

UNIVERSITÄT PADERBORN  
Fakultät Naturwissenschaften  
Department Physik

# **Großflächige Herstellung von maßgeschneiderten Nanopartikeln für plasmonische Anwendungen**

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von  
Christoph Brodehl

2018

Erstgutachter: Prof. Dr. Jörg K. N. Lindner  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Cedrik Meier





## **Kurzfassung**

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Technik zur großflächigen, kostengünstigen und schnellen Herstellung von maßgeschneiderten plasmonischen Nanopartikeln. Hierzu wurde die Nanokugellithographie weiterentwickelt und zur Herstellung hexagonal angeordneter plasmonischer Strukturen genutzt.

Zur großflächigen Charakterisierung der Kugelmasken wurde ein automatisierter optischer Aufbau konstruiert. Dieser ermöglicht die Bestimmung sowohl von Flächenanteilen unterschiedlicher Kugellagen als auch die mikroskopische Orientierung und Größe der Kugeldomänen. Durch die Ergänzung einer Heizplatte können die Maskenöffnungen thermisch modifiziert und der mikroskopische Temperfortschritt *in situ* mit einer implementierten Software beurteilt werden.

Zur Herstellung der plasmonischen Nanoteilchen ist eine Beschichtungsanlage mit einem Probengoniometer konstruiert worden, womit Proben computergesteuert kontinuierlich gekippt und rotiert werden können. Dies ermöglicht die Herstellung von maßgeschneiderten Strukturen unterhalb jeder Maskenöffnung.

Zur Berechnung der benötigten Kipp- und Rotationswinkel sowie der 3D-Gestalt der Nanopartikel sind Ray-Trace-Algorithmen implementiert worden. Die Ergebnisse werden zur Steuerung des Goniometers und zur Simulation der plasmonischen Eigenschaften der Partikel genutzt. Mittels TEM-EELS-Messungen konnten die Simulationsergebnisse verifiziert werden.

Abschließend wird eine Erweiterung zur Herstellung segmentierter Metaoberflächen zur Realisierung plasmonisch wirkender optischer Bauteile vorgestellt.



## Summary

The objective of this thesis is the development of a fast and cost-effective fabrication process of tailored nanoantennas on a large scale. Therefore, a sophisticated nanosphere lithography technique has been established to create hexagonally arranged nanoantennas.

To characterise the self-arranged nanosphere masks, a computer-controlled optical setup has been developed. This allows to determine the coverage of mono- and double-layers, as well as the identification of sphere domains and their orientation. An additional heat plate is used for thermal mask modifications. Depending on the progress, the observed colour of the sphere layers changes, which can be precisely used to monitor and stop the transformation.

For the creation of tailored nanoparticles, a deposition chamber with a 2D sample goniometer stage has been developed. During the evaporation process the sample rotation and tilt can be automatically controlled and therefore the shape of the particles can be tailored.

Algorithms have been implemented to calculate the rotation- and tilt- angles for the goniometer as well as to predict the 3D-shape of the resulting nanoparticles. This approach can be used to simulate the plasmonic characteristics of the obtained nanostructures.

By means of TEM-EELS, the plasmonic properties of a V-shaped nanoparticles have been measured and match with the simulated ones.

In the last part, a concept for the creation of segmented metasurfaces is presented, which enables the fabrication of plasmonic based flat optical devices.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG, ZIELSETZUNG UND AUFBAU DIESER ARBEIT.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>GRUNDLAGEN.....</b>	<b>7</b>
2.1	NANOKUGELLITHOGRAPHIE.....	7
2.1.1	Grundlagen.....	7
2.1.2	Selbstanordnungsmethoden.....	12
2.1.2.1	Rakelmethode.....	12
2.1.2.2	Konvektiver Kolloidtransport.....	14
2.1.2.3	Partikel-Wechselwirkungen.....	16
2.1.2.4	Maskenfehler.....	17
2.1.3	Thermisch induzierte Modifikation von Maskenöffnungen.....	19
2.2	PLASMONIK.....	20
2.2.1	Oberflächenplasmon-Polariton.....	20
2.2.2	Lokalisierte Oberflächenplasmonen.....	21
2.2.2.1	Material der plasmonischen Struktur.....	21
2.3	NUMERISCHE BERECHNUNG VON LOKALISIERTEN OBERFLÄCHENPLASMONEN.....	23
2.3.1	Randbedingungen.....	24
2.3.2	Methode der Finiten Integration.....	25
2.3.3	Randelementmethode.....	32
<b>3</b>	<b>ENTWICKLUNG EINES ALGORITHMUS ZUR VORHERSAGE MÖGLICHER PARTIKELGEOMETRIEN DURCH DIE DOPPELWINKELNANOKUGELLITHOGRAPHIE.....</b>	<b>39</b>
3.1	RAY-TRACE-VERFAHREN GRUNDLAGEN.....	39
3.1.1	Plausibilisierung des Ray-Trace-Verfahrens.....	39
3.1.2	Implementierungsschema.....	40
3.2	EINFACHER ALGORITHMUS.....	49
3.2.1	Algorithmus für mathematische Kugeln.....	50
3.2.2	Abweichung zwischen hergestellten und geometrisch definierten Partikeln und Partikelarrays.....	50
3.3	METABALLKONZEPT FÜR EINE REALISTISCHERE BESCHREIBUNG VON NANOKUGELMASKEN.....	53
3.3.1	Modifizierte Maskenöffnungen.....	56
3.3.2	Veränderungen der Maske während des Aufdampfprozesses.....	59
3.4	ERWEITERUNG AUF METAELLIPSOIDE UND PARALLELEPIPEDE.....	62
3.5	ALGORITHMUS ZUR DOPPELWINKELNANOKUGELLITHOGRAPHIE.....	64
3.5.1	Schrittweise Materialdeposition.....	64
3.5.2	Kontinuierliche Variation der Aufdampfwinkel.....	66
3.5.3	Strukturgrenzen.....	67
3.5.4	Veränderung der Maskenöffnungen während des Schreibprozesses.....	68
3.5.5	Dreidimensionale Strukturdefinition.....	69
<b>4</b>	<b>GROSSFLÄCHIGE HERSTELLUNG VON MASSGESCHNEIDERTEN PLASMONISCHEN NANOTEILCHEN MITTELS DOPPELWINKEL- NANOKUGELLITHOGRAPHIE.....</b>	<b>71</b>
4.1	EXPERIMENTELLER AUFBAU UND VAKUUMSYSTEM.....	71
4.2	PROBENHALTER FÜR DIE DOPPELWINKEL-NANOKUGELLITHOGRAPHIE.....	74
4.3	CHARAKTERISIERUNG DES VERDAMPFERS.....	77
4.4	IONENSTRAHLEINHEIT ZUR MASKEN- UND STRUKTURVERÄNDERUNG.....	81
4.4.1	Aufbau und Funktionsweise.....	81
4.4.2	Charakterisierung.....	83

<b>5</b>	<b>GROSSFLÄCHIGE OPTISCHE CHARAKTERISIERUNG UND MODIFIKATION VON MIT NANOKUGELN BESCHICHTETEN OBERFLÄCHEN.....</b>	<b>87</b>
5.1	MESSAUFBAU.....	88
5.2	PRINZIP ZUR BESTIMMUNG DER FLÄCHENANTEILE VON MONO-, DOPPEL- UND MEHRFACHLAGEN...	91
5.2.1	<i>Charakterisierung des Farbeindrucks unterschiedlicher Nanokugellagen.....</i>	<i>91</i>
5.2.2	<i>Algorithmus zur Auswertung des Flächenanteils unterschiedlicher Nanokugellagen.....</i>	<i>98</i>
5.3	GROSSFLÄCHIGE BESTIMMUNG VON DOMÄNENAUSRICHTUNGEN INNERHALB VON MONO-, UND DOPPELLAGEN.....	104
5.3.1	<i>Lichtbeugung an schräg beleuchteten Nanokugelmasken.....</i>	<i>104</i>
5.3.2	<i>Großflächige Bestimmung von Domänenorientierungen in Nanokugelmasken..</i>	<i>108</i>
5.4	IN SITU ANALYSE BEI EINER GROSSFLÄCHIGEN THERMISCHEN MODIFIKATION VON KUGELMASKEN...	114
5.4.1	<i>Aufbau einer Heizplatte zur thermischen Modifikation von Polystyrolnanokugelmasken.....</i>	<i>114</i>
5.4.2	<i>In situ-Analyse per Kamera.....</i>	<i>116</i>
5.4.3	<i>Farbeindruck der Nanokugelmasken.....</i>	<i>118</i>
5.4.4	<i>Thermisch induzierter Maskenverschluss von Polystyrolnanokugelmasken.....</i>	<i>121</i>
<b>6</b>	<b>PROBENHERSTELLUNG.....</b>	<b>125</b>
6.1	VORBEHANDLUNG DER SUBSTRATE.....	125
6.2	HERSTELLUNG, ANALYSE UND MODIFIKATION VON NANOKUGELMASKEN.....	126
6.3	DEPOSITIONSVORGANG.....	128
6.4	MASKENENTFERNUNG.....	128
6.5	PRÄPARATION VON PROBENSTÜCKEN ZUR ANALYSE MITTELS TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE.....	129
<b>7</b>	<b>CHARAKTERISIERUNG VON HERGESTELLTEN METALLISCHEN NANOPARTIKELN.....</b>	<b>131</b>
7.1	ALGORITHMISCHE AUSWERTUNG VON RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHEN AUFNAHMEN.....	131
7.2	ANORDNUNG DER HERGESTELLTEN NANOPARTIKEL.....	132
7.3	AUSGEWÄHLTE NANOPARTIKEL.....	135
7.3.1	<i>Stäbchenförmige Nanostrukturen.....</i>	<i>135</i>
7.3.2	<i>Runde Split-Ring-Resonatoren.....</i>	<i>137</i>
7.3.3	<i>Durch synchronisiertes Kippen und Rotieren erzeugte Strukturen.....</i>	<i>140</i>
7.3.3.1	<i>Eckige Split-Ring-Resonatoren.....</i>	<i>140</i>
7.3.3.2	<i>V-förmige Strukturen.....</i>	<i>145</i>
<b>8</b>	<b>SIMULATIONEN UND MESSUNGEN ZUR CHARAKTERISIERUNG VON PLASMONISCHEN NANOPARTIKELN.....</b>	<b>151</b>
8.1	SUBSTRAT.....	151
8.1.1	<i>Variation der Schichtdicke des Trägersubstrats.....</i>	<i>153</i>
8.1.2	<i>Material.....</i>	<i>155</i>
8.2	FORM DER NANOANTENNEN.....	156
8.3	PLASMONISCHEN UNTERSUCHUNG METALLISCHER NANOPARTIKEL MITTELS STEM-EELS.....	159
<b>9</b>	<b>STRUKTURIERUNG ZUR HERSTELLUNG GROSSFLÄCHIGER PLASMONISCHER BAUTEILE.....</b>	<b>169</b>
<b>10</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>175</b>
<b>11</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>179</b>
<b>12</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>184</b>

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Skizze, die den NSL-Prozess mit einer Monolage zeigt.....	8
Abbildung 2: Mono- und Doppellage von hexagonal angeordneten Kugeln.....	9
Abbildung 3: Kugelanordnung zur Nummerierung der Kugeln und Berücksichtigung im Ray-Trace-Algorithmus.....	11
Abbildung 4: Methoden zur Unterstützung des Selbstanordnungsprozesses von Nanokugeln auf einem Substrat.....	13
Abbildung 5: Skizze zur unterstützten Selbstanordnung von Nanokugel.....	13
Abbildung 6: Skizze zum konvektiven Anordnungsvorgang von Nanokugellagen....	15
Abbildung 7: Auftretende Defekte in experimentell hergestellten Kugelmasken.....	18
Abbildung 8: Lichtmikroskopische Bilder von Silizium, welches über die Rakelmethode mit 618 nm großen Polystyrolkugeln beschichtet ist.....	19
Abbildung 9: Kanonische Indizierung einer Gitterzelle in der FIT.....	27
Abbildung 10: Teil des diskretisierten Raums zur Integration der mittleren Permeabilität entlang einer dualen Kante.....	31
Abbildung 11: Leapfrog-Verfahren zur Berechnung der Zeitentwicklung.....	33
Abbildung 12: Partikelgrenzen eines Partikels mit $\epsilon_s$ im Kern und $\epsilon_m$ in der Ummantelung. Das Partikel ist im Medium mit $\epsilon_b$ eingebettet (nach [73]).....	35
Abbildung 13: Programmablaufplan des Ray-Trace-Algorithmus.....	40
Abbildung 14: Diskretisierung des virtuellen Substrats.....	41
Abbildung 15: Prinzip des Aufdampfvorgangs in der Seitenansicht.....	43
Abbildung 16: Strahlengänge beim senkrechten Aufdampfvorgang.....	44
Abbildung 17: Strahlengang für nichtzentrische Strukturen. Aufgrund der Substratausdehnung $r_p$ verschiebt sich die Struktur gegenüber der Lotposition um $\Delta s$ .....	45
Abbildung 18: Zur Beschreibung der Verschiebung der Strukturen durch das Kippen der Probe.....	46
Abbildung 19: Verschiebung der Struktur auf dem Substrat in Abhängigkeit vom Kippwinkel $\theta$ für verschiedene Entfernungen von der Kippachse $r_p$ (0-10 mm)..	47
Abbildung 20: Skizze zur Herleitung der Vergrößerung der Strukturen durch eine ausgedehnte Dampfquelle bei gekipptem Substrat.....	48
Abbildung 21: Geometrische Verbreiterung der Strukturen, verursacht durch eine ausgedehnte Quelle.....	49
Abbildung 22: Zur Abstandsbestimmung im harten Kugelmodell.....	50
Abbildung 23: TEM-Aufnahmen von Polystyrol Nanokugeln.....	52
Abbildung 24: Goldnanodreieck auf einem $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Substrat, hergestellt durch die Evaporation von 20 nm Gold durch eine Maskenöffnung einer Monolage aus 600 nm großen Polystyrolkugeln.....	52
Abbildung 25: Metaballkonzept.....	54
Abbildung 26: Maske aus Metabällen.....	54
Abbildung 27: Skizze zur Veranschaulichung des Metaballkonzepts.....	55
Abbildung 28: Programmablauf der Strahltestroutine.....	55

Abbildung 29: Simulierte Maskengeometrie.....	56
Abbildung 30: Fläche und Umfang der entstehenden Strukturen.....	57
Abbildung 31: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines 20 nm dicken Goldpartikels auf $\text{Si}_3\text{N}_4$ , das durch senkrecht Bedampfen einer 600 nm großen Kugelmaske entstanden ist.....	58
Abbildung 32: Maskenverschlussmodell mit der aufgedampften Schichtdicke $h$ , dem Kugelradius $r_{\text{Kugel}}$ und dem Parameter $d$ .....	59
Abbildung 33: Partikel, die durch Aufdampfen von 70 nm Material durch eine ungetemperte Polystyrolnanokugelmaske entstanden sind.....	60
Abbildung 34: Höhenprofile von simulierten (blau und rot) und mittels AFM vermessener Partikel (gelb).....	61
Abbildung 35: Plasmabehandelte Kugeln mit einem Durchmesser von 618 nm.....	62
Abbildung 36: Zwei 618 nm große Kugeln zwischen zwei Parallelepipeden. (a) Aufsicht. (b) Seitenansicht.....	63
Abbildung 37: Simulierte Strukturen, die durch drei sequenzielle Aufdampfschritte entstanden sind, wobei zwischen den Schritten das Substrat um eine in x-Richtung parallele Achse gekippt wurde.....	65
Abbildung 38: Schemaskizze zur Verdeutlichung des kontinuierlichen Lithographieprozesses.....	66
Abbildung 39: Bestimmung von Kipp- und Rotationswinkel ( $\Theta$ und $\alpha$ ).....	66
Abbildung 40: Beeinflussung der Strukturen durch benachbarte Kugeln.....	67
Abbildung 41: Einfluss des Maskenverschlusses auf eine geschriebene Struktur.....	68
Abbildung 42: Linienstruktur mit unterschiedlicher Höhe.....	69
Abbildung 43: Schematische Zeichnung der Evaporationskammer mit ausgewählten Bauteilen.....	72
Abbildung 44: Explosionsskizze der Probenaufnahme.....	74
Abbildung 45: Explosionszeichnung der optionalen Blenden.....	76
Abbildung 46: Richtcharakteristik eines Elektronenstrahlverdampfers bei kleinen Raten (blau).....	78
Abbildung 47: AFM Messungen zur Bestimmung des Tooling-Faktors.....	80
Abbildung 48: Schematischer Aufbau der Ionenquelleneinheit.....	81
Abbildung 49: Polardiagramme des gemessenen Ionenstroms/Fläche bei maximaler Fokussierung (a) bzw. maximaler Defokussierung (b) der Ionenquelle (vgl. [91] und [92]).....	84
Abbildung 50: Berechnetes, gemittelt Ionenstrahlprofil bei einer Rotation der Probe. ....	85
Abbildung 51: Polardiagramm der Ionenstromdichte bei einer Beschleunigungsspannung von 800 V.....	86
Abbildung 52: Unterschiedliche optische Erscheinungsbild von mit 618 nm großen Nanokugeln beschichtetem Silizium.....	87
Abbildung 53: Aufbau zur großflächigen Charakterisierung von mit Nanokugeln beschichteten Proben.....	88
Abbildung 54: Aufnahmen eines Gitters mit einer nominellen Gitterkonstante von 0,1 nm.....	89



Abbildung 55: Aufbau zur Messung des wellenlängenabhängigen Reflexionsgrads..	92
Abbildung 56: Schematische Darstellung und Beschreibungen einer Probe mit einer Kugelalge (Durchmesser 220 nm) zur Verwendung in der Matrixtransfermethode.....	94
Abbildung 57: Zeitsignal der E-Feldsonde ( $E_x$ -Komponente).....	95
Abbildung 58: Wellenlängenabhängiger Reflexionsgrad einer mit 220 nm großen Kugeln beschichteten Siliziumprobe.....	96
Abbildung 59: Wellenlängenabhängiger Reflexionskoeffizient von einer Monolage aus 618 nm großen Kugeln auf Silizium (mit natürlicher Oxidschicht).....	97
Abbildung 60: (a) Einzelnes Mikroskopbild einer mit 618 nm großen Kugeln beschichteten Siliziumprobe.....	99
Abbildung 61: Klassifizierter Bereich mit nachträglicher Partikelanalyse. Zur besseren Darstellung wurde nur ein kleiner Bildausschnitt verwendet und die Strukturen abgeschnitten, weshalb die Zahlenwerte nicht repräsentativ sind.....	100
Abbildung 62: Zusammengefügt Mikroskopbild einer mit Polystyrolnanokugeln (Durchmesser 600 nm) bedeckten Siliziumprobe.....	101
Abbildung 63: Analysiertes zusammengefügt Mikroskopbild der in Abb. 62 gezeigten Probe.....	102
Abbildung 64: Prozentuale Verteilung der Bedeckung eines Ausschnitts einer Probe, bei der am Ende des Rakelvorgangs der Suspensionstropfen aufgebraucht war. ....	103
Abbildung 65: Beugung an Nanokugellagen.....	104
Abbildung 66: Schematischer Strahlengang bei der Lichtbeugung an hexagonal angeordneten Nanokugelmasken.....	105
Abbildung 67: Versuchsaufbau zur Untersuchung des Beugungsverhaltens von Nanokugelmasken.....	106
Abbildung 68: Winkelabhängige Reflexionsmessung an einer hexagonal angeordneten 618 nm-Polystyrolnanokugelmaste.....	107
Abbildung 69: Analyseschritte zur Abbildung der Domänen durch Variation der Beleuchtungsrichtung.....	109
Abbildung 70: Überlagerung eines Domänenbilds mit rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.....	111
Abbildung 71: Zusammengefügte, gerasterte Mikroskopbilder der in Abb. 62 und 63 gezeigten Probe.....	112
Abbildung 72: Verteilung der Domänen in Relation zur Rakelrichtung der in Abb. 71 eingezeichneten Bereiche.....	113
Abbildung 73: Ausgewählter Bereich einer Kugelmaste aus 618 nm großen Polystyrolnanokugeln.....	116
Abbildung 74: Zeitlicher Verlauf des Tempervorgangs der aus Abb. 73 gezeigten Probe.....	117
Abbildung 75: Fortschritt des Tempervorgangs der aus Abb. 73 gezeigten Probe.....	118
Abbildung 76: Gemessener wellenlängenabhängiger Reflexionsgrad einer Mono- (a) und einer Doppellage (b) aus 618 nm großen Polystyrolkugeln vor (blau) und nach (rot) einer Temperung für 260 s bei 100 °C im Bereich von 400 bis 990 nm (vgl. Abb. 73).....	119

Abbildung 77: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von unterschiedlich lang getemperten Monolagen aus 618 nm großen Polystyrolnanokugeln, die anschließend mit 2 nm Ti und 40 nm Gold bedampft wurden.....	121
Abbildung 78: Thermische Maskenmodifikation von 618 nm großen Polystyrolkugeln bei 100 °C für verschiedene Temperzeiten.....	122
Abbildung 79: Rasterelektronische Abbildung eines Maskenfehlers von einer für 430 s bei 103 °C getemperten Kugellage aus 618 nm großen Polystyrolkugeln.....	124
Abbildung 80: Schematische Ablauf der Probenprozessierung.....	125
Abbildung 81: Schematischer Ablauf des Präparationsprozesses für die Herstellung einer Oberflächenprobe im TEM.....	129
Abbildung 82: Analyse der REM-Bilder mittels eines Matlab-Skripts.....	132
Abbildung 83: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Strukturen, die durch senkrechte Bedampfung entstehen.....	133
Abbildung 84: Strukturen, die durch senkrecht Bedampfen der Maske entstehen. Übergang von Mono- zu Doppellage.....	133
Abbildung 85: Strukturen, die durch senkrecht Bedampfen von 60 nm Gold auf eine Probe mit einer Kugelmonolage entstehen.....	134
Abbildung 86: Nanostäbchen, die durch das Aufdampfen von nominell 10 nm Titan und 60 nm Gold durch getemperte Maskenöffnungen entstanden sind.....	136
Abbildung 87: REM-Aufnahmen von runden SRR.....	138
Abbildung 88: Auswertung der Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von runden Split-Ring-Resonatoren.....	138
Abbildung 89: Simulationsergebnisse des Ray-Trace-Algorithmus zu gekippten und rotierenden Substrat.....	139
Abbildung 90: Runde Split-Ring-Resonatoren. Als Kugelmaske wurden 600 nm große und für 25 min bei 110 °C im Trockenschrank getemperte Kugeln auf Silizium verwendet.....	139
Abbildung 91: Eckige Split-Ring-Resonatoren, die durch synchronisiertes Kippen und Rotieren der Probe während des Aufdampfvorgangs von 60 nm Ti entstanden sind.....	141
Abbildung 92: Schematische Zeichnung zur Analyse der Strukturen.....	141
Abbildung 93: Hexagonal angeordnete eckige Split-Ring-Resonatoren.....	142
Abbildung 94: Kontakt-AFM-Aufnahme eines einzelnen eckigen Split-Ring-Resonators.....	143
Abbildung 95: Höhenlinien parallel zum Quersteg über beide Schenkel.....	144
Abbildung 96: Schema zur algorithmischen Auswertung von V-förmigen Strukturen. ....	145
Abbildung 97: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von V-förmigen Strukturen, die durch das synchronisierte Rotieren und Kippen der Probe während des Aufdampfvorgangs entstanden sind.....	146
Abbildung 98: Detailansicht von sechs V-förmigen Strukturen, die durch ungleichmäßig getemperte Maskenöffnungen entstanden sind.....	147
Abbildung 99: Rastertransmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der hergestellten Goldnanostrukturen im HAADF- (a-c) und Hellfeldmodus (d)....	148
Abbildung 100: Energiedispersive röntgenspektroskopische STEM-Karten im	

Energiebereich für Gold von 2,06-2,32 keV.....	150
Abbildung 101: Zur Simulation verschiedener Schichtdicken und Substrate.....	152
Abbildung 102: Berechnetes Energieverlustspektrum an den in Abb. 101 markierten Positionen.....	153
Abbildung 103: Verlustwahrscheinlichkeitskarte der Dreiecksstruktur auf 21 nm dickem Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> bei 1,12 eV (a), 1,52 eV (b) und 1,84 eV (c).....	153
Abbildung 104: (a) Energetische Peakpositionen der Verlustwahrscheinlichkeiten für die oben gezeigte Struktur bei unterschiedlich dicken Trägersubstraten. (b) Zugehörige Verlustwahrscheinlichkeiten der verschiedenen Moden. Das Substratmaterial ist Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	154
Abbildung 105: (a) Energetische Peakpositionen der verschiedenen Moden bei unterschiedlichen Substratpermittivitäten. (b) Zugehörige Verlustwahrscheinlichkeiten.....	155
Abbildung 106: Gitternetz der verschiedenen Strukturvarianten der mathematisch definierten Partikel auf Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	158
Abbildung 107: Energieverlustspektren verschiedener Dreiecke.....	158
Abbildung 108: EELS-Datenwürfel.....	160
Abbildung 109: HAADF-Aufnahme des zu vermessenden V-förmigen Partikels.....	161
Abbildung 110: Gemessenes EEL-Spektrum (türkis), überlagert mit dem gefitteten ZLP (dunkelgrün) und dem unelastisch gestreuten Elektronenanteil (hellgrün). .....	162
Abbildung 111: Gemessenes (türkis) und entfaltetes Spektrum (violett). Das Spektrum wurde durch den Richardson-Lucy-Algorithmus in einer 5-fachen Iteration mit dem angefitteten ZLP entfaltet.....	163
Abbildung 112: Energetisch unterschiedliche Plasmonenmoden einer einzelnen V- Struktur. a)-d) EEL-Karten im Energiebereich von 0,85 eV (a), 1,05 eV (b), 1,2 eV (c) und 1,7 eV (d), jeweils mit einer Breite von $\pm 0,2$ eV.....	164
Abbildung 113: Simulation des plasmonischen Partikels.....	166
Abbildung 114: Simulierte E-Feldverteilungen einer plasmonischen V-Struktur bei 205,5 THz (0,85 eV) und 290,2 THz (1,2 eV).....	166
Abbildung 115: Dickenkarte, die aus den EEL-Daten über die Log-Ratio-Methode berechnet ist. Zu erkennen ist ein Maximum in der Mitte der Struktur.....	168
Abbildung 116: Plasmonenstruktur bei einem Energieschnitt von 1,7 eV.....	169
Abbildung 117: Achtfach segmentierte Probe.....	173
Abbildung 118: Zwei verschiedene Phasenverzögerungsprofile. Darunter ist jeweils ein Blendentyp zur Realisierung des Profils mittels der NSL gezeigt.....	175

## Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Geometrische Größen von Mono- und Doppellagenpartikel in der Nanokugellithographie.....	9
Tabelle 2: Überblick über die abkürzenden Schreibweisen.....	37
Tabelle 3: Betriebsparameter des fokussierten Ionenstrahls.....	84
Tabelle 4: Betriebsparameter des defokussierten Ionenstrahls.....	84
Tabelle 5: Betriebsparameter des defokussierten Ionenstrahls für niedrige Beschleunigungsspannungen.....	86
Tabelle 6: Simulationsparameter zur Simulation mit einem gekippten und rotierenden Substrat.....	139
Tabelle 7: Simulationsparameter zur Simulation der eckigen Split-Ring-Resonatoren. ....	143
Tabelle 8: Simulationsparameter zur Simulation der V-förmigen Strukturen.....	147

## Verzeichnis des Anhangs

A: Herleitung Maxwell-Gleichung im Frequenzraum mit Lorenz-Eichung.....	181
B: Lösung der Maxwell-Gleichungen über Greensche Funktion.....	182
C: Herleitung von Gl. 41(a).....	183
D: Herleitung von Gl. 41(b).....	183
E: Umstellen von Gl. 41(a) nach $\sigma_2$ .....	184
F: Umstellen von Gl. 41(b) nach $h_2$ .....	185
G: Programme.....	185

## Verzeichnis der Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie ( <i>atomic force microscopy</i> )
BEM	Randelementmethode ( <i>boundary element method</i> )
CST-MWS	<i>Computer Simulation Technology Microwave Studio</i>
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie ( <i>electron energy loss spectroscopy</i> )
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie ( <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> )
HAADF	<i>High angle annular dark-field</i>
HSV	<i>Hue-Saturation-Value-Farbraum</i>
LPCVD	<i>low pressure vapour deposition</i>
MNPBEM	<i>metallic nanoparticle boundary element method</i>
NSL	Nanokugellithographie ( <i>nanosphere lithography</i> )
PECVD	<i>plasma enhanced chemical vapour deposition</i>
REM	Rasterelektronenmikroskop
SPP	Oberflächenplasmon-Polariton ( <i>surface plasmon polariton</i> )
SRR	Ringresonator ( <i>split ring resonator</i> )
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie ( <i>scanning transmission electron microscopy</i> )
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie ( <i>transmission electron microscopy</i> )
THF	Tetrahydrofuran
ZLP	<i>zero loss peak</i>



## **1 Einleitung, Zielsetzung und Aufbau dieser Arbeit**

Täglich wird die Erde von der Sonne mit einer Energiemenge von mehr als 4183 PWh bestrahlt. Selbst unter Berücksichtigung der atmosphärischen Reflexion und Absorption erreicht die Erdoberfläche noch immer die gigantische Energiemenge von 2423 PWh [1]. Im Vergleich dazu ist der für 2040 prognostizierte tägliche Primärenergiebedarf der Menschheit von 691 TWh nahezu verschwindend gering und entspricht lediglich 0,024% der ankommenden Strahlungsleistung [2]. Trotz dieses enormen Energiepotentials wurden 2017 weltweit lediglich 10% der Primärenergie direkt oder indirekt durch Sonnenenergie bereitgestellt [3]. Ein Grund für die geringe Nutzung der Sonnenenergie sind die hohen Investitionskosten, die teilweise physikalisch begründet sind. Beispielsweise liegt die Dicke und damit der Materialaufwand klassischer siliziumbasierter Solarzellen nahe an der physikalischen Grenze und ist daher in den letzten 10 Jahren konstant geblieben [4]. Kostengünstigere (organische) Dünnschichtzellen zeigen im Vergleich noch immer deutlich niedrigere Wirkungsgrade. Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Effizienz dieser Solarzellen könnte die Plasmonik bieten [5-9].

Der Forschungsbereich Plasmonik als ein Teilbereich der Nanooptik befasst sich mit den Wechselwirkungen von elektromagnetischer Strahlung und freien Elektronen in z. B. einem Metall [10]. Eine durch die elektromagnetische Strahlung angeregte Oszillation der Ladungsdichte an der Oberfläche des Materials (Oberflächenplasmon) kann zu einer Verstärkung des optischen Nahfelds führen [11]. Durch eine Strukturierung des Materials können die Eigenschaften der Oberflächenplasmonen gezielt beeinflusst und gesteuert werden [11]. Moderne Lithographiemethoden, wie die Elektronenstrahl-lithographie, erlauben dabei eine Strukturierung im Nanometerbereich, weshalb solche Partikel oft Nanoantennen oder optische Antennen genannt werden, da sie bis in den sichtbaren Frequenzbereich hinein wirken. Die Forschungsergebnisse der letzten Jahre in diesem Fachbereich sind beachtlich und zeigen Anwendungspotential nicht nur im Bereich der Photovoltaik, sondern in einer Vielzahl anderer Gebiete, wie z. B. bei der Realisierung neuartiger optischer Bauteile und Sensoren, deren Wirkungsprinzip nachfolgend skizziert wird.

- Bei der Umwandlung von Licht in elektrische Energie können plasmonische Strukturen zur Effizienzsteigerung von photovoltaischen Dünnschichtzellen genutzt werden [5-9]. Dabei werden drei Ansätze unterschieden. Der erste Ansatz nutzt ein speziell strukturiertes metallisches Substrat, um durch das Sonnenlicht an der Grenzschicht zum Halbleitermaterial Oberflächenplasmonen anregen zu können, die dann entlang dieser Schicht propagieren. Im zweiten Ansatz sorgen Nanostrukturen auf der Oberfläche der Solarzelle für eine effiziente Einstreuung des Lichts in die aktive Schicht und für eine Erhöhung der optischen Weglänge innerhalb dieser Schicht. Im dritten Ansatz werden Nanopartikel so designt, dass durch das Sonnenlicht ein lokalisiertes Oberflächenplasmon angeregt wird. Die resultierenden Nahfelder führen in der angrenzenden aktiven Halbleiterschicht zu einer vermehrten Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren. Insbesondere neue organische Dünnschichtzellen können von plasmonischen Bauteilen profitieren [20]. Auch im inversen Fall der Erzeugung von Licht durch Strom können die plasmonischen Strukturen eingesetzt werden. Mittlerweile haben LED-basierte Leuchtmittel klassische Glühlampen zur Beleuchtung nahezu abgelöst. Um die Effizienz der LEDs weiter zu steigern, können plasmonische Strukturen eingesetzt werden [21, 22]. Invers zu den photovoltaischen Anwendungen ermöglichen es die Nanoantennen, wenn sie auf der Oberseite der LED abgeschieden sind, das in den Halbleiterschichten entstehende Licht effektiv auszukoppeln und interne Reflexion zu vermindern. Ferner kann die Quantenausbeute in der aktiven Schicht durch eine höhere spontane Emissionsrate in der Nähe der Nanoantennen verbessert werden [23].
- Weiterhin können mit solchen Nanoantennen beschichtete Oberflächen (Metaoberflächen) eingesetzt werden, um flache, nur wenige Nanometer dicke Linsen und strahlformende Bauteile zu realisieren [24, 25]. Diese können neuartige Effekte wie polarisationsabhängiges Brechungsverhalten [30-32] oder eine Fokussierung des Lichts jenseits des Auflösungsvermögens klassischer Bauteile zeigen [33-35]. Durch spezielle Formen und Anordnungen der Nanoantennen können weitere neuartige Bauteile z. B. zur Erzeugung optischer Hologramme [36], für den Einsatz als breitbandige Zirkularpolarisatoren [37, 38] oder zur Nutzung plasmonischer Anregungen höherer Ordnung [39, 40] hergestellt werden.



