expansion coefficients emerging from these boundary conditions, we recall that the Mie approach works with the expansion coefficients, whereas the hybridization scenario is an energetic picture focusing on energies (frequencies) for which the denominators of the expansion coefficients vanish. In deriving the energetic picture of the hybridization scenario from the expansion coefficients, the question arises therefore on which coefficient one should focus. It turns out that any coefficient becoming resonant in the considered parameter regime can be taken. A k -layered sphere containing k subsystems is described by the expansion coefficients c_n^i, b_n^{i+1}, d_n^i , and a_n^{i+1} , with $i = 1, \dots, k$. To extract the hybridization scenario, we focus on d_n^i . It becomes resonant for small objects and is thus appropriate for our purpose.

Our guiding principle is again the mathematical structure of the diagonal elements of a matrix resolvent describing hybridized energy levels. Instead of two energy levels, appropriate for the core-shell particle, we now have to consider a resolvent for k energy levels. Generalizing the approach described in Sec. II, we thus have to rewrite d_n^i in a form resembling the diagonal elements of the matrix resolvent,

$$G(E) = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 - E & V_{21} & 0 & \dots & 0 \\ V_{21}^* & \varepsilon_2 - E & V_{32} & \ddots & \vdots \\ 0 & V_{32}^* & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & V_{kk-1} \\ 0 & \dots & 0 & V_{kk-1}^* & \varepsilon_k - E \end{pmatrix}^{-1}, \quad (\text{A10})$$

describing a chain of energy levels ε_i with nearest-neighbor interactions V_{i-1} , where $i = 1, \dots, k$ and $V_{10} = V_{k+1,k} = 0$. Using renormalized perturbation theory, they are given by [38] ($|i\rangle$ denotes the basis states)

$$G_i(E) = \langle i | G(E) | i \rangle = \frac{1}{g_i^{-1}(E) - \frac{|V_{i+i}|^2}{g_{i+1}^{-1}(E) - \frac{|V_{i+2i+1}|^2}{\ddots - \frac{|V_{kk-1}|^2}{g_k^{-1}(E)}}} - \frac{|V_{i-1}|^2}{g_{i-1}^{-1}(E) - \frac{|V_{i-1i-2}|^2}{\ddots - \frac{|V_{21}|^2}{g_1^{-1}(E)}}}}, \quad (\text{A11})$$

where $g_i(E) = (E - \varepsilon_i)^{-1}$ is the resolvent of the i th noninteracting energy level. Its pole thus gives the energy of this level. The poles of $G_i(E)$, on the other hand, give the k excitation energies of the interacting system. Once the coefficient d_n^i is in this form, its interpretation along the lines of the hybridization scenario is obvious, as in the case of a core-shell particle.

Choosing all components nonmagnetic, that is, setting $\mu_i = 1$ for $i \leq k + 1$, the coefficient d_n^i resulting from the boundary conditions can be indeed rewritten as

$$d_n^i = \frac{X_n^k(x_k) X_n^{k-1}(x_{k-1}) \dots X_n^i(x_i) / [\tilde{E}_n^k(x_1, \dots, x_k) \tilde{E}_n^{k-1,k}(x_1, \dots, x_k) \dots \tilde{E}_n^{i+1, i+2, \dots, k}(x_1, \dots, x_k)]}{E_n^i(x_i) - \frac{X_n^{\text{cpi}}(x_1, \dots, x_i) Z_n^{i+1}(x_{i+1})}{E_n^{i+1}(x_{i+1}) - \frac{X_n^{\text{cpi}+1}(x_1, \dots, x_{i+1}) Z_n^{i+2}(x_{i+2})}{\ddots - \frac{X_n^{\text{cpk-1}}(x_1, \dots, x_{k-1}) Z_n^k(x_k)}{E_n^k(x_k)}}} - \frac{X_n^{\text{cpi-1}}(x_1, \dots, x_{i-1}) Z_n^i(x_i)}{E_n^{i-1}(x_{i-1}) - \frac{X_n^{\text{cpi-2}}(x_1, \dots, x_{i-2}) Z_n^{i-1}(x_{i-1})}{\ddots - \frac{X_n^{\text{cp1}}(x_1) Z_n^2(x_2)}{E_n^1(x_1)}}}}, \quad (\text{A12})$$

that is, in a form closely resembling Eq. (A11). Obviously, E_n^i and $X_n^{\text{cpi-1}} Z_n^i$ play, respectively, the role of g_i^{-1} and $|V_{i-1}|^2$. The functions X_n^i and $\tilde{E}_n^{i, i+1, \dots, k}$ in the numerator, having no direct analog, are irrelevant for our purpose as they are not involved in

the identification of resonance frequencies and coupling strengths. For better readability, we again present the definitions of all these functions when they enter the discussion of the physical content of Eq. (A12).

The analogy between a chain of k hybridized energy levels and the optical response of a k -layered sphere can be perhaps best seen by expressing Eq. (A12) as a diagonal element of a tridiagonal matrix. Suppressing the size parameters, Eq. (A12) can be written as

$$d_n^i = \frac{X_n^k X_n^{k-1} \dots X_n^i}{\tilde{E}_n^k \tilde{E}_n^{k-1,k} \dots \tilde{E}_n^{i+1,i+2,\dots,k}} \langle i|M|i \rangle, \quad (\text{A13})$$

with

$$M = \begin{pmatrix} E_n^1 & \sqrt{X_n^{\text{cp1}} Z_n^2} & 0 & \dots & 0 \\ \sqrt{X_n^{\text{cp1}} Z_n^2} & E_n^2 & \sqrt{X_n^{\text{cp2}} Z_n^3} & \ddots & \vdots \\ 0 & \sqrt{X_n^{\text{cp2}} Z_n^3} & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \sqrt{X_n^{\text{cp}k-1} Z_n^k} \\ 0 & \dots & 0 & \sqrt{X_n^{\text{cp}k-1} Z_n^k} & E_n^k \end{pmatrix}^{-1}. \quad (\text{A14})$$

Comparing (A14) with (A10), it becomes clear that the optical response of a k -layered particle can be interpreted in terms of k hybridized subsystems with individual resonances determined by $(i = 1, \dots, k)$

$$\begin{aligned} E_n^i(x_i) &= N_i \xi_n'(N_{i+1} x_i) \psi_n(N_i x_i) - N_{i+1} \xi(N_{i+1} x_i) \psi_n'(N_i x_i) \\ &= 0, \end{aligned} \quad (\text{A15})$$

and hybridization strengths given by $X_n^{\text{cp}i-1}(x_1, \dots, x_{i-1}) Z_n^i(x_i)$. Notice in Eq. (A15) the implicit definition of the function $E_n^i(x_i)$, which also appears in Eq. (A12). Clearly, Eq. (A15) is the resonance condition of a homogeneous particle with size parameter x_i and refractive index N_i embedded in a medium specified by N_{i+1} .

We now turn to the hybridization strength of the subsystem i , which, in contrast to the core-shell particle, interacts with two adjacent subsystems. The interaction with the $(i-1)$ th and the $(i+1)$ th subsystem is given by $X_n^{\text{cp}i-1}(x_1, \dots, x_{i-1}) Z_n^i(x_i)$ and $X_n^{\text{cp}i}(x_1, \dots, x_i) Z_n^{i+1}(x_{i+1})$, respectively. Here,

$$Z_n^i(x_i) = N_i \xi_n'(N_{i+1} x_i) \xi_n(N_i x_i) - N_{i+1} \xi_n(N_{i+1} x_i) \xi_n'(N_i x_i), \quad (\text{A16})$$

for $i = 2, \dots, k$, and

$$\begin{aligned} X_n^{\text{cp}i}(x_1, \dots, x_i) \\ = X_n^{\text{cp}i}(x_i) + \frac{X_n^{\text{cp}i-1}(x_1, \dots, x_{i-1}) U_n^i(x_i)}{E_n^{1,\dots,i-1}(x_1, \dots, x_{i-1})}, \end{aligned} \quad (\text{A17})$$

for $i = 1, \dots, k-1$, with $X_n^{\text{cp}0} = 0$. The functions in the definition of $X_n^{\text{cp}i}$ are

$$\begin{aligned} X_n^{\text{cp}i}(x_i) &= N_i \psi_n'(N_{i+1} x_i) \psi_n(N_i x_i) \\ &\quad - N_{i+1} \psi_n(N_{i+1} x_i) \psi_n'(N_i x_i), \end{aligned} \quad (\text{A18})$$

$$U_n^i(x_i) = N_{i+1} \psi_n(N_{i+1} x_i) \xi_n'(N_i x_i) - N_i \psi_n'(N_{i+1} x_i) \xi_n(N_i x_i), \quad (\text{A19})$$

and

$$\begin{aligned} E_n^{1,\dots,i}(x_1, \dots, x_i) \\ = E_n^i(x_i) + \frac{X_n^{\text{cp}i-1}(x_1, \dots, x_{i-1}) Z_n^i(x_i)}{E_n^{1,\dots,i-1}(x_1, \dots, x_{i-1})}, \end{aligned} \quad (\text{A20})$$

where $E_n^i(x_i)$ is defined in Eq. (A15). The function $X_n^{\text{cp}i}$ depends on the size parameters x_1, \dots, x_i . Its superscript $\text{cp}i$, standing for composed, propagating, and i th shell, distinguishes it from the function $X_n^{\text{cp}i}$ which depends only on the size parameter x_i . The recursion (A20) generates the second continued fraction in the denominator of Eq. (A12).

Of interest is also under what conditions the i th subsystem of the stratified sphere can be isolated and how this affects the expansion coefficient d_n^i . The decoupling is a two-step process. In a first step, the interaction with the outer subsystems is turned off by choosing the outer shells and the embedding medium to be identical to the $(i+1)$ th shell, that is, setting $N_j = N_{i+1}$ for $i+1 < j \leq k+1$, which leads to $Z_n^j(x_j) = 0$ for $i+1 \leq j \leq k$. In a second step, we turn off the interaction between the inner subsystems by choosing the refractive indices of the internal layers j for $j < i$ and the refractive index of the i th layer to be the same. Hence, $N_j = N_i$ for $j < i$, so that $X_n^{\text{cp}i-1}(x_1, \dots, x_{i-1}) = 0$. To analyze how the isolation of the i th subsystem affects the expansion coefficient d_n^i , we need also to look at the functions

$$\begin{aligned} X_n^i(x_i) &= N_i \psi_n(N_{i+1} x_i) \xi_n'(N_{i+1} x_i) \\ &\quad - N_i \psi_n'(N_{i+1} x_i) \xi_n(N_{i+1} x_i) \end{aligned} \quad (\text{A21})$$

and

$$\begin{aligned} \tilde{E}_n^{i,i+1,\dots,k}(x_1, \dots, x_k) \\ = E_n^i(x_i) + \frac{X_n^{\text{cp}i}(x_1, \dots, x_i) Z_n^{i+1}(x_{i+1})}{\tilde{E}_n^{i+1,i+2,\dots,k}(x_1, \dots, x_k)} \end{aligned} \quad (\text{A22})$$

entering the numerator in Eq. (A12). The functions $E_n^i(x_i)$, $Z_n^i(x_i)$, and $X_n^{\text{cp}i}(x_1, \dots, x_i)$ are defined in Eqs. (A15), (A16), and (A17), respectively. Note that the

recursion (A22) defines the first continued fraction in the denominator of (A12). Due to the decoupling, that is, the particular identification of refractive indices, the interaction term $X_n^{\text{cp}i}(x_1, \dots, x_i)Z_n^{i+1}(x_{i+1})$ in Eq. (A22) vanishes, leading to $\tilde{E}_n^{i, \dots, k}(x_1, \dots, x_k) = E_n^i(x_i)$. In addition, $X_n^j(x_j)/E_n^j(x_j) = 1$ for $j > i$. Thus, Eq. (A12) becomes

$$d_n^i = \frac{X_n^i(x_i)}{E_n^i(x_i)}, \quad (\text{A23})$$

with $X_n^i(x_i)$ and $E_n^i(x_i)$ given by Eqs. (A21) and (A15).