- Aktuell werden Nanoantennen bereits in der Sensorik eingesetzt [12, 13]. Die hohen Feldstärken, die im Nahfeld von Nanoantennen entstehen, können genutzt werden, um dort platzierte Objekte sehr effektiv anzuregen [14]. Dies wird z. B. für eine Verstärkung der Raman-Streuung genutzt [15-17]. Andere Ansätze beruhen auf der Auswertung der Resonanzfrequenz solcher Nanoantennen [18, 19]. Verändert sich das umgebende Material um die Nanoantenne, geht dies mit einer Verschiebung der Resonanzfrequenz einher. Dies kann dazu genutzt werden, um z. B. die Konzentration einzelner Moleküle in einer Lösung festzustellen [18].

Um in solchen Anwendungen die plasmonischen Effekte ausnutzen zu können, muss die Fertigung der benötigten (metallischen) Nanostrukturen in den Herstellungsprozess integriert werden. Dabei können Verfahren, wie z. B. die Elektronenstrahlolithographie, eingesetzt werden. Diese Technik bietet einerseits die höchste Flexibilität bezüglich der Anordnung der Nanoantennen, ist andererseits aufgrund des seriellen Lithographievorgangs langsam. Viele Anwendungen benötigen diese hohe Kontrolle der lokalen Strukturvariation jedoch nicht, um von plasmonischen Effekten zu profitieren, wodurch in solchen Fällen andere Lithographietechniken zur Herstellung der plasmonischer Nanopartikel genutzt werden können. Vielmehr müssen sogar bei großflächigen Bauteilen wie Solarzellen andere Techniken eingesetzt werden, da eine Strukturierung per Elektronenstrahl zeitlich zu umfangreich wäre.

Die Nanokugellithographie (NSL – *nanosphere lithography*) ist eine Technik, die eine großflächige und geordnete Strukturierung von verschiedensten Substratmaterialien mit Nanopartikeln ermöglicht. Die über die konventionelle NSL herstellbaren Partikel sind jedoch in der Formgebung begrenzt. Obwohl bereits eine Vielzahl an unterschiedlichen Strukturmotiven herstellbar sind [26-29], werden für viele Anwendungen deutlich komplexer geformte Partikel benötigt. Daher besteht das Ziel dieser Arbeit in der Weiterentwicklung der NSL-Methode, damit diese großflächige und kostengünstige Technik zur Herstellung maßgeschneiderte (plasmonischer) Nanopartikel eingesetzt werden kann.

Dazu werden die physikalischen Grundlagen zum Verständnis dieser Arbeit in Kapitel 2 dargestellt. Im ersten Unterkapitel wird zunächst die klassische Nanokugellitho-

graphietechnik beschrieben. Um die plasmonischen Eigenschaften der herstellbaren Nanopartikel berechnen zu können, werden im zweiten Unterkapitel die Grundlagen der Plasmonik thematisiert und darauf aufbauend im dritten Unterkapitel zwei Methoden zur theoretischen Berechnung lokalisierter Oberflächenplasmonen erläutert.

Das Kapitel 3 stellt neu entwickelte Algorithmen zur Vorhersage von möglichen Partikelgeometrien vor. Die Ergebnisse werden einerseits bei der Herstellung der Partikel benötigt, andererseits können sie für die Berechnung der plasmonischen Eigenschaften genutzt werden. Kapitel 3.1 zeigt die Grundlagen des verwendeten Ray-Trace-Verfahrens. In den darauf aufbauenden Unterkapiteln 3.2-3.4 werden die Algorithmen anschließend verbessert, wodurch realistischere Simulationsergebnisse erzielt werden können. Das Kapitel schließt mit der Vorstellung eines Algorithmus zur Simulation von Partikeln, die mit der Doppelwinkelnanokugellithographie hergestellt werden können.

Die Entwicklung und der experimentelle Aufbau zur großflächigen Herstellung von maßgeschneiderten Nanopartikeln werden in Kapitel 4 erläutert.

Um den Beschichtungsvorgang effektiv gestalten zu können, wurden Versuchsaufbauten und Auswertalgorithmen zur großflächigen Charakterisierung und Modifikationen der hergestellten Nanokugellagen entwickelt, die im fünften Kapitel erläutert werden. Beginnend mit der Beschreibung des Messaufbaus in Kapitel 5.1 werden im zweiten und dritten Unterkapitel zwei Charakterisierungstechniken vorgestellt, die eine Bewertung der Kugellagenqualität ermöglichen. Das Kapitel schließt mit einer Untersuchung zur thermischen Modifikation der Kugellagen.

Kapitel 6 bereitet die Charakterisierung der hergestellten Strukturen vor, indem dort Details zur Probenprozessierung zusammengefasst werden.

Die Charakterisierung der hergestellten metallischen Nanopartikel ist in Kapitel 7 gezeigt. Dabei wird im ersten Unterkapitel zunächst die Anordnung der Partikel analysiert und in den folgenden Kapiteln 7.3.1 und 7.3.2 schrittweise die Komplexität der Nanopartikelform erhöht, um in Kapitel 7.3.3 exemplarisch zwei Strukturen vorstellen

zu können, die über die Doppelwinkelnanokugellithographietechnik hergestellt wurden.

An diese Charakterisierung schließt in Kapitel 8 die Darstellung von Simulations- und Messergebnissen einzelner plasmonischer Nanopartikel an. Beginnend mit einer Abschätzung verschiedener Einflüsse auf die plasmonischen Eigenschaften der Nanopartikel in Kapitel 8.1 und 8.2 werden in Kapitel 8.3 die Daten von Elektronenenergieverlustspektroskopiemessungen (EELS – *electron energy loss spectroscopy*) im Rastertransmissionsmikroskop (STEM – *scanning transmission electron microscopy*) ausgewertet und mit den entsprechenden Simulationen verglichen.

Um das Potential der erweiterten Lithographietechnik zu zeigen, werden in Kapitel 9 erste Ergebnisse zur Herstellung von plasmonisch wirkenden Bauteilen mittels der großflächigen Nanostrukturierungstechnik vorgestellt. Daran schließt sich in Kapitel 10 eine Zusammenfassung der Ergebnisse und gewonnenen Erkenntnisse an. Abschließend wird ein Ausblick auf weiterführende Arbeiten und Vorhaben gegeben.



## 2 Grundlagen

Die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit lassen sich in die zwei Themenschwerpunkte **Nanokugellithographie** und **Plasmonik** einteilen. Zunächst wird in Kapitel 2.1 die grundlegende Methodik der NSL-Technik vorgestellt, die in dieser Arbeit weiterentwickelt wurde. Im Unterkapitel 2.2 wird zusammenfassend der Themenschwerpunkt Plasmonik erläutert, wobei der Schwerpunkt auf lokalisierten Oberflächenplasmonen liegt. Die dazugehörigen numerischen Berechnungsmethoden werden aufgrund ihrer Komplexität als eigenständiges Unterkapitel (Kapitel 2.3) dargestellt.

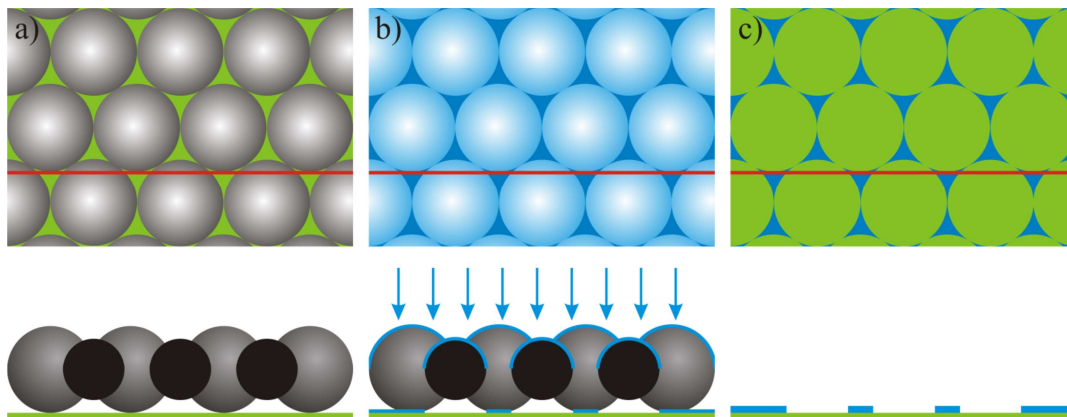
### 2.1 Nanokugellithographie

Ziel der NSL ist die schnelle, großflächige und kostengünstige Erzeugung von regelmäßig angeordneten Mikro- und Nanopartikeln auf einer Substratoberfläche. Dabei sind grundlegend zwei Prozessierungsmöglichkeiten zu unterscheiden: ein materialabtragender und -hinzufügender Ansatz. Letzterer wurde im Rahmen dieser Arbeit genutzt und wird in den folgenden Kapiteln dargestellt.

#### 2.1.1 Grundlagen

In der ursprünglichsten Verwendung besteht der NSL-Prozess aus drei Schritten [41-43]:

- Zuerst wird eine Mono- oder Doppellage von Nanokugeln durch einen Selbstanordnungsprozess auf einem Substrat erzeugt. Dabei ordnen sich die Kugeln im Idealfall hexagonal dichtest gepackt an (vgl. Abb. 1(a)).
- Diese erzeugte Lage dient anschließend während eines Materialabscheidevorgangs entweder aus der Dampfphase oder in einem Sputterdepositionsvorgang als Schattenmaske (vgl. Abb. 1(b)).
- Im letzten Prozessschritt wird die Kugelmaske chemisch oder physikalisch entfernt (vgl. Abb. 1(c)). Das Ergebnis dieser Prozesskette besteht im Idealfall aus einem Substrat mit darauf abgeschiedenen Partikeln mit regelmäßiger Anordnung.



**Abbildung 1:** Skizze, die den NSL-Prozess mit einer Monolage zeigt. In den oberen Teilen der Bilder ist die Kugelanordnung jeweils in Aufsicht, darunter jeweils zugehörig im Querschnitt entlang der in Rot eingezeichneten Linie dargestellt. (a) Das unter der Kugelmonolage liegende Substrat (grün) ist durch die dreieckigen Maskenöffnungen zu erkennen. (b) Während des Verdampfungs Vorgangs werden sowohl das Substrat als auch die Kugeln bedampft. (c) Nach dem Entfernen der Kugeln bleiben konkav geformte dreieckige Strukturen (blau) auf dem Substrat zurück.

Im Folgenden wird die Gestalt und Anordnung der Partikel beschrieben. Die zweidimensionale Morphologie dieser entstehenden Partikel ist durch die Projektion der jeweiligen Maskenöffnung auf die Substratoberfläche bestimmt. Während bei einer Monolage drei benachbarte Kugeln in ihrer Äquatorebene eine konkav geformte, dreieckige Maskenöffnung bilden, formen bei einer Doppellage zwei übereinander angeordnete Kugeltrippel eine sechseckige Öffnung (vgl. Abb. 2). Durch diese Öffnungen wird während des Abscheidens Material nicht nur auf der Kugelmaske, sondern auch auf dem Substrat deponiert.

Die Anordnung der so entstehenden Partikel wird durch die hexagonal geordnete Kugellage bestimmt. Dabei liegen die durch eine Monolage entstehenden Partikel auf den Ecken eines Sechsecks, dessen Innenkreis durch den Durchmesser der verwendeten Kugeln bestimmt wird und zeigen somit eine  $p6mm$ -Symmetrie. Die Anordnung der durch eine Doppellage erzeugten Partikel ist regelmäßig hexagonal, wobei der Abstand benachbarter Partikel gleich dem Kugeldurchmesser und damit deutlich größer als bei einer Monolage ist. Dies begründet sich darin, dass im Idealfall jede zweite Maskenöffnung der Monolage durch eine Kugel der Doppellage verschlossen wird. Die geometrischen Zusammenhänge sind in Abb. 2 verdeutlicht und in Tabelle 1 zusammengefasst.



## 2. Grundlagen

---

$A_{rot} = \frac{a_2^2}{4} \cdot \sqrt{3} = r^2 \cdot \sqrt{3}$ . Von dieser Dreiecksfläche muss die durch die untere Kugel bedeckte Fläche abgezogen und die drei blauen Flächen der Kreissegmente  $A_{Kreissegment}$  addiert werden. Dabei gilt mit  $w_2 = r - \sqrt{a_1^2 - r^2} = \left(1 - \frac{\sqrt{3}}{3}\right) \cdot r$ :

$$A_{Kreissegment} = r^2 \cdot \cos^{-1}\left(1 - \frac{w_2}{r}\right) - (r - w_2) \cdot \sqrt{2rw_2 - w_2^2} = \left(\cos^{-1}\left(\frac{\sqrt{3}}{3}\right) - \frac{\sqrt{2}}{3}\right) \cdot r^2.$$

Für die drei überstehenden Dreiecksspitzen ergibt sich somit

$$3 \cdot A_{Dreieck} = A_{rot} - (A_{Kreis} - 3 \cdot A_{Kreissegment}) = r^2 \sqrt{3} - \left(\pi r^2 - 3r^2 \left(\cos^{-1}\left(\frac{\sqrt{3}}{3}\right) - \frac{\sqrt{2}}{3}\right)\right) \text{ und}$$

für die Partikelfläche  $A_2$  schließlich das Doppelte, da die Partikel aus sechs Dreiecken

$$\text{aufgebaut sind } A_2 = -\left(6 \cdot \sin^{-1}\left(\frac{\sqrt{3}}{3}\right) - 2\sqrt{3} + 2\sqrt{2} - \pi\right) \cdot r^2 \approx 0,0844 \cdot r^2.$$

Zur Berechnung des maximalen Durchmessers eines Dreieckspartikels kann vom Netzebenenabstand  $h = \sqrt{3} \cdot r$  der Kugelradius subtrahiert werden. Damit ergibt sich die maximale Länge der Partikel zu  $d_1 = h - r = (\sqrt{3} - 1) \cdot r$ . Der maximale Durchmesser eines Doppellagenpartikels kann über die Länge der Kreissehne eines der blauen Kreissegmente (vgl. Abb. 2) bestimmt werden. Diese lässt sich über

$$s = 2 \cdot \sqrt{r^2 - (r - w_2)^2} = 2\sqrt{2rw_2 - w_2^2} = \frac{2}{3} \cdot \sqrt{6} \cdot r \text{ berechnen. Der Abstand zwischen zwei}$$

Partikeln beträgt genau  $2r = a_2$ , sodass sich für den Partikeldurchmesser

$$d_2 = 2 \cdot r - s = 2 \cdot r - \frac{2}{3} \sqrt{6} \cdot r = \left(2 - \frac{2}{3} \sqrt{6}\right) \cdot r \text{ ergibt.}$$

### Kugelposition für eine algorithmische Betrachtung der Kugelmasken

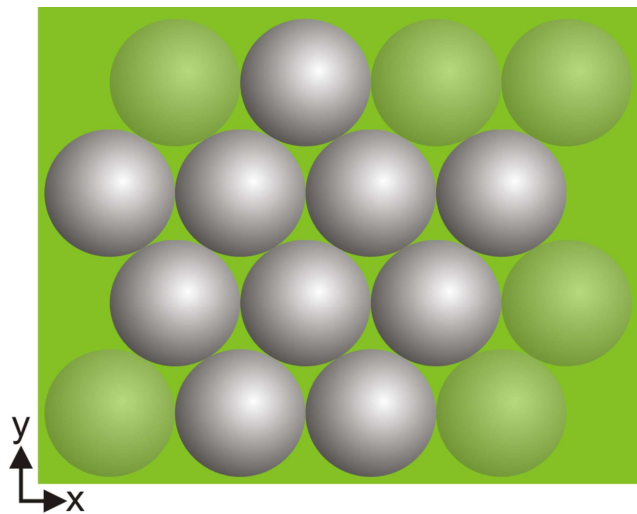
Ausgehend von ideal hexagonal angeordneten Kugeln mit Radius  $r$  können diese jeweils aufsteigend in x- (Index  $k$ ) und y-Richtung (Index  $j$ ) jeweils von 0 bis 4 durchnummeriert werden (vgl. Abb. 3). Dabei ergibt sich die Mittelpunktskoordinate der  $n$ -ten Kugel für die Reihen mit ungeradem  $j$  zu



$$\vec{k}_n = \begin{pmatrix} 2 \cdot r \cdot (k-1) + r \\ r \cdot \sqrt{3} \cdot (j-1) + r \\ r \end{pmatrix} \quad (1)$$

bzw. mit geradem Index j zu

$$\vec{k}_n = \begin{pmatrix} 2 \cdot r \cdot k \\ r \cdot \sqrt{3} \cdot (j-1) + r \\ r \end{pmatrix}. \quad (2)$$



**Abbildung 3: Kugelanordnung zur Nummerierung der Kugeln und Berücksichtigung im Ray-Trace-Algorithmus.**

Bei Doppellagen müssen zusätzlich die Kugeln der zweiten Lage berücksichtigt werden, die sich bei geradem Index j dann zu

$$\vec{k}_n = \begin{pmatrix} 2 \cdot r \cdot k \\ r \cdot \sqrt{3} \cdot (j-1) + \left(1 + \frac{\sqrt{3}}{3}\right) r \\ \frac{2 \cdot \sqrt{6}}{3} \cdot r \end{pmatrix} \quad (3)$$

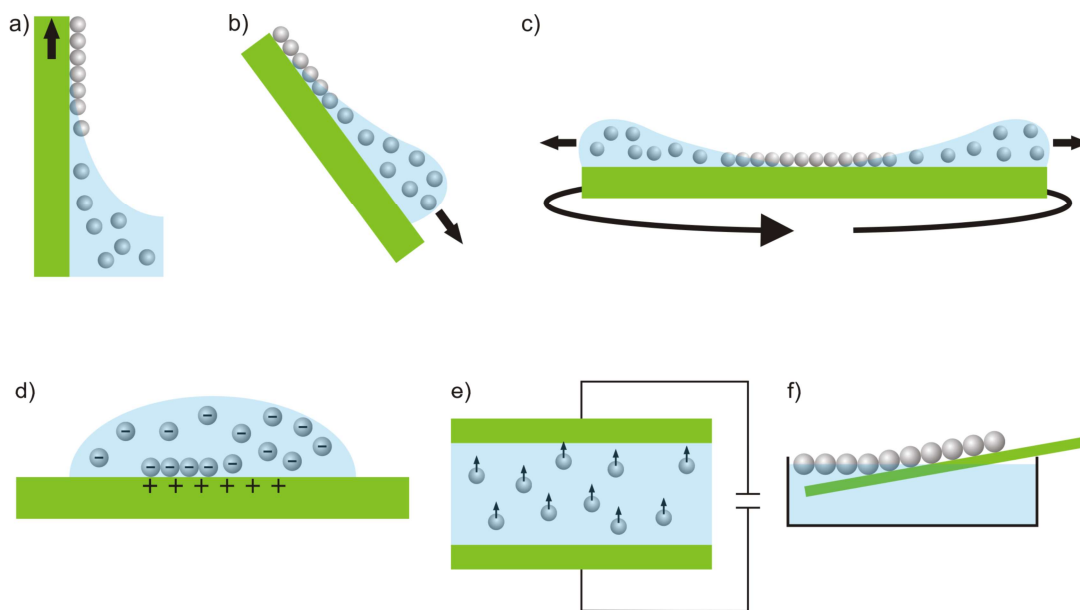
bzw. bei ungeradem j zu

$$\vec{k}_n = \begin{pmatrix} 2 \cdot r \cdot (k-1) + r \\ r \cdot \sqrt{3} \cdot (j-1) + \left(1 + \frac{\sqrt{3}}{3}\right) r \\ \frac{2 \cdot \sqrt{6}}{3} \cdot r \end{pmatrix} \quad (4)$$

ergeben.

### 2.1.2 Selbstanordnungsmethoden

Das Schlüsselement der NSL ist die selbstständige Anordnung der Nanokugeln. In der Literatur sind verschiedene Verfahren vorgestellt worden, mit denen großflächig Nanokugelmasken aus kolloidalen Suspensionen auf einem Substrat abgeschieden werden können. Dazu zählen konvektive Verfahren, wie z. B. Tauch-, Neigungstrockner- und Rakelbeschichtungstechniken [44-46], Schleuderbeschichtungsverfahren [47] (Abb. 4(c)) sowie chemisch oder durch Elektrophorese unterstützte Verfahren [48, 49] (Abb. 4(d, e)). Ferner sind Langmuir-Blodgett-Techniken entwickelt worden, bei denen die Nanokugeln auf einer flüssigen Phase aufschwimmen und der Ordnungsprozess an Grenzschichten (z. B. Luft-Wasser) stattfindet (Abb. 4(f)). Die geordneten Kugellagen können anschließend in einem Abschöpfvorgang auf das Zielsubstrat übertragen werden (Lift-up-Methoden) [50, 51].



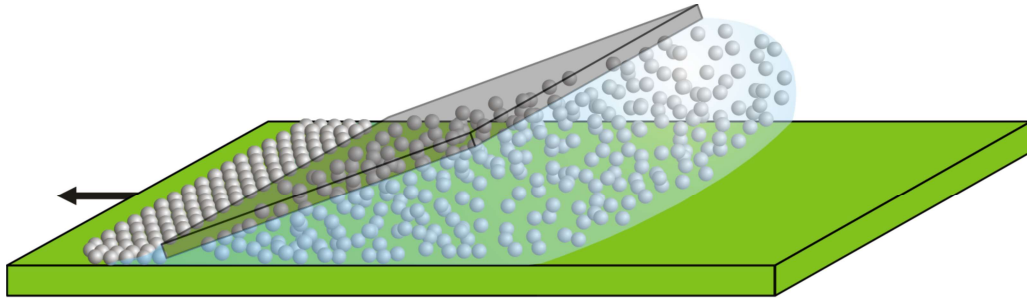
**Abbildung 4: Methoden zur Unterstützung des Selbstanordnungsprozesses von Nanokugeln auf einem Substrat. Erweitert nach [54].**

#### 2.1.2.1 Rakelmethode

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kugelmasken mithilfe der Rakelmethode hergestellt, die im Folgenden beschrieben wird.<sup>1</sup> Bei dieser Methode wird ein Tropfen einer kolloidalen Suspension auf ein Substrat aufgebracht. Dieser Tropfen wird anschließend mittels einer Rakel auf dem Substrat gespreizt. Durch eine relative Bewegung von Substrat und Rakel wird der an der Rakel haftende Tropfen über das Substrat gezogen. An

<sup>1</sup> Viele Sachverhalte der Rakelmethode lassen sich auch auf die anderen konvektiven Selbstanordnungsprozesse übertragen.

der dadurch bewegten Dreiphasengrenze zwischen Substrat, Suspension und Luft kommt es durch die großen Kapillarkräfte zwischen den Kugeln zu einer Anordnung und Deposition der Nanokugeln auf dem Substrat, während die flüssige Phase evaporiert [44].



**Abbildung 5:** Skizze zur unterstützten Selbstanordnung von Nanokugel. Die Rakel wird relativ zum Substrat bewegt. Dabei bildet sich ein Meniskus aus, an dem die Selbstanordnung der Kugeln stattfindet.

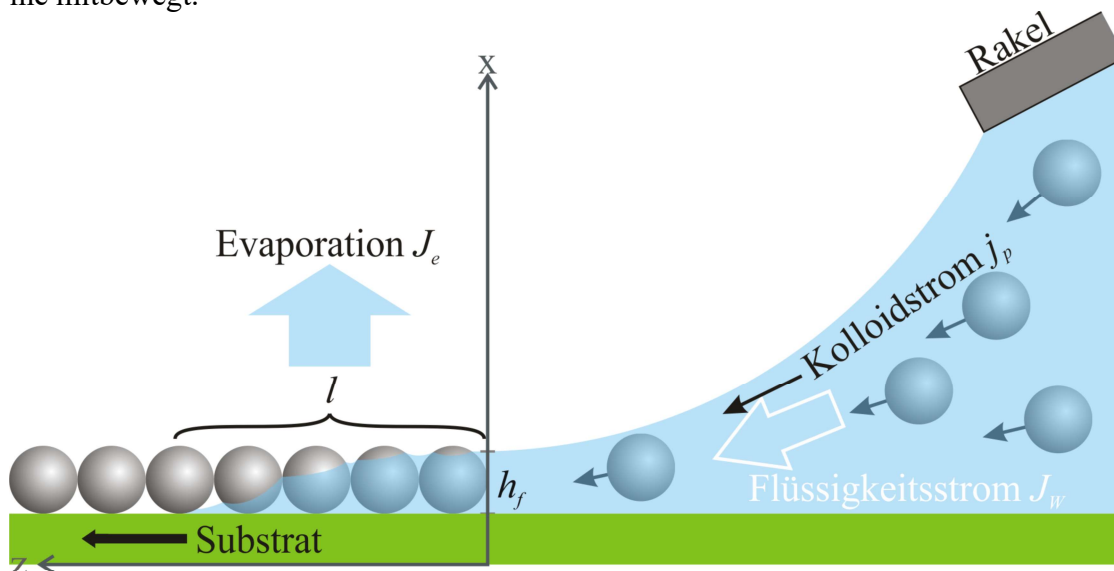
Eine theoretische, mikroskopisch exakte Beschreibung dieses Anordnungsprozesses ist auf Grund der Vielzahl unterschiedlicher Kräfte nicht trivial. Jedoch existieren makroskopische Modelle, die insbesondere die Verdunstung von Flüssigkeit, den Partikeltransport hin zur Kontaktlinie und die Meniskusform berücksichtigen [46, 52, 53]. Diese Parameter hängen wiederum von äußeren Umwelteinflüssen z. B. Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Geschwindigkeit, mit der der Tropfen über das Substrat gezogen wird, den chemischen Eigenschaften des Substrats, der verwendeten Suspension, der Rakel etc. ab.

Um großflächig eine möglichst perfekte zweidimensionale Kugelanordnung (d. h. wenig Fehl- und Defektstellen, hoher Bedeckungsgrad einer Mono- bzw. Doppellage) zu erhalten, muss der Tropfen mit der passenden Geschwindigkeit über das Substrat bewegt werden. Dabei bildet sich im Idealfall ein Gleichgewichtszustand aus, bei dem die Geschwindigkeit der Dreiphasengrenze identische mit der Wachstumsgeschwindigkeit des 2D-Kolloidkristalls ist und die Anzahl der deponierten Kugeln genau der zur Kristallisationslinie hin transportierten Kugelanzahl entspricht. Werden weniger Kugeln in den Bereich der Dreiphasengrenze transportiert als dort auf dem Substrat festgesetzt werden, kommt es dort lokal zu einer Verringerung der Kugelkonzentration. Dies führt zu einer unvollständigen Bedeckung des Substrats. Werden hingegen zu viele Kugeln zur Kristallisationszone transportiert, kann es zu einer Mehrfachlagenbil-

dung oder einem schnelleren 2D-Kristallwachstum kommen. Im nachfolgenden Unterkapitel wird der Kolloidtransportprozess genauer erläutert.

### 2.1.2.2 Konvektiver Kolloidtransport

Zur Modellierung des konvektiven Anordnungsvorgangs an der Dreiphasengrenze wurde von Dimitrov und Nagayama zunächst ein stationärer Zustand beschrieben [52]. Dieser ist dadurch definiert, dass die Kristallisationsgeschwindigkeit mit der Geschwindigkeit der Dreiphasengrenze übereinstimmt, die Ausdehnung der Evaporationszone in ihrer Größe konstant und ein unendlich großes Flüssigkeitsreservoir mit Kolloidpartikeln vorhanden ist. Zur einfachen Beschreibung des Systems ist der Ursprung des Koordinatensystems so gewählt, dass dieser sich mit der Kristallisationslinie mitbewegt.



**Abbildung 6:** Skizze zum konvektiven Anordnungsvorgang von Nanokugellagen. Durch Verdunstung in der Evaporationszone kommt es zu einem Flüssigkeitsstrom  $J_w$  hin zur Kristallisationslinie. Der Flüssigkeitsstrom sorgt für einen Kolloidstrom  $j_p$  in Richtung Kristallisationslinie.

In der Evaporationszone entsteht durch das Verdunsten der Wassermoleküle ein lokaler Evaporationsfluss  $j_e(z)$  der Wassermoleküle. Dieser ist von der Temperatur und Luftfeuchtigkeit des umgebenden Gases abhängig. Der gesamte Evaporationsfluss ergibt

sich damit zu  $J_e = \int_0^{\infty} j_e(z) dz$ . Zur Vereinfachung kann die Hilfsgröße der Evaporations-

länge  $l$  eingeführt werden. Diese Länge entspricht der Ausdehnung eines gleichmäßigen und reinen Wasserfilms ohne Kolloidpartikel, der den gleichen gesamten Evaporationsfluss erzeugt wie der Kugelfilm. Da bei dieser Annahme der lokale Evaporationsfluss des reinen Wassers  $j_{pw}$  nur von der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit des um-

gebenden Gases abhängt und nicht vom Ort, vereinfacht sich der gesamte Evaporati-

onsfluss des gleichmäßigen Wasserfilms zu  $\int_0^l j_{pw} dz = l \cdot j_{pw} = J_e$ , womit  $l = J_e / j_{pw}$  ein-

geführt werden kann. Da ein stationärer Zustand vorliegt, d. h. die Ströme konstant sind, muss auch  $l$  konstant sein. Die verdampften Wassermoleküle müssen daher vollständig durch Wassermoleküle aus dem Reservoir ersetzt werden, wodurch es zu einem Kompensationsfluss der flüssigen Phase  $J_w = J_e$  hin in die Evaporationszone kommt. Auf mikroskopischer Ebene lässt sich der Suspensionsfluss definieren als  $J_w = h_f j_w$ , wobei  $h_f$  die Höhe des Meniskus am Übergang aus dem Reservoir zur Evaporationszone ist. Für  $j_w$  gilt  $j_w = N_w V_w v_w$  mit der Molekülteilchenzahl pro Einheitsvolumen  $N_w$ , dem Molekülvolumen  $V_w$  und  $v_w$  der mittleren Geschwindigkeit, mit der sich die Moleküle in Richtung Evaporationszone bewegen. Dieser Flüssigkeitsfluss der Suspension führt zu einem analog definierten Partikelfluss  $j_p = N_p V_p v_p$  der Nanokugeln in Richtung Kristallisationslinie, die durch den Wasserfluss mitgetragen werden. Dabei ist  $j_p$  proportional zu  $j_w$ . Mit dem Volumenanteil aller Kolloide  $\phi = N_p V_p$  ergibt sich die Proportionalitätsgleichung zu  $j_p = (\beta \phi) / (1 - \phi) \cdot j_w$ . Der Proportionalitätsfaktor  $\beta$  hängt von der Wechselwirkung zwischen Partikel-Partikel, Partikel-Suspension und Partikel-Substrat ab und liegt zwischen 0 und 1. Er beschreibt die Proportionalität zwischen der mittleren Partikelgeschwindigkeit und der mittleren Wassermolekülgeschwindigkeit  $v_p = \beta v_w$ . Je größer die Wechselwirkung zwischen den Partikeln untereinander bzw. zum Substrat ist, desto langsamer bewegen sich die Partikel. Der Partikelfluss hat direkten Einfluss auf das Kristallwachstum, da nur die zur Kristallisationsgrenze transportierten Kolloide sich dort anlagern können. Die Kristallisationsgeschwindigkeit  $v_c$ , mit der sich die Grenze verschiebt, hängt also einerseits von der Art des entstehenden Kristalls und andererseits vom Partikelfluss ab. Je nach Kristall (definiert über seine Höhe  $h$  und seine Porosität  $\epsilon$ ) wird eine bestimmte Anzahl an Nanokugeln für eine festgelegte Strecke benötigt. Diese werden über den Partikelfluss  $h_f j_p$ , der durch die Höhe  $h$  des Meniskus hindurchströmt, zur Verfügung gestellt. Zusammen ergibt sich daraus die Gleichung  $v_c h (1 - \epsilon) = h_f j_p$ . Unter Berücksichtigung obiger Definitionen lässt sich aus dem Modell von Dimitrov und Nagayama die ideale Kristallisationsgeschwindigkeit ableiten:

$$v_c = \frac{l \cdot j_{pw} \cdot \beta \cdot \phi}{h \cdot (1 - \epsilon) \cdot (1 - \phi)} \quad (5)$$

## 2. Grundlagen

---

Für großflächige und gleichmäßige Kugelanordnungen müssen die Kristallisationsgeschwindigkeit und die Geschwindigkeit, mit welcher der Tropfen über das Substrat bewegt wird, übereinstimmen. Da der Verdunstungsstrom eines reinen Wasserfilms ( $l \cdot j_{pw}$ ) nur von der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit der Umgebung abhängt, kann über diese Parameter für jede Suspension ( $\beta$ ,  $\phi$  sind suspensionsabhängig) eine optimale Rakelgeschwindigkeit zur Mono- bzw. Doppellagenabscheidung eingestellt werden. Evaporiert die Suspensionsflüssigkeit zu schnell, führt dies zu einem großen Partikelstrom und zu einer hohen Partikeldichte, woraus ein Höhenwachstum des Kristalls folgt. Ist der Verdunstungsstrom zu niedrig, werden nicht ausreichend Partikel zur Kristallisationslinie transportiert und die entstehende Kugellage schließt sich nicht flächendeckend, wodurch bei Monolagen folglich unbedeckte Bereiche entstehen.

### 2.1.2.3 Partikel-Wechselwirkungen

Experimentell ist die Proportionalitätskonstante  $\beta$  schwer bestimmbar und hängt unter anderem von den chemischen Zuständen der Substrat- und Nanokugeloberflächen ab. Anhaltspunkte kann das Zeta-Potential geben, welches das elektrische Potential eines sich bewegenden und mit Oberflächenladung behafteten Partikels in einer ionischen Suspension beschreibt. Die Ionen lagern sich dabei aufgrund elektrostatischer Anziehungskräfte um das Partikel an und bilden dadurch eine elektrische Doppelschicht [57]. Diese schirmt die Oberflächenladung des Partikels ab, wodurch weiter entfernte Ionen nur noch schwach von dem Partikel beeinflusst werden. Bewegt sich das Partikel durch die Suspension, wird ein Teil dieser schwach gebundenen Ionen abgetrennt, sodass das Partikel von einem elektrischen Potential umgeben ist und nach außen hin nicht mehr elektrisch neutral erscheint. Das an der Abschergrenze definierte Zeta-Potential beeinflusst somit maßgeblich die Partikel-Partikel-Wechselwirkungen beim Anordnungsprozess. Auf ionische Suspensionsmittel kann jedoch nach der DLVO-Theorie (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) nicht verzichtet werden, da ansonsten keine stabile kolloidale Suspension hergestellt werden kann [58].

Um den Anordnungsprozess der Kugeln zu unterstützen, kann das Substrat vorbehandelt werden. Experimentell wurde festgestellt, dass die Kugeln sich besonders gut anordnen lassen, wenn der Kontaktwinkel  $\theta$  zwischen der Substratoberfläche und der Suspension klein ist [45, 59]. Der Kontaktwinkel hängt über die Young-Gleichung direkt mit den Ober- bzw. Grenzflächenenergien zusammen [60]:



$$\begin{aligned}\gamma_{sg} &= \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos(\theta) \\ \Leftrightarrow \theta &= \arccos((\gamma_{sg} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lg}).\end{aligned}\quad (6)$$

Dabei sind  $\gamma_{sg}$ ,  $\gamma_{sl}$  bzw.  $\gamma_{lg}$  die Grenzflächenenergien zwischen Festkörper und Gasphase, Festkörper und Flüssigkeit sowie zwischen Flüssigkeit und Gasphase. Experimentell lässt sich die Oberflächenenergie des Substrates sowohl durch chemische Verfahren (z. B. RCA-Reinigung [55, 56]) als auch durch physikalische Verfahren (z. B. Plasmabehandlung mit Sauerstoff) ändern. In beiden Verfahren nimmt die Schichtdicke der natürlichen Oxidschicht leicht zu. Freie Bindungen werden anschließend mit OH-Molekülen abgebunden. Da die OH-Bindungen einen stark polaren Charakter haben, ist die Wechselwirkung mit polaren Molekülen, wie z. B.  $H_2O$ , groß und das Substrat zeigt eine hohe Benetzbarkeit durch polare Suspensionen. Dadurch stellt sich während der Kugeldeposition auf den so vorbehandelten Substraten ein flacher Kontaktwinkel mit der Suspension ein.

#### 2.1.2.4 Maskenfehler

Die experimentell hergestellten Kugellagen zeigen lokale und langreichweitige Defekte. Zu den lokalen Defekten zählen Kugelfehlstellen (vgl. Abb. 7 (A)) und Kugeln, deren Durchmesser signifikant vom mittleren Durchmesser oder von der Kugelform ab-

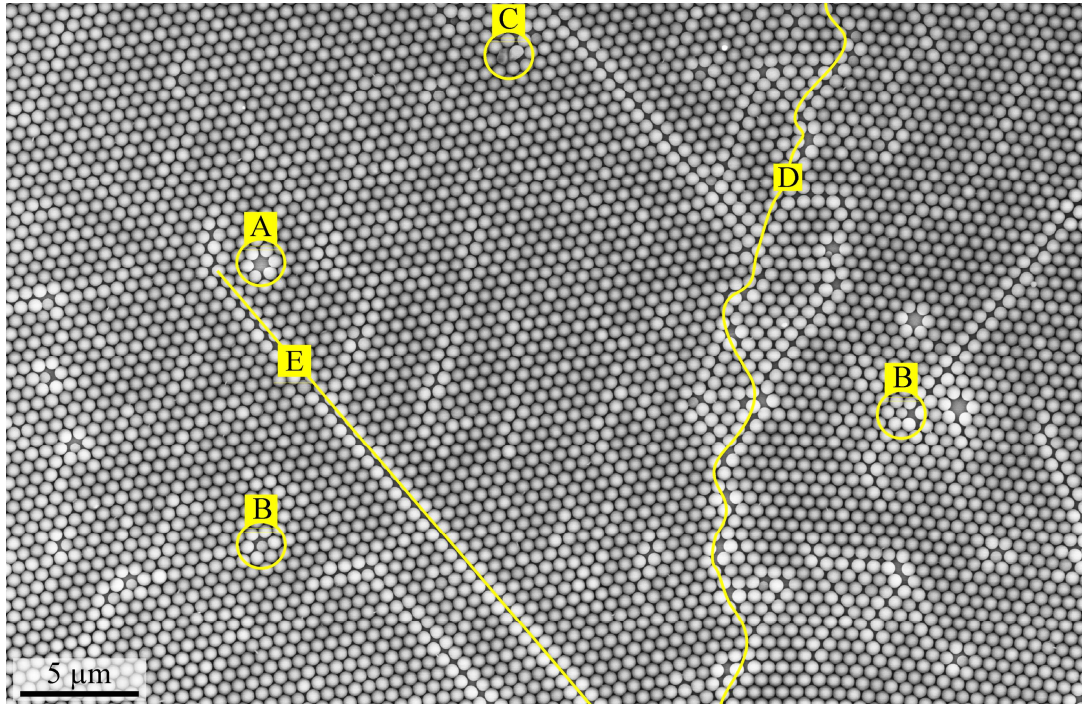
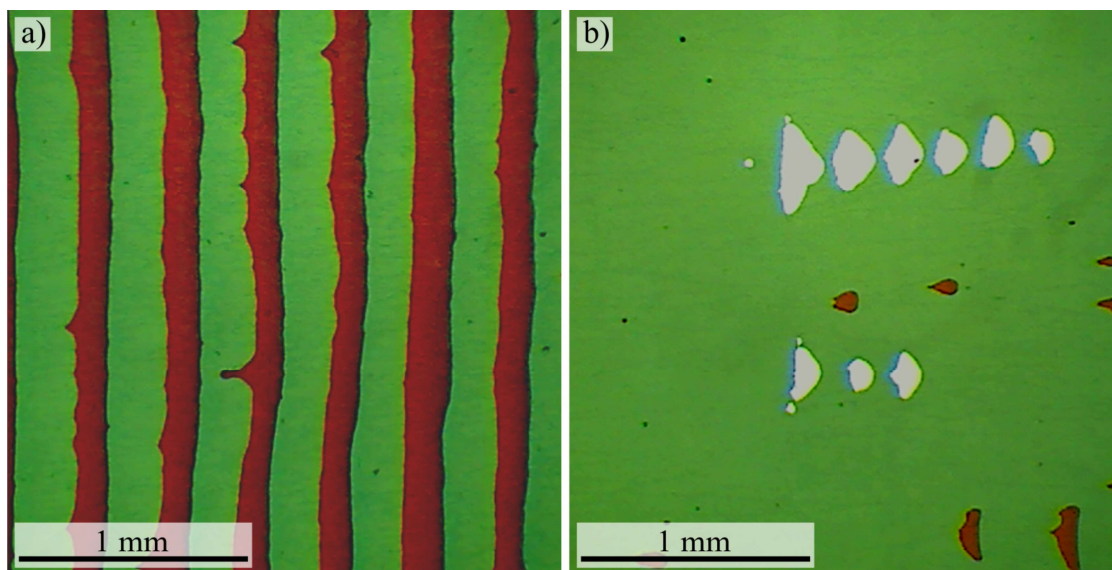


Abbildung 7: Auftretende Defekte in experimentell hergestellten Kugelmasken. Zu erkennen sind einerseits lokale Defekte, wie z. B. Fehlstellen (A), zu kleine Kugeln (B) oder Kugelabweichungen (C), andererseits langreichweitige Korngrenzen (D) und Versetzungen (E).

## 2. Grundlagen

weichen (vgl. Abb. 7 (B) und (C)). Beispiele für langreichweitige Defekte sind Korngrenzen (vgl. Abb. 7 (D)), an denen sich die Kristallorientierung ändert oder Versetzungen, bei denen zwar die Orientierung erhalten bleibt, die Kugeln aber entlang einer Kristallachse leicht gegeneinander verschoben sind (vgl. Abb. 7 (E)).

Neben solch strukturellen Defekten gibt es bei Proben, die mit Hilfe eines bewegten Meniskus hergestellt werden, häufig unerwünschte Bereiche, die entweder gar nicht oder aber mit Mehrfachlagen bedeckt sind. Dies kann an einer unpassenden Rakelgeschwindigkeit liegen, die aufgrund unterschiedlicher Faktoren, z. B. Randbereiche, inhomogene Oberflächen, lokale Strömungseinflüsse, etc., nicht für die gesamte Rakelbreite ideal gewählt werden kann. Dadurch kann es bei einer für eine Monolage lokal zu niedrigen Rakelgeschwindigkeit zu einer Aufkonzentrierung der Kugeln in der Suspension vor der Kristallisationslinie kommen. Wenn die Kugelkonzentration hoch genug ist, führt dies zur Bildung von Doppel- bzw. Mehrfachlagen, bis die Konzentration an der Dreiphasengrenze wieder gesunken ist. Dabei ist ein hysteretischer Verlauf zu beobachten, der zu einem Streifenmuster führt (vgl. Abb. 8(a)).



**Abbildung 8:** Lichtmikroskopische Bilder von Silizium, welches über die Rakelmethode mit 618 nm großen Polystyrolkugeln beschichtet ist. Weiße Bereiche zeigen unbedeckte Flächen, grüne Bereiche Kugelmonolagen und rote Bereiche Kugeldoppellagen. In (a) war die Rakelgeschwindigkeit zu niedrig, wodurch sich ein Streifenmuster mit Doppellagen bildet. In (b) sind sogenannte Regenschirmdefekte gezeigt, in denen sich keine Kugeln angeordnet haben.

Ein weiterer Effekt betrifft den Flüssigkeitsmeniskus, der lokal an Pinningzentren, wie z. B. chemischen oder morphologischen Inhomogenitäten, festgehalten und dadurch verformt werden kann. Beim Voranschreiten der Kontaktlinie in der Umgebung des Pinningzentrums kann der Meniskus mit erhöhter Geschwindigkeit von diesen abrei-



ßen. Dies führt zu sogenannten Regenschirmdefekten (vgl. Abb. 8(b)), bei denen Bereiche nicht mit Kugeln bedeckt werden. Die festgehaltene Seite des Defektbereichs hat meist eine abgerundete Form, die durch die Minimierung der Krümmung der Kontaktlinie erklärt werden kann. Kommt es zum Abreißen, bewegt sich die Kontaktlinie für ein Kristallwachstum zu schnell vorwärts. Nachdem die Kontaktlinie wieder geradlinig zum restlichen Meniskus verläuft, setzt das Kristallwachstum erneut ein.

### *2.1.3 Thermisch induzierte Modifikation von Maskenöffnungen*

Um eine höhere Variation von erzeugbaren Partikelformen zu ermöglichen, kann die Kugelmaske gezielt modifiziert werden. Dies kann je nach Material der Nanokugeln durch chemische (z. B. Lagern in einer Lösungsmittelatmosphäre) und/oder physikalische Wechselwirkungen (z. B. Ionenstrahlen, Plasmabehandlungen, thermische Behandlung) geschehen und zu einer Vergrößerung oder Verkleinerung der Maskenöffnung führen [61, 62]. In dieser Arbeit wird insbesondere die thermische Behandlung von Polystyrolnanokugelmasken genutzt und im Folgenden beschrieben, da dies ein methodisch einfacher und gut kontrollierbarer Prozess ist.

Durch Erwärmung von Polystyrol-Nanokugelmasken auf Temperaturen nahe der Glasübergangstemperatur wird den Polymeren an der Oberfläche der Nanokugeln so viel Energie gegeben, dass eine äußere Schicht der Polystyrol-Nanokugel in einen zähflüssigen Zustand übergeht. Da an der Kontaktstelle zwischen zwei Kugeln ein besonders kleiner Krümmungsradius existiert, sind dort die auftretenden Kapillarkräfte besonders hoch, wodurch es zu einem Materialtransport in Richtung dieser Kontaktstellen kommt. Dadurch verformen sich die Maskenöffnungen zu kleineren und rundlich geformten Öffnungen. Ebenso sind an den Kontaktstellen zwischen den Kugeln und dem Substrat kleine Krümmungsradien vorhanden, wodurch es dort ebenfalls zu einem Materialtransport in diese Bereiche kommt. Das Resultat dieser Wärmebehandlung ist eine Deformation der Kugeln zu sechseckig geformten Strukturen. Je nach Fortschritt des Temperprozesses verändert sich dabei die Maskenöffnung von konkaven Dreiecken zu kleinen runden Öffnungen. Bei weiterer Prozessierung verschließen sich die Öffnungen komplett.

### 2.2 Plasmonik

In diesem Kapitel werden ausgewählte Grundlagen zum Forschungsgebiet ‚Plasmonik‘ zusammenfassend dargestellt. Die Plasmonik ist ein Teilgebiet der Nanooptik, welches sich mit der Wechselwirkung von Licht und elektrisch leitenden Strukturen beschäftigt. Als Plasmon wird ein Quasiteilchen bezeichnet, welches die kollektive und quantisierte Schwingung von Ladung beschreibt. Da im Rahmen dieser Arbeit gezielt Strukturen für die Anregung von lokalisierten Oberflächenplasmonen hergestellt werden, stehen diese im Vordergrund der Beschreibung, weshalb Volumenplasmonen vernachlässigt werden.

#### 2.2.1 Oberflächenplasmon-Polariton

Oberflächenplasmonen-Polaritonen (SPP - *Surface Plasmon Polaritons*) sind spezielle Plasmonen, die als elektromagnetische Wellen verstanden werden können, welche an Ladungsdichteschwankungen in Leitern nahe ihrer Oberfläche gekoppelt sind. Sie propagieren entlang der Trennfläche zwischen einem Leiter und einem Dielektrikum und besitzen ein evaneszentes Feld senkrecht zur Ausbreitungsrichtung, welches in beide Medien eindringt und exponentiell abklingt [10, 64]. Aus den Maxwell-Gleichungen und den Stetigkeitsbedingungen an der Grenzfläche folgt, dass SPPs lediglich als transversal magnetische (TM) Moden existieren können, nicht jedoch als transversal elektrische (TE) Moden [10]. Die Dispersionsrelation von SPPs an einer Grenzfläche folgt ebenfalls direkt aus den Maxwell-Gleichungen und den Stetigkeitsbedingungen. Sie lässt sich als

$$\beta = k_0 \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (7)$$

schreiben. Dabei ist  $\beta$  die Propagationskonstante entlang der Grenzfläche und entspricht der Komponente des Wellenvektors entlang der Propagationsrichtung [10]. Die dielektrischen Funktionen vom Metall ( $\epsilon_1$ ) und Dielektrikum ( $\epsilon_2$ ) an der Grenzfläche sind im Allgemeinen frequenzabhängig. Der imaginäre Anteil von  $\epsilon_1$  beschreibt die Dämpfung im Metall. Für große Propagationskonstanten strebt die Frequenz gegen einen Grenzwert, der sogenannten Oberflächenplasmonenresonanz  $\omega_{\text{SP}}$ . Dabei wird  $\beta$  in realen Metallen durch die Dämpfung begrenzt. Die Propagationslänge eines SPPs ist definiert als  $L = [2 \cdot \Im(\beta)]^{-1}$  und liegt typischerweise im Bereich zwischen 10 und 100  $\mu\text{m}$  [10].

### 2.2.2 Lokalisierte Oberflächenplasmonen

Werden die Oberflächenplasmonen in ihrer räumlichen Ausbreitung eingeschränkt, wird von lokalisierten Oberflächenplasmonen gesprochen. Diese räumliche Einschränkung kann dadurch erreicht werden, dass keine durchgängige leitfähige Oberfläche angeboten wird. Stattdessen ist die metallische Oberfläche dann strukturiert, wobei die Strukturierungskonstante kleiner als die Propagationslänge  $L$  der SPPs ist. Das Resultat sind voneinander separierte Nanopartikel. Einfallende elektromagnetische Felder können dann zwar weiterhin mit den frei beweglichen Elektronen in solchen Nanostrukturen wechselwirken und sie zu Oszillationen anregen, diese Oszillationen sind allerdings durch die Partikelränder begrenzt und somit lokalisiert. D. h. ein Oberflächenplasmon kann zwar im Partikel erzeugt werden, wird jedoch an den Grenzflächen reflektiert. Dadurch kommt es zu einer Überlagerung von hin- und rücklaufendem Oberflächenplasmon und somit zu einer Art stehenden Welle [63]. Dieses vereinfachte Bild motiviert die geometrische Abhängigkeit der Wechselwirkungscharakteristik. Gleichzeitig sind nicht nur die Partikelabmessungen, sondern auch die verwendeten Materialien der Struktur, des Substrats und der Strukturumgebung von entscheidendem Einfluss auf die plasmonischen Eigenschaften.

#### 2.2.2.1 Material der plasmonischen Struktur

Wie bereits in der Einführung von Kapitel 2.2 beschrieben, beruht die Funktionsweise plasmonischer Strukturen auf der Kopplung der Energie von Photonen mit freien Elektronen, wie sie z. B. in Metallen vorliegt. Häufig wird für die Beschreibung von Metallen in optischen Wechselfeldern das einfache Drude-Modell benutzt, welches zwar nicht alle Eigenschaften von jedem Metall, jedoch viele optische Eigenschaften im Frequenzbereich des nahen Infrarots hinreichend genau beschreibt. Aus diesem Grund wird nachfolgend ein Überblick über das Drude-Modell und darauf aufbauend ein erweitertes Modell der relativen Permittivität für Metalle gegeben.

Im Drude-Modell werden Metalle als Kristalle mit festen Ionenpositionen beschrieben. Die zugehörigen Leitungselektronen sind innerhalb des Kristalls beweglich, also nicht an ein spezielles Ion gebunden und bilden das freie Elektronengas [65]. Wird ein Metall in ein elektromagnetisches (Wechsel-)Feld  $\vec{E}$  gebracht, werden die freien Elektronen als geladene Teilchen durch die elektrische Kraft beschleunigt und folgen somit

## 2. Grundlagen

---

dem Feld. In begrenzten Volumina entsteht dadurch eine Ladungstrennung, bis sich ein entsprechend großes Gegenfeld ausgebildet hat. Die Elektronenbewegung ist jedoch im Allgemeinen nicht ungestört, sondern wird durch Stöße behindert, sodass sich nur ein endlicher, zur Feldstärke proportionaler Strom einstellt. Die phänomenologische Größe „mittlere Stoßzeit  $\tau$ “ gibt die mittlere Zeit zwischen zwei Kollisionen an und ist somit innerhalb der Theorie ein Maß für den elektrischen Widerstand. Bei einem harmonisch oszillierenden äußeren Feld  $\vec{E}_0 e^{-i\omega t}$  ergibt sich die Bewegungsgleichung der freien Elektronen zu

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{r}(t) + \frac{1}{\tau} \frac{\partial}{\partial t} \vec{r}(t) = -\frac{e}{m_e} \vec{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (8)$$

mit der effektiven Elektronenmasse und -ladung  $m_e$  bzw.  $-e$  [10]. Die Lösung  $\vec{r}(t)$  dieser Differentialgleichung kann als Verschiebung um die Ruhelage der Elektronen verstanden werden und ergibt sich zu

$$\vec{r}(t) = \frac{e}{m_e} \cdot \frac{\vec{E}_0 e^{-i\omega t}}{\omega^2 + i\omega \frac{1}{\tau}}. \quad (9)$$

Wird dieser Ausdruck in die Definition der Polarisation  $\vec{P} = -n \cdot e \cdot \vec{r}$  eingesetzt und mit der ersten Materialgleichung

$$D = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (10)$$

verknüpft, ergibt sich für die relative Permittivität  $\epsilon_r$

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega \frac{1}{\tau}}, \quad (11)$$

was sich in einen Real- und Imaginärteil,  $\epsilon_r(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  aufteilen lässt:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (12)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}. \quad (13)$$

Dabei wurde die freie Elektronendichte  $n$  mit der Dielektrizitätskonstante des Vakuums  $\epsilon_0$ ,  $e^2$  und  $m_e$  zur sogenannten Plasmafrequenz im Volumen

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n e^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (14)$$

zusammengefasst.

Während im Drude-Modell alle Elektronen im Metall als frei angesehen werden, ist dies für typischerweise verwendete Edelmetalle wie Gold und Silber nicht zutreffend. Das Modell ist daher nur für niedrige Frequenzbereiche eine hinreichend genaue Näherung. Im Allgemeinen existieren in solchen Metallen zusätzlich gebundene Elektronen, die durch einfallendes kurzwelliges Licht in energetisch höherliegende Bänder angeregt werden können, beispielsweise bei Gold vom 5d- ins 6sp-Orbital (vgl. [10], S.14). Die Auswirkungen dieser Interbandübergänge können durch zusätzliche Terme in Gl. 11 innerhalb der relativen Permittivität berücksichtigt werden. Dabei können die Interbandübergänge in Anlehnung an einen gedämpften Oszillator jeweils durch

$$\varepsilon_{ib}(\omega) = 1 + \frac{\omega_{ib}^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (15)$$

beschrieben werden. Hierbei ist  $\omega_0$  die Eigenfrequenz der jeweiligen gebundenen Elektronen,  $\gamma$  deren Dämpfungskonstante und  $\omega_{ib}$  ein Maß für die an den jeweiligen Bandübergängen beteiligten Elektronendichten, also die Gewichtung des jeweiligen Bandübergangs [10]. Die Gl. 11 und 15 bilden somit zusammen ein Modell für die Beschreibung der dielektrischen Funktion von Metallen

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{ib}(\omega) + 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\frac{1}{\tau}} \quad (16)$$

Aus Gl. 15 ergibt sich für den langwelligen Bereich für jeden Bandübergang ein konstanter Wert ( $\omega \rightarrow 0$ ). Alle Konstanten können summiert als  $\varepsilon_\infty$  zusammengefasst werden, wodurch sich Gl. 17 ergibt:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\frac{1}{\tau}} = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} + i\frac{\omega_p^2\tau}{\omega(1 + \omega^2\tau^2)} \quad (17)$$

Bei optischen Frequenzen ergibt sich für Edelmetalle ein negativer Realteil der dielektrischen Funktion. Dies kann im Gegensatz zu Dielektrika als ein gegenphasiges Oszillieren der Elektronen gedeutet werden.

### 2.3 Numerische Berechnung von lokalisierten Oberflächenplasmonen

Die Kenntnis der Wechselwirkungseigenschaften von plasmonischen Nanopartikeln mit einer äußeren Störung, z. B. einem elektromagnetischen Feld, ist für viele Anwendungen von elementarer Bedeutung. Simulationen können eingesetzt werden, um ge-

zielter die gewünschten Eigenschaften der herzustellenden plasmonischen Partikel einzustellen. Dafür müssen die Maxwell-Gleichungen in Materie gelöst werden. Dies ist nur für relativ einfache Geometrien analytisch durchführbar, weshalb numerische Verfahren zur Lösung der Maxwell-Gleichungen entwickelt worden sind. In diesem Kapitel werden zwei Lösungsverfahren zusammenfassend präsentiert, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Zuerst wird die Finite-Integral-Methode und anschließend eine Randelementmethode erläutert. In beiden Ansätzen kann nicht der gesamte Raum beschrieben werden, wodurch eine Unterscheidung des Raumes in ein *zu untersuchendes Gebiet* und *den restlichen Raum* sinnvoll ist. In Kapitel 2.3.1 werden deshalb unterschiedliche Randbedingungen erläutert.

### 2.3.1 Randbedingungen

Bei der Eingrenzung auf ein begrenztes Rechengebiet muss dessen Rand besonders berücksichtigt werden, damit dort keine unphysikalischen Vorgänge die Aussagen der Berechnungen beeinflussen. Im Rahmen dieser Arbeit werden offene und periodische Randbedingungen benutzt.

Offene Randbedingungen können dann benutzt werden, wenn die zu berechnende Struktur isoliert betrachtet werden soll, wenn z. B. nur das lokale Feld an einer einzelnen Struktur untersucht werden soll. Dabei muss sichergestellt werden, dass propagierende und evaneszente Wellen den Rand ohne Reflexionen passieren können. In der Software CST-Microwave Studio ist der Ansatz einer *perfectly matched layer* implementiert, bei der das Rechengebiet um mehrere Lagen eines künstlichen, impedanzangepassten Metalls ergänzt wird [70]. Dadurch können diese Schichten die auftretenden elektromagnetischen Wellen nahezu ohne Reflexionen absorbieren.

Periodische Randbedingungen (PBC - periodic boundary conditions) bieten sich immer dann an, wenn die zu berechnenden Strukturen periodisch aufgebaut sind und sehr viel kleiner als das interessante Volumen sind. Dabei wird das Rechengebiet so gestaltet, dass der Teil der elektromagnetischen Strahlung, der das zu berechnende Volumen auf der einen Seite verlässt, auf der jeweils gegenüberliegenden Seite wieder von außen eingestreut wird. Dadurch kommt es mathematisch zu einem unendlich ausgedehnten, periodisch aufgebauten Raum.

Unterschiedliche Randbedingungen können auch gleichzeitig für unterschiedliche Seiten des Rechenvolumens benutzt werden. Offene Randbedingungen können z. B. zur Untersuchung von Transmissionseigenschaften genutzt werden. Dazu wird eine elektromagnetische Welle von oben in das Rechenvolumen eingeprägt, welche durch das Probenvolumen propagiert und unterhalb der Probe analysiert wird, um dann das Probenvolumen durch die offene Randbedingung wieder verlassen zu können. Diejenigen Anteile der Welle, die durch die Seiten das Probenvolumen verlassen, werden durch periodische Randbedingungen auf der gegenüberliegenden Seite wieder eingekoppelt. Dadurch kommt es zu einer virtuellen 2-dimensionalen unendlichen Ausdehnung, wohingegen die Ausdehnung in die dritte Dimension begrenzt ist.

### 2.3.2 Methode der *Finiten Integration*

In dieser Arbeit wurden mit Hilfe der Software ‚Microwave Studio‘ plasmonische Strukturen virtuell entworfen und ihre optischen Eigenschaften untersucht [66]. Die Software löst die makroskopischen Maxwell-Gleichungen in integraler Form in einem endlichen Volumen mit Hilfe der Methode der *Finiten Integration* [67, 68], die im Folgenden in ihren Grundzügen dargestellt wird. Eine ausführlichere Darstellung findet sich in [69].

#### **Diskretisierung des Raumes**

Innerhalb eines Volumens wird zuerst die gewünschte Struktur definiert. Dafür bietet das Softwarepaket eine Konstruktionsoberfläche. Abhängig von der Struktur wird das Volumen anschließend räumlich diskretisiert. In dieser Arbeit wird ein rechtwinkliges hexahedrales Gitter verwendet, für welches der Lösungsalgorithmus „Time-Domain-Solver“ in der Software implementiert ist. Jede Gitterzelle definiert dabei einen Bereich mit homogenen Materialeigenschaften, also einer für die gesamte Zelle konstanten relativen Permittivität  $\epsilon_r$  und einer konstanten Permeabilität  $\mu_r$ . Je nach Struktur kann es dadurch zu Modellierungsfehlern kommen, da Strukturgrenzen durch eine Zelle verlaufen können und diese Zelle somit eigentlich mit mehr als einem Material gefüllt sein müsste. Solche Strukturen können dann durch eine feinere Diskretisierung besser angenähert werden. Dies impliziert jedoch eine Erhöhung der Anzahl an Gitterzellen und damit einen erhöhten Rechenaufwand, weshalb in der verwendeten Soft-

## 2. Grundlagen

ware die *Perfect Boundary Approximation* implementiert ist, die die Anzahl der Zellen auch bei runden Strukturen niedrig halten kann [71].

Das Rechengebiet wird durch ein sogenanntes primäres Gitter  $G$  mit

- $N_P$  Gitterpunkten  $P_n (n=1, \dots, N_P)$ ,
- $N_L$  Gitterkanten  $L_n (n=1, \dots, N_L)$ ,
- $N_A$  Gitterflächen  $A_n (n=1, \dots, N_A)$  und
- $N_V$  Gitterzellen  $V_n (n=1, \dots, N_V)$  diskretisiert.

Die Orientierungen der Flächen und Kanten sind willkürlich, aber fest gewählt. Für den Lösungsalgorithmus ist es sinnvoll, ein zweites Gitternetz zu definieren, welches duales Gitter  $\tilde{G}$  genannt wird. Die Mittelpunkte der Gitterzellen des primären Gitters

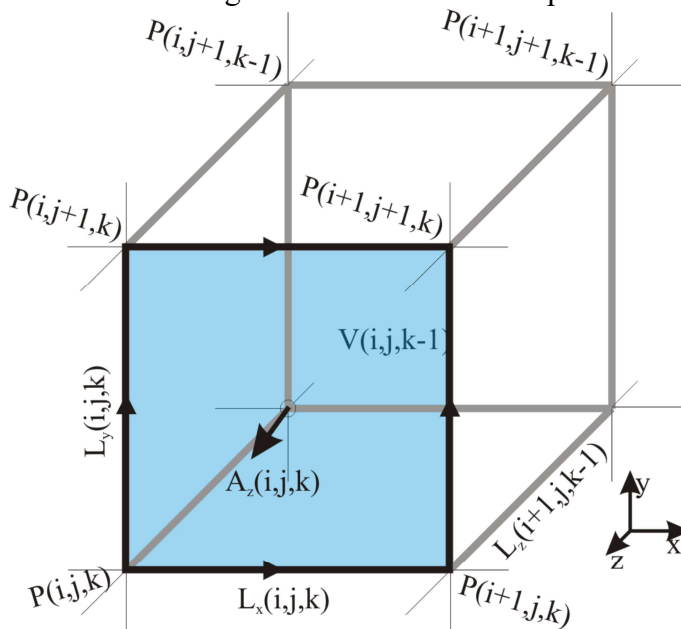


Abbildung 9: Kanonische Indizierung einer Gitterzelle in der FIT.

bilden in diesem speziellen Fall die Eckpunkte der Gitterzellen des dualen Gitters. Dieses Gitter hat folglich die gleiche Anzahl an Gitterzellen  $\tilde{V}_n$ , -flächen  $\tilde{A}_n$ , -kanten  $\tilde{L}_n$  und -punkten  $\tilde{P}_n$  wie das primäre Gitter. Die Orientierungen werden gleich zum primären Gitter gewählt. Dadurch ergibt sich, dass jede Kante des primären/dualen Gitters die Fläche einer Gitterzelle aus dem dualen/primären Gitter in genau

einem Punkt schneidet, wobei die Randbereiche ausgenommen sind. Jeder Punkt  $P$  in dem Gitter kann bei kanonischer Indizierung durch drei Indizes  $i, j$  und  $k$  definiert werden  $P(i, j, k) = (x_i, y_j, z_k)$ . Die Kanten und Flächen werden dabei in aufsteigender Richtung mit den gleichen Indizes versehen, mit der Folge, dass beispielsweise die Kante  $L_x(i, j, k)$  durch die Punkte  $P(i, j, k)$  und  $P(i+1, j, k)$  definiert ist und die Fläche  $A_z(i, j, k)$  durch die Punkte  $P(i, j, k)$ ,  $P(i+1, j, k)$ ,  $P(i+1, j+1, k)$  und  $P(i, j+1, k)$  (vgl. Abb. 9).



### Diskretisierung der Maxwell-Gleichungen

Ausgangspunkt für die Beschreibung von elektromagnetischen Wellen sind die Maxwell-Gleichungen in integraler Form

$$\oint_{\partial A} \vec{E} \cdot d\vec{s} = -\frac{d}{dt} \iint_A \vec{B} \cdot d\vec{A}, \quad (18a)$$

$$\oint_{\partial A} \vec{H} \cdot d\vec{s} = \frac{d}{dt} \iint_A \vec{D} \cdot d\vec{A} + \iint_A \vec{J} \cdot d\vec{A}, \quad (18b)$$

$$\oint_A \vec{D} \cdot d\vec{A} = \iiint_V \rho dV \quad \text{und} \quad (18c)$$

$$\oint \vec{B} \cdot d\vec{A} = 0. \quad (18d)$$

Da der Algorithmus auf der diskretisierten Form der Maxwell-Gleichungen basiert, wird im Folgenden beispielhaft das Induktionsgesetz diskretisiert. Dazu werden die Flächen des primären Gitters betrachtet. Der Rand um eine primäre Fläche  $A_n$  wird von primären Kanten  $L_n$  gebildet. Damit lässt sich eine elektrische Gitterspannung entlang jeder Kante und ein magnetischer Gitterfluss durch jede Fläche definieren als

$$\hat{e}_n = \int_{L_n} \vec{E} \cdot d\vec{s} \quad \text{bzw.} \quad (19a)$$

$$\hat{b}_n = \iint_{A_n} \vec{B} \cdot d\vec{A}. \quad (19b)$$

Der Notation von Weiland folgend werden Gitterspannungen mit einem einfachen und Gitterflüsse mit einem doppelten Bogen gekennzeichnet [69].

Für jede Gitterzelle können somit die diskreten Maxwell-Gleichungen aufgestellt werden. Das Induktionsgesetz für die Fläche  $A_z$  der Zelle  $V(i, j, k)$  lässt sich damit schreiben als

$$\hat{e}_x(i, j, k) + \hat{e}_y(i+1, j, k) - \hat{e}_x(i, j+1, k) - \hat{e}_y(i, j, k) = -\frac{d}{dt} \hat{b}_z(i, j, k). \quad (20)$$

### Konventionen

Für eine algorithmische Lösung der Gleichungen bietet sich eine spezielle Sortierung der Elemente im Rechenggebiet an. Die einzelnen Gitterspannungen  $\hat{e}_x(i, j, k)$  werden dabei so zu einem Vektor  $\hat{e}_x(n)$  zusammengefasst, dass diese mit aufsteigendem Index (zuerst  $i$ , dann  $j$ , zuletzt  $k$ ) sortiert sind. Über

$$n = i + (j-1) \cdot N_x + (k-1) \cdot N_x \cdot N_y \quad (21)$$

## 2. Grundlagen

lassen sich daraus die benötigten Einträge in der  $n$ -ten Zeile extrahieren. Analog wird für  $\hat{e}_y(n)$ ,  $\hat{e}_z(n)$ ,  $\hat{b}_x(n)$ ,  $\hat{b}_y(n)$ ,  $\hat{b}_z(n)$  vorgegangen.