Due to the decoupling, d_n^i should be attached to the penetrating fields inside a homogeneous particle characterized by N_i embedded in a medium with the refractive index N_{i+1} . Indeed,

looking at the penetrating coefficient of a homogeneous sphere given by Eq. (28) and substituting $N_m \rightarrow N_{i+1}, N_2 \rightarrow N_i$, and $x_2 \rightarrow x_i$ makes (28) identical to (A23). Hence, if $N_j = N_i$ for all $j < i$ and $N_j = N_{i+1}$ for all $j > i + 1$, then the k -layered particle is reduced to a homogeneous particle with radius r_i embedded in a medium, whereby the used materials are described by N_i and N_{i+1} , respectively.

As in the case of the core-shell particle, the original expansion coefficients of a k -layered sphere [21–24] reduce in the respective limits also to the coefficients of the subsystems. Due to the rewriting, we demonstrate, however, that the subsystems are always virtually present. The rewriting thus identifies the limiting subsystems as basic building blocks whose coupling yields the unique optical response of the composite object.

-
- [1] G. Mie, *Ann. Phys. (Leipzig)* **330**, 377 (1908).
 [2] P. Debye, *Ann. Phys. (Leipzig)* **335**, 57 (1909).
 [3] M. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation* (Academic, San Diego, 1969).
 [4] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, New York, 1983).
 [5] J. E. Hansen and L. D. Travis, *Space Sci. Rev.* **16**, 527 (1974).
 [6] S. A. Maier and H. A. Atwater, *J. Appl. Phys.* **98**, 011101 (2005).
 [7] X. Fan, W. Zheng, and W. J. Singh, *Light: Sci. Appl.* **3**, e179 (2014).
 [8] F. Kretschmer, S. Mühlig, S. Hoepfner, A. Winter, M. D. Hager, C. Rockstuhl, T. Pertsch, and U. S. Schubert, *Part. Part. Syst. Syst. Charact.* **31**, 721 (2014).
 [9] N. J. Halas, S. Lal, S. Link, W.-S. Chang, D. Natelson, J. H. Hafner, and P. Nordlander, *Adv. Mater.* **24**, 4842 (2012).
 [10] T. C. Preston and R. Signorell, *Acc. Chem. Res.* **45**, 1501 (2012).
 [11] H. Wang, D. W. Brandl, F. Le, P. Nordlander, and N. J. Halas, *Nano Lett.* **6**, 827 (2006).
 [12] J. Aizpurua, P. Hanarp, D. S. Sutherland, M. Käll, G. W. Bryant, and F. J. García de Abajo, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 057401 (2003).
 [13] S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott, and N. J. Halas, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 243 (1998).
 [14] R. Bardhan, N. K. Grady, T. Ali, and N. J. Halas, *ACS Nano* **4**, 6169 (2010).
 [15] C. Loo, A. Lin, L. Hirsch, M.-H. Lee, J. Barton, N. Halas, J. West, and R. Drezek, *Technol. Cancer Res. Treat.* **3**, 33 (2004).
 [16] J. R. Cole and N. J. Halas, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 153120 (2006).
 [17] A. L. Aden and M. Kerker, *J. Appl. Phys.* **22**, 1242 (1951).
 [18] J. R. Wait, *Appl. Sci. Res. B* **10**, 441 (1962).
 [19] R. Ruppini, *Surf. Sci.* **51**, 140 (1975).
 [20] C. Uberoi, *Phys. Lett. A* **76**, 69 (1980).
 [21] R. Bhandari, *Appl. Opt.* **24**, 1960 (1985).
 [22] J. Sinzig and M. Quinten, *Appl. Phys. A* **58**, 157 (1994).
 [23] H. Xu, *Phys. Rev. B* **72**, 073405 (2005).
 [24] O. Peña and U. Pal, *Comput. Phys. Commun.* **180**, 2348 (2009).
 [25] T. Wriedt, *Part. Part. Syst. Charact.* **15**, 67 (1998).
 [26] N. T. Zakharova, G. Videen, and N. G. Khlebtsov, *J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transfer* **113**, 1844 (2012).
 [27] N. G. Khlebtsov, *J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transfer* **123**, 184 (2013).
 [28] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, and P. Nordlander, *Science* **302**, 419 (2003).
 [29] E. Prodan and P. Nordlander, *J. Chem. Phys.* **120**, 5444 (2004).
 [30] T. C. Preston and R. Signorell, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108**, 5532 (2011).
 [31] C. Radloff and N. J. Halas, *Nano Lett.* **4**, 1323 (2004).
 [32] M. R. Jones, K. D. Osberg, R. J. Macfarlane, M. R. Langille, and C. A. Mirkin, *Chem. Rev.* **111**, 3736 (2011).
 [33] E. Thiessen, F. X. Bronold, R. L. Heinsch, and H. Fehske, *Phys. Rev. A* **91**, 043837 (2015).
 [34] E. Thiessen, R. L. Heinsch, F. X. Bronold, and H. Fehske, *Eur. Phys. J. D* **68**, 98 (2014).
 [35] R. L. Heinsch, F. X. Bronold, and H. Fehske, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 243903 (2012).
 [36] Z. B. Wang, B. S. Luk'yanchuk, M. H. Hong, Y. Lin, and T. C. Chong, *Phys. Rev. B* **70**, 035418 (2004).
 [37] M. I. Tribelsky and B. S. Lyk'yanchuk, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 263902 (2006).
 [38] E. N. Economou and M. H. Cohen, *Phys. Rev. B* **4**, 396 (1971).

Electron energy loss spectroscopy of wall charges in plasma-facing dielectrics

E Thiessen, F X Bronold¹  and H Fehske

Institut für Physik, Universität Greifswald, 17489 Greifswald, Germany

E-mail: bronold@physik.uni-greifswald.de

Received 30 January 2019, revised 2 June 2019

Accepted for publication 27 June 2019

Published 24 September 2019



CrossMark

Abstract

We propose a setup enabling electron energy loss spectroscopy to determine the density of the electrons accumulated by an electropositive dielectric in contact with a plasma. It is based on a two-layer structure inserted into a recess of the wall. Consisting of a plasma-facing film made out of the dielectric of interest and a substrate layer, the structure is designed to confine the plasma-induced surplus electrons to the region of the film. The charge fluctuations they give rise to can then be read out from the backside of the substrate by near specular electron reflection. To obtain in this scattering geometry a strong charge-sensitive reflection maximum due to the surplus electrons, the film has to be most probably pre-n-doped and sufficiently thin with the mechanical stability maintained by the substrate. Taking electronegative CaO as a substrate layer we demonstrate the feasibility of the proposal by calculating the loss spectra for Al₂O₃, SiO₂, and ZnO films. In all three cases we find a reflection maximum strongly shifting with the density of the surplus electrons and suggest to use it for charge diagnostics.

Keywords: electron energy loss spectroscopy, surface double layer, plasma sheaths

1. Introduction

The most fundamental manifestation of the interaction of a plasma with a solid is the formation of an electric double layer consisting, respectively, of an electron-depleted and electron-rich space charge region on the plasma and the solid side of the interface [1]. It arises because electrons are deposited more efficiently onto or into the surface, depending on its electronic structure, than they are extracted from it by neutralization/de-excitation of ions/radicals [2]. Since the beginning of gaseous electronics [3] it has been known that an electric double layer is formed at plasma-solid interfaces. Yet a microscopic understanding of the solid-based part of the double layer is still missing, mostly because of the limitations of the diagnostics for surface charges and because it was so far—perhaps—not essential for the success of plasma physics and technology. Continuing

progress in the miniaturization of integrated microdischarges [4, 5], however, driven by the desire to combine solid-state and gaseous electronics [6, 7], makes the embracing solid structure an integral part of the plasma-device. In these structures the solid- and plasma-based charge dynamics are intimately linked. A complete understanding of the discharge requires thus an upgrade to plasma diagnostics using techniques which also provide a view on the charge dynamics inside the plasma-facing solid. Even technological plasma applications would benefit from such diagnostics. For instance, plasma catalysis [8] often involves charge-transfer across a plasma-solid interface. Having an in-operando view on it would foster the investigation of the elementary quantum-mechanical processes underlying the surface chemistry in a plasma environment.

There exists a number of techniques to estimate the charge accumulated by plasma-facing solids. Electric probes [9], surface potential measurements [10–12], opto-mechanical devices based on the reflection of a laser by a cantilever [13], and the Pockels effect of an electro-optic crystal [14–19] have been employed for that purpose. However, with the exception of the Pockels effect measurements, the methods are rather invasive. In addition, they are limited to measuring the total charge accumulated by the plasma-facing solid. How the

¹ Author to whom any correspondence should be addressed.



Original content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 3.0 licence](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/). Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.

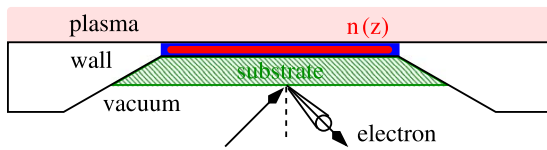


Figure 1. Illustration (not on scale) of the proposed setup for measuring the plasma-induced wall charge by electron energy loss spectroscopy. The idea is to confine the wall charge $n(z)$ in a thin film, stabilize it using a substrate, and read out the charge information with an electron beam applied from the backside.

charge is distributed normal to the plasma-wall interface cannot be determined. Information about the charge dynamics inside the solid can also not be obtained by these methods.

To overcome the limitations of the existing methods we recently proposed infrared attenuated reflection (IR-ATR) spectroscopy as a tool for gaining access to the surplus charges in a dielectric exposed to a plasma [20]. The proposal relies on a layered structure supporting a Berreman mode in the infrared which turns out to be rather charge-sensitive. Combined with a self-consistent description of the electric double layer at the plasma-solid interface the method has the potential to provide not only the total charge deposited into the solid (which we demonstrated by an exploratory calculation [20]) but also its spatial distribution inside the solid.

Another experimental technique of solid state physics—electron energy loss spectroscopy (EELS) (see [21–26] for a general introduction)—could be perhaps also used as a diagnostic for the electrons accumulated by a plasma-facing solid. EELS is an electron reflection technique where the probing electron couples to the dipole fields of the charge fluctuations inside the solid. As a result it loses energy as well as momentum and scatters a bit off the specular direction. The cross section for the near specular reflection thus contains information about charge fluctuations inside the solid. An asset of EELS is that it is an electron spectroscopy technique. The spatial resolution is thus ultimately given by the de Broglie wavelength of the probing electron. Even taking instrumental limitations into account, it will be much better than for any other technique employed so far for surface charge measurements.

In a number of experiments it was shown that EELS can be used to determine parameters characterizing the inhomogeneous electron gases formed at semiconductor surfaces [27–31]. If it were not for the fact that the plasma prevents applying the probing electron beam directly to the plasma-solid interface it would be clear that EELS can be used as a wall charge diagnostics in plasma applications. To enable EELS to measure the charge accumulated by a plasma-facing solid, an indirect setup has to be used. It is the purpose of this paper to describe such a setup and to demonstrate using a model calculation its feasibility as a testbed for investigating the charging of solids exposed to a plasma.