Damit schreibt sich Gl. 20 als

$$\hat{e}_x(n) + \hat{e}_y(n+1) - \hat{e}_x(n+N_x) - \hat{e}_y(n) = -\frac{d}{dt} \hat{b}_z(n). \quad (22)$$

Die Vektoren können wiederum zu einem Vektor ( $\hat{\mathbf{e}}$  bzw.  $\hat{\mathbf{b}}$ ) zusammengefasst werden:

$$\hat{\mathbf{e}} = \begin{pmatrix} \hat{e}_x \\ \hat{e}_y \\ \hat{e}_z \end{pmatrix} \text{ bzw. } \hat{\mathbf{b}} = \begin{pmatrix} \hat{b}_x \\ \hat{b}_y \\ \hat{b}_z \end{pmatrix}.$$

Dadurch kann eine Matrix  $\mathbf{C}$  eingeführt werden, die, wenn an sie der Vektor  $\hat{\mathbf{e}}$  multipliziert wird, die passenden Einträge für Gl. 22 extrahiert. Sie besteht aus neun Untermatrizen, wobei die Diagonalmatrizen jeweils die Nullmatrizen sind. Die übrigen Matrizen haben auf der Hauptdiagonalen und einer Nebendiagonalen von Null verschiedene Einträge. Insgesamt ergibt sich folgende Matrixstruktur:

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} 0 & \begin{array}{c} \diagup -1 \diagdown \\ \diagup +1 \diagdown \end{array} & \begin{array}{c} \diagup -1 \diagdown \\ \diagup +1 \diagdown \end{array} \\ \begin{array}{c} \diagup +1 \diagdown \\ \diagup -1 \diagdown \end{array} & 0 & \begin{array}{c} \diagup -1 \diagdown \\ \diagup +1 \diagdown \end{array} \\ \begin{array}{c} \diagup -1 \diagdown \\ \diagup +1 \diagdown \end{array} & \begin{array}{c} \diagup +1 \diagdown \\ \diagup -1 \diagdown \end{array} & 0 \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -P_z & P_y \\ P_z & 0 & -P_x \\ -P_y & P_x & 0 \end{pmatrix}. \quad (23)$$

Die Einträge der  $N_p \times N_p$  Matrizen  $P_x$ ,  $P_y$  und  $P_z$  sind definiert als

$$P_x^{p,q} = \begin{cases} -1 & \forall q=p \\ 1 & \forall q=p+1, \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (24a)$$

$$P_y^{p,q} = \begin{cases} -1 & \forall q=p \\ 1 & \forall q=p+N_x \text{ und} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (24b)$$

$$P_z^{p,q} = \begin{cases} -1 & \forall q=p \\ 1 & \forall q=p+N_x \cdot N_y, \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (24c)$$

wodurch sich die Matrizen jeweils als diskrete Form von  $\partial/\partial x$ ,  $\partial/\partial y$ ,  $\partial/\partial z$  und die Matrix  $\mathbf{C}$  als diskreter Rotationsoperator interpretieren lassen. Einträge in der Matrix  $\mathbf{C}$ , die auf Kanten außerhalb des Rechengebiets verweisen (z. B.  $\hat{e}_x(N_x, j, k)$ ), werden

gleich Null gesetzt. Analog zum Rotationsoperator lässt sich so auch ein diskreter Divergenzoperator  $\mathbf{S}$  mittels  $P_x$ ,  $P_y$ , und  $P_z$  definieren:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix}. \quad (25)$$

Analog zu den Operatoren  $\mathbf{C}$  und  $\mathbf{S}$  können auch auf dem dualen Gitter die Operatoren  $\tilde{\mathbf{C}}$  und  $\tilde{\mathbf{S}}$  definiert werden. Hierbei ist zu beachten, dass die Matrizen  $\mathbf{C}$  und  $\mathbf{S}$  nur sinnvoll auf Größen, die auch auf dem primären Gitter definiert sind, und  $\tilde{\mathbf{C}}$  und  $\tilde{\mathbf{S}}$  nur auf Größen, die auch auf dem dualen Gitter definiert sind, angewendet werden können. Die Maxwell-Gleichungen Gl. 18(a-d) lassen sich damit in diskretisierter Form schreiben:

$$\mathbf{C} \hat{\mathbf{e}} = -\frac{d}{dt} \hat{\mathbf{b}}, \quad (26a)$$

$$\tilde{\mathbf{C}} \hat{\mathbf{h}} = \frac{d}{dt} \hat{\mathbf{d}} + \hat{\mathbf{j}}, \quad (26b)$$

$$\tilde{\mathbf{S}} \hat{\mathbf{d}} = \mathbf{q}, \quad (26c)$$

$$\mathbf{S} \hat{\mathbf{b}} = 0. \quad (26d)$$

Zusätzlich zu den elektrischen Gitterspannungen  $\hat{\mathbf{e}}(n)$  und magnetischen Gitterflüssen  $\hat{\mathbf{b}}(n)$  (Gl. 19(a), (b)) müssen dafür noch die magnetischen Gitterspannungen  $\hat{\mathbf{h}}(n)$ , die elektrischen Gitterflüsse  $\hat{\mathbf{d}}(n)$ , die Gitterströme  $\hat{\mathbf{j}}(n)$  sowie die Gitterladungen  $\mathbf{q}(n)$  definiert werden:

$$\hat{\mathbf{h}}(n) = \int_{\tilde{L}_n} \vec{H} \cdot d\vec{s}, \quad (27a)$$

$$\hat{\mathbf{d}}(n) = \iint_{\tilde{A}_n} \vec{D} \cdot d\vec{A}, \quad (27b)$$

$$\hat{\mathbf{j}}(n) = \iint_{\tilde{A}_n} \vec{J} \cdot d\vec{A} \text{ und} \quad (27c)$$

$$\mathbf{q}(n) = \iiint_{\tilde{V}_n} \rho dV. \quad (27d)$$

Die so definierten Größen enthalten noch keine Näherungen. Zum konkreten Lösen der Maxwell-Gleichungen müssen zusätzlich die Materialgleichungen sowie das Ohm'sche Gesetz diskretisiert und die Randbedingungen berücksichtigt werden.

### Diskretisierung der Materialgleichungen

Lineare, homogene und isotrope Materialien vorausgesetzt, lassen sich die Materialgleichungen zu

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \chi_m \vec{H}) = \mu_0 \mu_r \vec{H} = \mu \vec{H} \text{ und} \quad (28a)$$

$$\vec{D} = \epsilon_0(\vec{E} + \chi_e \vec{E}) = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \epsilon \vec{E} \quad (28b)$$

vereinfachen. Zur Diskretisierung von Gl. 28(a) wird zunächst der Gitterfluss  $\hat{b}_v(i, j, k)$  durch die primäre Fläche  $A_v(i, j, k)$  und anschließend die Gitterspannung  $\hat{h}(i, j, k)$  entlang  $\tilde{L}_v(i, j, k)$  betrachtet. Aus den Stetigkeitsbedingungen und der Annahme geringer Änderung folgt mit Gl. 19(b)

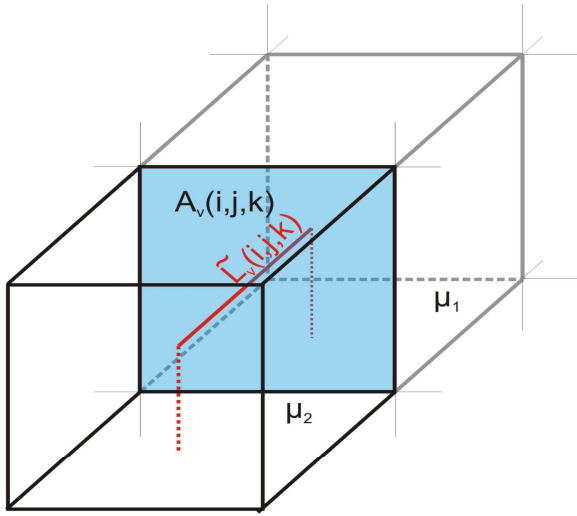


Abbildung 10: Teil des diskretisierten Raums zur Integration der mittleren Permeabilität entlang einer dualen Kante.

folgt mit Gl. 19(b)  $\hat{b}_v(i, j, k) \approx B_n A_v(i, j, k)$ . Aufgrund der unterschiedlichen Permeabilitäten in den primären Zellen muss die Integration entlang der dualen Kante  $\tilde{L}_v(i, j, k)$  in Gl. 27(a) in zwei Teilstücke  $\tilde{L}_v^1(i, j, k)$  und  $\tilde{L}_v^2(i, j, k)$  aufgeteilt und dadurch eine mittlere Permeabilität  $\bar{\mu}^{-1} = \int \mu^{-1} ds / \int ds$  definiert werden

$$\hat{h}_v(i, j, k) = \int_{\tilde{L}_v^1} B_n / \mu_1 d\mathbf{v} + \int_{\tilde{L}_v^2} B_n / \mu_2 d\mathbf{v} = B_n \bar{\mu}^{-1} \tilde{L}_v(i, j, k). \text{ In Kombination ergeben}$$

die beiden gefundenen Ausdrücke die diskretisierte Form von Gl. 28(a):

$$\hat{b}_v(i, j, k) = \frac{A_v(i, j, k)}{\tilde{L}_v(i, j, k) \cdot \bar{\mu}^{-1}(i, j, k)} \cdot \hat{h}_v(i, j, k). \quad (29a)$$

Analog kann auch eine diskretisierte Form von Gl. 28(b) mit einer mittleren Permittivität hergeleitet werden (vgl. [69]):

$$\hat{d}_v(i, j, k) = \frac{\bar{\epsilon}(i, j, k) \tilde{A}_v(i, j, k)}{L_v(i, j, k)} \cdot \hat{e}_v(i, j, k). \quad (29b)$$

Diese Gleichungen können ebenfalls wieder in Matrixschreibweise umgestellt werden, wodurch sich abschließend

$$\hat{\mathbf{h}} = \tilde{D}_L D_{\mu}^{-1} D_A^{-1} \cdot \hat{\mathbf{b}} = \mathbf{M}_{\mu}^{-1} \hat{\mathbf{b}} \quad (30a)$$

$$\hat{\mathbf{d}} = \tilde{D}_A D_{\epsilon} D_L^{-1} \cdot \hat{\mathbf{e}} = \mathbf{M}_{\epsilon} \hat{\mathbf{e}} \quad (30b)$$

ergibt. Bei hexahedralen Gittern sind die Materialmatrizen Diagonalmatrizen, die für die Effizienz der *Methode der Finiten Integration* entscheidend sind.

### Zeitintegration der Maxwell-Gleichungen

Werden transiente Probleme mit Zeitabhängigkeiten betrachtet, müssen die Zeitableitungen gelöst werden. Dazu bietet sich das Leapfrog-Verfahren an [72]. Dabei wird die Zeitachse mit äquidistanten Zeitschritten  $\Delta t$  diskretisiert. Mit Hilfe des Differenzenquotienten lässt sich eine Funktion  $f$  bis auf einen Fehler von zweiter Ordnung in der Mitte  $t_{m+1/2} = t_0 + (m+1/2) \cdot \Delta t$  zweier Zeitschritte  $t_m$  und  $t_{m+1}$  approximieren

$$f'_{m+1/2} = \frac{f_{m+1} - f_m}{\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2). \quad (31)$$

Da die zeitabhängigen Gitter-Maxwell-Gleichungen

$$\frac{d}{dt} \hat{\mathbf{h}}(t) = -\mathbf{M}_{\mu}^{-1} \mathbf{C} \hat{\mathbf{e}}(t) \quad \text{und} \quad (32a)$$

$$\frac{d}{dt} \hat{\mathbf{e}}(t) = -\mathbf{M}_{\epsilon}^{-1} (\tilde{\mathbf{C}} \hat{\mathbf{h}}(t) - \hat{\mathbf{j}}_s(t)) \quad (32b)$$

jeweils eine Größe mit der zeitlichen Ableitung der anderen Größe verknüpfen, ist es sinnvoll, eine Größe auf den ganzen Zeitschritten, die andere Größe auf den Zwischenzeitschritten zu definieren. Wird  $\hat{\mathbf{h}}$  auf den ganzen Zeitschritten definiert, ergibt sich

$$\hat{\mathbf{h}}_m = \hat{\mathbf{h}}(t_0 + m \cdot \Delta t), \quad (33a)$$

$$\hat{\mathbf{j}}_m = \hat{\mathbf{j}}(t_0 + m \cdot \Delta t), \quad (33b)$$

$$\hat{\mathbf{e}}_{m+1/2} = \hat{\mathbf{e}}(t_0 + (m+1/2) \cdot \Delta t). \quad (33c)$$

Werden in Gl. 32(a, b) die Zeitableitungen mithilfe des Differenzenquotienten (Gl. 31) unter Vernachlässigung des Fehlers höherer Ordnung ausgedrückt und zusätzlich die Gl. 33(a-c) benutzt, ergeben sich daraus die sogenannten Updategleichungen:

$$\hat{\mathbf{h}}_{m+1} = \hat{\mathbf{h}}_m - \Delta t \cdot \mathbf{M}_{\mu}^{-1} \mathbf{C} \hat{\mathbf{e}}_{m+1/2} \quad \text{bzw.} \quad (34a)$$

$$\hat{\mathbf{e}}_{m+3/2} = \hat{\mathbf{e}}_{m+1/2} + \Delta t \cdot \mathbf{M}_{\epsilon}^{-1} (\tilde{\mathbf{C}} \hat{\mathbf{h}}_{m+1} - \hat{\mathbf{j}}_{m+1}). \quad (34b)$$

## 2. Grundlagen

Wie Abb. 11 zeigt, kann aus zwei zeitlich älteren Größen jeweils wechselseitig eine zukünftige Größe direkt ausgerechnet werden, wodurch dieses Verfahren recheneffizient ist. Andererseits müssen drei Zeitschritte gespeichert werden.

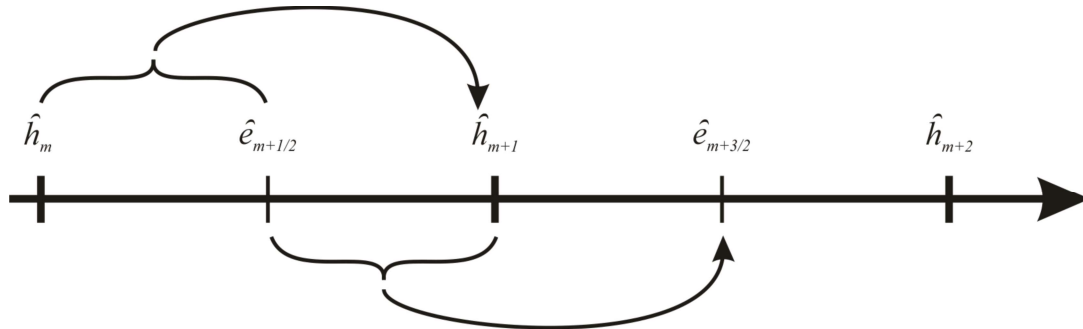


Abbildung 11: Leapfrog-Verfahren zur Berechnung der Zeitentwicklung.

### 2.3.3 Randelementmethode

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Matlab-Toolbox *Metallic Nanoparticle Boundary Element Method* (MNPBEM) verwendet [73-75]. Die Toolbox stellt Funktionen zur Verfügung, um die Maxwell-Gleichungen für wohldefinierte metallische Strukturen mit homogener dielektrischer Funktion in einer dielektrischen Umgebung zu lösen. Dazu wurde durch Hohenester und Mitautoren unter anderem ein Ansatz von Garcia de Abajo und Howie zur Lösung der Maxwell-Gleichung mittels Randelementmethode (BEM – *boundary element method*) implementiert [76]. Diese Methode hat den Vorteil, dass lediglich die Oberfläche und nicht das ganze Volumen des zu berechnenden Partikels diskretisiert werden muss. Mit der Toolbox wurden Berechnungen von Elektronenenergieverlustspektren (EELS) und -karten von einzelnen plasmonischen Strukturen durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wird nur diese Funktion der Toolbox zusammenfassend vorgestellt, obwohl die Toolbox deutlich mehr Funktionen beinhaltet. Für eine ausführlichere Beschreibung sei auf die Arbeiten von Hohenester und Mitautoren sowie Garcia de Abajo und Howie verwiesen [73, 74, 76, 77]. Auf letztere Quelle stützt sich die hier zusammenfassende Darstellung der Methode und verwendet daher für eine bessere Vergleich- und Lesbarkeit die gleiche Notation wie in [76].

Weil innerhalb der BEM nur Oberflächenladungen und -ströme betrachtet werden, setzt die Methode homogen gefüllte Strukturen mit abrupten Übergängen zwischen Struktur und Umgebung voraus. Für die in dieser Arbeit verwendeten Nanostrukturen ist diese Annahme gerechtfertigt, da erstens ein scharfer Kontrast zwischen der Struk-

tur, dem Substrat und dem umgebenden Vakuum gegeben ist und zweitens keine Mischmaterialien verwendet wurden, die innerhalb des Partikels kontinuierliche Konzentrationsvariationen aufweisen. Vielmehr bestehen die berechneten Strukturen aus reinem Gold auf Substraten wie  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Ausgangspunkt der BEM sind die Maxwell-Gleichungen im Frequenzraum

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi \rho, \quad (35a)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} + ik\mathbf{D} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}, \quad (35b)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (35c)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} - ik\mathbf{B} = 0 \quad (35d)$$

mit  $k = \omega/c$ . Ferner lauten die Materialgleichungen

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}, \quad (36a)$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (36b)$$

mit der lokalen, frequenzabhängigen dielektrischen Funktion  $\epsilon(\mathbf{r}, \omega)$  und magnetischen Permeabilität  $\mu(\mathbf{r}, \omega)$ . Das magnetische und elektrische Feld  $\mathbf{H}$  und  $\mathbf{E}$  lässt sich mit Hilfe eines Vektor- und Skalarpotentials  $\mathbf{A}$  und  $\phi$  auch schreiben als

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu} \nabla \times \mathbf{A} \text{ und} \quad (37a)$$

$$\mathbf{E} = ik\mathbf{A} - \nabla \phi. \quad (37b)$$

Unter Nutzung der Lorentz-Eichung im Frequenzraum  $\nabla \cdot \mathbf{A} = ik\epsilon\mu\phi$  schreiben sich Gl. 35(a) und (b) als

$$(\nabla^2 + k^2\epsilon\mu)\phi = -4\pi\left(\frac{\rho}{\epsilon} + \sigma_s\right) \text{ und} \quad (38a)$$

$$(\nabla^2 + k^2\epsilon\mu)\mathbf{A} = -\frac{4\pi}{c} \cdot (\mu \mathbf{j} + \mathbf{m}), \quad (38b)$$

wobei  $\sigma_s = -1/(4\pi) \mathbf{D} \cdot \nabla(1/\epsilon)$  und  $\mathbf{m} = -1/(4\pi)(i\omega\phi \nabla(\epsilon\mu) + c \mathbf{H} \times \nabla\mu)$  gilt (Herleitung im Anhang A, S. 179). Auf der Grenzfläche zweier unterschiedlicher Materialien liefern  $\sigma_s$  und  $\mathbf{m}$  von Null verschiedene Beiträge, sodass sie als zusätzliche Ladungen und Ströme auf der Fläche aufgefasst werden können. Diese entsprechen nicht den tatsächlichen physikalischen Strömen und Ladungen.

Lösungen für  $\phi$  und  $\mathbf{A}$  können über die Methode der Greenschen Funktion angegeben werden (Herleitung im Anhang B, S.180):

$$\phi(\mathbf{r}) = \underbrace{\frac{1}{\epsilon_j(\omega)} \int_V G_j(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \cdot \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}_{\phi_j^{ext}} + \int_{S_j} G_j(|\mathbf{r}-\mathbf{s}|) \cdot \sigma_j(\mathbf{s}) d\mathbf{s} \quad (39a)$$

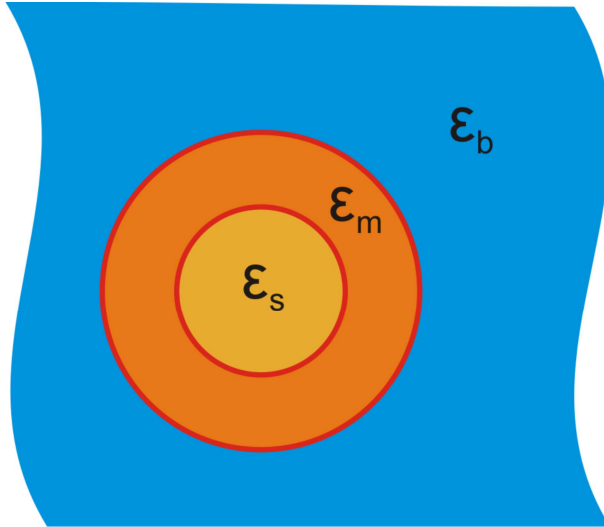
$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \underbrace{\frac{\mu_j(\omega)}{c} \int_V G_j(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}_{\mathbf{A}_j^{ext}} + \int_{S_j} G_j(|\mathbf{r}-\mathbf{s}|) \cdot \mathbf{h}_j(\mathbf{s}) d\mathbf{s} . \quad (39b)$$

Hierbei ist  $j$  jeweils der Index der beiden Randmaterialien,  $S_j$  ist der Rand der Medien,

$G_j(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) = \frac{e^{ik_j|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$  die Greensche Funktion für die Wellengleichung

$$[\nabla^2 + k_j^2] G_j(\mathbf{r}) = -4\pi \delta(\mathbf{r}) \text{ im Medium } j \text{ und } k_j = k \sqrt{\epsilon_j \mu_j} .$$

Die ersten Terme in Gl. 39(a, b) können so interpretiert werden, als wären sie die Potentiale, die entstehen, wenn es nur ein einziges, unendlich ausgedehntes homogenes Medium gibt, indem eine Ladungsverteilung  $\rho(\mathbf{r})$  existiert bzw. als diejenigen Potentiale, die die äußere Störung (z. B. ebene Welle) charakterisieren. Der hintere Teil bein-



**Abbildung 12: Partikelgrenzen eines Partikels mit  $\epsilon_s$  im Kern und  $\epsilon_m$  in der Ummantelung. Das Partikel ist im Medium mit  $\epsilon_b$  eingebettet (nach [73]).**

hält Oberflächenladungen auf der Grenzfläche zwischen zwei Medien (z. B.  $\sigma_j$ ). Diese müssen gerade so gewählt werden, dass mit ihnen die Grenzbedingungen der Maxwell-Gleichungen erfüllt sind. Weiterhin müssen die ersten Summanden der Gl. 39 so gewählt werden, dass die Quellen in direkt benachbarten Medien liegen (vgl. Abb. 12). Dies bedeutet, dass Quellen, die im Material  $\epsilon_b$  liegen, lediglich auf die Außenfläche vom Partikel mit Medium  $\epsilon_m$  Einfluss haben, nicht aber auf die Innenflächen oder die Flächen beim Übergang von  $\epsilon_m$  zu  $\epsilon_s$ . Die Oberflächenladungen auf Innen- und Außenseite einer Trennfläche müssen nicht gleich sein, woraus deutlich wird, dass es sich hierbei nicht zwingend um physikalische Ströme und Ladungen handeln muss. Unter Bezugnahme auf [76] und [78] wird ab hier nun eine abkürzende Schreibweise  $G_j \sigma_j$  für die Integralterme verwendet. Aus der Stetigkeit der Tangentialkomponente des E-Felds und der Normalkomponente des B-Felds folgt direkt die Stetigkeit von  $\phi$  und  $\mathbf{A}$  auf dem Parti-



kelrand und damit die Gleichheit für die Potentiale auf dem Rand aus unterschiedlichen Medien kommend  $\phi_1(\mathbf{s}) = \phi_2(\mathbf{s})$  (für die Herleitung sei auf [78] und [76] verwiesen). Damit muss auf dem Rand des Partikels

$$\begin{aligned} G_1 \sigma_1 - G_2 \sigma_2 &= \phi_2^{\text{ext}}(\mathbf{s}) - \phi_1^{\text{ext}}(\mathbf{s}) \\ \Leftrightarrow \boxed{\sigma_1 = G_1^{-1} \cdot (\phi_2^{\text{ext}}(\mathbf{s}) - \phi_1^{\text{ext}}(\mathbf{s}) + G_2 \sigma_2)} \text{ und} \end{aligned} \quad (40a)$$

$$\begin{aligned} G_1 \mathbf{h}_1 - G_2 \mathbf{h}_2 &= \mathbf{A}_2^{\text{ext}}(\mathbf{s}) - \mathbf{A}_1^{\text{ext}}(\mathbf{s}) \\ \Leftrightarrow \boxed{\mathbf{h}_1 = G_1^{-1} \cdot (\mathbf{A}_2^{\text{ext}}(\mathbf{s}) - \mathbf{A}_1^{\text{ext}}(\mathbf{s}) + G_2 \mathbf{h}_2)} \end{aligned} \quad (40b)$$

gelten, womit die Ausdrücke für  $\sigma_l$  und  $\mathbf{h}_l$  gefunden sind. Diese enthalten noch  $\sigma_2$  und  $\mathbf{h}_2$ . Um dafür Ausdrücke zu finden, können aus den Grenzbedingungen zusätzlich noch folgende Gleichungen aufgestellt werden (Herleitung im Anhang C und D, S. 181, sowie [78] und [76]):

$$\begin{aligned} H_1 \epsilon_1 \sigma_1 - H_2 \epsilon_2 \sigma_2 - i k \mathbf{n}_s \cdot (G_1 \epsilon_1 \mathbf{h}_1 - G_2 \epsilon_2 \mathbf{h}_2) \\ = \underbrace{\mathbf{n}_s \cdot [\epsilon_1 (i k \mathbf{A}_1^{\text{ext}} - \nabla_s \phi_1^{\text{ext}}) - \epsilon_2 (i k \mathbf{A}_2^{\text{ext}} - \nabla_s \phi_2^{\text{ext}})]}_{D^e} \end{aligned} \quad (41a)$$

$$\begin{aligned} H_1 \mathbf{h}_1 - H_2 \mathbf{h}_2 - i k \mathbf{n}_s (G_1 \epsilon_1 \mu_1 \sigma_1 - G_2 \epsilon_2 \mu_2 \sigma_2) \\ = \underbrace{(\mathbf{n}_s \cdot \nabla_s) (\mathbf{A}_2^{\text{ext}} - \mathbf{A}_1^{\text{ext}}) + i k \mathbf{n}_s (\epsilon_1 \mu_1 \phi_1^{\text{ext}} - \epsilon_2 \mu_2 \phi_2^{\text{ext}})}_{\vec{\alpha}}. \end{aligned} \quad (41b)$$

Hierbei ist  $H_j$  die Normalenableitung der Greenschen Funktion, welche von beiden Seiten der Randfläche gebildet werden muss. Ferner ist  $\mathbf{n}_s$  der Normalenvektor zur betrachteten Randfläche. Die Gl. 41(a) und (b) können unter Einsetzen von Gl. 40 so umgestellt werden, dass Ausdrücke für  $\sigma_2$  und  $\mathbf{h}_2$  angegeben werden können. Aus Gründen der besseren Lesbarkeit ist die Herleitung der Gleichungen ausführlich im Anhang E, S. 182 und Anhang F, S. 183 gezeigt und dabei in Bezugnahme zu [78] die Abkürzungen in Tabelle 2 eingeführt:

$$\boxed{\sigma_2 = G_2^{-1} \Sigma^{-1} [D_e + i k \mathbf{n}_s (L_1 - L_2) \Delta^{-1} \vec{\alpha}_T]} \quad (40c)$$

$$\boxed{\mathbf{h}_2 = G_2^{-1} \cdot \Delta^{-1} \cdot [i k \mathbf{n}_s (L_1 - L_2) \cdot G_2 \sigma_2 + \vec{\alpha}_T]}. \quad (40d)$$

## 2. Grundlagen

Kürzel	Bedeutung
$\Sigma_j$	$H_j G_j^{-1}$
$L_j$	$G_j \varepsilon_j \mu_j G_j^{-1}$
$A^{ext}$	$A_2^{ext} - A_1^{ext}$
$\phi^{ext}$	$\phi_2^{ext} - \phi_1^{ext}$
$\alpha_T$	$\tilde{\alpha} - \Sigma A^{ext} + ik \mathbf{n}_s L_1 \phi^{ext}$

**Tabelle 2: Überblick über die abkürzenden Schreibweisen.**

Durch die Umformung können die Oberflächenladungen und -ströme ( $\sigma_j$  und  $\mathbf{h}_j$ ) berechnet werden, da Gl. 40(a-d) ein lineares Gleichungssystem mit acht Integralgleichungen für die acht Ladungs- und Stromkomponenten bilden. Da die enthaltenen Oberflächenintegrale im Allgemeinen nicht analytisch aus-

wertbar sind, wird zur Lösung auf numerische Verfahren zurückgegriffen. Die Implementierung innerhalb der MNPBEM-Toolbox wird nachfolgend beschrieben.

### Numerische Prozedur zur Berechnung von Oberflächenladungen und -strömen

Während in den Gl. 40(a) und (b) noch Oberflächenintegrale stehen, werden diese im Rahmen der Randlelementmethode diskretisiert und in  $N$  kleine Flächenelemente unterteilt. Weiterhin wird angenommen, dass sich die Ladungen und Ströme nur sehr schwach entlang einer solchen kleinen Teilfläche verändern, weshalb sie innerhalb eines Flächenelements als konstant angenommen werden können. Dies ist gerechtfertigt, da die Flächenelemente theoretisch beliebig klein gewählt werden können. Damit lassen sich die Integraloperatoren als  $N \times N$  Matrix schreiben, während die Ladungen, Ströme und Materialparameter jeweils genau einen Eintrag für jede Fläche und somit insgesamt  $N$  Einträge haben. Schlussendlich wird aus dem Gleichungssystem mit acht analytischen Gleichungen ein Gleichungssystem mit  $8 \cdot N$  diskretisierten Gleichungen, welches algorithmisch effizient gelöst werden kann.

### Plasmonenanregung

Da in dieser Arbeit die Untersuchung von Plasmonen mittels EELS im Vordergrund stand, wurde ebendiese Funktion der Toolbox benutzt, um EEL-Spektren auszurechnen. Um eine externe Störung vorzugeben und um damit tatsächliche Oberflächenladungen und Ströme ausrechnen zu können, müssen lediglich die entsprechenden externen Potentiale vorgegeben werden. Soll z. B. ein Elektron berücksichtigt werden, welches sich auf einer gradlinigen Elektronentrajektorie  $\mathbf{r}_e(t) = \mathbf{b} + \mathbf{v}t$  durch das Partikel befindet, müssen die Terme  $\phi_j^{ext}$ ,  $\mathbf{A}_j^{ext}$ ,  $\tilde{\alpha}_T$  und  $D^e$  entsprechend ausgerechnet und in das obige Gleichungssystem eingesetzt werden. Wie in [76] gezeigt, können  $\phi_j^{ext}$  und  $\mathbf{A}_j^{ext}$  für diesen Fall angegeben werden als

$$\phi_j^{ext}(\mathbf{s}) = \frac{-2}{v\epsilon_j} K_0 \left( \frac{\omega |\mathbf{s}^\perp - \mathbf{b}^\perp|}{v\gamma_j} \right) e^{i\omega(\mathbf{s}^\parallel - \mathbf{b}^\parallel)/v} \quad \text{und} \quad (42a)$$

$$\mathbf{A}_j^{ext}(\mathbf{s}) = \epsilon_j \mu_j (\mathbf{v}/c) \cdot \phi_j^{ext}(\mathbf{s}) . \quad (42b)$$

Hierbei ist  $\gamma_j = 1/\sqrt{1 - \epsilon_j \mu_j v^2/c^2}$  und  $K_0 \left( \frac{\omega |\mathbf{s}^\perp - \mathbf{b}^\perp|}{v\gamma_j} \right)$  die modifizierte Besselfunktion

0. Ordnung. Die Symbole  $\parallel$  und  $\perp$  zeigen die Komponenten parallel und senkrecht zum Geschwindigkeitsvektor an. Durch Einsetzen von Gl. 42 lassen sich auch  $\alpha_i$  und  $D^e$  berechnen. Damit sind alle Größen zur Berechnung der Oberflächenladungen und Ströme bekannt, wodurch das elektrische Feld über Gl. 37(b) ausgerechnet werden kann.

Als letzter Schritt bleibt die Verknüpfung des elektrischen Feldes mit der Verlustwahrscheinlichkeit des Elektrons mit Ladung  $q$  und Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  in Abhängigkeit von der Energie. Der Energieverlust  $\Delta E$  des Elektrons beim Durchgang durch die Probe kann entweder über die Kraft des induzierten Feldes oder über die Verlustwahrscheinlichkeit  $\Gamma(\omega)$  und die zugehörige Frequenz ausgedrückt werden [74, 77, 79]:

$$\Delta E = q \cdot \int \mathbf{v} \cdot \mathbf{E}^{ind}[\mathbf{r}_e, t] dt = \int_0^\infty \hbar \omega \cdot \Gamma(\omega) d\omega . \quad (43)$$

Über die Fouriertransformation ergibt sich damit die gesuchte Größe zu

$$\Gamma(\omega) = \frac{1}{\hbar \pi \omega} \int \Re \{ e^{-i\omega t} q \mathbf{v} \cdot \mathbf{E}^{ind}[\mathbf{r}_e, \omega] \} dt + \Gamma_{bulk}(\omega) , \quad (44)$$

wobei  $\Gamma_{bulk}(\omega)$  die Verlustwahrscheinlichkeit der Elektronen in einem verlustbehafteten Medium und damit proportional zu  $\Im[-1/\epsilon(\omega)]$  ist [74].



### 3 Entwicklung eines Algorithmus zur Vorhersage möglicher Partikelgeometrien durch die Doppelwinkelnanokugellithographie

Nachdem in Kapitel 2 die Grundlagen dargestellt wurden, wird darauf aufbauend die NSL-Methode erweitert. Dies geschieht durch die Entwicklung und Implementierung eines Algorithmus, mit dem die Morphologie von Strukturen simuliert werden kann, die mittels der NSL erzeugbar sind. In Kapitel 3.1 werden zunächst die Grundlagen zum Ray-Trace-Verfahren erläutert, einschließlich einer Plausibilisierung der verwendeten Näherungen. Um die Rechenzeit zu minimieren und die Flexibilität zu erhöhen, werden drei verschiedene Versionen erstellt und in den Kapiteln 3.2, 3.3 und 3.4 konkretisiert. Abschließend wird in Kapitel 3.5 die neu entwickelte Doppelwinkelnanokugellithographietechnik zur Herstellung von plasmonischen Partikeln vorgestellt.