As a first step we focus on a setup measuring the total charge accumulated by an electropositive dielectric in contact with a plasma, leaving modifications required for an analysis of the depth profile for future work. The setup is shown in figure 1. It consists of a two-layer structure inserted into a

recess of the wall. Within the structure a film made out of the dielectric of interest is in contact with the plasma and supported by a substrate layer. The electron beam supposed to read out the charge information is applied from the side opposite to the plasma-solid interface. Interference with the plasma is thus excluded on the expense of using a thin film structure. For the setup to work it has to be designed in a particular manner. Our calculations indicate the probing electron beam to be sensitive to the fluctuations of the plasma-induced surplus electrons in the film if the thickness of the whole structure is in the sub-100 nm range. In addition we found it advantageous to confine the surplus electrons coming from the plasma to the region of the film by the line-up of the conduction band edges of the film and the substrate. To compensate for the loss of signal strength due to the substrate we suggest moreover to pre-n-dope the plasma-facing film. The last measure is not of principal importance. It is only required for making the signal detectable with EELS instrumentation currently available.

The outline of the rest of the paper is as follows. In the next section we calculate the cross section for near specular electron reflection from a two-layer structure in contact with a plasma. Due to the confinement of the charge to a thin film the de Broglie wavelength of the electrons is on the same order as the screening length, forcing us to employ the nonlocal response theory of Mills and coworkers [32–34]. Numerical results for an Al_2O_3 , an SiO_2 , and a ZnO film, respectively, on top of a CaO layer, which are material combinations meeting the requirements listed above, are then presented in section 3. For film thicknesses in the order of a few 10s of nanometers and background dopings in the order of 10^{18} cm^{-3} we find a maximum in the reflection cross section due to the collective excitation of the total number of electrons in the film which is sufficiently strong to be detectable and charge-sensitive to serve as a diagnostic for the density of the film's surplus electrons coming from the plasma. Section 4 concludes the presentation by summarizing its main points.

2. Theoretical background

We consider EELS in an unusual geometry where the probing electron approaches a layered structure of finite width from the side opposite to the interface of interest, which—in our case—is the interface between a plasma and an uppermost layer of a stack of materials. As illustrated in figure 2, the structure and its embedding are characterized by a set of dielectric functions ε_i with $i = v, s, f, p$ and a potential profile $V_{\text{conf}}(z)$ accounting for the offsets of the layer's conduction band edges from the potential just outside the structure (electron affinities χ). The energy loss we want to detect and use as a charge diagnostic arises from the density $n(z)$ of electrons accumulated in the film next to the plasma. For simplicity we characterize the plasma using a dielectric function ε_p which we moreover set at the end to ε_v , thereby neglecting charge fluctuations inside the plasma. To take them into account is beyond the scope of the present work; however it constitutes no principal problem.

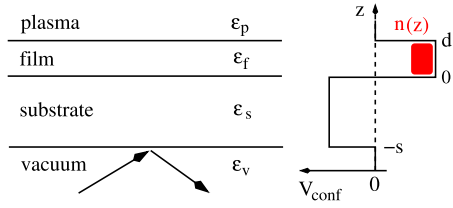


Figure 2. Geometry of the structure we investigated. It consists of an electropositive film with thickness d and an electronegative substrate with thickness s embedded in a plasma and a vacuum. The layers as well as the plasma and the vacuum are characterized by background dielectric functions ε_i with $i = p, f, s, v$ as indicated and the electron beam is applied from the vacuum side. On the right is plotted the potential profile confining electrons to the region of the film. It arises from the positive and negative electron affinities χ of the film and the substrate, respectively, and is essential for the operation of the charge measuring device we propose.

2.1. Cross section for EELS

Using the coordinate system of figure 2 and assuming charge fluctuations to arise solely from the stack of materials, the microscopic approach developed by Mills [32] gives for the momentum-integrated EELS cross section

$$\frac{dS}{d\omega} = \frac{2e^2}{\pi\hbar} |R_I|^2 \int_D d^2q_{\parallel} R(\vec{q}_{\parallel}, \omega) P(\vec{q}_{\parallel}, \omega), \quad (1)$$

where $|R_I|^2$ is the probability for quantum-mechanical reflection from the vacuum-substrate interface, which we set to unity in the following, the surface-rider function

$$R(\vec{q}_{\parallel}, \omega) = \frac{v_{\perp}^2}{[v_{\perp}^2 q_{\parallel}^2 + (\omega - \vec{v}_{\parallel} \cdot \vec{q}_{\parallel})^2]}, \quad (2)$$

accounting for the scattering kinematics, where \vec{v}_{\parallel} and \vec{v}_{\perp} are the electron's velocity components parallel and perpendicular to the surface, and the loss function ($a = |\vec{a}|$ for any vector \vec{a})

$$P(\vec{q}_{\parallel}, \omega) = \frac{e^2}{\hbar} \int d^2x_{\parallel} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{x}_{\parallel} - i\omega t} \int_{-s}^d dz \times \int_{-s}^d dz' e^{-q_{\parallel}(z+z'+2s)} \langle \delta\rho^{\dagger}(\vec{x}_{\parallel}, z'; t) \delta\rho(0, z; 0) \rangle_T, \quad (3)$$

taking the transfer of energy $\hbar\omega$ and lateral momentum \vec{q}_{\parallel} parallel to the xy -plane from the electron to the solid structure into account. It forces the outgoing branch of the scattering trajectory to deviate a little from the specular direction and therefore carries the information we are looking for.

To the EELS signal not all lateral momenta \vec{q}_{\parallel} contribute. Switching to cylindrical coordinates with the polar angle ϕ measured with respect to \vec{v}_{\parallel} , one realizes that the integration domain D relevant for EELS is bounded by the ellipse equation [22]

$$\frac{1}{[q_{\parallel}^c(\phi)]^2} = \frac{\sin^2(\phi)}{[q_{\parallel}^{\max}]^2} + \frac{\cos^2(\phi)}{[q_{\parallel}^{\max} \cos(\phi_i)]^2}, \quad (4)$$

where ϕ_i is the incident angle of the probing beam with respect to the surface normal, $q_{\parallel}^{\max} = q_{\text{dB}} \phi_a$, $q_{\text{dB}} = \sqrt{2E_0 m}/\hbar$ is the de Broglie wavenumber of the scattering

electron incoming with energy E_0 and ϕ_a is half of the acceptance angle of the detector.

The essential part of the cross section is the loss function $P(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$ which via (3) is related to the charge-charge correlation function $\langle \delta\rho^{\dagger}(\vec{x}_{\parallel}, z', t) \delta\rho(0, z, 0) \rangle_T$, where the operator $\delta\rho(\vec{x}_{\parallel}, z', t)$ describes the charge fluctuations arising in the spatial region for which $-s < z < d$ and the brackets denote the thermodynamical average taken over this domain at temperature T . Clearly this is an approximation. It assumes that the plasma-facing structure is in thermal equilibrium. In reality this is not the case, but at this early stage of exploring EELS as a charge diagnostic the equilibrium assumption seems justified. Including the non-equilibrium aspects would unnecessarily mask the basic idea we want to convey and will be the subject of future work.

From the integrand in (3) arises a problem for the from-the-back detection of the EELS signal. Because of the substrate layer the absolute value of the argument of the exponential function is even in the most favorable situation $q_{\parallel}s$, with s being the thickness of the substrate, and [29]

$$q_{\parallel} \simeq \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} \frac{\hbar\omega \sin \phi_i}{2\sqrt{E_0}}} \quad (5)$$

being the momentum transferred from the electron to the solid; $\hbar\omega$ is the energy of the charge fluctuation to be detected and m_e is the electron mass. Compared to a system without a substrate the EELS signal is hence suppressed by a factor of $\exp(-q_{\parallel}s)$ implying for $s \simeq q_{\parallel}^{-1}$ the intensity to be decreased by roughly 37%. Thin substrates are thus required for strong signals but they have to be also mechanically stable, limiting in practice how thin they can be.

2.2. Charge fluctuations

We are interested in the EELS fingerprint of the electrons residing in the plasma-facing film. To identify their contribution to (1) we have to isolate the film's electronic charge fluctuation $\delta\rho_e$ from the total charge fluctuation $\delta\rho$ of the two-layer structure. An elegant scheme to accomplish this, due originally to Ehlers and Mills [33], who used it to describe EELS from space charge regions at semiconductor surfaces, is based on a consideration of the potential fluctuations outside the solid probed by the EELS electron; subsequently Streight and Mills [34] applied it also to EELS from semiconducting films. Adopted to our situation the potential fluctuations in the region $z < -s$ arising from the charge fluctuations in the region $z > -s$ have to be calculated. On the one hand, this can be done by using the general expression for the electric potential and expanding the factor $|\vec{x} - \vec{x}'|^{-1}$ in terms of surface waves [21]. It can however be also obtained by solving, for a point charge located in the film, the Poisson equation with boundary conditions appropriate for the two-layer structure under consideration. Weighting the result with the distribution $\delta\rho_e(\vec{q}_{\parallel}, z, t)$ of surplus electrons in the film gives then an alternative expression for the potential fluctuations which via comparison with the former allows one to relate $\delta\rho_e(\vec{q}_{\parallel}, z, t)$ to $\delta\rho(\vec{q}_{\parallel}, z, t)$.

The first approach, based on the general expression for the electric potential in front of the stack, leads to

$$\delta\Phi(\vec{x}, t) = \int \frac{d^2q_{\parallel}}{(2\pi)^2} e^{i\vec{q}_{\parallel}\cdot\vec{x}_{\parallel}} \delta\Phi(\vec{q}_{\parallel}, z, t) \quad (6)$$

with $z < -s$ and

$$\delta\Phi(\vec{q}_{\parallel}, z, t) = \frac{2\pi e}{q_{\parallel}} \int_{-s}^d dz' e^{q_{\parallel}(z-z')} \delta\rho(\vec{q}_{\parallel}, z', t). \quad (7)$$

The imbedding strategy, on the other hand, working with the Poisson equation, given

$$\nabla \cdot [\varepsilon(z)\nabla\Phi(\vec{x})] = -4\pi e\delta(x')\delta(y')\delta(z' - z), \quad (8)$$

where the point charge is located at $x' = y' = 0$ and $d > z' > 0$, that is, inside the film, yields upon utilizing the homogeneity in the xy -plane,

$$\Phi(\vec{x}) = \int \frac{d^2q_{\parallel}}{(2\pi)^2} e^{i\vec{q}_{\parallel}\cdot\vec{x}_{\parallel}} \Phi(q_{\parallel}, z) \quad (9)$$

with

$$\Phi(q_{\parallel}, z) = Ae^{q_{\parallel}z} + Be^{-q_{\parallel}z} \quad (10)$$

and expansion coefficients A and B determined from the boundary conditions appropriate for the z -dependent dielectric function

$$\varepsilon(z) = \begin{cases} \varepsilon_v & \text{for } z < -s \\ \varepsilon_s & \text{for } -s < z < 0 \\ \varepsilon_f & \text{for } 0 < z < d \\ \varepsilon_p & \text{for } z > d \end{cases}. \quad (11)$$

For the imbedding strategy to be applicable the imaginary parts of the dielectric functions ε_i have to be of course negligible in the frequency range of interest. Enforcing the boundary conditions,

$$\Phi(q_{\parallel}, z^-) = \Phi(q_{\parallel}, z^+) \quad (12)$$

$$\varepsilon(z^-) \frac{d\Phi(q_{\parallel}, z)}{dz} \Big|_{z^-} - \varepsilon(z^+) \frac{d\Phi(q_{\parallel}, z)}{dz} \Big|_{z^+} = \begin{cases} 4\pi e & \text{if } z = z' \\ 0 & \text{else} \end{cases} \quad (13)$$

at $z = -s$, $z = 0$, and $z = d$ and setting $B = 0$ for $z < -s$ and $A = 0$ for $z > d$ we find—after weighting the result with the (instantaneous) charge distribution inside the film and Fourier transforming the lateral spatial variables—for the potential in the region $z < -s$, denoted now again by $\delta\Phi(\vec{q}_{\parallel}, z, t)$, the expression

$$\delta\Phi(\vec{q}_{\parallel}, z, t) = \frac{(2\pi e/q_{\parallel})4\varepsilon_s}{(\varepsilon_f + \varepsilon_s)(\varepsilon_s + \varepsilon_v)h(q_{\parallel}; \varepsilon_s, s; \varepsilon_f, d; \varepsilon_p, \varepsilon_v)} \times \int_{-s}^d dz' e^{q_{\parallel}(z-z')} F(q_{\parallel}, z'; \varepsilon_f, d; \varepsilon_p) \delta\rho_e(\vec{q}_{\parallel}, z', t) \theta(z'), \quad (14)$$

with the auxiliary functions

$$h(q_{\parallel}; \varepsilon_s, s; \varepsilon_f, d; \varepsilon_p, \varepsilon_v) = 1 + L_{sv}L_{fs}e^{-2q_{\parallel}s} - L_{fp}L_{fs}e^{-2q_{\parallel}d} - L_{fp}L_{sv}e^{-2q_{\parallel}(d+s)} \quad (15)$$

and

$$F(q_{\parallel}, z; \varepsilon_f, d; \varepsilon_p) = 1 + L_{fp}e^{-2q_{\parallel}(d-z)}, \quad (16)$$

where

$$L_{ij} = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{\varepsilon_i + \varepsilon_j} \quad \text{with } i, j = v, s, f, p. \quad (17)$$

Comparison of (7) and (14) yields then a relation between $\delta\rho(\vec{q}_{\parallel}, z', t)$ and $\delta\rho_e(\vec{q}_{\parallel}, z', t)$ which when inserted into (3) leads, after some algebra, to the loss function

$$P(\vec{q}_{\parallel}, \omega) = 2e^2(1 + n(\omega)) \times \left[\frac{4\varepsilon_s}{(\varepsilon_f + \varepsilon_s)(\varepsilon_s + \varepsilon_v)h(q_{\parallel}; \varepsilon_s, s; \varepsilon_f, d; \varepsilon_p)} \right]^2 \times \int_0^d dz \int_0^d dz' e^{-q_{\parallel}(z+z'+2s)} F(q_{\parallel}, z; \varepsilon_f, d; \varepsilon_p) \times F(q_{\parallel}, z'; \varepsilon_f, d; \varepsilon_p) \text{Im}\chi(\vec{q}_{\parallel}, \omega; z, z') \quad (18)$$

with $n(\omega)$ the Bose distribution function with $\beta = 1/(k_B T)$ and

$$\chi(\vec{q}_{\parallel}, \omega; z, z') = \frac{i\theta(\omega)}{\hbar} \langle [\delta\rho_e^\dagger(\vec{q}_{\parallel}, z, \omega), \delta\rho_e(\vec{q}_{\parallel}, z', 0)]_T \rangle \quad (19)$$

the (commutator) density-density response function for the surplus electrons [33, 34]. The calculation of the loss function $P(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$ has thus been reduced to the determination of the function $\chi(\vec{q}_{\parallel}, \omega; z, z')$. The fact that the electrons are embedded in a dielectric structure is taken into account in (18) by the functions in front of $\text{Im}\chi(\vec{q}_{\parallel}, \omega; z, z')$.

2.3. Density-density response function

The simplest scheme for obtaining the density-density response function $\chi(\vec{q}_{\parallel}, \omega; z, z')$ relies on the random-phase approximation. As in the work of Mills and coworkers [33, 34] it is based on the integral equation

$$\chi(\vec{q}_{\parallel}, \omega; z, z') = \chi_0(\vec{q}_{\parallel}, \omega; z, z') - \int_0^d dz'' K(\vec{q}_{\parallel}, \omega; z, z'') \chi(\vec{q}_{\parallel}, \omega; z'', z'), \quad (20)$$

where the kernel

$$K(\vec{q}_{\parallel}, \omega; z, z') = \int_0^d dz'' \chi_0(\vec{q}_{\parallel}, \omega; z, z'') v(q_{\parallel}; z'', z') \quad (21)$$

includes the electron-electron interaction $v(q_{\parallel}; z, z')$ and the irreducible particle-hole propagator $\chi_0(\vec{q}_{\parallel}, \omega; z, z')$. Writing for the interaction potential $v(q_{\parallel}; z, z') = e\Phi(q_{\parallel}, z, z')$, with $\Phi(q_{\parallel}, z, z')$ the electric potential at z induced by a point charge at z' , where both z and z' are inside the film, the solution of the Poisson equation (8) can be utilized to deduce

$$v(q_{\parallel}; z, z') = \frac{2\pi e^2 g(q_{\parallel}; \varepsilon_s, s; \varepsilon_f, d; \varepsilon_p, \varepsilon_v)}{q_{\parallel}\varepsilon_f h(q_{\parallel}; \varepsilon_s, s; \varepsilon_f, d; \varepsilon_p, \varepsilon_v)} \quad (22)$$

where

$$\begin{aligned}
g(q_{\parallel}; \varepsilon_s, s; \varepsilon_f, d; \varepsilon_p, \varepsilon_v) &= e^{-q_{\parallel}|z-z'|} + L_{sv}e^{-q_{\parallel}(z+z'+2s)} \\
&+ L_{fs}e^{-q_{\parallel}(z+z')} + L_{fp}e^{-q_{\parallel}(2d-(z+z'))} \\
&+ L_{sv}L_{fs}e^{-q_{\parallel}(2s+|z-z'|)} + L_{sv}L_{fp}e^{-q_{\parallel}(2(s+d)-|z-z'|)} \\
&+ L_{fs}L_{fp}e^{-q_{\parallel}(2d-|z-z'|)} \\
&+ L_{sv}L_{fs}L_{fp}e^{-q_{\parallel}(2(d+s)-(z+z'))}.
\end{aligned} \quad (23)$$

To complete the construction of the kernel (21) we also need the irreducible electron-hole propagator $\chi_0(\vec{q}_{\parallel}, \omega; z, z')$. It is given by [33, 34]

$$\begin{aligned}
\chi_0(\vec{q}_{\parallel}, \omega; z, z') &= \frac{2}{A} \sum_{\vec{k}_{\parallel}} \sum_{ij} \frac{f(\vec{k}_{\parallel}, i) - f(\vec{k}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel}, j)}{\hbar\omega + i\delta + E_{\vec{k}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel}, j} - E_{\vec{k}_{\parallel}, i}} \\
&\times \psi_i^*(z) \psi_i(z') \psi_j(z) \psi_j^*(z'),
\end{aligned} \quad (24)$$

where

$$f(\vec{k}_{\parallel}, i) = \frac{1}{e^{\beta(E_{\vec{k}_{\parallel}, i} - \mu)} + 1} \quad (25)$$

is the Fermi distribution function with $\beta = 1/(k_B T)$ and μ is the chemical potential; A is the quantization area in the xy -plane.

The single electron energies entering (24) contain the energy of the lateral and the vertical motion,

$$E_{\vec{k}_{\parallel}, i} = \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*} + \varepsilon_i \quad (26)$$

with the energy ε_i belonging to $\psi_i(z)$, the part of the wavefunction describing the perpendicular motion. To obtain ε_i and $\psi_i(z)$ we assume the film to constitute an infinitely deep potential well. Both quantities can then be looked up in textbooks about quantum mechanics [35]. It is thus not necessary to list them here. Since the electron affinities of Al_2O_3 , SiO_2 , and ZnO , the materials we will take for the film, are large and positive, the infinitely deep quantum well is a reasonable approximation. Improvements are possible but will be not addressed in this paper. The labels i, j are the quantum numbers labeling the eigenstates of the well and δ is a small but finite number preventing numerical instability. For the results discussed in the next section $\delta = 10^{-5}$. Finally, the chemical potential μ has to be determined. It is related to the surface charge density through the condition [36]

$$n_s = \frac{m^*}{\pi \hbar^2 \beta} \sum_i \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}). \quad (27)$$

Inside the film the electrons are distributed according to

$$n(z) = \frac{m^*}{\pi \hbar^2 \beta} \sum_i \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}) |\psi_i(z)|^2, \quad (28)$$

which after integration over z yields (27), as it should, because of the normalization of the wavefunctions.

2.4. Remarks concerning the numerics

The numerical work consists of two major parts: (i) calculating the density-density response function $\chi(\vec{q}_{\parallel}, \omega; z, z')$ by solving the integral equation (20) and (ii) integrating $\chi(\vec{q}_{\parallel}, \omega; z, z')$ over z and z' as specified in (18) to obtain the loss function $P(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$, which is then inserted into (1) to yield after integrating over \vec{q}_{\parallel} the EELS cross section $dS/d\omega$.

In order to obtain $\chi(\vec{q}_{\parallel}, \omega; z, z')$ we first have to construct the function $\chi_0(\vec{q}_{\parallel}, \omega; z, z')$. For that purpose we closely follow Ehlers and Mills [33] and adopt their approach to the layered structure we consider. Hence, we convert the summation over \vec{k}_{\parallel} to an integral and rewrite (24) using Green functions. Only one sum over the eigenstate labels i remains then. Due to the homogeneity in the xy -plane it turns out that all quantities depend only on the absolute value of \vec{q}_{\parallel} which is chosen parallel to the x -direction. For the solution of the integral equation (20) itself we no longer follow Ehlers and Mills [33]. Instead we employ the numerical strategy Streight and Mills [34] used in their study of semiconducting films. They noticed that for a film the numerical work can be greatly reduced by integrating out the variable z' which enters (20) and (18) only as a parameter. Instead of solving (20) for $\chi(q_{\parallel}, \omega; z, z')$, depending as we now know only on q_{\parallel} , we thus solve an integral equation for

$$X(q_{\parallel}, \omega; z) = \int_0^d dz' F(q_{\parallel}, z'; \varepsilon_f, d; \varepsilon_p) e^{-q_{\parallel}z'} \chi(q_{\parallel}, \omega; z, z'), \quad (29)$$

which can be easily derived from (20) and efficiently solved by discretization and matrix inversion.

Obtaining $\chi(q_{\parallel}, \omega; z, z')$ in the manner described is numerically the most challenging task. The integrations specified in (1) and (18), on the other hand, can be performed with standard integration routines. For the numerical work we used dimensionless variables, measuring energies and lengths, respectively, in units of $k_B T$ and $\lambda_* = \sqrt{\hbar^2/2m_e^*k_B T}$, where m_e^* is the effective electron mass in the conduction band of the film.

3. Results

We now present results for our setup, taking a layer of CaO as a substrate to which an electron beam is applied from below with energy $E_0 = 5$ eV and angle of incidence $\phi = 45^\circ$. The acceptance angle of the electron detector is $2\phi_a = 2^\circ$ and the films on top of the substrate facing the plasma are made out of Al_2O_3 , SiO_2 , and ZnO .