#### 3.1 Ray-Trace-Verfahren Grundlagen

Die implementierten Modelle zur Vorhersage der Form und Gestalt von erzeugbaren Nanostrukturen basieren auf einem einfachen Strahlverfolgungsalgorithmus. Im Folgenden wird zunächst gezeigt, dass sich die Form der Strukturen, die durch einen Aufdampfvorgang im Rahmen der NSL erzeugt werden, tatsächlich durch einen Ray-Trace-Algorithmus simulieren lassen. Im Anschluss wird ein grundlegendes Implementierungsschema des Algorithmus vorgestellt, auf dem die folgenden Algorithmen basieren.

##### 3.1.1 Plausibilisierung des Ray-Trace-Verfahrens

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Materialdeposition durch die Kugelmasken eine Hochvakuumanlage mit einem Elektronenstrahlverdampfer aufgebaut (Kapitel 4.1). Die mittlere freie Weglänge  $\bar{l}$  von Gasteilchen kann nach [80] über  $\bar{l} = k_B T / (p \sqrt{2} \pi d_A^2)$  abgeschätzt werden, wobei  $k_B T$  der Energie der Teilchen,  $p$  dem Druck und  $d_A$  dem Atomdurchmesser entspricht. Selbst für ungünstige Aufdampfbedingungen (angenommene Temperatur 23 °C, große Atome, wie z. B. Ti, mit einem Atomdurchmesser von  $\sim 300$  pm und hoher Druck  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar) liegt die mittlere freie Weglänge bei über 10 m, woraus folgt, dass über 96% der Dampfteilchen ungestört das Substrat erreichen (Substratabstand 40 cm). Da der Druck während des Aufdampfprozesses deutlich niedriger und die kinetische Energie der Dampfteilchen deutlich höher ist, kann davon ausge-

### 3. Entwicklung eines Algorithmus zur Vorhersage möglicher Partikelgeometrien durch die Doppelwinkelnanokugellithographie

gangen werden, dass sich nahezu alle evaporierten Atome und Moleküle auf gradlinigen Strahltrajektorien bewegen.

Weiterhin kann in erster Näherung davon ausgegangen werden, dass die Dampfteilchen bei Kontakt mit deutlich kälteren Oberflächen sofort an diesen kondensieren und ihre Energie verlieren. Daraus folgt, dass die kondensierten Teilchen nicht wieder emittiert werden und sich bis zur Festsetzung nur geringfügig auf der Oberfläche bewegen. Da beim NSL-Beschichtungsverfahren typischerweise die Substrattemperatur deutlich unter der Temperatur des Verdampfungsguts liegt, sind diese Annahmen gültig.

#### 3.1.2 Implementierungsschema

Die Grundidee des Algorithmus (vgl. Abb. 13) ist, dass die Trajektorien der einzelnen Dampfteilchen durch ein Bündel von Strahlen, welches auf ein Substrat gerichtet wird, beschrieben werden kann. Dabei wird geprüft, welche dieser Strahlen auf dem Weg von ihrem Startpunkt zum Substrat durch noch zu definierende Objekte unterbrochen werden. Die z-Komponente des Substrats wird genau an den Stellen, an denen die Strahlen das Substrat treffen, um eine virtuelle Schichtdicke  $d$  erhöht, da die dort auftreffenden Dampfteilchen sofort auf der Oberfläche festgesetzt werden. Somit ergibt sich auf dem Substrat ein inverses Schattenbild dieser Objekte, welches abschließend als Ergebnis ausgegeben wird.

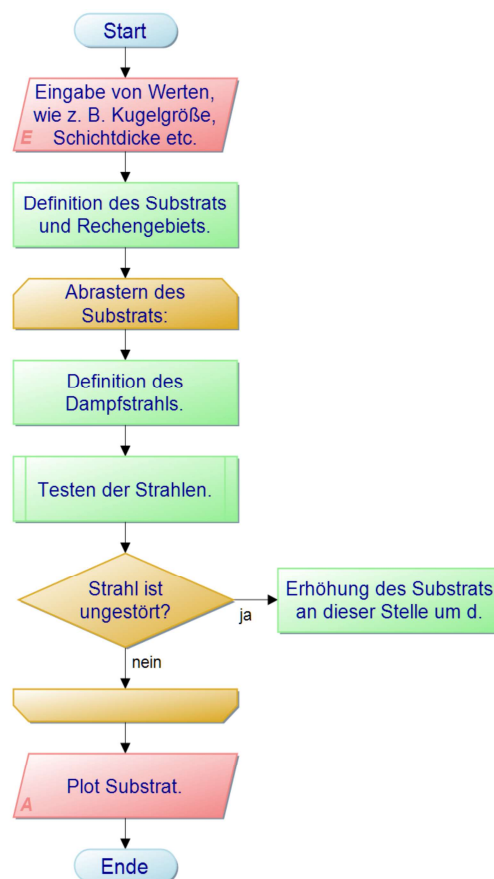


Abbildung 13: Programmablaufplan des Ray-Trace-Algorithmus.

### Substrat

Die mit Hinblick auf die Nanokugellithographie interessanten Objektanordnungen sind Lagen von hexagonal dichtest gepackten Kugeln. Die einzelnen Kugeln können in erster Näherung durch ein hartes Kugelmodell definiert werden. Sie sind dabei durch einen Mittelpunktvektor  $\vec{k}$  und einen Radius  $R$  definiert. Obwohl auch analytische Lösungen zur Berechnung von solchen Schattenwürfen existieren und auf die Nanokugellithographie adaptiert wurden [81], wird im Folgenden ein diskretisiertes numerisches Modell implementiert. Dadurch ist es auf einfache Weise möglich, den Algorithmus so anzupassen, dass der Schattenwurf unterschiedlichster Objekte und Objektanordnungen berechnet werden kann und nicht nur der von hexagonal dichtest gepackten Kugellagen. Der entwickelte Algorithmus diskretisiert dafür das Substrat als gleichmäßiges Netz mit quadratischen Zellen der Fläche  $a^2$  (vgl. Abb. 14(a)), welches in einem zweidimensionalen X-Y-Array  $S(i, j)$  gespeichert wird. Die Einträge der Matrix entsprechen gerade der Höhe des Substrats an der Position der entsprechenden Netzzelle und werden daher mit Null initialisiert. Im Verlauf der Simulation wird geprüft, ob ein Strahl ungestört auf das Substratnetz gelangt oder durch ein Objekt vorher unterbrochen wurde. Die Einträge in der Substratmatrix werden dann entsprechend für diejenigen Gitterzellen, die der Strahl passiert, um eine Schichtdicke  $d$  erhöht. Wird das Substratnetz entsprechend fein gewählt, ist damit eine hinreichend genaue Berechnung der aufgetragenen Materialverteilung auf dem Substrat in Abhängigkeit von den Kugel- und Objektanordnungen möglich.

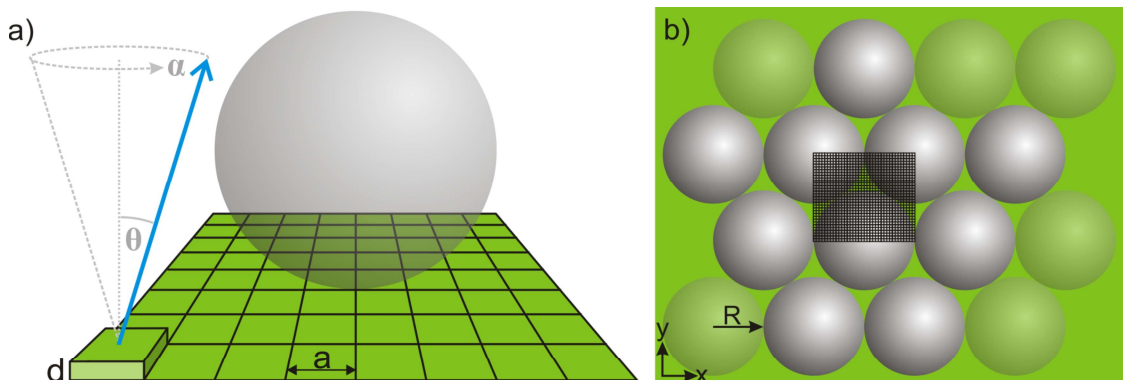


Abbildung 14: Diskretisierung des virtuellen Substrats. (a) Beispielhafter Strahlverlauf (blauer Pfeil) mit um  $d$  partiell erhöhtem Substrat. Die Diskretisierungsauflösung ist  $a$ . (b) Aufsicht auf die Kugelanordnung zur Berechnung von Strukturen bei einer Monolage. Es wird nur der schraffierte Bereich des Substrats zur Berechnung diskretisiert. Für die Berechnung einer Monolage müssen die durchsichtigen Kugeln nicht berücksichtigt werden.

### *3. Entwicklung eines Algorithmus zur Vorhersage möglicher Partikelgeometrien durch die Doppelwinkelnanokugellithographie*

---

Bei einer periodischen Kugelanordnung braucht nur ein kleiner Ausschnitt des Substrats diskretisiert zu werden, wodurch der Rechenaufwand minimiert wird (vgl. Abb. 14(b)). Das Ergebnis aus dem berechneten Bereich kann dann entsprechend kopiert und anschließend gespiegelt, verschoben bzw. gedreht werden (siehe S. 44 ‚Einfluss der Substratausdehnung‘). Für eine hexagonal dicht gepackte Monolage müssen zudem nur wenige Kugeln berücksichtigt werden (vgl. Abb. 14(b): Monolage 10 Kugeln, Doppellage 13 Kugeln). Wird die linke untere Ecke als Ursprung definiert (vgl. Abb. 14(b)), reicht es aus, den Bereich in x-Richtung zwischen  $3 \cdot R$  und  $5 \cdot R$  sowie in y-Richtung zwischen  $(1 + \sqrt{3}) \cdot R$  und  $(1 + 2\sqrt{3}) \cdot R$  zu diskretisieren.

#### **Trajektorien der Dampfteilchen**

Für die konkrete Implementierung ist es hilfreich, die Strahlen, welche durch Stütz- und Richtungsvektoren definiert sind, auf der Substratoberfläche beginnen zu lassen und ihre Richtungen umzukehren (vgl. Abb. 14(a)). Wird für jede Gitterzelle ein Strahl so definiert, dass er die Zelle genau mittig durchstrahlt, können die x- und y-Einträge der Stützvektoren direkt aus den Mittelpunktskoordinaten der jeweiligen Netzzelle bestimmt werden. Gleichzeitig ist damit sichergestellt, dass das Substrat immer mit der gleichen Auflösung abgetastet wird und ein Verkippen der Probe keine Auswirkung auf die lokale Abtastdichte des Substrats hat. Als z-Komponente der Stützvektoren dienen die jeweiligen Einträge in der Matrix  $S$ , die die Höhe des Substrats angeben. Durch die so definierte z-Koordinate ist es möglich, mehrere Aufdampfvorgänge hintereinander mit wachsender Struktur zu simulieren.

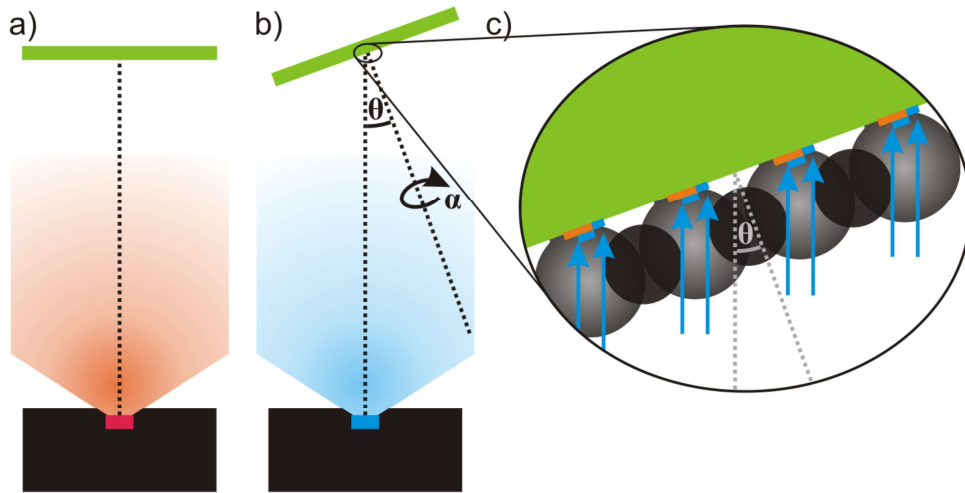
Die Richtungsvektoren der Strahlen entsprechen der Richtung, aus der die Dampfteilchen auf das Substrat gelangen und werden deshalb über die relative Ausrichtung von Substrat und Quelle zueinander definiert. Vereinfachend wird zunächst nur eine senkrecht über der Dampfquelle positionierte Maskenöffnung betrachtet. Darauf aufbauend wird anschließend der Einfluss der Substratausdehnung diskutiert.

Wird das Substrat mit den Kugeln relativ zum Verdampfer um den Winkel  $\theta$  gekippt (vgl. Abb. 15(b)), verschieben sich die entstehenden Strukturen auf dem Substrat gegenüber senkrecht aufgedampften (vgl. Abb. 15(c), blau gegenüber orange gezeichnet).



### 3. Entwicklung eines Algorithmus zur Vorhersage möglicher Partikelgeometrien durch die Doppelwinkelnanokugellithographie

ter Struktur). Um dies zu simulieren reicht es aus, den Richtungsvektor um den Winkel  $-\theta$  zu kippen.



**Abbildung 15: Prinzip des Aufdampfvorgangs in der Seitenansicht. Das Substrat (grün) ist jeweils mittig über dem Verdampfer (schwarz) positioniert. (a) Senkrechter Aufdampfvorgang. (b) Aufdampfvorgang mit gekipptem Substrat. (c) Vergrößerter Ausschnitt des mit Kugeln beschichteten Substrats nach dem senkrechten (orange) und während des gekippten Aufdampfvorgangs (blau). Es wird ein nicht zentrischer Schnitt durch die Maskenkugeln (schwarz) gezeigt. Die blauen Pfeile symbolisieren die Dampfteilchen, die das Substrat erreichen.**

Wird das gekippte Substrat gleichzeitig noch um seine eigene Achse gedreht (vgl.  $\alpha$  in Abb. 15(b)), liegt der Richtungsvektor auf dem in Abb. 14(a) gezeigten Kegel. Damit ergibt sich die Trajektorie eines Dampfteilchens ausgehend vom Mittelpunkt jeder Gitterzelle  $S_{ij}$  mit einem Kippwinkel  $\theta$ , einem Rotationswinkel  $\alpha$  und einem Propagationsparameter  $\lambda$ :

$$\vec{r}_{\text{Trajektorie}}(i, j) = \underbrace{\begin{pmatrix} 3 \cdot R - (a/2) + i \cdot a \\ R \cdot (1 + \sqrt{3}) - (a/2) + j \cdot a \\ S(i, j) \end{pmatrix}}_{r_{\text{Stütz}}} + \lambda \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} \sin(\theta) \cdot \cos(\alpha) \\ \sin(\theta) \cdot \sin(\alpha) \\ \cos(\theta) \end{pmatrix}}_{r_{\text{Richtung}}}. \quad (45)$$

### Einfluss der Quellenausdehnung

Da die Dampfquelle eine laterale Ausdehnung  $r_c$  hat (typischerweise wenige Millimeter), müssten korrekterweise die verschiedenen Randstrahlen betrachtet werden (vgl. Abb. 16, orangene Strahlen). Werden jedoch parallel verlaufende Strahlen (blaue Strahlen) angenommen, ergibt sich damit eine prinzipiell zu kleine Struktur auf dem

Substrat. Die Differenz  $\Delta x = x_1 + x_2$  lässt sich in diesem Fall über  $\Delta x = 2 \cdot \left( \frac{b}{2} + r_c \right) \cdot \frac{R}{d}$

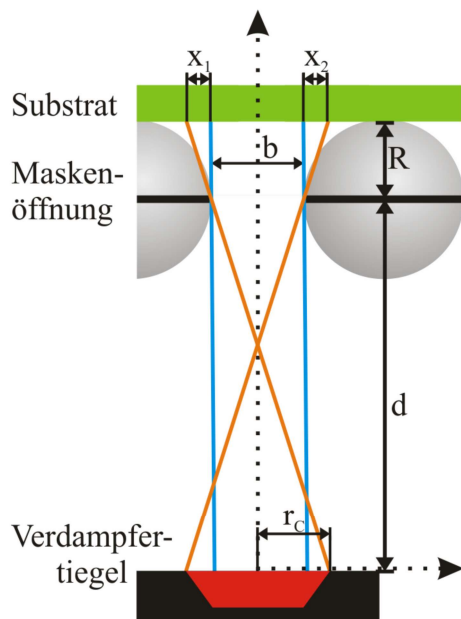


Abbildung 16: Strahlengänge beim senkrechten Aufdampfvorgang.

abschätzen [82], wobei die begünstigende vertikale Ausdehnung der Maske sogar vernachlässigt wurde. Da die Maskenöffnung ungefähr in der Äquatorebene der Kugeln und damit sehr nah am Substrat, aber weit weg von der Dampfquelle liegt, ergibt sich im ungünstigsten Fall für typische Abmaße ( $b=220$  nm,  $d=40$  cm,  $R=300$  nm,  $r_c=2,5$  mm) lediglich eine Abweichung von 3,75 nm ( $=1,7\%$ ), die daher vernachlässigt wird. Dadurch ist es für die Berechnung gerechtfertigt, sämtliche Strahlen innerhalb des Rechengebiets als Parallelstrahlen anzunehmen.

### Einfluss der Substratausdehnung

Durch die makroskopische Ausdehnung des Substrats  $r_p$ , die typischerweise im Bereich zwischen 0,5-2 cm liegt, muss eine weitere Verschiebung der Strukturen betrachtet werden. Wie aus Abb. 17 ersichtlich, verschiebt sich die aufgedampfte Struktur je nach Position auf dem Substrat um  $\Delta s = r_p \cdot R/d$  nach außen. Da typischerweise  $R \ll d$  und  $r_p \ll d$  gilt, ist diese zusätzliche Verschiebung durch die Substratausdehnung klein. Für typische Aufdampfgeometrien und einen Probendurchmesser von 2 cm ergibt sich lediglich eine Verschiebung der äußersten Strukturen gegenüber ihrer Lotposition von ca. 7,5 nm (vgl. S. 45, 'Einfluss durch ein gekipptes Substrat'). Die Abstände benachbarter Strukturen weichen daher nur um wenige Zehntel Pikometer ab. Die Verzerrung der Struktur durch die Substratausdehnung selbst ist nochmals geringer.

### 3. Entwicklung eines Algorithmus zur Vorhersage möglicher Partikelgeometrien durch die Doppelwinkelnanokugellithographie

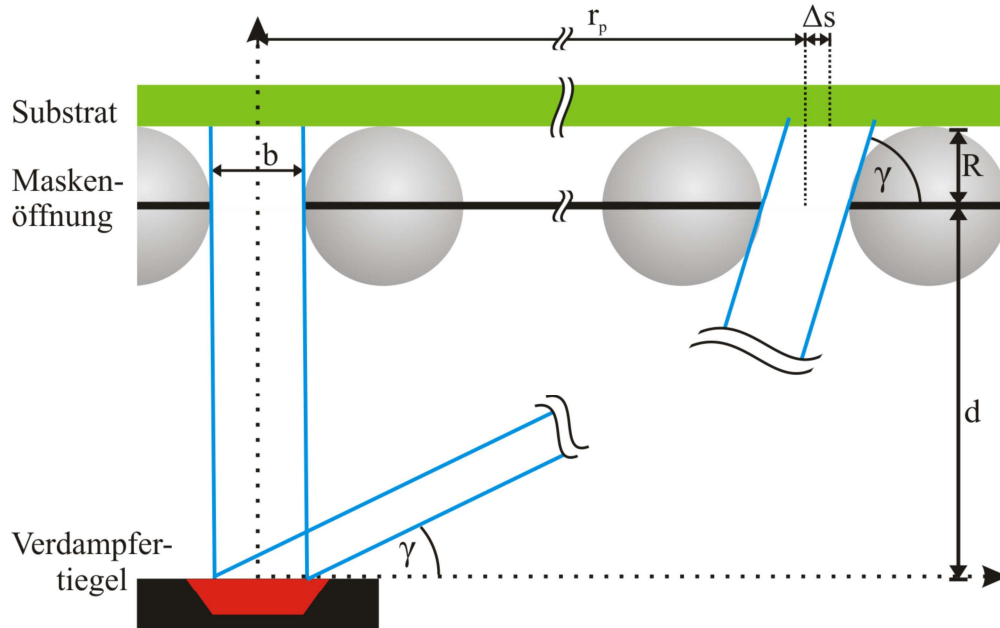


Abbildung 17: Strahlengang für nichtzentrische Strukturen. Aufgrund der Substratausdehnung  $r_p$  verschiebt sich die Struktur gegenüber der Lotposition um  $\Delta s$ .

#### Einfluss durch ein gekipptes Substrat

Zur Analyse der Strukturverschiebung durch ein gekipptes Substrat wird zunächst der Strahl, der von der Mitte des Verdampfers ausgeht und die kreisförmige Blendenöffnung mittig passiert, betrachtet (vgl. Abb. 18). Dieser Strahl trifft das Substrat bei nichtzentrischen Maskenöffnungen oder gekipptem Substrat um die Strecke  $x$  zum Blendenöffnungsloot versetzt (siehe Abb. 18).

Dabei gilt 1.  $h = \sin(\theta) \cdot r_p$  und  $w = \cos(\theta) \cdot r_p$ ,

$$2. \tan(\gamma) = \frac{h+d}{w} \Leftrightarrow \gamma = \tan^{-1}\left(\frac{h+d}{w}\right) = \tan^{-1}\left(\tan(\theta) + \frac{d}{\cos(\theta) \cdot r_p}\right) \text{ und}$$

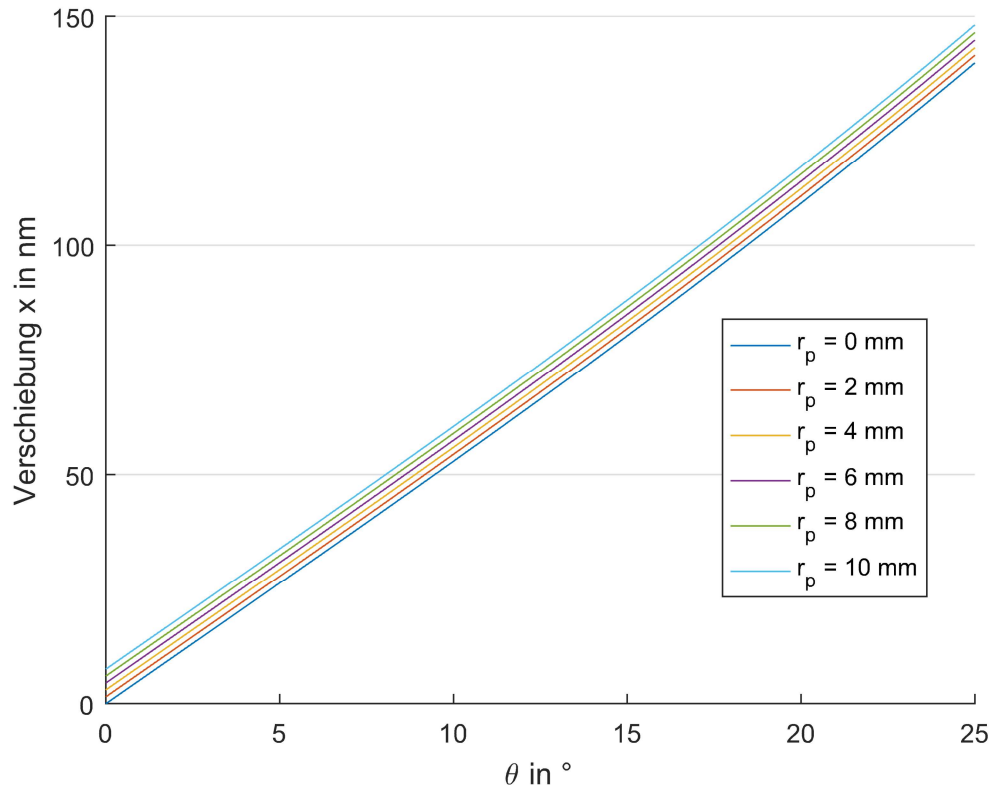
$$3. x(\theta, r_p) = \frac{r_s}{\tan(\gamma - \theta)}.$$

Zusammen ergibt sich der Zusammenhang der Verschiebung  $x$  der Struktur in Abhängigkeit vom Kippwinkel  $\theta$  und Entfernung  $r_p$  zu

$$x(\theta, r_p) = \frac{r_s}{\tan\left(\tan^{-1}\left(\tan(\theta) + \frac{d}{\cos(\theta) \cdot r_p}\right) - \theta\right)}. \quad (46)$$



### 3. Entwicklung eines Algorithmus zur Vorhersage möglicher Partikelgeometrien durch die Doppelwinkelnanokugellithographie



**Abbildung 19:** Verschiebung der Struktur auf dem Substrat in Abhängigkeit vom Kippwinkel  $\theta$  für verschiedene Entfernungen von der Kippachse  $r_p$  (0-10 mm). Der Abstand zur Dampfquelle beträgt 0,4 m und der Kugelradius 300 nm.

Die oben gefundenen Näherungen gelten weiterhin, wenn zusätzlich noch die Quellenausdehnung berücksichtigt wird, da unter Verwendung der Bezeichnung in Abb. 20 gilt:

1.  $h = \sin(\theta) \cdot r_p$  und  $w = \cos(\theta) \cdot r_p$

2.  $h_1 = \sin(\theta) \cdot b/2 = h_2$  und  $w_1 = \cos(\theta) \cdot b/2 = w_2$

3. 
$$\tan(\gamma_1) = \frac{d + h - h_1}{w - w_1 - r_c} = \frac{d + \sin(\theta) \cdot (r_p - b/2)}{\cos(\theta) \cdot (r_p - b/2) - r_c}$$
  

$$\Leftrightarrow \gamma_1 = \tan^{-1} \left( \frac{(b - 2r_p) \cdot \sin(\theta) - 2d}{(b + 2r_p) \cdot \cos(\theta) + 2r_c} \right)$$

$$\tan(\gamma_2) = \frac{d + h - h_2}{w - w_2 + r_c} = \frac{d + \sin(\theta) \cdot (r_p + b/2)}{\cos(\theta) \cdot (r_p + b/2) + r_c}$$
  

$$\Leftrightarrow \gamma_2 = \tan^{-1} \left( \frac{(b + 2r_p) \cdot \sin(\theta) + 2d}{(b + 2r_p) \cdot \cos(\theta) + 2r_c} \right)$$

4.  $x_1 = \frac{r_s}{\tan(\gamma_1 - \theta)} - \frac{b}{2}$  sowie  $x_2 = \frac{r_s}{\tan(\gamma_2 - \theta)} + \frac{b}{2}$ .

### 3. Entwicklung eines Algorithmus zur Vorhersage möglicher Partikelgeometrien durch die Doppelwinkelnanokugellithographie

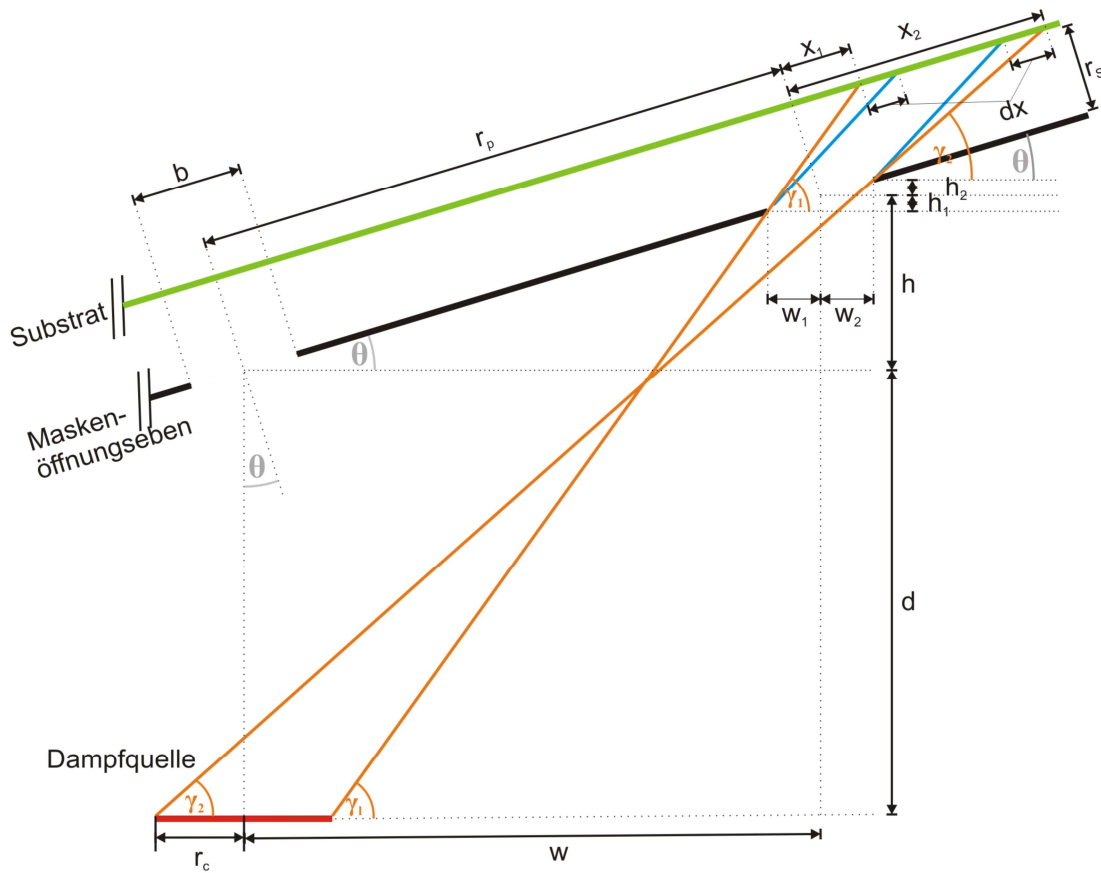


Abbildung 20: Skizze zur Herleitung der Vergrößerung der Strukturen durch eine ausgedehnte Dampfquelle bei gekipptem Substrat.

Die maximale Breite der Struktur ergibt sich damit zu  $x_2 - x_1$ . Um den Fehler in der Verbreiterung der Struktur durch die Quellenausdehnung im Vergleich zu Strukturen, die durch parallele Strahlen entstehen zu berechnen, müssen die Breiten subtrahiert werden:  $dx = (x_2 - x_1) - b$ .

Typischerweise hat der in dieser Arbeit verwendete Elektronenstrahlverdampfer maximal einen ca. 5 mm breiten Bereich ( $r_c = 2,5$  mm) mit flüssigem Metall. Selbst wenn die größtmögliche Blendenöffnung  $b = (\sqrt{3} - 1)r_s$  (Höhe des konkaven Dreiecks bei der NSL, Kapitel 2.1.1) angenommen wird, hat diese nahezu keinen Einfluss auf die Verbreiterung. Es ergibt sich mit typischerweise verwendeten Abmessungen der in Abb. 21 gezeigte Verlauf für die geometrische Verbreiterung  $dx$ . Aus dem Graphen dieser Funktion ist zu erkennen, dass die Strukturbreite durch eine ausgedehnte Dampfquelle auch für große Kippwinkel nur weniger als 5 nm zunimmt.

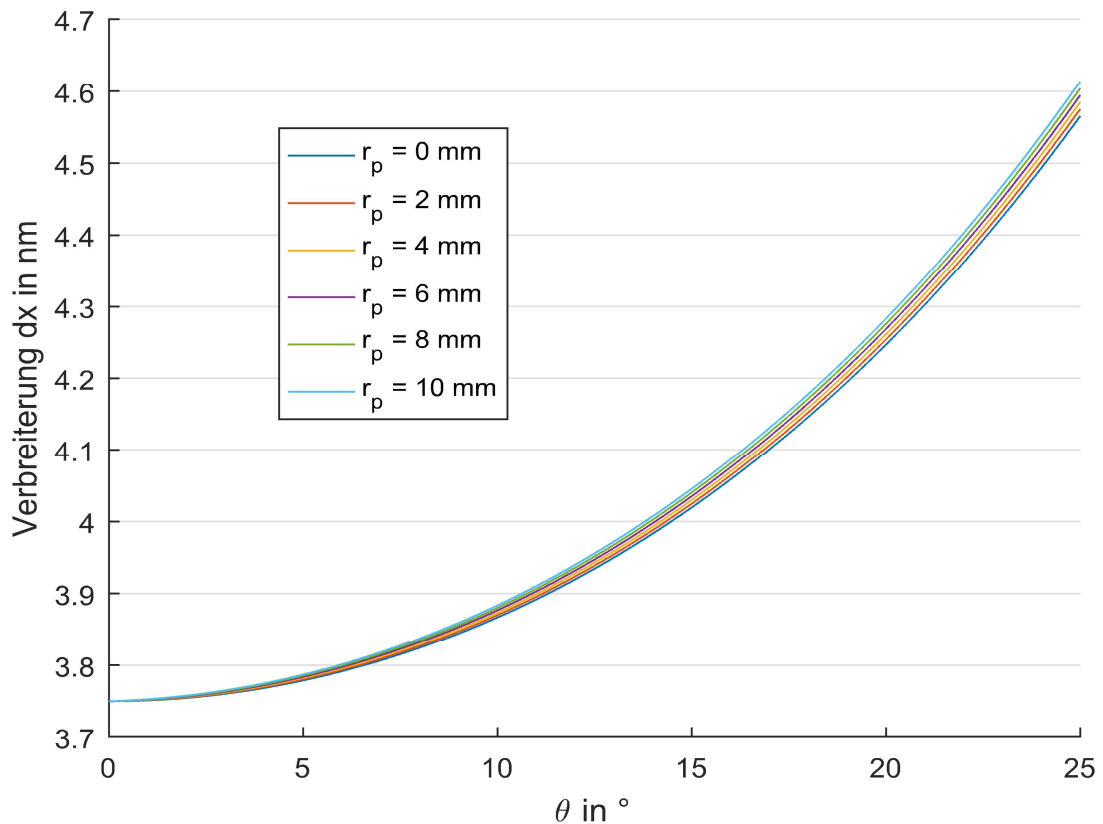


Abbildung 21: Geometrische Verbreiterung der Strukturen, verursacht durch eine ausgedehnte Quelle. Gezeigt ist der Betrag, um den die Struktur durch eine ausgedehnte Quelle geometrisch größer werden würde. Die Verbreiterung ist in Abhängigkeit des Kippwinkels  $\theta$  und für verschiedene Abstände vom Probenzentrum  $r_p$  aufgetragen. Der Abstand zur Dampfquelle beträgt  $d=0,4$  m und der Kugelradius  $r_s=300$  nm. Die angenommene Blendenöffnung beträgt  $b=(\sqrt{3}-1)r_s$ .

Daraus resultiert, dass die Einflüsse durch eine ausgedehnte Probe im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt werden können. Bei großen Probendurchmessern (einige Dezimeter) wird die Abweichung größer und muss beachtet werden. Auch hierbei hat der Kippwinkel nur einen untergeordneten Einfluss.

### 3.2 Einfacher Algorithmus

Im Unterkapitel 3.2.1 wird zunächst die Implementierung des Ray-Trace-Algorithmus mit mathematisch definierten Kugeln erläutert. Die Abweichungen zwischen geometrisch Definierten und tatsächlich hergestellten Strukturen wird anschließend im Unterkapitel 3.2.2 diskutiert.

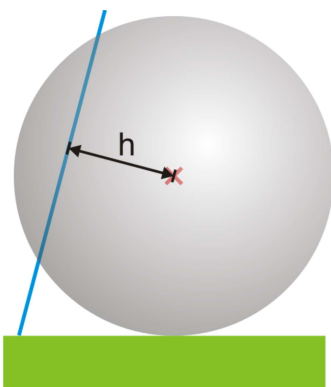


### 3. Entwicklung eines Algorithmus zur Vorhersage möglicher Partikelgeometrien durch die Doppelwinkelnanokugellithographie

---

#### 3.2.1 Algorithmus für mathematische Kugeln

Für die einfachste Beschreibung der Kugeln reicht ein mathematisches (hartes) Kugelmodell aus. Die Kugel ist dabei durch ihren Mittelpunkt und ihren Radius definiert. Wenn der minimale Abstand zwischen dem Dampfstrahl und dem Kugelmittelpunkt größer als der Kugelradius ist, wird er nicht von der Kugel unterbrochen und kann zur virtuellen Materialdeposition beitragen. Andernfalls wird er durch die Kugel unterbrochen und trägt nicht zur aufgedampften Struktur bei.



**Abbildung 22:** Zur Abstandsbestimmung im harten Kugelmodell.

Der minimale Abstand einer Geraden zu einem Punkt lässt sich z. B. über das Lotfußpunktverfahren berechnen. Hierbei ist die Gerade über Gl. 45 beschrieben. Die Positionen der Kugelmittelpunkte können durch geometrische Überlegungen für hexagonal dichtest gepackte Mono- und Doppellagen errechnet werden. Wie in Kapitel 2.1.1, S. 10 beschrieben, reicht eine kleine Anzahl Kugeln für eine korrekte Berechnung der Struktur aus. Für jede Zelle des diskretisierten Substrats wird ein Strahl definiert, der dann mit allen Kugelmittelpunkten überprüft wird. Wenn der Strahl zu keiner Kugel einen minimalen Abstand hat, der kleiner als der Kugelradius ist, trägt er zur Strukturbildung bei und der Eintrag in der Substratmatrix an dieser Stelle wird um die Schichtdicke  $d$  erhöht.

#### 3.2.2 Abweichung zwischen hergestellten und geometrisch definierten Partikeln und Partikelarrays

Beim Vergleich zwischen hergestellten und geometrisch definierten Strukturen muss zwischen großflächigen Maskendefekten und lokalen Erscheinungen unterschieden werden. Dabei soll zunächst die mikroskopische Gestalt einzelner Partikel untersucht werden. Anschließend folgt dann die Betrachtung von makroskopischen Maskendefekten.

Die Abweichung einzelner hergestellter Partikel von der geometrischen Definition lässt sich im Wesentlichen auf vier Effekte zurückführen: Koagulation der Kugeln, nicht perfekte hexagonale Anordnung der Kugeln, Größenvariation der Kugeln und



### *3. Entwicklung eines Algorithmus zur Vorhersage möglicher Partikelgeometrien durch die Doppelwinkelnanokugellithographie*

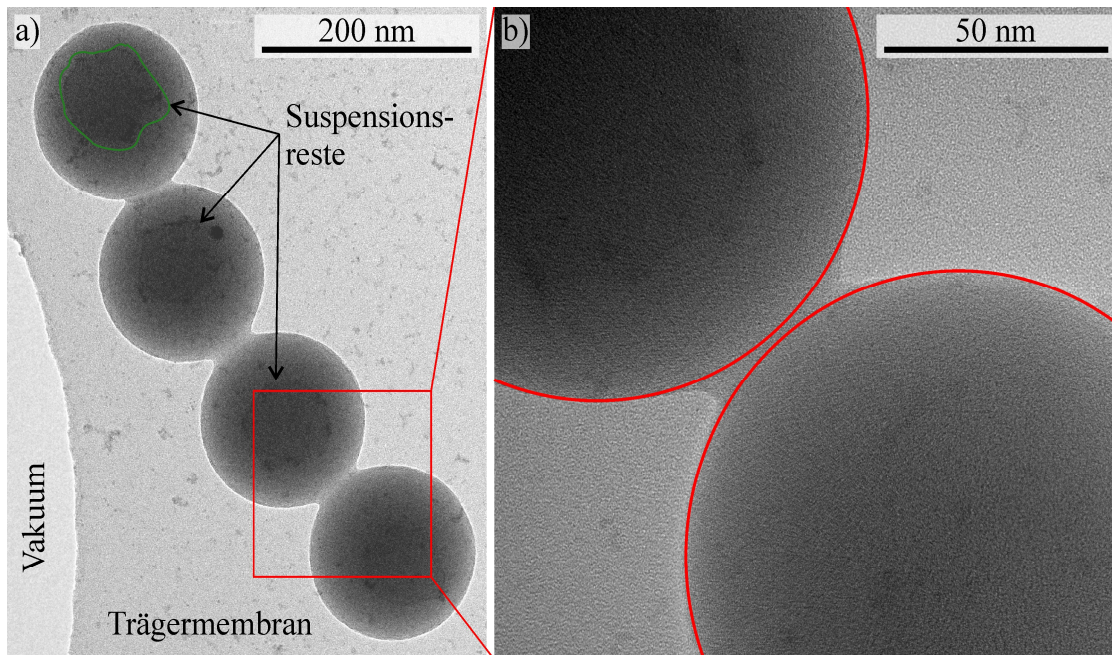
---

eine Winkelverteilung der Materialatome in der Dampfphase. Letzteres ist einerseits durch Wechselwirkungen der Gasphasenatome miteinander oder der *Umwelt*, andererseits durch die nicht punktförmige Verdampferquelle bedingt und lässt sich durch den Experimentaufbau beeinflussen. Durch ein Vakuum, in dem die mittlere freie Weglänge der Atome deutlich größer ist als der Weg der gasförmigen Atome zum Substrat, kann der Wechselwirkungsanteil minimiert werden. Wie in Kapitel 3.1.1 gezeigt, kann davon ausgegangen werden, dass die Atome nicht miteinander wechselwirken und ihre Trajektorien gradlinig verlaufen.

Zu kleine oder zu große Kugeln können lokale Maskendefekte und damit einzelne Partikel, die signifikant von der Größen- und Formvariation von Partikeln abweichen, erzeugen. Typischerweise liegen die relativen Variationskoeffizienten der verwendeten Kugelsuspensionen im Bereich unter 5%. Dadurch kommt es großflächig zu nahezu perfekt hexagonal angeordneten Kugellagen und nur vereinzelt zu Fehlstellenbildung, wie sie in Kapitel 2.1.2.4 bereits gezeigt wurden.

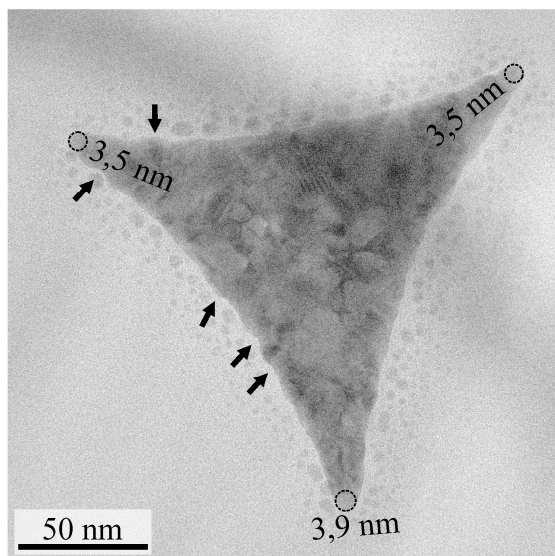
Der größte Beitrag zur Abweichung zwischen hergestellten und definierten Partikeln ist das Necking der Kugeln (s. Abb. 23). Dabei müssen zwei Effekte berücksichtigt werden. Zum einen lagert sich Material, das in der Suspension dispergiert ist, während des Kugelanordnungsprozesses an den Kontaktstellen zwischen zwei Kugeln und zwischen Kugel und Substrat an (vgl. Abb. 23, grüne Markierung). Durch Kapillarkräfte getrieben, verdunstet der Dispersionsflüssigkeitsfilm an den Kontaktstellen zuletzt, wodurch es an diesen Stellen zu einer Aufkonzentrierung des zusätzlichen Materials kommt. Die Folge sind zusammengewachsene Kugelmasken (vgl. Abb. 23). Zum anderen bestehen die verwendeten Kugeln aus Polymeren, deren Kettenenden an den Kugelrändern eine erhöhte Mobilität aufweisen können. Dadurch kommt es an den Kontaktstellen zu einer Vernetzung der freien Polymerenden und dadurch zum Zusammenwachsen der Kugeln. Beide Effekte führen zu einem Necking und somit zu einer Verkleinerung der Maskenöffnung. Insbesondere die sehr scharfe Spitze in der geometrisch definierten Maskenöffnung wird dadurch in der Realität abgerundet. In Abb. 23 sind transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen von Nanokugeln aus Polystyrol gezeigt. Deutlich zu erkennen sind die nicht punktförmigen Berührungstellen der Kugeln, an denen sich zusätzliches Material abgelagert hat.

### 3. Entwicklung eines Algorithmus zur Vorhersage möglicher Partikelgeometrien durch die Doppelwinkelnanokugellithographie



**Abbildung 23: TEM-Aufnahmen von Polystyrol Nanokugeln.** (a) Vier Nanokugeln mit deutlich erkennbarem Neck. Unter den Kugeln sind Suspensionsrückstände zu erkennen (grün). (b) Aufnahme bei höherer Vergrößerung. Eingezeichnet sind die mathematischen Kugeln. Der Bereich, indem sich die Kugeln berühren, ist mit zusätzlichem Material gefüllt.

Die Abbildung 24 zeigt eine TEM-Aufnahme eines Golddreiecks, welches durch Elektronenstrahlverdampfen von 20 nm Gold entstanden ist. Dabei wurde das Verdampfermaterial durch die Maskenöffnung einer Monolage aus 600 nm großen Polystyrolkugeln auf ein  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Substrat deponiert. Die Spitzen des Dreiecks zeigen Krümmungsradien zwischen 3,5 nm und 3,9 nm.



**Abbildung 24: Goldnanodreieck auf einem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Substrat, hergestellt durch die Evaporation von 20 nm Gold durch eine Maskenöffnung einer Monolage aus 600 nm großen Polystyrolkugeln.**

Die Spitzen des Dreiecks zeigen Krümmungsradien zwischen 3,5 nm und 3,9 nm. Dies resultiert einerseits aus dem oben gezeigten Neckingeffect der Kugelmaske, andererseits durch einen Entnetzungseffekt des aufgedampften Metalls auf dem Substrat. Die verdampften und auf der Substratoberfläche adsorbierten Atome weisen eine Restmobilität auf, bis sie endgültig festgesetzt sind. Dabei ist es insbesondere bei Metallen energetisch günstiger, wenn die Atome anstatt eines amorphen Films Kristallite bilden. Die Polykristallinität des aufgedampften Golds ist in Abb. 24 deut-

lich zu erkennen. Diese führt je nach Ausrichtung des Kristallisationskeims zu einer bevorzugten Wachstumsrichtung. Eine Folge kann eine Abweichung der entstehenden Struktur von der durch die Maske vorgegeben Idealform sein. In Abbildung 24 sind die Auswirkungen dieses Effekts im Randbereich sichtbar, z. B. an den Pfeilpositionen. Insbesondere dünne Metallfilme, wie sie in den Randbereichen der Strukturen entstehen, zeigen zusätzlich Entnetzungseffekte [83], die die umgebenden Mikrokristalle erklären.

### 3.3 Metaballkonzept für eine realistischere Beschreibung von Nanokugelmasken

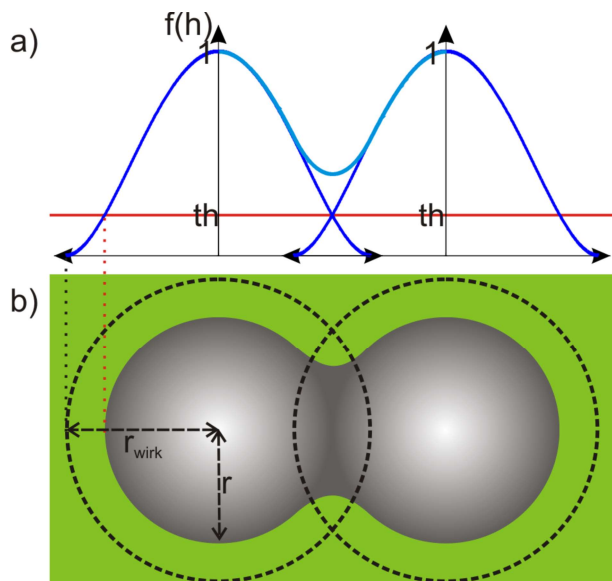
Da reale Nanokugelmasken nicht unendlich spitze Dreiecksöffnungen, wie sie durch mathematische Kugeln entstehen würden, bilden, sondern in den Berührungspunkten miteinander koaleszieren, muss für eine realistischere Berechnung der erzeugbaren Nanopartikel der Ray-Trace-Algorithmus angepasst werden. Diese Koaleszenz kann zusätzlich z. B. durch Erwärmen der Nanokugelmasken forciert und damit die Maskenöffnung gezielt angepasst werden (Kapitel 2.1.3 und 5.4). Daher wurde der Ray-Trace-Algorithmus durch ein Metaballkonzept [84] erweitert. Dies soll dazu dienen, die Berührungspunkte der Kugeln so zu modellieren, dass statt der beliebig scharfen Kanten stetige Übergänge zwischen den Kugeln simuliert werden.

Im implementierten Modell wird jede Kugel durch drei Parameter charakterisiert: die Mittelpunktskoordinate  $r$ , einen Schwellwert  $th$  sowie ein Potential  $f$ , welches zentrisch nach außen hin abfällt. Dies ist durch

$$f(h) = \begin{cases} \left(1 - \frac{h^2}{r_{wirk}^2}\right)^2 & \forall 0 \leq h \leq r_{wirk} \\ 0 & \forall h > r_{wirk} \end{cases} \quad (47)$$

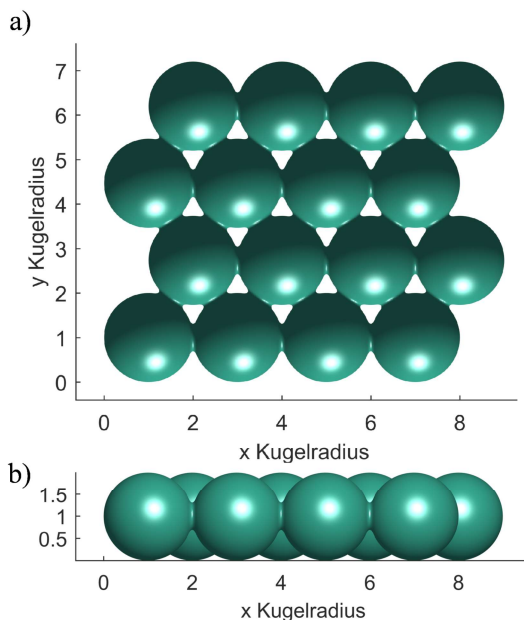
gegeben, wobei  $h$  der Abstand vom Mittelpunkt der Kugel und  $r_{wirk}$  der Radius ist, indem das Potential auf null abfällt (vgl. Abb. 25). Zur Anwendung im Ray-Trace-Algorithmus muss zusätzlich ein Abblockkriterium definiert werden, bei dem der Dampfstrahl als unterbrochen gilt. Ist an einem Punkt auf dem Strahl das Potential größer als der Schwellwert  $th$ , gilt dieser als unterbrochen. Ist das Potential hingegen an jedem Punkt des Strahls kleiner als  $th$ , gelangt der Strahl ungehindert auf das Substrat und

### 3. Entwicklung eines Algorithmus zur Vorhersage möglicher Partikelgeometrien durch die Doppelwinkelnanokugellithographie



**Abbildung 25: Metaballkonzept.** (a) Potentialverlauf der Kugeln entlang der zentrisch durch die Kugeln gehenden Verbindungsachse (dunkelblau). Im Überlappungsbereich addieren sich die Potentiale (hellblau). (b) Schematische Aufsicht auf die beiden Metakugeln. Der ausgefüllte Kugelbereich (grau) zeigt den Bereich, in dem der Strahl geblockt wird. Im Überlappungsbereich ist der stetige Übergang der beiden Kugeln zu erkennen.

trägt zur virtuellen Strukturbildung bei. Wird  $r_{wirk}$  größer als der reale Kugeldurchmesser gewählt, muss zur Kompensation der dadurch zu großen Kugeln der Schwellwert  $th$  angehoben werden (vgl. Abb. 25). Damit die Ausdehnung der Metakugeln genau dem gewünschten Kugeldurchmesser entspricht, muss der Schwellwert zu  $th = (1 - r^2/r_{wirk}^2)^2$  gewählt werden. Um eine Kugel ergibt sich somit eine Schicht, in der ihr Potential größer als null, aber kleiner als der Schwellwert ist (vgl. Abb. 25(b) – gestrichelte Kreis). Sind zwei Kugeln weniger als  $2 \cdot r_{wirk}$  voneinander entfernt, überlagern



**Abbildung 26: Maske aus Metabällen.** Der Wirkradius beträgt das 1,15-fache des Kugelradius. (a) Aufsicht: Die Spitzen der dreieckigen Maskenöffnungen sind abgerundet. (b) Seitenansicht: Die Kugeln sind zusammengewachsen und zeigen einen Neck.

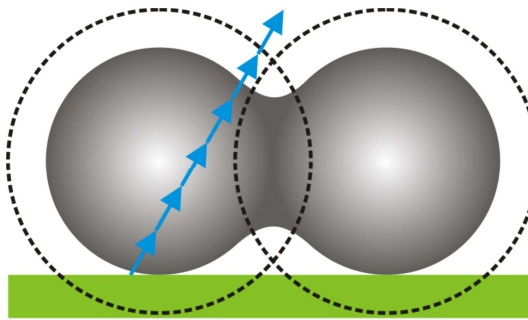
sich die beiden Potentiale  $f(h)$  zu einem gemeinsamen (vgl. Abb. 25(a), hellblaues Potential). Die lokale Summe  $F(\vec{x}) = \sum f(h(\vec{x}))$  aller wirkenden Potentiale kann größer als der Schwellwert sein und bildet das Abblockkriterium für den Dampfstrahl.

In Abb. 26 ist eine Maske aus solchen Metakugeln mit einem Wirkradius vom 1,15-fachen des Kugelradius gezeigt. Die Dreiecksform der Maskenöffnung ist an den Spitzen abgerundet und verläuft stetig. In der Seitenansicht sind deutlich die angewachsenen Übergangsbereiche zwischen

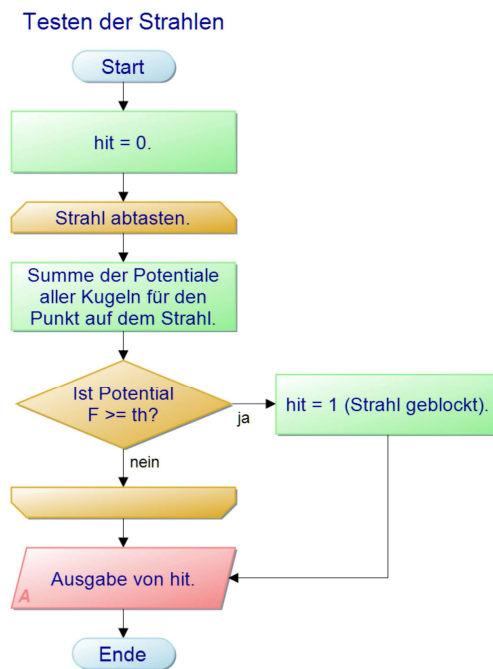


### 3. Entwicklung eines Algorithmus zur Vorhersage möglicher Partikelgeometrien durch die Doppelwinkelnanokugellithographie

den einzelnen Kugeln zu erkennen. Werden die koaleszierenden Bereiche der Kugeln (vgl. Abb. 23) mit dem Modell verglichen, zeigt sich eine Übereinstimmung, womit das Metakugelkonzept als sinnvolle Beschreibung der Kugelmasken bestätigt wird.



**Abbildung 27:** Skizze zur Veranschaulichung des Metaballkonzepts. Der virtuelle Dampfstrahl wird entlang seiner Trajektorie abgetastet. Wenn an mindestens einem Punkt das Potential  $F$  größer als  $th$  ist, wird der Strahl geblockt.



**Abbildung 28:** Programmablauf der Strahltest-routine.

Für eine analytische Implementierung könnten die Strahlen  $\vec{r}_{\text{Trajektorie}}$  (vgl. Gl. 45) in  $F(\vec{x})$  eingesetzt und der Ausdruck mit  $th$  gleichgesetzt werden

$$F(\vec{r}_{\text{Trajektorie}}) = th. \quad (48)$$

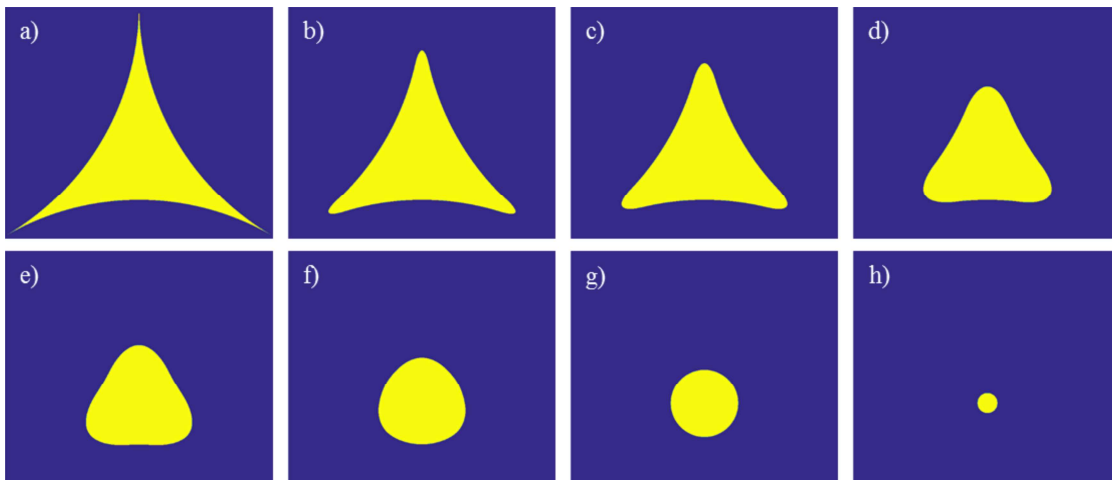
Der Strahl erreicht genau dann das Substrat nicht, wenn für den Trajektorienparameter  $\lambda$  Lösungen dieser Gleichung existieren. Bei einer leeren Lösungsmenge ist an keiner Stelle des Strahls das Potential über oder gleich dem Schwellwert  $th$  und der Strahl trägt zur Strukturbildung bei. Dies ist formal zwar eine relativ effiziente Lösung des Problems, allerdings ist das Aufstellen und Umformen von Gl. 48 aufwändig und muss bei einer Änderung der berücksichtigten Kugellanzahl neu durchgeführt werden. Auch analytisch schwer zu beschreibende Objekte können mit diesem Ansatz nur bedingt berücksichtigt werden. Deshalb wurde ein numerischer Ansatz zur Lösung des Problems gewählt. Dieser bietet den Vorteil, dass neue Objekte leicht integriert werden können und der Programmtext übersichtlich ist. In der

Implementierung wird der Strahl vom Substrat beginnend bis zur obersten Kugellage schrittweise an diskreten Punkten abgetastet. Liegt die Summe der Kugelpotentiale an mindestens einem Punkt über dem Schwellwert, gilt der Strahl als geblockt. Andernfalls trägt er wiederum zur Strukturbildung bei.

### 3.3.1 Modifizierte Maskenöffnungen

In diesem Abschnitt wird die Veränderung der virtuellen Kugelmaske mit größer werdendem Wirkradius erläutert. Da der Wirkradius einen rein mathematischen Parameter darstellt und nicht direkt mit einer physikalischen Größe verknüpft ist, werden zunächst ohne Bezug zu experimentellen Ergebnissen nur die Simulationsergebnisse dargestellt. In Kapitel 5.4 wird hierauf aufbauend eine Verknüpfung zwischen diesem Modell und dem tatsächlichen Tempverhalten einer bestimmten Kugelsorte hergestellt. Das Kapitel schließt mit einer Bestimmung des Wirkradius zur Beschreibung von Partikeln, die durch unmodifizierte Kugelmasken entstehen.

Vereinfacht lässt sich die thermische Modifikation der Polymerkugelmasken als ein Verschmelzen der Kugeln zusammenfassen (Kapitel 2.1.3). Dies führt zu kleineren und abgerundeten Maskenöffnungen. Damit das Metaballkonzept auch für die Beschreibung von getemperten Masken eingesetzt werden kann, müssen die Maskenöffnungen in ihrer Form und Größe kontinuierlich variiert werden können. In Abb. 29 sind simulierte Partikel gezeigt, die durch Masken mit unterschiedlichem Wirkradius entstanden sind.

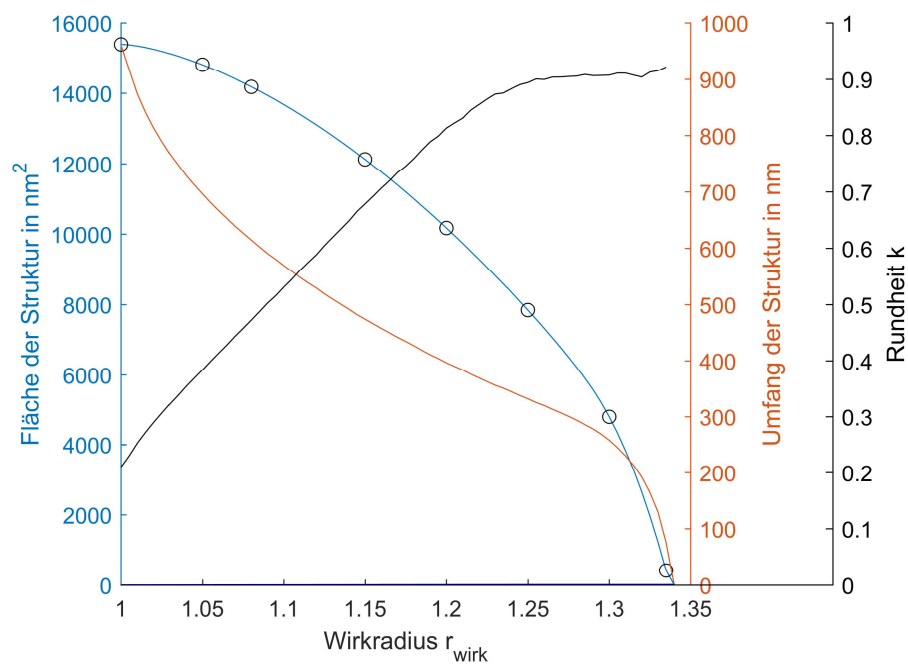


**Abbildung 29: Simulierte Maskengeometrie.** Der Wirkradius ist für die Geometrie in (a) genau der Kugelradius. Für (b)-(h) beträgt der Wirkradius das 1,05-fache, 1,08-fache, 1,15-fache, 1,2-fache, 1,25-fache, 1,3-fache und 1,335-fache des Kugelradius.

Um die Auswirkungen eines ansteigenden Wirkradius auf die Partikelgeometrie zu untersuchen, wurden 68 Simulationen mit einem linear ansteigenden Wirkradius zwischen dem 1,0- und dem 1,335-fachen des Kugelradius durchgeführt. Aus den Ergebnissen ist pixelbasiert die Fläche  $A$ , der Umfang  $U$  und die Rundheit  $k$ , definiert als  $k=$

### 3. Entwicklung eines Algorithmus zur Vorhersage möglicher Partikelgeometrien durch die Doppelwinkelnanokugellithographie

$4\pi \cdot A/U^2$ , bestimmt und in Abb. 30 in Abhängigkeit des Wirkradius  $r_{\text{wirk}}$  dargestellt worden. Die zu den in Abb. 29 gezeigten Partikeln zugehörigen Wirkradien sind in der Graphik mit einem Kreis markiert. Die Simulationen wurden für 618 nm große Kugeln mit einer Substratauflösung von 0,4 nm durchgeführt. Da der Wirkradius im verwendeten Modell als Faktor des Kugelradius ausgedrückt werden kann, skalieren auch die Ergebnisse für andere Kugelgrößen mit dem Kugeldurchmesser, weshalb hier die exemplarische Untersuchung für eine Kugelgröße ausreicht.

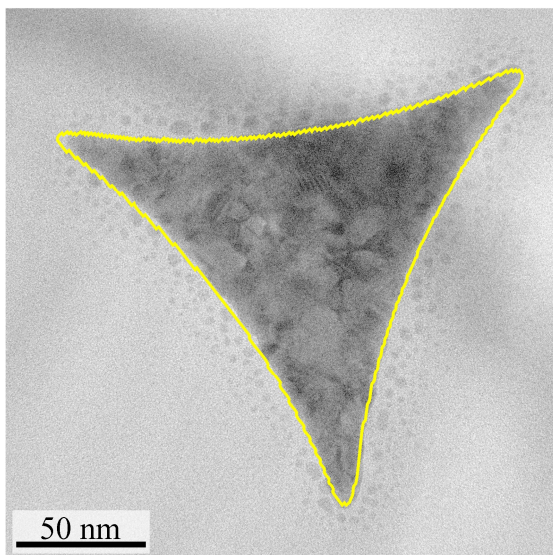


**Abbildung 30: Fläche und Umfang der entstehenden Strukturen. Mit einem Kreis sind die Strukturen aus Abb. 29(a-h) markiert.**

Die Ergebnisse zeigen, wie schnell die Fläche und der Umfang der Partikel mit steigendem Wirkradius abnehmen. Die Änderung der Fläche ist für kleine Wirkradien zunächst klein, steigt aber mit größer werdendem Wirkradius an. Dies ist dadurch zu erklären, dass bei kleinen Wirkradien insbesondere die Spitzen der Dreiecke in ihrer Form verändert werden, diese aber nur wenig zur Gesamtfläche des Partikels beitragen. Bei größeren Wirkradien steigt der Bereich in der Äquatorialebene, in der es zu einer Überlappung der Kugelpotentiale kommt, an und der Durchmesser der nahezu runden Partikel verringert sich schneller. Dementsprechend verändert sich der Umfang der Partikel im Bereich kleiner Wirkradien schnell, da die Spitzen schnell abgerundet und damit die Länge der Begrenzungslinie verringert wird. Je mehr sich die Partikelform einem Kreis annähert, desto langsamer nimmt der Umfang mit steigendem Wirk-

### *3. Entwicklung eines Algorithmus zur Vorhersage möglicher Partikelgeometrien durch die Doppelwinkelnanokugellithographie*

radius ab. Im Bereich großer Wirkradien steigt die Änderung des Umfangs deutlich, bis es beim 1,335-fachen des Kugelradius zu einem Maskenverschluss kommt. Deutlich zu erkennen ist, dass die Rundheit der entstehenden Partikel bis zu einem Wirkradius vom 1,2-fachen des Kugelradius nahezu linear zunimmt und dann in einen Sättigungsbereich übergeht. Aufgrund der pixelbasierten Auswertung der Daten liegt das Sättigungsniveau nicht bei 1, sondern bei 0,9. Mit einem feiner diskretisierten Substrat könnte dieser numerische Fehler verringert werden. Diese Analyse zeigt, dass das Metaballkonzept die Beschreibung einer kontinuierlichen Formveränderung von der harten Projektion der Kugelmaske (Abb. 29(a)) bis zu einer kreisrunden kontrahierten Maskenöffnung (Abb. 29(h)) am Schwerpunkt der ursprünglichen Maskenöffnung erlaubt.



**Abbildung 31:** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines 20 nm dicken Goldpartikels auf  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , das durch senkrecht bedampfte einer 600 nm großen Kugelmaske entstanden ist.