The materials meet the criteria we impose for the setup to work as a testbed for measuring the wall charge of electro-positive dielectrics and also for our theory to be applicable: (i) charge confinement to the film, (ii) dielectric functions with small imaginary parts in the spectral range of interest, and (iii) mechanical stability. Al_2O_3 , SiO_2 , and ZnO , are electro-positive dielectrics with electron affinities $\chi = 2.58$ eV [42], 1.3 eV [43], and 4.1 eV [44], whereas CaO is electronegative

with $\chi = -0.86$ eV [45]. Hence, the surplus electrons coming from the plasma will be confined to the films. In the energy range of the charge fluctuation we probe using EELS, the imaginary parts of the dielectric functions are moreover very small. The argument enabling us to express the total charge fluctuation as a product of a factor describing the background and a factor describing the surplus electrons is thus justified. Finally, the mechanical properties of the materials make them suitable for our setup. Their microhardnesses, for instance, are on the same order as the one for Si_3N_4 which is used as a sub-100nm membrane to withstand pressure gaps at vacuum-liquid [46] as well as vacuum-plasma interfaces [47, 48] in various types of from-the-back microscopies. We expect therefore Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , and CaO to allow the construction of sub-100nm film-substrate structures required for the EELS measurements we propose. Si_3N_4 itself cannot be used for two reasons: first, it is electropositive. Only with hydrogen adlayers may it become electronegative [49], which adds an additional complexity to the setup. Second, in the spectral range of interest the dielectric function of Si_3N_4 has a large imaginary part damping out the EELS signal and making also our image charge construction inapplicable.

From the size of commercially available Si_3N_4 and SiO_2 membranes we envisage lateral dimensions for the testbed of a few 100 μm . For an atmospheric pressure discharge, which we believe would be most suitable for an initial experimental demonstration, the force on the window will be a few mN which the membranes seem to withstand. Assuming moreover a thickness of 1 mm for the wall embracing the testbed and an opening angle of the recess of 120° , the length of the recess' edges will be a few mm. There is thus enough space for the electron beam to be applied with an incident angle of 45° . The setup shown in figure 1 should thus be possible.

The background dielectric functions for the materials are found in the literature. Fitting experimental data to a set of damped harmonic oscillators, the functions can be written in the form [37–41]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{i=1}^{i=4} \frac{f_i \omega_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\gamma_i \omega} \quad (30)$$

with $\omega_i = 2\pi\nu_i = 2\pi c/\lambda$. The parameters in this equation are given in table 1. In addition to the dielectric functions ε and the electron affinities χ we also need the effective electron masses m_e^* in the conduction bands of the plasma-facing films. In units of the electron mass $m_e^* = 0.4, 0.5$ and 0.24 for Al_2O_3 [50], SiO_2 [51], and ZnO [52], respectively. The temperature is set to $T = 300$ K in all calculations and $\varepsilon_p = \varepsilon_v = 1$.

Within the spectral range where the charge fluctuations whose density dependence we utilize for diagnostic purposes occur, the dielectric functions have to be essentially real. To see that this is the case we plot in figure 3 the dielectric functions for Al_2O_3 and CaO , indicating the fluctuation's energy range by two vertical dashed lines. Clearly, within this band the imaginary parts of the dielectric functions are very small. For SiO_2 and ZnO the situation is the same except that the energy range of interest (as well as the other features in

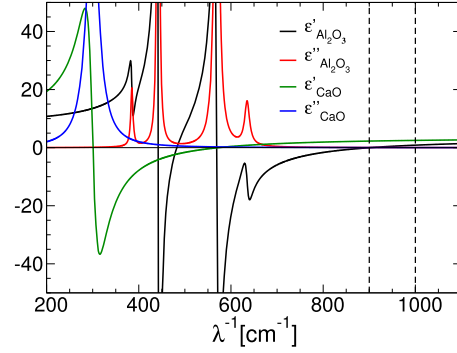


Figure 3. Background dielectric functions for CaO and Al_2O_3 as obtained from (30) using the parameters in table 1. The dashed vertical lines denote the spectral range of the collective excitation of the electrons inside the Al_2O_3 film which we use as a charge diagnostic.

Table 1. Parameters used in (30) for the background dielectric functions of CaO [37], Al_2O_3 [38, 39], SiO_2 [40], and ZnO [41], the materials used in the EELS setup for measuring the wall charge.

	CaO	Al_2O_3	ZnO	SiO_2
ε_∞	3.3856	3.2	3.7	2.356
ε_0	–	9.0	7.8	4.32
ν_1 [cm^{-1}]	300	385	406	1227
f_1	9	0.3	4.1	0.009
γ_1 [cm^{-1}]	32	5.58	7.5	134.97
ν_2 [cm^{-1}]	–	442	–	1163
f_2	–	2.7	–	0.01
γ_2 [cm^{-1}]	–	4.42	–	6.978
ν_3 [cm^{-1}]	–	569	–	1072
f_3	–	3	–	0.67
γ_3 [cm^{-1}]	–	11.38	–	7.6112
ν_4 [cm^{-1}]	–	635	–	797
f_4	–	0.3	–	0.11
γ_4 [cm^{-1}]	–	12.7	–	7.173
ν_5 [cm^{-1}]	–	–	–	697
f_5	–	–	–	0.018
γ_5 [cm^{-1}]	–	–	–	8.364
ν_6 [cm^{-1}]	–	–	–	450
f_6	–	–	–	0.82
γ_6 [cm^{-1}]	–	–	–	4.05
ν_7 [cm^{-1}]	–	–	–	394
f_7	–	–	–	0.33
γ_7 [cm^{-1}]	–	–	–	2.758

the dielectric function) shifted, respectively, to higher and lower energies.

After these material considerations, let us now turn to the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ system. We discuss it in great detail to indicate the reasoning behind the doping strategy and also to give an idea of the kind of charge fluctuation utilized as a charge diagnostic.

Initially we simulated an undoped stack with thickness 40 nm (which we consider sufficient for mechanical stability) and indeed found a loss peak strongly shifting with the density of the surplus electrons accumulated from the plasma and

hence suitable for our purpose. Unfortunately, the intensity of the peak is rather small because it arises from a multipole excitation of the electrons. In units of the strength of the surface (Fuchs–Kliewer) phonon at the vacuum–CaO interface, located at 524 cm^{-1} , which we take as a reference strength, the peak height was only around 10^{-6} for a 10 nm Al_2O_3 film with a plasma-induced surface charge density $n_s^p = 5 \cdot 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ on top of a 30 nm CaO layer. Such a faint signal is most probably undetectable by current EELS instrumentation. In a recent application to nanoplasmonics [53], for instance, EELS had a sensitivity of 10^{-4} in units of the elastic peak. Since the Fuchs–Kliewer phonon we use for normalization is typically an order of magnitude weaker than the elastic peak, signals should not be weaker than 10^{-3} in our units in order to be detectable.

Although electron counting techniques may advance [54], thereby pushing the sensitivity limit, we take 10^{-3} as a critical value. Measures are thus necessary to increase the signal strength up to this value. Increasing the signal strength by reducing the thickness of the substrate is not viable because it would threaten the mechanical stability. Another possibility is to increase the density of the electron gas by pre-doping the Al_2O_3 film. Due to the pre-doping a loss peak of lower order (and hence higher intensity) becomes charge sensitive and hence suitable for charge diagnostics. It defines also a reference peak, present without surplus electrons from the plasma, which should help calibrating the method. The data presented below are therefore for a doped Al_2O_3 film. Due to the doping the confinement potential is of course no longer simply the potential well arising from the electron affinities. The potential is affected by the Coulomb interaction between the electrons and should be calculated self-consistently [36], but for demonstrating the basic principle of the charge measurement this is not necessary. We leave it thus for the future. The charge accumulation from the plasma itself, however, is not affected by the doping.

After these remarks, let us now turn to the EELS spectrum of a stack with a pre-n-doped plasma-facing Al_2O_3 film. Figure 4 shows data for wavenumbers where the loss is due to a fluctuation of the electron gas in a 10 nm film doped with a bulk electron density $n_b^d = 10^{18}\text{ cm}^{-3}$. In the left panel the loss peak is plotted as a function of the density n_s^p of additional electrons coming from the plasma. Clearly, for a substrate thickness $s = 30\text{ nm}$ the peak does not have quite the required strength but reducing the substrate thickness a little will push the strength above the critical value, as will be discussed in the next paragraph. How the peak shifts with n_s^p for different substrate thicknesses is plotted in the right panel. Notice the position of the peak for $n_s^p = 0$ depends weakly on s despite the unchanged bulk electron density in the film. We attribute this to a small substrate-induced redistribution of spectral weight due to changes in the electric field producing slightly different loss maxima. For all the chosen values of s the peak shifts nicely with n_s^p and is thus well suited for measuring n_s^p by simply recording the spectral position. Due to the limited energy resolution of EELS [25], only experimental shifts larger than $\Delta\lambda^{-1} = 4\text{ cm}^{-1}$ are detectable. Hence, charge densities $n_s^p > 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ may be measurable

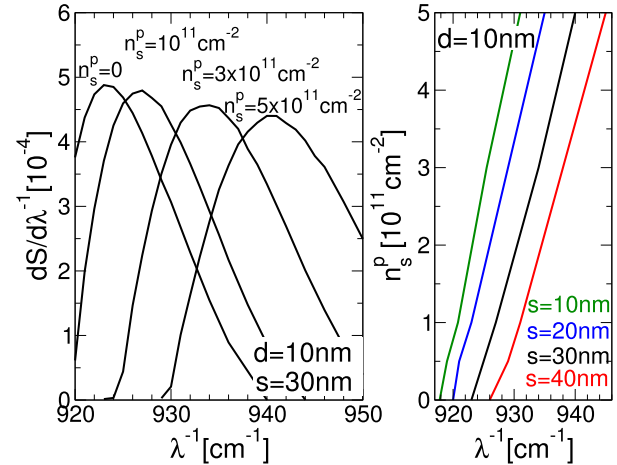


Figure 4. EELS spectra for an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ structure at 300 K in the energy range where the resonance is located we use as a diagnostic for the plasma-induced charges in the Al_2O_3 film. The film's thickness and background doping are, respectively, $d = 10\text{ nm}$ and $n_b^d = 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ corresponding to a surface charge density $n_s^d = n_b^d d = 10^{12}\text{ cm}^{-2}$. Left panel: Loss peak normalized to the strength of the Fuchs–Kliewer phonon of the vacuum–CaO interface as a function of the density n_s^p of additional electrons coming from the plasma [corresponding to a bulk density $n_b^p = n_s^p/d$ for a substrate with thickness $s = 30\text{ nm}$]. Right panel: Energetic position of the loss peak as a function of n_s^p for four different substrate thicknesses.

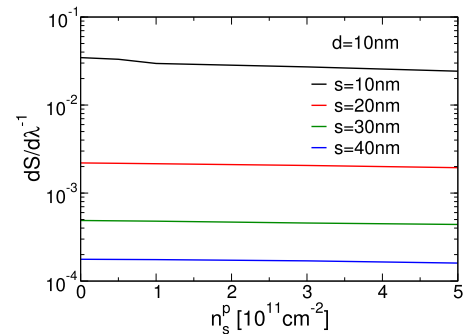


Figure 5. Intensity of the loss peaks shown in figure 4 as a function of n_s^p . The thicker the substrate the weaker the loss peak, as expected. The EELS spectrum is normalized to the intensity of the Fuchs–Kliewer phonon at the vacuum–CaO interface. As explained in the main text, we expect the critical strength below which the signal becomes undetectable to be around 10^{-3} in these units. Hence, the sensitivity of current EELS instrumentation may be not sufficient for substrates thicker than 30 nm.

using this technique. Based on measurements of the wall charge using the Pockels effect [15–19] and experimental studies of the charging of dust particles in low-temperature plasmas [55] this is at the upper limit of the range expected for plasma-facing dielectrics. But inside filaments of atmospheric pressure barrier discharges, surface charges larger than 10^{11} cm^{-2} are possible [15, 16] as well as in discharges running at sufficiently high current density [56]. For a first experimental realization of the EELS approach these types of discharges would thus be good choices.

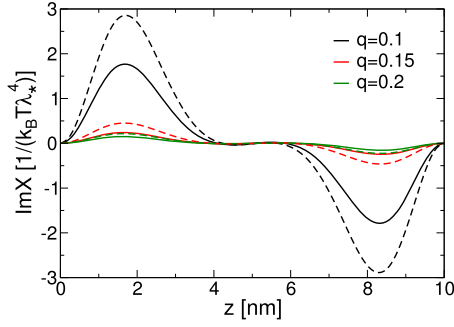


Figure 6. The function $\text{Im}X(q_{\parallel}, \omega, z)$ for an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ setup with $d = 10$ nm, $s = 30$ nm, $n_b^d = 10^{18}$ cm^{-3} [corresponding to $n_s^d = 10^{12}$ cm^{-2}], and two values for the density of the plasma-induced surplus electrons: $n_s^p = 10^{11}$ cm^{-2} (solid lines) and $n_s^p = 5 \cdot 10^{11}$ cm^{-2} (dashed lines). The lateral momentum q_{\parallel} in units of $(\lambda_*)^{-1} = 1/\sqrt{\hbar^2/2m_e^*k_B T}$ and the energy $\hbar\omega$ in units of wavenumbers making in each case $P(q_{\parallel}, \omega)$ maximal are given by (0.1, 927.742 cm^{-1}), (0.15, 923.538 cm^{-1}), and (0.2, 921.318 cm^{-1}) for $n_s^p = 10^{11}$ cm^{-2} and (0.1, 941.837 cm^{-1}), (0.15, 936.1 cm^{-1}), and (0.2, 932.691 cm^{-1}) for $n_s^p = 5 \cdot 10^{11}$ cm^{-2} . For each density the three doubles belong to the domain D over which $P(q_{\parallel}, \omega)$ has to be integrated according to (1). The z -dependence of $\text{Im}X(q_{\parallel}, \omega, z)$ shows that the charge fluctuation giving rise to the peak in $P(q_{\parallel}, \omega)$ is a surface plasmon localized close to the boundaries of the Al_2O_3 film.

The strength of the loss peaks is shown in figure 5. According to the considerations presented above we take 10^{-3} as the critical strength in units of the strength of the Fuchs–Kliwer phonon below which the signal cannot be detected anymore. As can be seen, the background doping pushes the signal strength for $s < 30$ nm above this critical value, leaving the system with $s = 30$ nm at the margin. Let us at this point however caution a bit. In the literature EELS data are mostly given in arbitrary units. Our estimate of the critical signal strength is based on one [53] of the few publications where the data are normalized to a particular peak and hence estimable from an intensity point of view. It may be possible that electron detectors used in EELS are in fact more sensitive than we believe. The signal could then be accordingly weaker.

In order to understand the physics of the loss peak we are tracking as a function of n_s^p , we analyzed the spatial structure of the charge fluctuation giving rise to it using the procedure developed by Streight and Mills [34]. They noticed that for ω residing on the loss peak and q_{\parallel} fixed to a value contributing to the EELS spectrum according to the ellipse equation (4) the z -dependence of the function $\text{Im}X(q_{\parallel}, \omega, z)$, with $X(q_{\parallel}, \omega, z)$ defined in (29), reflects the spatial form of the charge fluctuation associated with the peak. Figure 6 shows this function for two different values of n_s^p for a structure with $d = 10$ nm, $s = 30$ nm, and $n_b^d = 10^{18}$ cm^{-3} . The three doubles $(q_{\parallel}, \hbar\omega)$ are in each case fixed to the value where $P(q_{\parallel}, \omega)$ is maximal. Since the potential well confining the electrons to the film is, in our crude model infinitely deep, the charge fluctuations are in all cases symmetric with respect to the film center. The fluctuation is maximal close to the

Table 2. Comparison of the de Broglie wavelength λ_{dB} and screening length λ_s for an Al_2O_3 film with thickness d and charge density $n_b = n_b^d + n_b^p$, where n_b^d is the film’s background electron density due to doping, to be taken in all cases as 10^{18} cm^{-3} , and $n_b^p = n_s^p/d$ the density of the additional electrons coming from the plasma. As can be seen λ_{dB} and λ_s are of the same order. Hence, a nonlocal description of the modification of the film’s dielectric function due to the charge carriers is required.

d/nm	$\text{Al}_2\text{O}_3(\lambda_{\text{dB}} = 9.9 \text{ nm})$		
	$n_s^p[10^{11} \text{ cm}^{-2}]$	$n_b[10^{18} \text{ cm}^{-3}]$	$\lambda_s[\text{nm}]$
5	1	1.2	3.3
10	1	1.1	3.4
15	1	1.07	3.5

boundaries of the film. Hence, it represents a surface plasmon. Increasing the density n_s^p changes mainly the amplitude of the oscillation. The overall structure remains the same. Hence, we are indeed tracking a particular surface plasmon of the film with the density of the surplus electrons coming from the plasma.

The need for using the nonlocal response theory of Mills and coworkers [32–34] can be seen as follows. It is necessary in cases where the screening length $\lambda_s = \sqrt{k_B T/4\pi n_b e^2}$ due to the electrons producing the charge fluctuation the EELS electron couples to is on the same order as the (thermal) de Broglie wavelength $\lambda_{\text{dB}} = \sqrt{(2\pi\hbar)^2/3m_e^*k_B T}$. The density $n_b = n_b^d + n_b^p$ with n_b^d being the bulk electron density due to the background doping and n_b^p the bulk density of the electrons coming from the plasma (corresponding to a surface density $n_s^p = n_b^p d$). As can be seen in table 2, the screening length and de Broglie wavelength, given for three different values of d and an electron density typical for our setup, are of the same order. The nonlocal theory is thus required to describe the dielectric response of the electrons in the film. In fact, the loss peak we are monitoring is even absent in the local theory which uses a simple Drude term added to the film’s background dielectric function [21].

Having discussed the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ system at length we now turn to the SiO_2/CaO and the ZnO/CaO systems, demonstrating thereby that the proposal is not restricted to a particular material combination. Instead it is rather flexible as far as the plasma-facing dielectric is concerned. The substrate is critical; it has to be electronegative, which is not a common property. Because of the peculiarity of the from-the-back scattering geometry the CaO substrate and the plasma-facing SiO_2 and ZnO films have to be again sufficiently thin. Pre-doping of the films is also necessary.

In figure 7 we show the loss peaks for 10 nm thick SiO_2 and ZnO films on top of a 30 nm thick CaO substrate. Compared to Al_2O_3 , the loss peaks are at different energies but the charge-induced shifts are again large enough to enable charge diagnostics. The strength of the peaks depends on the material via the electron effective mass and the background dielectric function. For the SiO_2/CaO system it is about one order of magnitude smaller than for the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ system whereas for the ZnO/CaO system it is an order of magnitude

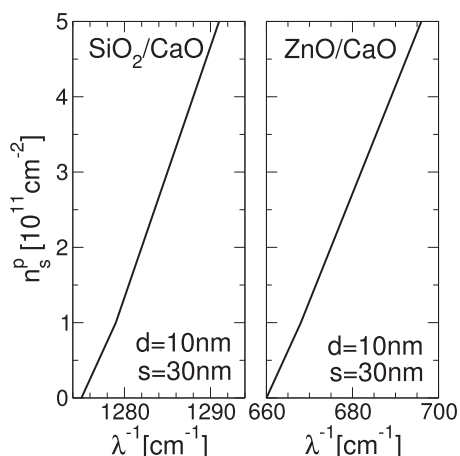


Figure 7. Energetic position of the loss peaks as a function of n_s^p for 10 nm thick SiO_2 and ZnO layers as the plasma-facing films. The substrate is a 30 nm thick CaO layer, the film's background doping is $n_b^d = 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, and the parameters of the probing electron are the same as for the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ system.

larger. From the spectroscopy point of view the latter would thus be ideally suited for an experimental proof of principle.

4. Conclusions

We described an EELS setup for determining the density of electrons accumulated by a plasma-facing electropositive dielectric solid. It is based on a two-layer structure, consisting of a film and a substrate, inserted into an intentionally cut out recess of the wall of the discharge providing the electrons. The film is made out of the material whose plasma-induced charging one wants to know while the substrate ensures the stability of the structure and the confinement of the charges to the film. It is also the layer to which the probing electron beam is applied. The device is geared towards measuring the total charge accumulated by the plasma-facing structure. In principle a structure of this type could also be used to determine the profile of the charge distribution perpendicular to the plasma-solid interface using EELS. It is then however necessary to base the theoretical analysis on a self-consistent kinetic theory of the electric double layer at the plasma-solid interface because otherwise the width of the space charge cannot be determined. In addition the film has to host the whole space charge. How challenging this will be for the EELS sensitivity limit will be shown in future work.

The main goal of this work was to find an EELS setup for measuring the total charge residing inside a plasma-facing dielectric film. For that purpose we made simplifying assumptions and neglected a number of aspects which may be of importance for a quantitative analysis of experimental data. For instance, the plasma in front of the structure is not modelled, it simply provides surplus charges/electrons for the film. Furthermore, the charge confinement is not calculated self-consistently and the charges inside the film are assumed to be thermalized. It is also assumed that all the electrons

coming from the plasma are accumulated spatially homogeneously in the film's conduction band, ignoring surface and defect states. These factors will modify the EELS spectrum quantitatively but not qualitatively. The principle of our proposal—confining the wall charge to a narrow film, stabilizing the film using a substrate, and reading-out the charge density from the shift of a loss peak in the from-the-back EELS—is unaffected by them.

To obtain a sufficiently strong loss peak, detectable by current EELS instrumentation, in the peculiar scattering geometry on which our proposal is based, it is most probably necessary to pre-n-dope the plasma-facing film. For the principle of the method the doping is not necessary. Even the undoped film has loss peaks due exclusively to plasma-induced charging but they are rather faint because of their multipole character. However, the pre-doping also has the nice additional effect of providing a reference peak, present also when the plasma is off. Once the plasma is on and the film is flooded by electrons from the plasma the peak shifts with the density of the additional electrons. From the peak position the density can thus be determined. Our results for three different electropositive dielectrics (Al_2O_3 , SiO_2 , and ZnO) on top of an electronegative CaO layer indicate that from-the-back EELS may indeed work as a charge diagnostics if it is based on sub-100 nm testbeds.

Acknowledgments

In the initial stages this work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft through the Transregional Collaborative Research Center SFB/TRR24.