Wie bereits in Kapitel 3.2.2 gezeigt, ist die Beschreibung von Partikeln aus dem Modell der harten Kugeln auch schon bei unmodifizierten Masken unzureichend. Daher muss für eine realistischere Simulation ein Wirkradius gewählt werden, der größer als der Kugelradius ist. Um den initialen Wirkradius zu bestimmen, der eine Simulation von ungetemperte Kugelmasken erlaubt, sind die Umrisse der simulierten Partikel mit TEM-Aufnahmen verglichen worden. Die Abbildung 31 zeigt die Überlagerung einer TEM-Aufnahme mit dem Umriss (gelb) eines berechneten Partikels

für einen Wirkradius in der Größe des 1,05-fachen des Kugelradius. Da der extrahierte Umriss den Rand der Struktur exakt beschreibt, ist dadurch der Startwirkungsradius für folgende Berechnungen festgelegt. Bei der durchgeführten Überlagerung von TEM-Bild und den Umrisen der berechneten Strukturen wurde bewusst der Bereich mit Anlagerungen rund um das Partikel vernachlässigt, da diese keinen geschlossenen Film bilden und somit in erster Näherung vernachlässigt werden können.



### 3.3.2 Veränderungen der Maske während des Aufdampfprozesses

Neben der oben beschriebenen initialen Verkleinerung der Maskenöffnung im Vergleich zu harten Kugeln findet während des Aufdampfprozesses ein zusätzlicher Schrumpfungsprozess der Maskenöffnungen statt. Dies ist einerseits der Wärmeentwicklung im Rezipienten und damit einer thermischen Maskenmodifikation geschuldet (Kapitel 2.1.3), andererseits kondensiert verdampftes Material auf den Kugeln. Die direkte Folge aus den im Evaporationsprozess kontinuierlich kleiner werdenden Maskenöffnungen ist, dass die Partikel aus einer senkrechten Bedampfungssimulation nach oben hin mit fortschreitendem Aufdampfvorgang schmaler werden müssen, anstatt senkrechte Flanken aufzuweisen (vgl. Abb. 33(a, b)). Der kontinuierliche Maskenverschluss wird im Algorithmus dadurch berücksichtigt, dass der Aufdampfvorgang schrittweise durchgeführt und jeweils nur eine dünne Schicht virtuell aufgedampft wird. Nach jedem dieser Simulationsschritte wird der Wirkradius der Kugeln vergrößert und damit die Maskenöffnung verkleinert. Mit zunehmender Anzahl an virtuellen Schichten wird die Flanke des Partikels feiner aufgelöst. Als Kompromiss zwischen Auflösung und Rechenzeit sind Einzelschichtdicken zwischen 1-5 nm sinnvoll.

Im implementierten Modell zum Verschluss der Maskenöffnungen wird der Wirkradius beginnend von einem Radius  $r_{\text{wirk}}^{\text{start}}$  bis zu einem maximalen Radius  $r_{\text{wirk}}^{\text{max}}$ , bei dem die Maskenöffnungen verschlossen sind, schrittweise vergrößert. Der Startradius muss entsprechend der Vorbehandlung der Kugelmaske gewählt werden (Kapitel 3.3.1). Für die Beschreibung der Geschwindigkeit, mit der sich die Maskenöffnungen während des Aufdampfvorgangs verkleinert, wurde ein phänomenologisches Modell entwickelt, da für eine Ableitung aus einem mikroskopischen Depositionsmodell zu viele Parameter, wie z. B. lokale Partialdruckverhältnisse, Adsorptionsraten, etc., nur unzureichend abgeschätzt werden können. Das einfache phänomenologische Modell eines Anstiegs des Kugelradius um die Schichtdicke ist nur bedingt sinnvoll, da z. B. an den Seiten der Kugeln deutlich

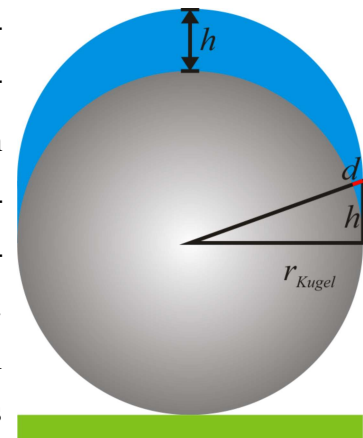


Abbildung 32: Maskenverschlussmodell mit der aufgedampften Schichtdicke  $h$ , dem Kugelradius  $r_{\text{Kugel}}$  und dem Parameter  $d$ .

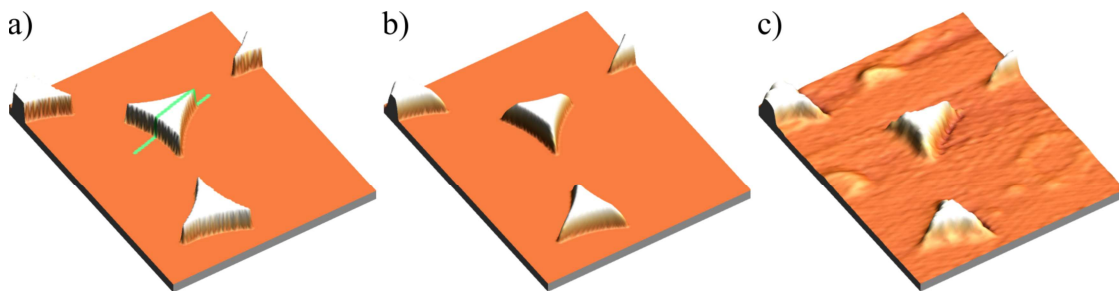
### 3. Entwicklung eines Algorithmus zur Vorhersage möglicher Partikelgeometrien durch die Doppelwinkelnanokugellithographie

weniger Material festgesetzt wird als senkrecht auf der Kugel. Dies würde daher zu einem zu schnellen Maskenverschluss führen. Das implementierte Modell wird durch

$$r_{\text{wirk}} = r_{\text{wirk}}^{\text{start}} \cdot \left( 1 + \frac{d \cdot f}{r_{\text{Kugel}}} \right) \quad (49)$$

beschrieben. Hierin ist  $d = \sqrt{r_{\text{Kugel}}^2 + h^2} - r_{\text{Kugel}}$  und gibt die Vergrößerung des Radius mit zunehmender aufgedampfter Schichtdicke  $h$  an (vgl. Abb. 32). Zusätzlich ist ein Skalierungsfaktor  $f$  eingeführt, der durch einen Vergleich zwischen Messung und Simulation zu 1,5 ermittelt wurde.

In Abb. 33 sind Partikel gezeigt, die mit gleichbleibender (Abb. 33(a)) sowie mit einer über den Aufdampfvorgang schrumpfender Maskenöffnung (Abb. 33(b)) simuliert wurden. Für einen Vergleich der Simulationsmodelle mit hergestellten Strukturen sind rasterkraftmikroskopische Untersuchungen (AFM, *atomic force microscopy*) durchgeführt worden. Die Auswertung der AFM-Daten erfolgte mit der Software WSxM [85]. Die im Kontaktmodus aufgenommene AFM-Aufnahme (Abb. 33(c)) zeigt die typische dreidimensionale Gestalt eines realen Partikels. Zur Herstellung sind 70 nm Gold durch die unbehandelten Maskenöffnungen einer Kugelmonolage aus 600 nm großen Polystyrolkugeln auf eine natürliche  $\text{SiO}_2$ -Schicht eines Siliziumwafers aufgedampft worden. Die Aufdampfrate betrug  $0,3 \text{ \AA/s}$ . In beiden Simulationen ist aufgrund der Ergebnisse aus Kapitel 3.3.1 mit einem Wirkradius von 315 nm ( $=1,05 \cdot \text{Kugelradius}$ ) begonnen worden. Da in Abb. 33(a) die Maskenöffnung über den gesamten virtuellen Aufdampfvorgang konstant ist, zeigen die Partikel senkrechte Flankenprofile. In Abb. 33(b) hingegen wurde die Maske nach obigem Modell kontinuierlich verkleinert, wodurch Partikel entstehen, die nach oben kleiner werden. Insbesondere an den Spit-



**Abbildung 33:** Partikel, die durch Aufdampfen von 70 nm Material durch eine ungetemperte Polystyrolnanokugelmase entstanden sind. (a) Partikel aus einer Simulation mit gleichbleibender Maskenöffnung. Der Wirkradius betrug  $1,05 \cdot \text{Kugelradius}$ . (b) Partikel aus einer Simulation mit veränderlicher Maskenöffnung. Der Aufdampfvorgang wurde durch 70 Schichten angenähert. (c) AFM-Aufnahme eines einzelnen Goldnanopartikels.

### 3. Entwicklung eines Algorithmus zur Vorhersage möglicher Partikelgeometrien durch die Doppelwinkelnanokugellithographie

zen der Dreiecke wird die kontinuierliche Verkleinerung der Maske durch ein abgerundetes Profil sichtbar.

Zur weiteren Verifizierung der Modelle sind Höhenprofile der Partikel extrahiert worden (Abb. 34). Die Profile verlaufen durch eine Spitze eines dreieckigen Partikels und mittig durch dessen gegenüberliegende konkave Kante, wie es beispielhaft in Abb. 33(a) durch die grüne Linie skizziert ist. Von den Daten der Simulationen ist jeweils nur ein Spektrum extrahiert worden. Um das durchschnittliche Profil der hergestellten Partikel zu bestimmen, wurden insgesamt 13 Profile von unter-

schiedlichen Partikeln aus den AFM-Daten extrahiert und manuell so auf der x-Achse verschoben, dass die Verläufe möglichst deckungsgleich waren. Anschließend wurde jedes gemessene Profil zwischen den einzelnen Messpunkten linear interpoliert, um den Mittelwert der Profile bilden zu können (Abb. 34, gelbes Profil). Zu erkennen ist, dass das Modell ohne Maskenverschluss (Abb. 34, blaues Profil) senkrechte Partikelkanten aufweist und die gemessenen Daten nur unzureichend annähert. Das implementierte Maskenverschlussmodell hingegen (Abb. 34, rotes Profil) zeigt eine deutliche Übereinstimmung mit den gemessenen Daten. Es ist zu erkennen, dass die Spitzen der Dreiecke (Profil zwischen 75 und 150 nm) eine deutlich weniger steile Flanke aufweisen als die gegenüberliegenden konkaven Dreieckskanten. Während die hohen Partikelbereiche auch in ihrer lateralen Ausdehnung richtig simuliert werden, zeigen die gemessenen Daten im unteren Höhenbereich der Kanten lateral etwas größere Partikel ausdehnungen an. Dies kann durch ein Messartefakt der AFM-Messungen erklärt werden, da die Cantileverspitze nicht beliebig spitz ist, sondern eine räumliche Ausdehnung besitzt, die zu einem frühzeitigen Kantenanstieg und zu einem zu späten Abfall der gemessenen Kante führt. Die Übereinstimmung der Messdaten mit der angepassten Simulation verifizieren das implementierte Maskenverschlussmodell.

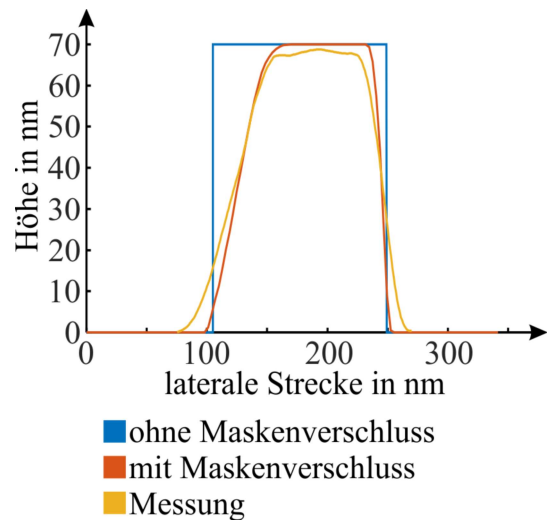
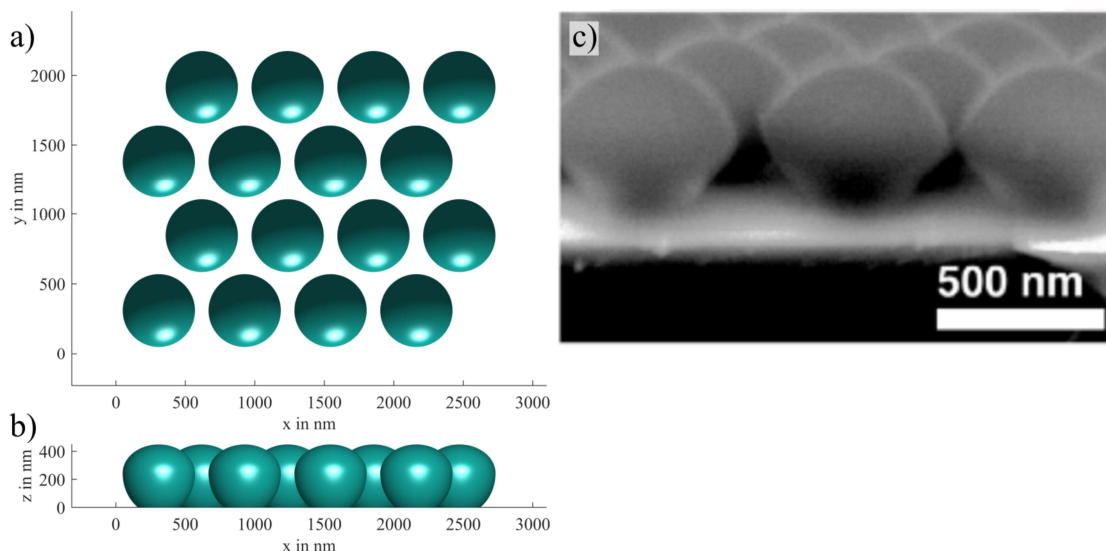


Abbildung 34: Höhenprofile von simulierten (blau und rot) und mittels AFM vermessener Partikel (gelb).

### 3.4 Erweiterung auf Metaellipsoide und Parallelepipede

Das Metaballkonzept wurde zusätzlich so erweitert, dass damit auch modifizierte Metaellipsoide und Parallelepipede beschrieben werden können. Dies ermöglicht eine Simulation von Masken, die z. B. im Plasma vorbehandelt oder mit Ionen beschossen wurden. Während der Plasmabehandlung schrumpfen die Kugeln und verändern je nach gewählten Parametern ihre Form über abgeplattete Kugeln hin zu linsenförmigen Strukturen. Die ursprüngliche Position der Kugeln bleibt dabei erhalten. Abbildung 35(c) zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Polystyrolkugeln mit einem Durchmesser von 618 nm, die für zwei Minuten in einem Argon-Sauerstoffplasma behandelt wurden [86]. Die Kugeln sind in der Transversalebene auf ca. 520 nm und in z-Richtung auf ca. 450 nm geschrumpft. Bezüglich der Äquatorebene sind sie zudem nicht mehr spiegelsymmetrisch, wodurch bei der Modellierung als Metaellipsoid für die z-Richtung ein unterer und ein oberer Radius verwendet werden muss. Daraus folgt, dass sich die Ellipsoide durch zwei Teilellipsoide mit unterschiedlichen z-Radien zusammensetzen, die in der Äquatorebene den gleichen Durchmesser haben. Der für das Metaballkonzept benötigte Wirkradius berechnet sich durch Multiplikation eines Wirkradiusfaktors mit dem Abstand vom Ellipsoidenmittelpunkt zu seinem Rand. Dieser Abstand ist bei einem Ellipsoid im Allgemeinen nicht wie bei einer Kugel konstant, sondern richtungsabhängig und bezieht sich daher auf die Verbin-

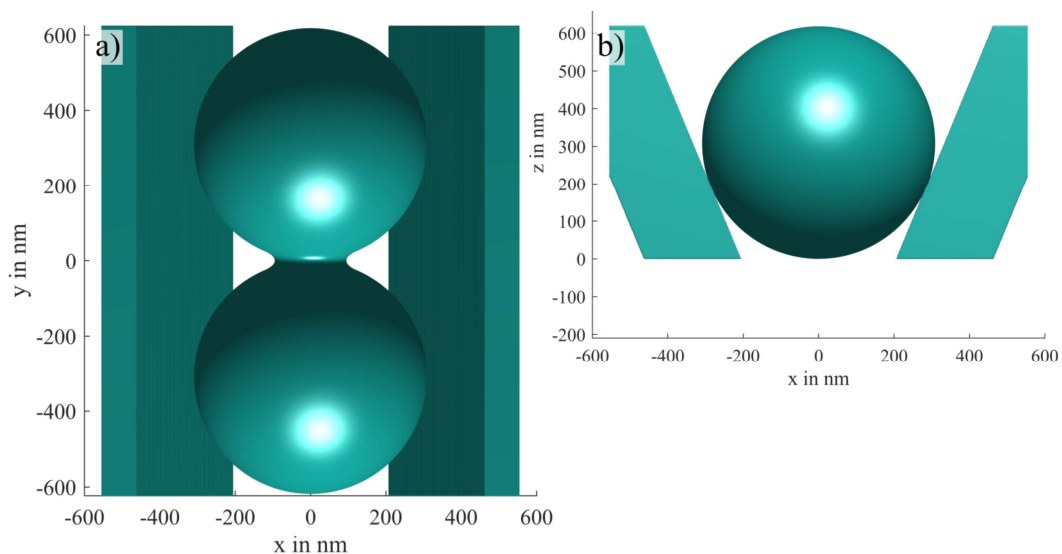


**Abbildung 35:** Plasmabehandelte Kugeln mit einem Durchmesser von 618 nm. (a) Aufsicht auf Metaellipsoide. Radien in x- und y-Richtung: 260 nm, oberer und unterer Radius in z-Richtung: 205 nm bzw. 300 nm, Höhe des ‚Mittelpunkts‘ über dem Substrat: 245 nm, Wirkradiusfaktor: 1,3. (b) Seitenansicht der Ellipsoide. (c) Rasterelektronenmikroskopische Seitenaufnahme [86] von Polystyrolkugeln, die für zwei Minuten mit einem Argon-Sauerstoff-Plasma behandelt wurden.

### 3. Entwicklung eines Algorithmus zur Vorhersage möglicher Partikelgeometrien durch die Doppelwinkelnanokugellithographie

dungslinie zwischen Mittel- und Testpunkt. In Abbildung 35(a) und (b) sind solche Kugeln durch Metaellipsoide modelliert worden. Zu erkennen ist die nach unten spitz zulaufende Form und die abgeplattete Kugelform am oberen Ende der Kugeln. Je nach Dauer der Plasmabehandlung müssen die Radien in x- und y-Richtung bzw. oberer und unterer Radius in z-Richtung auf die Form der real entstehenden Kugeln abgestimmt werden.

Parallelepipede können dazu benutzt werden, um eckige Strukturen oder vorstrukturierte Substrate zu modellieren. Zur Beschreibung der Blöcke wird je eine Ecke und drei aufspannende Richtungsvektoren definiert. Eine Metafunktion für stetige Übergänge zwischen den Metagegenständen ist für die Parallelepipede noch nicht implementiert. Abbildung 36 zeigt zwei 618 nm große Metakugeln, die in einem Graben aus zwei Parallelepipeden platziert sind. Solche Kugelanordnungen können durch eine spezielle Vorbehandlung des Substrats hergestellt werden [87]. Wird Metall senkrecht oder schräg auf die Probe aufgedampft, entstehen im Graben metallische Spitzenpaare, die z. B. für Elektrophoreseexperimente genutzt werden können [87]. Durch zweifaches Aufdampfen aus unterschiedlichen Winkeln kann der Abstand zwischen den Spitzen eingestellt werden. Ray-Trace-Simulationen ermöglichen es, die entstehenden Spitzengeometrien unter Berücksichtigung möglicher Abschattungseffekte oder zusammengewachsenen Kugeln vorherzusagen und wurden bereits zu diesem Zweck eingesetzt.



**Abbildung 36:** Zwei 618 nm große Kugeln zwischen zwei Parallelepipeden. (a) Aufsicht. (b) Seitenansicht.

### **3.5 Algorithmus zur Doppelwinkelnanokugellithographie**

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Doppelwinkelnanokugellithographie eingeführt, ein Implementierungsschema vorgestellt und anhand dessen die Grenzen dieser Technik diskutiert. Dieses Kapitel ist zur besseren Lesbarkeit in fünf Abschnitte unterteilt:

- Zunächst wird in Kapitel 3.5.1 die Funktionsweise einer schrittweisen Materialdeposition dargestellt.
- Darauf aufbauend folgt eine Weiterentwicklung des Algorithmus, um kontinuierlich veränderbare Aufdampfvorgänge zu simulieren (Kapitel 3.5.2).
- Mithilfe dieses Algorithmus werden in Kapitel 3.5.3 zunächst die Strukturgrenzen dieser Methode und
- in Kapitel 3.5.4 die Einflüsse einer sich während des Aufdampfvorgangs verändernden Maske ermittelt.
- Das Kapitel wird mit einem Ausblick auf einen Prozess abgeschlossen, der auch gezielt Höhenvariationen der Teilchen erlaubt (Kapitel 3.5.5).

#### *3.5.1 Schrittweise Materialdeposition*

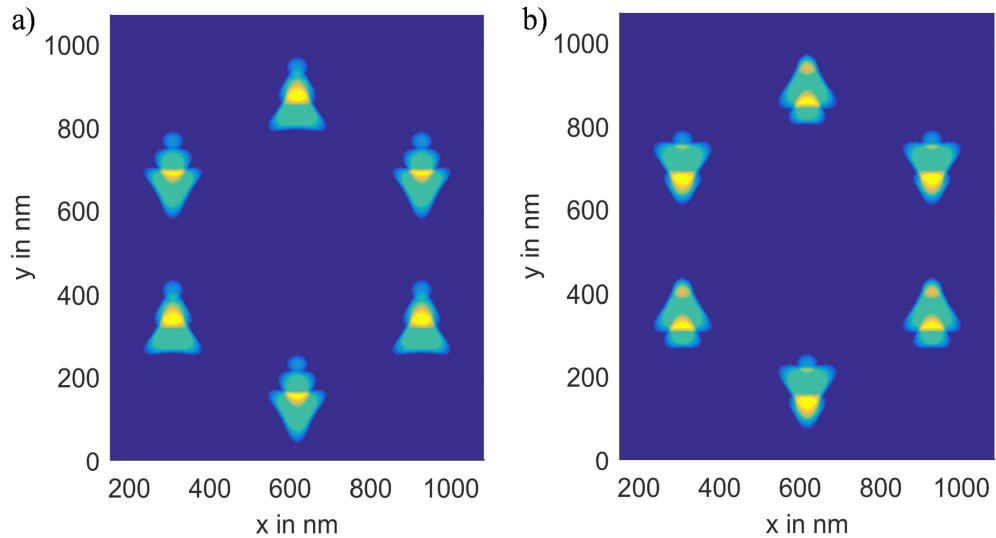
In den letzten Kapitel 3.2 und 3.3 wurden Algorithmen vorgestellt, mit denen ein statischer Aufdampfvorgang simuliert werden kann. Dies bedeutet, dass der Kippwinkel  $\theta$  und der Rotationswinkel  $\alpha$  beliebig, aber während des Aufdampfvorgangs fest gewählt werden. Wird mindestens ein Winkel im Verlauf des Depositionsprozesses variiert, können neue Partikelgeometrien erzeugt werden. Um solche Strukturen zu simulieren, können die vorher beschriebenen Algorithmen mehrfach hintereinander angewandt werden. Dabei können Maskenverschluss und Temperzustand der Kugellagen berücksichtigt werden.

Analog zum Experiment muss die Reihenfolge der Winkelpositionen berücksichtigt werden. In Abb. 37 sind zwei simulierte Partikelgeometrien gezeigt, die jeweils durch drei aufeinanderfolgende Aufdampfschritte mit unterschiedlichen Kippwinkeln ( $-10^\circ$ ,  $0^\circ$ ,  $+10^\circ$ ) entstehen. Während in Abb. 37(a) Strukturen gezeigt sind, bei denen  $\theta$  zunächst zu  $+10^\circ$ , dann zu  $0^\circ$  und zuletzt zu  $-10^\circ$  gewählt wurde, sind in Abb. 37(b) Strukturen simuliert, bei denen die Reihenfolge der Kippwinkel  $0^\circ$ ,  $10^\circ$  und  $-10^\circ$  war.



### 3. Entwicklung eines Algorithmus zur Vorhersage möglicher Partikelgeometrien durch die Doppelwinkelnanokugellithographie

Durch den Maskenverschluss werden die Strukturen mit fortschreitendem Aufdampfvorgang kleiner und rundlicher. Dadurch entstehen bei Vertauschung der Winkelreihenfolge andere Partikelgeometrien.



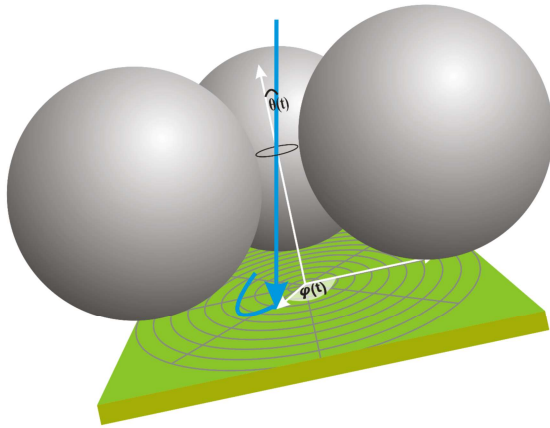
**Abbildung 37:** Simulierte Strukturen, die durch drei sequenzielle Aufdampfschritte entstanden sind, wobei zwischen den Schritten das Substrat um eine in x-Richtung parallele Achse gekippt wurde. Der verwendete Kugelradius  $r_{\text{Kugel}}$  beträgt 309 nm, der Wirkradius ist zu Beginn  $r_{\text{wirk}} = 1,15 \cdot r_{\text{Kugel}}$ . Mit fortschreitendem Prozess werden die Maskenöffnungen und die resultierenden Strukturen kleiner. Pro Schicht sind 20 nm Material deponiert worden. (a) Kippwinkelsequenz  $\theta$ :  $10^\circ$ ,  $0^\circ$  und  $-10^\circ$ . (b) Kippwinkelsequenz  $\theta$ :  $0^\circ$ ,  $10^\circ$  und  $-10^\circ$ .

#### 3.5.2 Kontinuierliche Variation der Aufdampfwinkel

Um einen höheren Freiheitsgrad an möglichen Strukturen zu erhalten, kann während des Depositionsvorgangs die Probe nicht nur schrittweise, sondern kontinuierlich gekippt und rotiert werden [61, 82]. Dadurch können (mit Einschränkungen) beliebige Formen unterhalb einer Maskenöffnung geschrieben werden, wofür beide Winkel synchron und kontinuierlich entsprechend variiert werden müssen (vgl. Abb. 38). Dies bedeutet, dass zuerst die gewünschten Strukturen zweidimensional definiert werden müssen, um daraus die benötigten, nun zeitabhängigen Winkel  $\theta(t)$  und  $\alpha(t)$ , zu berechnen. Mit diesen kann über den entsprechend angepassten Algorithmus die dreidimensionale Gestalt der entstehenden Partikel berechnet werden. Außerdem können diese Winkel-daten für die konkrete Herstellung der Partikel genutzt und an ein automatisiertes Probengoniometer übergeben werden (Kapitel 4.2).

### 3. Entwicklung eines Algorithmus zur Vorhersage möglicher Partikelgeometrien durch die Doppelwinkelnanokugellithographie

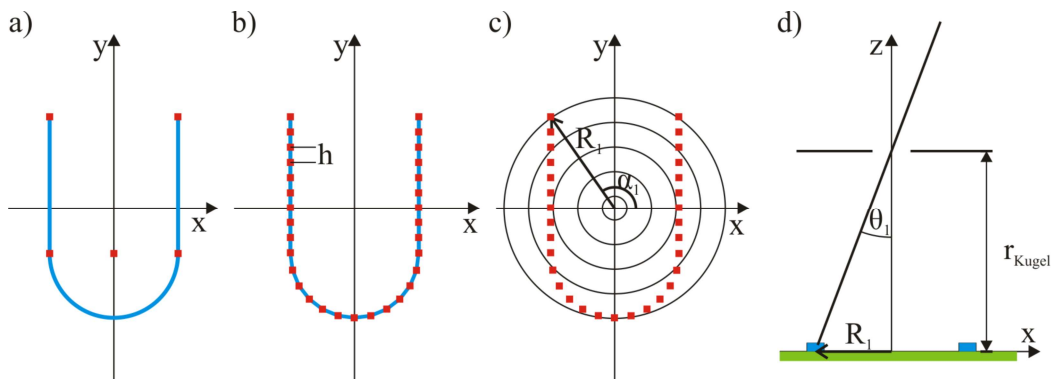
Zur Definition der gewünschten Strukturen wurde ein Programm implementiert, mit welchem Strecken und Kreisbögen in einem kartesischen Koordinatensystem definiert, kombiniert und visualisiert werden können (vgl. Abb. 39(a)). Diese geometrisch definierten Linienzüge werden anschließend



**Abbildung 38:** Schemaskizze zur Verdeutlichung des kontinuierlichen Lithographieprozesses. Während des Aufdampfens wird die Probe synchron um  $\alpha$  gedreht und um  $\theta$  gekippt. Dadurch können beliebige Punkte unterhalb der Maskenöffnung selektiv bedampft und somit Strukturen geschrieben werden.

in einem Diskretisierungsschritt in Punkte mit dem Abstand  $h$  übertragen (vgl. Abb. 39(b)). Kreisbögen werden durch Ausschnitte eines regelmäßigen Polygons mit Kantenlänge  $h$  angenähert. Die so erhaltenen kartesischen Pixelkoordinaten der diskretisierten Struktur können zu Polarkoordinaten transformiert werden, wodurch sich der Winkel  $\alpha$  direkt ergibt (vgl. Abb. 39(c)). Der benötigte Kippwinkel  $\theta$  kann für jeden Pixel über die Tangensdefinition berechnet werden,

wobei die Gegenkathete  $R_i$  durch den Abstand des Pixels zum mittig platzierten Ursprung und die Ankathete durch den Kugelradius  $r_{\text{Kugel}}$  gegeben ist (vgl. Abb. 39(d)). Je nach gewählter Geometrie kann die Liste der Punkte noch doppelte Einträge enthalten. Damit an diesen Stellen nicht die doppelte Materialmenge abgelagert wird, werden sie aussortiert. Für die Übergabe der Winkelpositionen an ein Probengoniometer müssen bei nicht zusammenhängenden oder sich kreuzenden Strukturen noch die ‚Fahrwege‘, d. h. die Reihenfolge, in der die Winkel angefahren werden sollen, festgelegt werden.



**Abbildung 39:** Bestimmung von Kipp- und Rotationswinkel ( $\Theta$  und  $\alpha$ ). (a) Geometrisch definierte Struktur aus zwei Strecken und einem Kreisbogen. (b) Kartesisch diskretisierte Struktur. (c) Koordinatentransformation in Polarkoordinaten. (d) Skizze zur Berechnung des Kippwinkels.

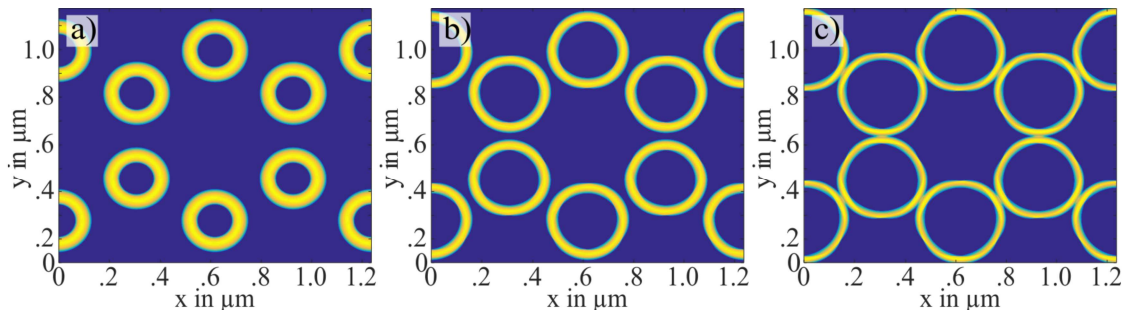


### 3. Entwicklung eines Algorithmus zur Vorhersage möglicher Partikelgeometrien durch die Doppelwinkelnanokugellithographie

Dazu werden die Punkte so geordnet, dass zum nächsten Punkt die kleinstmögliche Strecke zurückgelegt werden muss. Der Algorithmus zur Berechnung der dreidimensionalen Partikelausdehnung nutzt die Winkeldaten und berechnet damit die Strahlrichtungen (vgl. Gl. 45).

#### 3.5.3 Strukturgrenzen

Direkt unter einer Maskenöffnung können durch die oben gezeigte Technik nahezu beliebig geformte Strukturen geschrieben werden. Durch Abschattungseffekte der Kugelmaste kommt es jedoch ab einem bestimmten Kippwinkel  $\theta$  zu einer Beeinflussung der Struktur. Um den Winkel, ab dem es zur Strukturbeeinflussung kommt, und die Auswirkungen zu untersuchen, wurde eine zentrisch unter einer Maskenöffnung platzierte Kreisstruktur simuliert, deren Durchmesser schrittweise vergrößert wurde. In Abb. 40 sind drei Strukturen gezeigt, die keine (a), eine leichte (b) und eine starke (c) Deformation der Kreisform aufweisen. Die Simulationen zeigen, dass es bei Strukturen, die ca.  $0,453 \cdot r_{\text{Kugel}}$  von der Maskenöffnungsmitte entfernt sind, zu ungewollten Abschattungen durch die benachbarten Maskenkugeln kommen kann (Abb. 40(b)).