ORCID iDs

F X Bronold  <https://orcid.org/0000-0001-7802-1387>

References

- [1] Bronold F X and Fehske H 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 294003
- [2] Lieberman M A and Lichtenberg A J 2005 *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (New York: Wiley-Interscience)
- [3] Langmuir I and Mott-Smith H 1924 *Gen. Electr. Rev.* **27** 449
- [4] Eden J G et al 2013 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **41** 661
- [5] Chen K-F and Eden J G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 161501
- [6] Tabib-Azar M and Pai P 2017 *Micromachines* **8** 117
- [7] Wagner C J, Tchertchian P A and Eden J G 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 134102
- [8] Neyts E C 2016 *Plasma Chem. Plasma P.* **36** 185
- [9] Kindel E and Arndt R 1980 *Beitr. Plasmaphysik* **20** 119
- [10] Li M, Li C, Zhan H, Xu J and Wang X 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 031503
- [11] Opaits D F, Shneider M N, Miles R B, Likhanskii A V and Macheret S O 2008 *Phys. Plasmas* **15** 073505
- [12] Radu I, Bartnikas R and Wertheimer M R 2003 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** 1284

- [13] Pangal K, Firebaugh S L and Sturm J C 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1471
- [14] Viegas P, Slikboer E, Obrusnik A, Bonaventura Z, Sobota A, Garcia-Caurel E, Guaitella O and Bourdon A 2018 *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 094002
- [15] Tschiersch R, Bogaczyk M and Wagner H-E 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 365204
- [16] Bogaczyk M, Wild R, Stollenwerk L and Wagner H-E 2012 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 465202
- [17] Gégot F, Callegari T, Aillerie M and Boeuf J P 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 135204
- [18] Sakurai T, Yoda H, Terayama T, Ishii K and Murakami Y 2007 *Japan. J. Appl. Phys.* **46** 3596
- [19] Jeong D C, Bae H S and Whang K W 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 013304
- [20] Rasek K, Bronold F X and Fehske H 2018 *Europhys. Lett.* **124** 25001
- [21] Ibach H and Mills D L 1982 *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations* (New York: Academic)
- [22] Lambin P, Vigneron J P and Lucas A A 1985 *Phys. Rev. B* **32** 8203
- [23] Thiry P A, Liehr M, Pireaux J J and Caudano R 1987 *Phys. Scripta* **35** 368
- [24] Ibach H 1994 *Surf. Sci.* **299/300** 116
- [25] Rizzi A 1997 *Fresenius J. Anal. Chem.* **358** 15
- [26] Lüth H 2015 *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films* (Berlin, Heidelberg: Springer)
- [27] Lüth H 1988 *Vacuum* **38** 223
- [28] Lüth H 1986 *Surf. Sci.* **168** 773
- [29] Ritz A and Lüth H 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 1242
- [30] Lüth H 1983 *Surf. Sci.* **126** 126
- [31] Mahboob I, Veal T D, McConville C F, Lu H and Schaff W J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 036804
- [32] Mills D 1975 *Surf. Sci.* **48** 59
- [33] Ehlers D H and Mills D L 1987 *Phys. Rev. B* **36** 1051
- [34] Streight S R and Mills D L 1989 *Phys. Rev. B* **40** 10488
- [35] Gasiorowicz S 1974 *Quantum Physics* (New York: Wiley)
- [36] Streight S R and Mills D L 1988 *Phys. Rev. B* **37** 965
- [37] Hofmeister A M, Keppel E and Speck A K 2003 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **345** 16
- [38] Palik E D 1985 *Handbook of Optical Constants of Solids* (New York: Academic)
- [39] Barker A S 1963 *Phys. Rev.* **132** 1474
- [40] Spitzer W G and Kleinman D A 1961 *Phys. Rev.* **121** 1324
- [41] Heltemes E C and Swinney H L 1967 *J. Appl. Phys.* **38** 2387
- [42] Huang M L, Chang Y C, Chang C H, Lin T D, Kwo J, Wu T B and Hong M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 012903
- [43] Bersch E, Rangan S, Bartynski R A, Garfunkel E and Vescovo E 2008 *Phys. Rev. B* **78** 085114
- [44] Coppa B J, Davis R F and Nemanich R J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 400
- [45] Stoneham A M and Sangster M J L 1981 *Phil. Mag. B* **43** 609
- [46] Tselev A, Velmurugan J, Ievlev A V and Kalinin S V 2016 *ACS Nano* **10** 3562
- [47] Tselev A, Fagan J and Kolmakov A 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 263101
- [48] Tai K, Houlahan T J, Eden J G and Dillon S J 2013 *Sci. Rep.* **3** 1325
- [49] Tao S X, Theulings A, Smedley J and van der Graaf H 2015 *Diamond Relat. Mater.* **53** 52
- [50] Perevalov T V, Shaposhnikov A V, Gritsenko V A, Wong H, Han J H and Kim C W 2007 *JETP Lett.* **85** 165
- [51] Ludeke R, Wen H J and Schenk A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1221
- [52] Ashkenov N *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 126
- [53] Bosman M, Ye E, Tan S F, Nijhuis C A, Yang J K W, Marty R, Mlayah A, Arbouet A, Girard C and Han M-Y 2013 *Sci. Reports* **3** 1312
- [54] Hart J L, Lang A C, Leff A C, Longo P, Trevor C, Twisten R D and Taheri M L 2017 *Sci. Rev.* **7** 8243
- [55] Khrapak S A *et al* 2005 *Phys. Rev. E* **72** 016406
- [56] Lin K-M, Ku C-M and Cheng C-H 2019 *Phys. Plasmas* **26** 013508

Literatur

- [1] F. X. Bronold und H. Fehske, *Kinetic modeling of the electronic response of a dielectric plasma-facing solid*, J. Phys. D: Appl. Phys. **50**, 294003 (2017).
- [2] K. H. Schoenbach und K. Becker, *20 years of microplasma research: a status report*, Eur. Phys. J. D **70**, 29 (2016).
- [3] J. G. Eden, S. J. Park, J. H. Cho, M. H. Kim, T. J. Houlahan, B. Li, E. S. Kim, T. L. Kim, S. K. Lee, K. S. Kim, J. K. Yoon, S. H. Sung, P. Sun, C. M. Herring und C. J. Wagner, *Plasma Science and Technology in the Limit of the Small: Microcavity Plasmas and Emerging Applications*, IEEE Trans. Plasma Sci. **41**, 661 (2013).
- [4] K.-F. Chen und J. G. Eden, *The plasma transistor: A microcavity plasma device coupled with a low voltage, controllable electron emitter*, Appl. Phys. Lett. **93**, 161501 (2008).
- [5] K. Tachibana, *Current status of microplasma research*, IEEJ Trans. Elec. Electron. Eng. **1**, 145 (2006).
- [6] M. Tabib-Azar und P. Pai, *Microplasma Field Effect Transistors*, Micromachines **8**, 117 (2017).
- [7] C. J. Wagner, P. A. Tchertchian und J. G. Eden, *Coupling electron-hole and electron-ion plasmas: Realization of an npn plasma bipolar junction phototransistor*, Appl. Phys. Lett. **97**, 134102 (2010).
- [8] N. P. Ostrom und J. G. Eden, *Microcavity plasma photodetectors: Photosensitivity, dynamic range, and the plasma-semiconductor interface*, Appl. Phys. Lett. **87**, 141101 (2005).
- [9] A. Kählert H. Melzer, M. Puttscher, T. Ott und M. Bonitz, *Magnetic field effects and waves in complex plasmas*, Eur. Phys. J. D **72**, 83 (2018).
- [10] Y. Ivanov und A. Melzer, *Modes of three-dimensional dust crystals in dusty plasmas*, Phys. Rev. E **79**, 036402 (2009).
- [11] A. Piel und A. Melzer, *Dynamical processes in complex plasmas*, Plasma Phys. Control. Fusion **44**, R1 (2001).
- [12] O. Ishihara, *Complex plasma: dusts in plasma*, J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, R121 (2007).
- [13] C. Hollenstein, *The physics and chemistry of dusty plasmas*, Plasma Phys. Control. Fusion **42**, R93 (2000).
- [14] J. Carstensen, H. Jung, F. Greiner und A. Piel, *Mass changes of microparticles in a plasma observed by a phase-resolved resonance method*, Phys. Plasmas **18**, 033701 (2011).

- [15] S. A. Khrapak, S. V. Ratynskaia, A. V. Zobnin, A. D. Usachev, V. V. Yaroshenko, M. H. Thoma, M. Kretschmer, H. Hoefner, G. E. Morfill, O. F. Petrov und V. E. Fortov, *Particle charge in the bulk of gas discharges*, Phys. Rev. E **72**, 016406 (2005).
- [16] A. Melzer, *Mode spectra of thermally excited two-dimensional dust Coulomb clusters*, Phys. Rev. E **67**, 016411 (2003).
- [17] E. B. Tomme, D. A. Law, B. M. Annaratone und J. E. Allen, *Parabolic plasma sheath potentials and their implications for the charge on levitated dust particles*, Phys. Rev. Lett. **85**, 2518 (2000).
- [18] R. L. Heinisch, F. X. Bronold und H. Fehske, *Optical signatures of the charge of a dielectric particle in a plasma*, Phys. Rev. E **88**, 023109 (2013).
- [19] R. L. Heinisch, F. X. Bronold und H. Fehske, *Mie Scattering by a Charged Dielectric Particle*, Phys. Rev. Lett. **109**, 243903 (2012).
- [20] E. Thiessen, R. L. Heinisch, F. X. Bronold und H. Fehske, *Infrared light extinction by charged dielectric core-coat particles*, Eur. Phys. J. D **68**, 98 (2014).
- [21] T. C. Preston und R. Signorell, *Vibron and phonon hybridization in dielectric nanostructures*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **108**, 5532 (2011).
- [22] E. Prodan und P. Nordlander, *Plasmon hybridization in spherical nanoparticles*, J. Chem. Phys. **120**, 5444 (2004).
- [23] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas und P. Nordlander, *A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures*, Science **302**, 419 (2003).
- [24] B. S. Luk'yanchuk, M. I. Tribel'skiĭ und V. V. Ternovskii, *Light scattering at nanoparticles close to the plasmon resonance frequencies*, J. Opt. Technol. **73**, 371 (2006).
- [25] M. I. Tribelsky und B. S. Luk'yanchuk, *Anomalous light scattering by small particles*, Phys. Rev. Lett. **97**, 263902 (2006).
- [26] Z. B. Wang, B. S. Luk'yanchuk, M. H. Hong, Y. Lin und T. C. Chong, *Energy flow around a small particle investigated by classical Mie theory*, Phys. Rev. B **70**, 035418 (2004).
- [27] B. S. Luk'yanchuk, A. E. Miroshnichenko, M. I. Tribelsky, Y. S. Kivshar und A. R. Khokhlov, *Paradoxes in laser heating of plasmonic nanoparticles*, New J. Phys. **14**, 093022 (2012).
- [28] G. Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*, Ann. Phys. (Leipzig) **25**, 377 (1908).
- [29] K. Pangal, S. L. Firebaugh und J. C. Sturm, *Noninvasive measurement of charging in plasmas using microelectromechanical charge sensing devices*, Appl. Phys. Lett. **69**, 1471 (1996).
- [30] M. Li, C. Li, H. Zhan, J. Xu und X. Wang, *Effect of surface charge trapping on dielectric barrier discharge*, Appl. Phys. Lett. **92**, 031503 (2008).
- [31] R. Tschiersch, M. Bogaczyk und H.-E. Wagner, *Systematic investigation of the barrier discharge operation in helium, nitrogen, and mixtures: discharge development, formation and decay of surface charges*, J. Phys. D: Appl. Phys. **47**, 365204 (2014).

-
- [32] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2015).
- [33] P. A. Thiry, M. Liehr, J. J. Pireaux und R. Caudano, *Electron Interaction Mechanisms in High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy*, *Physica Scripta* **35**, 368 (1987).
- [34] H. Ibach und D. L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations* (Academic Press, New York, 1982).
- [35] I. Mahboob, T. D. Veal, C. F. McConville, H. Lu und W. J. Schaff, *Intrinsic Electron Accumulation at Clean InN Surfaces*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 036804 (2004).
- [36] H. Lüth, *Electron energy loss spectroscopy applied to semiconductor space charge layers*, *Vacuum* **38**, 223 (1988).
- [37] H. Lüth, *Investigation of electronic properties of semiconductor interfaces and layer systems by electron energy-loss spectroscopy*, *Surf. Sci.* **168**, 773 (1986).
- [38] C. F. Bohren und D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by small particles* (Wiley, 1983).
- [39] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik* (de Gruyter, 2006).
- [40] M. Born und E. Wolf, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light* (Cambridge University Press, 1999).
- [41] M. Quinten, *Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and Beyond* (Wiley, 2011).
- [42] J. A. Stratton, *Electromagnetic theory* (McGraw-Hill, 1941).
- [43] A. M. Hofmeister, E. Keppel und A. K. Speck, *Absorption and reflection infrared spectra of MgO and other diatomic compounds*, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **345**, 16 (2003).
- [44] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic, 1985).
- [45] A. S. Barker, *Infrared Lattice Vibrations and Dielectric Dispersion in Corundum*, *Physics Reports* **132**, 1474 (1963).
- [46] T. V. Perevalov, A. V. Shaposhnikov, V. A. Gritsenko, H. Wong, J. H. Han und C. W. Kim, *Electronic structure of α -Al₂O₃: Ab initio simulations and comparison with experiment*, *JETP Lett.* **85**, 165 (2007).
- [47] A. M. Stoneham und M. J. L. Sangster, *Multiple charge-states of transition metal impurities*, *Phil. Mag. B* **43**, 609 (1981).
- [48] M. L. Huang, Y. C. Chang, C. H. Chang, T. D. Lin, J. Kwo, T. B. Wu und M. Hong, *Energy-band parameters of atomic-layer-deposition Al₂O₃/InGaAs heterostructure*, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 012903 (2006).
- [49] H. C. van de Hulst, *Light scattering by small particles* (Wiley, 1957).
- [50] V. Klimov, *Nanoplasmonics* (Pan Stanford Publishing, 2014).
- [51] B. S. Luk'yanchuk, M. I. Tribelsky, V. Ternovsky, Z. B. Wang, M. H. Hong, L. P. Shi und T. C. Chong, *Peculiarities of light scattering by nanoparticles and nanowires near plasmon resonance frequencies in weakly dissipating materials*, *J. Opt. A* **9**, S294 (2007).

- [52] M. I. Tribel'skii, *Resonant scattering of light by small particles*, Sov. Phys. JETP **59**, 534 (1984).
- [53] C. F. Bohren, *How can a particle absorb more than the light incident on it?*, Am. J. Phys. **51**, 323 (1983).
- [54] M. I. Tribelsky, *Anomalous light absorption by small particles*, Europhys. Lett. **94**, 14004 (2011).
- [55] H. F. Schouten, T. D. Visser und D. Lenstra, *Optical vortices near sub-wavelength structures*, J. Opt. B: Quantum Semiclass. Opt. **6**, 404 (2004).
- [56] M. V. Bashevoy, V. A. Fedetov und N. I. Zheludev, *Optical whirlpool on an absorbing metallic nanoparticle*, Opt. Express **13**, 8372 (2005).
- [57] H. Xu, *Multilayered metal core-shell nanostructures for inducing a large and tunable local optical field*, Phys. Rev. B **72**, 073405 (2005).
- [58] O. Peña und U. Pal, *Scattering of electromagnetic radiation by a multilayered sphere*, Comput. Phys. Commun. **180**, 2348 (2009).
- [59] E. N. Economou und M. H. Cohen, *Localization in One-Dimensional Disordered Systems*, Phys. Rev. B **4**, 396 (1971).
- [60] T. C. Preston und R. Signorell, *From Plasmon Spectra of Metallic to Vibron Spectra of Dielectric Nanoparticles*, Acc. Chem. Res. **45**, 1501 (2012).
- [61] R. Bardhan, N. K. Grady, T. Ali und N. J. Halas, *Metallic Nanoshells with Semiconductor Cores: Optical Characteristics Modified by Core Medium Properties*, ACS Nano **4**, 6169 (2010).
- [62] R. Ruppin und R. Englman, *Optical phonons of small crystals*, Rep. Prog. Phys. **33**, 149 (1970).
- [63] K. Rasek, F. X. Bronold, M. Bauer und H. Fehske, *Measuring the plasma-wall charge by infrared spectroscopy*, Europhys. Lett. **124** (2018).
- [64] P. Lambin, J. P. Vigneron und A. A. Lucas, *Electron-energy-loss spectroscopy of multilayered materials: Theoretical aspects and study of interface optical phonons in semiconductor superlattices*, Phys. Rev. B **32**, 8203 (1985).
- [65] D. Mills, *The scattering of low energy electrons by electric field fluctuations near crystal surfaces*, Surf. Sci. **48**, 59 (1975).
- [66] E. Evans und D. L. Mills, *Theory of Inelastic Scattering of Slow Electrons by Long-Wavelength Surface Optical Phonons*, Phys. Rev. B **5**, 4126 (1972).
- [67] D. H. Ehlens und D. L. Mills, *Surface plasmons on n-type semiconductors: Influence of depletion and accumulation layers*, Phys. Rev. B **36**, 1051 (1987).
- [68] K.-M. Lin, C.-M. Ku und C.-H. Cheng, *Statistical behavior of a single microdischarge in atmospheric-pressure air dielectric barrier discharges*, Phys. Plasmas **26**, 013508 (2019).
- [69] A. Puri und W. L. Schaich, *Surface modes in accumulation layers*, Phys. Rev. B **31**, 974 (1985).

-
- [70] C. Franchini, R. Podloucky, F. Allegretti, F. Li, G. Parteder, S. Surnev und F. P. Netzer, *Structural and vibrational properties of two-dimensional Mn_xO_y layers on $Pd(100)$: Experiments and density functional theory calculations*, Phys. Rev. B **79**, 035420 (2009).
- [71] D. H. Ehlers und D. L. Mills, *Self-consistent calculations of depletion- and accumulation-layer profiles in n-type GaAs*, Phys. Rev. B **34**, 3939 (1986).
- [72] S. R. Streight und D. L. Mills, *Nonlocal theory of collective excitations in doped semiconducting films: The effect of depletion and accumulation layers*, Phys. Rev. B **40**, 10488 (1989).
- [73] M. Bosman, E. Ye, S. F. Tan, C. A. Nijhuis, J. K. W. Yang, R. Marty, A. Mlayah, A. Arbouet, C. Girard und M.-Y. Han, *Surface plasmon damping quantified with an electron nanoprobe*, Sci. Reports **3**, 1312 (2013).

Wissenschaftliche Beiträge

Publikationen

- (a) *Infrared light extinction by charged dielectric core-coat particles*, E. Thiessen, R. L. Heinisch, F. X. Bronold und H. Fehske, *Eur. Phys. J. D* **68**, 98 (2014)
- (b) *Scattering of infrared light by dielectric core-shell particles*, E. Thiessen, F. X. Bronold, R. L. Heinisch und H. Fehske, *Phys. Rev. A* **91**, 043837 (2015)
- (c) *Surface mode hybridization in the optical response of core-shell particles*, E. Thiessen, F. X. Bronold, R. L. Heinisch und H. Fehske, *Phys. Rev. A* **93**, 033827 (2016)
- (d) *Electron kinetics at the plasma interface*, F. X. Bronold, H. Fehske, M. Pamperin und E. Thiessen, *Eur. Phys. J. D* **72**, 88 (2018)
- (e) *Electron energy loss spectroscopy of wall charges in plasma-facing dielectrics*, E. Thiessen, F. X. Bronold und H. Fehske, *Plasma Sources Sci. Technol.* **28**, 095024 (2019)

Vorträge

- (a) *Absorption and scattering of infrared light by charged coated dielectric particles*, DPG-Frühjahrestagung, Berlin, 2014
- (b) *Absorption and scattering of infrared light by charged coated dielectric particles*, Seminarvortrag bei Prof. Dr. Lutz Schweikhardt, Greifswald, 2014
- (c) *Scattering of light by dielectric core-coat particles*, SFB TRR24 Kolloquiumsvortrag, Greifswald/Kiel, 2015
- (d) *Light scattering on dust particles*, 4th International Workshop on Simulation and Diagnostics of Dusty Plasma, Kiel, 2015
- (e) *Photon and electron spectroscopy of wall charges*, internationale Konferenz „Quo Vadis – Complex Plasmas“ vom SFB TRR24, Hamburg, 2016
- (f) *Photon and electron spectroscopy of wall charges*, Arbeitsgruppenseminar bei Prof. Dr. Michael Bauer, Kiel, 2016
- (g) *Electron energy loss spectroscopy of space charge layers in dielectric structures*, Arbeitsgruppenseminar bei Prof. Dr. Holger Fehske, Greifswald, 2017

Poster

- (a) *Extinction of infrared light by charged dielectric core/coat particles*, XXII ESCAMPIG, Greifswald, 2014

- (b) *Light scattering by a dielectric core-shell particle*, DPG-Frühjahrestagung, Hannover, 2016

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass diese Arbeit bisher von mir weder an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Greifswald noch einer anderen wissenschaftlichen Einrichtung zum Zwecke der Promotion eingereicht wurde.

Ferner erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die darin angegebenen Hilfsmittel und Hilfen benutzt und keine Textabschnitte eines Dritten ohne Kennzeichnung übernommen habe.

(Elena Thiessen)

Greifswald, 21. September 2020

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Elena Thiessen
E-Mail elena.thiessen@gmx.net
Geburtsdatum/-ort 12.01.1987 in Moskau

Berufserfahrung

seit 04/2019 technische Angestellte bei EWN Entsorgungswerk für Nuklearanlagen GmbH, Rubenow
11/2013–09/2018 wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Physik, Universität Greifswald

Ausbildung

seit 11/2013 Promotionsstudium bei PD Dr. Franz Xaver Bronold in der Gruppe von Prof. Dr. Holger Fehske
10/2008–10/2013 Physikstudium, Universität Greifswald
09/2013 Master of Science
Masterarbeit: *Lichtstreuung an Staubteilchen*
10/2011 Bachelor of Science
Bachelorarbeit: *Abregung metastabiler Atome am Dielektrikum*
10/2007-09/2008 Studium der Umweltwissenschaften, Universität Greifswald
08/1998-06/2007 Gymnasium am Waldhof, Bielefeld
03/1997-07/1998 Städtische Grundschule Brake, Bielefeld
09/1994-08/1996 Grundschule, Moskau

(Elena Thiessen)

Greifswald, 21. September 2020

Danksagung

Mein größter Dank gilt PD Dr. Franz Xaver Bronold, der mich unermüdlich seit der Bachelorarbeit begleitet und nun mit mir auch diesen Meilenstein erklimmt. Ebenso danke ich Prof. Dr. Holger Fehske für seine Unterstützung, sowie allen heutigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe.

Hervorheben möchte ich meine engsten Freunde und Familie, die mich stets aus der Physikwelt abgeholt haben, und meinen Freund, dessen Zuspruch in der letzten anstrengenden Zeit eine wichtige Stütze war.