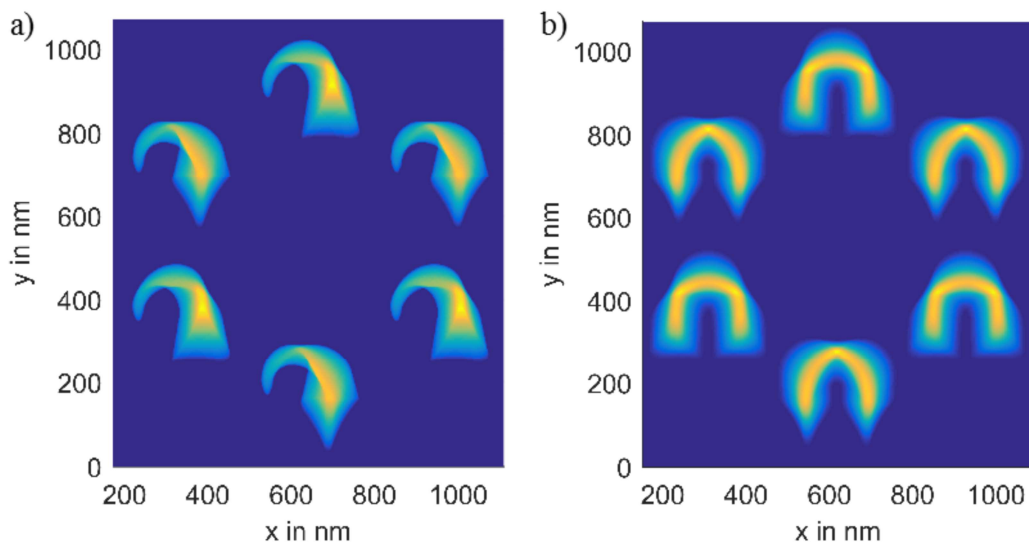
**Abbildung 40:** Beeinflussung der Strukturen durch benachbarte Kugeln. Die Ringstrukturen entstehen durch Kippung der mit 618 nm Kugeln beschichteten Probe um einen festen Winkel  $\theta$  und vollständiger Rotation der Probe um den Winkel  $\alpha$ . (a) Unbeeinflusste Ringstruktur:  $\theta = 10^\circ$ , Ringdurchmesser 200 nm. (b) An den Rändern deformierte Ringstruktur:  $\theta = 13^\circ$ , Ringdurchmesser 280 nm. Die Ringbreite ist bereits deutlich verändert. (c) Deutlich deformierte Ringstruktur:  $\theta = 16^\circ$ , Ringdurchmesser 320 nm. Deutliche Abweichungen und Deformationen sind erkennbar, kein gleichmäßiges Höhenprofil.

#### 3.5.4 Veränderung der Maskenöffnungen während des Schreibprozesses

Wie in Kapitel 3.3.2 gezeigt, verändert sich während des Depositionsprozesses der Durchmesser und die Form der Maskenöffnung. Dies hat eine dreidimensionale Änderung der Strukturform zufolge. Während die Struktur am Anfang des Prozesses breit ist, wird sie gegen Ende schmaler. Um Strukturen zu erhalten, die über die gesamte Strukturlänge eine nahezu gleichmäßige Breite besitzen, muss die Struktur deutlich

### 3. Entwicklung eines Algorithmus zur Vorhersage möglicher Partikelgeometrien durch die Doppelwinkelnanokugellithographie

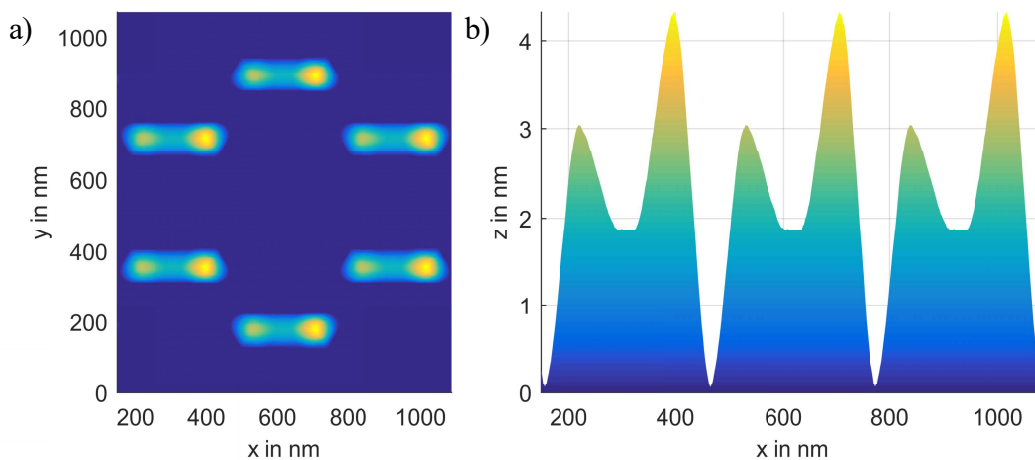
schneller geschrieben werden, als sich die Maskenöffnungen verschließen. Die Schreibgeschwindigkeit, mit der sich der Punkt zentraler Projektion über das Substrat bewegt, bestimmt die Partikelhöhe. Je höher die Geschwindigkeit ist, desto weniger Material wird aufgedampft und der Partikel wird flacher. Durch mehrfaches invertiertes Nachspuren der Struktur kann dem Effekt einer erhöhten Schreibgeschwindigkeit entgegengewirkt und ausreichend Material deponiert werden, während gleichzeitig die Struktur über ihre gesamte Länge eine nahezu gleichbleibende Breite aufweist. In Abbildung 41 (a) ist eine Struktur gezeigt, bei der kein Nachspuren verwendet, sondern nur ein langsamer Schreibvorgang durchgeführt wurde. In Abbildung 41(b) hingegen ist die gleich definierte Struktur 20-mal nachgespurt worden. In beiden Fällen ist mit einer dreieckigen Maskenöffnung begonnen worden, die im Laufe des Depositionsprozesses verkleinert und abgerundet wurde.



**Abbildung 41: Einfluss des Maskenverschlusses auf eine geschriebene Struktur. Für eine gleichmäßigere Struktur über die gesamte Strukturlänge wird die Schreibgeschwindigkeit erhöht und dafür die Struktur mehrfach nachgespurt. (a) Einfach geschriebene Struktur. (b) Struktur mit 10-facher Doppelnachspurung. Gleich gewählte Parameter: Monolage; Kugeldurchmesser: 618 nm;  $r_{\text{wirk}}=1,15$ ; äquivalente Schichtdicke: 60 nm; Substratauflösung: 2 nm; Strahlrasterung: 1 nm; Strukturauflösung: 2 nm.**

### 3.5.5 Dreidimensionale Strukturdefinition

Durch eine zeitweise Verringerung der Schreibgeschwindigkeit können die Strukturen auch lokal in ihrer Schichtdicke variiert werden. Um unabhängig von der tatsächlichen Winkelgeschwindigkeit eines Probengoniometers zu sein, kann die Höhe in der implementierten Software über eine zusätzlich überlagerte Linie, die um weniger als eine Rastereinheit  $h$  (vgl. Abb. 39(b)) zur darunterliegenden Struktur verschoben ist, eingestellt werden. Dadurch wird die Struktur an diesen Stellen durch mehr Punkte beschrieben und der Materialstrahl verbleibt an diesen Stellen länger, wodurch mehr Material deponiert wird. In Abb. 42 ist eine Linienstruktur gezeigt, die an den Enden jeweils höher als in der Mitte der Struktur ist. Dabei sind im linken Teil der Strukturen eine, im rechten Teil zwei weitere Linien überlagert worden. In der Seitenansicht (Abb. 42(b)) sind die drei Bereiche deutlich zu erkennen. Durch den materialbedingten Maskenverschluss formen die Strukturen an den Enden Spitzen.



**Abbildung 42:** Linienstruktur mit unterschiedlicher Höhe. Durch Überlagern von zusätzlichen Linien ist an den Rändern virtuell mehr Material aufgetragen worden. Links auf der Struktur ist eine einfache, rechts eine zweifache Überlagerung simuliert worden. (a) Aufsicht. (b) Seitenansicht. Gewählte Parameter: Monolage; Kugeldurchmesser: 618 nm;  $r_{\text{wirk}}=1,25$ ; äquivalente Schichtdicke: 30 nm; Substratauflösung: 2 nm; Strahlrasterung: 1 nm; Strukturauflösung: 2 nm.



## 4 Großflächige Herstellung von maßgeschneiderten plasmonischen Nanoteilchen mittels Doppelwinkel-Nanokugellithographie

Aufbauend auf Kapitel 3 und den darin definierten Anforderungen (Vakuum, Probenpositionierung, etc.) an eine experimentelle Realisierung zur Herstellung von maßgeschneiderten Nanopartikeln wird in diesem Kapitel die dafür entwickelte und aufgebaute Anlage vorgestellt. Der Versuchsaufbau wird in vier Funktionsgruppen unterteilt, welche in je einem Unterkapitel erörtert werden. Kapitel 4.1 enthält eine **allgemeine Beschreibung** der Anlage und des Vakuumsystems. Da die steuerbare Probenpositionierung ein Schlüsselement der neu entwickelten Doppelwinkelnanokugellithographie ist, wird die **Probenaufnahme** inklusive des computergesteuerten Goniometers detailliert in Kapitel 4.2 beschrieben. Abschließend folgt eine Charakterisierung des verwendeten **Verdampfers** in Kapitel 4.3 und der installierten **Ionenquelle** in Kapitel 4.4.

### 4.1 Experimenteller Aufbau und Vakuumsystem

Zentrales Bauteil der aufgebauten Anlage ist ein mit verschiedenen ConFlat-Flanschen versehener Vakuumrezipient. Abbildung 43 zeigt eine Zeichnung der Anlage mit den ausgewählten Komponenten. Der Rezipient wird über ein zweistufiges Pumpensystem, bestehend aus einer Drehschieberpumpe<sup>2</sup> und einer Turbomolekularpumpe<sup>3</sup> ①, evakuiert. Die Vorpumpe kann durch ein pneumatisches Ventil von der Turbomolekularpumpe abgetrennt werden. Zur Druckmessung wird ein kombiniertes Druckmessgerät<sup>4</sup> mit zwei Messstellen verwendet: Der Vordruck wird mit einem Pirani-Vakuummeter<sup>5</sup> zwischen Vor- und Turbomolekularpumpe, der Hauptdruck mit einem Penning-Vakuummeter<sup>6</sup> ② direkt am Rezipienten gemessen. Der minimal erreichbare Druck liegt nach 24 h Pumpzeit im Bereich  $<5 \cdot 10^{-7}$  mbar. Über den Schutzgasanschluss der Turbomolekularpumpe kann der Rezipient mit N<sub>2</sub> belüftet werden. Mittels eines LabVIEW-Programms werden die Drücke aufgezeichnet und die Parameter der Turbopumpe kontrolliert.

<sup>2</sup> Triviac B, Fa. Oerlikon leybold vacuum.

<sup>3</sup> Turbovac Mag W 600 P, Fa. Oerlikon leybold vacuum.

<sup>4</sup> Combivac CM51, Fa. Oerlikon leybold vacuum.

<sup>5</sup> Thermovac TR211, Fa. Oerlikon leybold vacuum, Messbereich:  $5 \cdot 10^{-4}$ -1000 mbar.

<sup>6</sup> Penningvac PR27, Fa. Oerlikon leybold vacuum, Messbereich:  $1 \cdot 10^{-9}$ - $10^{-2}$  mbar.

#### *4. Großflächige Herstellung von maßgeschneiderten plasmonischen Nanoteilchen mittels Doppelwinkel-Nanokugellithographie*

---

Mittig am Boden der Kammer ist ein Elektronenstrahlverdampfer<sup>7</sup> ③ über einer Drehdurchführung positioniert. Durch diese kann eine 6-fache Tiegelaufnahme des Verdampfers gedreht werden, sodass ohne Vakuumbruch bis zu sechs unterschiedliche Materialien ausgewählt und verdampft werden können. Vakuumdurchführungen für das Kühlwasser, die Hochspannung und die Ablenkspulen des Verdampfers sind am Boden des Rezipienten installiert. Die Hochspannung wird durch ein Röhrennetzteil<sup>8</sup> bereitgestellt. Über eine Wobbel- und Kontrolleinheit<sup>9</sup> werden die Ablenkspulen bestrahlt, wodurch eine Positionierung sowie das Abfahren von Schmelzmustern des Elektronenstrahls im Tiegel ermöglicht wird. Durch ein Vakuumfenster ④ kann zum Einstellen und Kontrollieren des Elektronenstrahls über einen Spiegel ⑤ der Tiegelbereich des Verdampfers beobachtet werden. Zur Messung der Aufdampftrate und der aufgedampften Materialmenge ist in der Kammer auf mittlerer Höhe ein wassergekühlter Schwingquarz ⑥ positioniert. Dieser ist so ausgerichtet, dass die Verlängerung des Lots auf dem Schwingquarz den Verdampfungstiegel mittig trifft. Gleichzeitig ist die Quarzhalterung soweit zurückgezogen, dass sie die Dampfteilchen zur Probe nicht abschattet. Wegen der Positionsdivergenz zwischen Probe und Schwingquarz ist eine Korrektur der gemessenen Aufdampftrate notwendig, die in Kapitel 4.3 erläutert wird. Der Schwingquarz wird über einen Quarzwaagencontroller<sup>10</sup> angesteuert und ausgelesen. Aufdampfprozesse können über eine PC-Software erstellt, zum Quarzwaagencontroller übertragen und aufgezeichnet werden. Wahlweise kann die Leistungssteuerung des Elektronenstrahls durch die Quarzwaage oder manuell über ein Bedienteil erfolgen. Um ungewollte Deposition auf der Probe zu vermeiden, z. B. beim Erwärmen des Verdampferguts oder nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke, ist ein pneumatisch betriebener Shutter ⑦ über dem Verdampfer positioniert. Dieser kann ebenfalls wahlweise automatisch über den Quarzwaagencontroller oder über ein Steuergerät manuell bedient werden.

Im oberen Teil der Kammer befindet sich die Probenaufnahme ⑫⑬⑭, die aufgrund der vielen Teilaspekte im folgenden Kapitel 4.2 detailliert beschrieben wird.

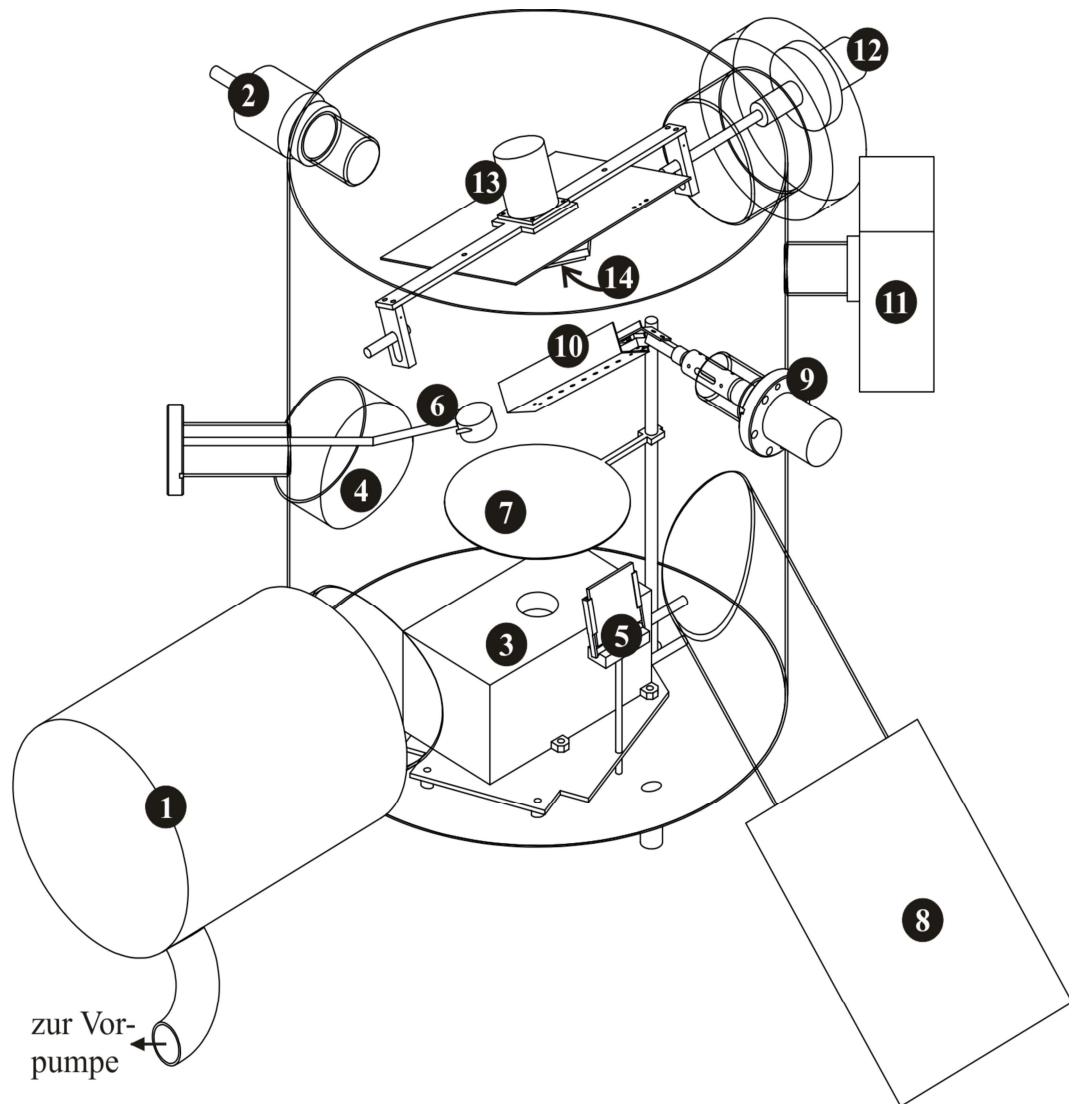
<sup>7</sup> Mehrtiegel-ESV, Modell 244, Fa. Telemark, Spezifikationen:  $V=7,5$  kV,  $P_{\max}=6$  kW.

<sup>8</sup> TT-6-CE, Fa. Telemark.

<sup>9</sup> Steuermodul/Wobbeleinheit TT-6R, Fa. Telemark.

<sup>10</sup> MDC-360, Fa. Maxtec.

#### 4. Großflächige Herstellung von maßgeschneiderten plasmonischen Nanoteilchen mittels Doppelwinkel-Nanokugellithographie



- |                               |                                   |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| 1. Turbomolekularpumpe        | 8. Ionenquelle                    |
| 2. Drucksonde (Pirani)        | 9. Drehdurchführung               |
| 3. Elektronenstrahlverdampfer | 10. Faraday-Becher-Array          |
| 4. Sichtfenster               | 11. Elektronik für Faraday-Becher |
| 5. Spiegel                    | 12. Achsenkipfung                 |
| 6. Schwingquarz               | 13. Schrittmotor                  |
| 7. Shutter                    | 14. Probenteller                  |

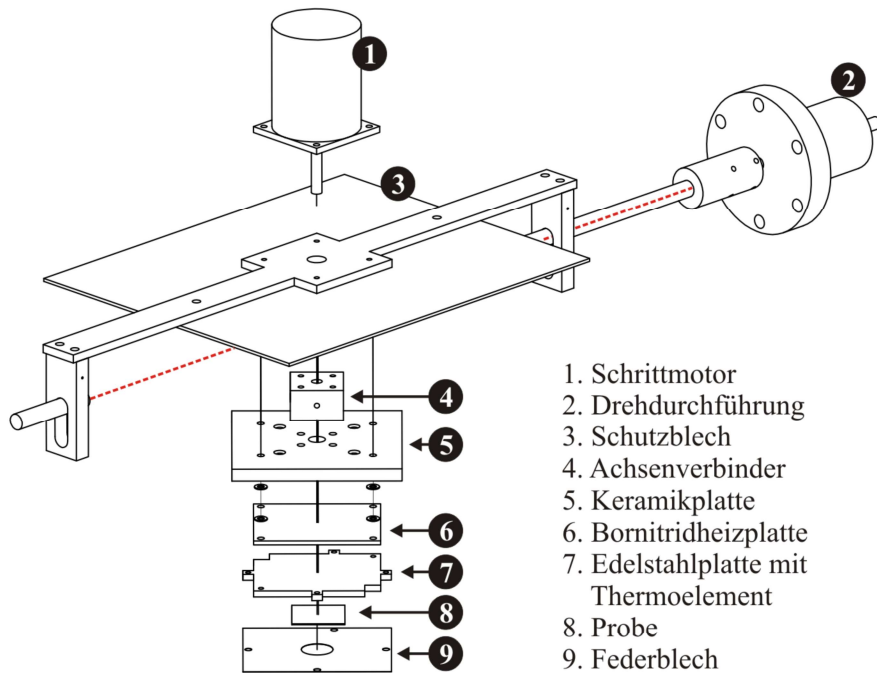
**Abbildung 43: Schematische Zeichnung der Evaporationskammer mit ausgewählten Bauteilen.**

An einem zur Vertikalen um  $45^\circ$  geneigten Flansch ist eine Kaufman-Ionenquelle<sup>11</sup> (8) angeflanscht, durch die die Proben mit Gasionen bestrahlt werden können. Die Ionenströme können über Faraday-Becher (9) gemessen werden. Einzelheiten zum Aufbau und Betrieb der Ionenstrahleinheit sind der Übersichtlichkeit halber in Kapitel 4.4 ausgliedert.

<sup>11</sup> Ionenquelle Model 7201, Fa. Nordiko.

## 4.2 Probenhalter für die Doppelwinkel-Nanokugellithographie

Der Probenhalter ermöglicht zur Realisierung der in Kapitel 3.5 gezeigten Doppelwinkel-Nanokugellithographie ein kontinuierliches Kippen und Rotieren der ca.  $2 \times 2$  cm großen Probe. Gleichzeitig ist er zur einfachen Erweiterung für weitergehende Experimente modular aufgebaut und beinhaltet z. B. eine Möglichkeit zum Heizen der Proben. Abbildung 44 zeigt eine Explosionszeichnung des neu konstruierten Probenhalters. Dieser ist im oberen Teil der Kammer positioniert und so konstruiert, dass die Probe mittig über dem Verdampfer positioniert ist. Über eine Drehdurchführung ist der gesamte Probenhalter von außen durch einen Schrittmotor computergesteuert kippbar (vgl. Abb. 43 ⑫ bzw. Abb. 44 ②).



**Abbildung 44: Explosions-skizze der Probenaufnahme. Über die Drehdurchführung kann der Aufbau um die rot eingezeichnete Achse gekippt werden.**

Das Gerüst des Halters bildet ein an der Drehdurchführung befestigter Edelstahlbügel. An diesen ist auf der Oberseite ein vakuumfähiger Schrittmotor<sup>12</sup> (vgl. Abb. 44 ①) und zum Schutz vor Materialdeposition und Hitzeeinwirkungen ein Schutzblech (Abb. 44 ③) montiert. An der Achse des Schrittmotors ist der Probestelleraufbau mittels eines Verbindungselements (Abb. 44 ④) befestigt. Der Probesteller besteht aus einer Keramikplatte (Abb. 44 ⑤), an der eine Bornitridheiz- (Abb. 44 ⑥) und eine Edelstahlplatte als Probenhalterung (Abb. 44 ⑦) mit eingelassener Thermoelementbohrung

<sup>12</sup> Schrittmotor VSS, Fa. Phytron GmbH.



#### *4. Großflächige Herstellung von maßgeschneiderten plasmonischen Nanoteilchen mittels Doppelwinkel-Nanokugellithographie*

---

befestigt sind. Während die Edelstahlplatte direkten Wärmekontakt mit dem Heizelement hat, sorgen Keramikunterlegscheiben zwischen Heizer und Keramikplatte für einen 0,5 mm großen Spalt zur Wärmeisolation. Die Probe (Abb. 44 ⑧) wird mit einem als Lochblende dienenden Federblech (Abb. 44 ⑨) an die Edelstahlplatte gedrückt. Das Federblech kann durch zusätzliche Aufbauten ersetzt werden, um z. B. spezielle rotierbare Blenden nutzen oder einen Ionenstrom mittels Faraday-Bechern nahe der Probe messen zu können (siehe Abb. 45).

Der Bornitridheizer wird über die Befestigungsschrauben elektrisch kontaktiert. Die Zuleitungen zum Thermoelement sowie das Heizelement sind so dimensioniert, dass der Probenhalter um mehr als 720° rotieren kann. Über einen computersteuerbaren PID-Regler<sup>13</sup> kann mittels schneller Ein/Aus-Regelung die Temperatur eingestellt und der zeitliche Temperaturverlauf aufgezeichnet werden. Das Bornitridheizelement ist für Temperaturen von bis zu 1500 °C ausgelegt, wobei aufgrund der anliegenden V2A-Stahlplatte und der verwendeten V2A-Schrauben die Temperatur nicht höher als 600 °C gewählt werden sollte. Der Aufbau wurde bis zu einer Temperatur von 300 °C getestet.

Der Probenteller ist so positioniert, dass die Probenoberfläche zentral über dem Verdampfertiegel hängt und in Richtung des Verdampfers zeigt. Durch die Bügelform des Probenhalters kann die Probenoberfläche genau auf die Kippachse positioniert werden, wodurch der Abstand der Probenmitte zum Verdampfer beim Kippen der Konstruktion konstant bleibt. Beide Schrittmotoren sind über eine Schrittmotorsteuerung<sup>14</sup> mit dem Computer verbunden und können wahlweise manuell oder automatisiert über ein Matlab-Skript eingestellt werden (Kapitel 3.5).

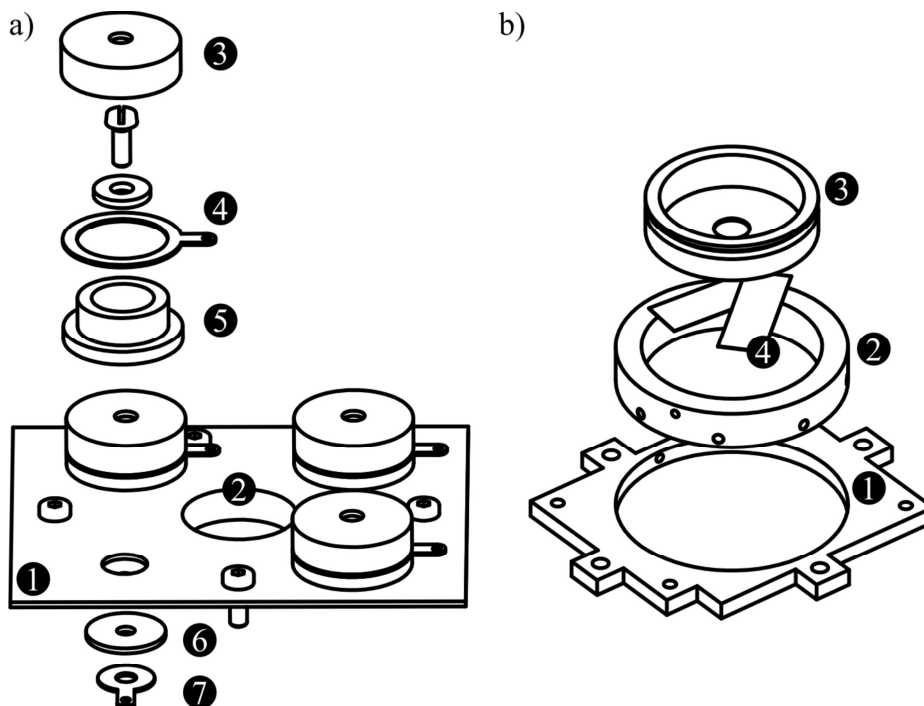
Zum Aus- und Einbau der Proben wird die Probenaufnahme durch das Lösen zweier Schrauben teilweise aus der Kammer herausgenommen und die Federplatte des Probentellers entfernt.

<sup>13</sup> Omega Engineering, INC. CN7800.

<sup>14</sup> Trinamic Motion Control GmbH, Fa. TMC-1110.

#### 4. Großflächige Herstellung von maßgeschneiderten plasmonischen Nanoteilchen mittels Doppelwinkel-Nanokugellithographie

Das Federblech (Abb. 44, ⑨) kann zudem durch zwei weitere Blendentypen ausgetauscht werden. Mit Hilfe der ersten Blende ist es über vier zusätzlichen Faraday-Becher, die um die Probe positioniert sind, möglich, den Ionenstrom auf die Probe *in situ* abschätzen zu können (Abb. 45(a)). Der zweite Blendentyp besteht aus einer Halterung für eine rotierbare Blendenöffnung, durch die auf einer Probe segmentierte Bereiche mit unterschiedlichen plasmonischen Strukturen nebeneinander angeordnet werden können (vgl. Abb. 45(b)).



**Abbildung 45: Explosionszeichnung der optionalen Blenden. (a) Blende zur *in situ* Messung des Ionenstroms nahe der Probe. ① Federblech, ② Öffnung, durch die die Probe modifiziert wird, ③ Blende des Faraday-Bechers, ④ Lötflasche zur Kontaktierung der Gegenspannung, ⑤+⑥ Teflonbecher und -unterlegscheibe zur elektrischen Isolierung, ⑦ Lötflasche zur Kontaktierung des Faraday-Bechers. (b) Rotierbare Blende zur Herstellung unterschiedlich beschichteter Probensegmente. ① Blendenhalterung, ② rotierbarer Zentrierring mit 8-fachem Rasterfang, ③ Lochblende, ④ Aluminiumstreifen.**

Die Blende zur Messung des Ionenstroms ist aus einem Federblech (Abb. 45(a), ①) aufgebaut, an welches vier Faraday-Becher befestigt werden können. Die Konstruktion der Becher besteht aus einem Teflonbecher (⑤), der mit einer Schraube und Unterlegscheibe aus V2A-Stahl an dem Federblech befestigt wird. Die versenkte Unterlegscheibe dient gleichzeitig als Fangplatte für die zu messenden Ionen. Der Strom fließt über die Schraube und die untere Lötflasche (⑦) zur Verstärkerschaltung und wird dort gemessen. Zur Isolierung ist zwischen der Lötflasche und dem Federblech eine Teflon-

scheibe ⑥ unterlegt. Über die obere Lötflasche ④ kann eine Gegenspannung zur Unterdrückung von Sekundärelektronen an die aus V2A gefertigte Faraday-Becherblende ③ angelegt werden.

Die zweite optionale Blende (Abb. 45(b)) besteht aus vier Einzelbauteilen: der Blendenhalterung ①, einem rotierbaren Zentrierring ②, der die Lochblende ③ aufnimmt, und zwei Aluminiumstreifen ④. Durch diese um 45° zueinander verdrehten und mittig unter der Lochblende befestigten Streifen verkleinert sich die runde Apertur zu einer Dreiecksöffnung mit scharfen Kanten. Über drei Madenschrauben im Zentrierring kann diese Dreiecksblende anschließend rotationssymmetrisch in den Zentrierring eingepasst werden, sodass bei einer Drehung der Schnittpunkt der Aluminiumstreifen zentrisch ist. Zusätzlich sind in den Zentrierring acht um 45° versetzte Einkerbungen eingelassen, durch die die Lochblende genau um 45° gedreht werden kann. Mit dieser Blende lassen sich in acht aufeinanderfolgenden Aufdampfvorgängen jeweils ein Achtelkreis mit individuellen Strukturen bedampfen, um daraus z. B. plasmonisch wirkende optische Bauteile herzustellen (vgl. Kapitel 9) [88].

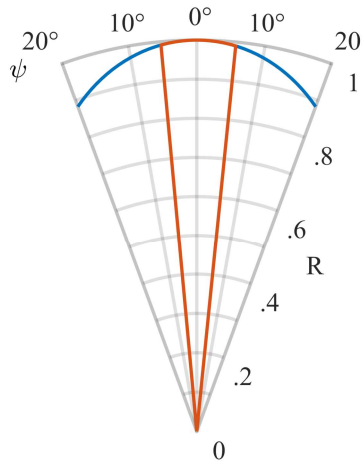
### 4.3 Charakterisierung des Verdampfers

Die Richtungsverteilung bei Elektronenstrahlverdampfern ist winkelabhängig und wird aufbauend auf Graper [89] laut Hersteller [90] durch

$$R = (1 - A) \cdot \cos^n(\psi) + A \quad (50)$$

beschrieben, wobei  $R$  die senkrecht über dem Verdampfer gemessene Depositionsrate,  $A$  ein darauf normalisierter Beitrag einer isotropen Verteilungskomponente und  $n$  der sogenannte Strahlexponent ist. Die Größen  $n$  und  $A$  sind von der gewünschten Aufdampfrate abhängig, wobei  $A$  bei niedrigen Aufdampfzeiten unter 10 Å/s bei einem Abstand von 20 cm vom Verdampfertiegel vernachlässigt und  $n = 2$  gesetzt werden kann. Auf einen Abstand von 20 cm umgerechnet wurden in dieser Arbeit Raten im Bereich zwischen 2 Å/s und 10 Å/s eingestellt, sodass die Strahlcharakteristik mit  $R = \cos^2(\psi)$  angenähert werden kann. In Abbildung 46 ist die Richtcharakteristik für diesen Fall gezeigt. Um auf der Probe Schichtdickenunterschiede von weniger als 1% zu erreichen, darf diese bei einem Abstand zum Tiegel von 40 cm eine maximale Breite von 8 cm besitzen. Der Fehler durch eine ebene, d. h. nichtsphärische, Probenform kann

#### 4. Großflächige Herstellung von maßgeschneiderten plasmonischen Nanoteilchen mittels Doppelwinkel-Nanokugellithographie



**Abbildung 46:** Richtcharakteristik eines Elektronenstrahlverdampfers bei kleinen Raten (blau). Auf der radialen Achse ist die normierte Rate  $R$  aufgetragen. Der Bereich mit weniger als 1% Abweichung ist zusätzlich in Rot eingezeichnet.

bei diesen Bedingungen vernachlässigt werden. Da die Probengröße typischerweise bei 2-3 cm liegt, wird die Schichtdickenverteilung als homogen angenommen. Experimentell konnten keine Schichtdickenunterschiede zwischen Rand- und Zentrumsbereich festgestellt werden.

Der verwendete Elektronenstrahlverdampfer ist mit einem 6-fach Tiegelrevolver ausgerüstet, welcher über eine Drehdurchführung von außen gedreht werden kann und somit ohne Vakuumbruch unterschiedliche Materialien nacheinander evaporiert werden können. Die gesamte Verdampfereinheit wurde für die Materia-

lien Titan, Chrom, Gold, Platin und Siliziumdioxid kalibriert. Da die Position des Schwingquarzes zur Bestimmung der aufgedampften Schichtdicke nicht mit der Probenposition übereinstimmt (vgl. Abb. 43 ⑥), kommt es zu einer Abweichung der angezeigten und tatsächlichen Schichtdicke auf der Probe, die von der Quarzwaage mittels des Tooling-Faktors herausgerechnet werden kann. Damit der Faktor sowohl die geometrisch verursachte Abweichung als auch die durch die materialabhängigen Dampfdrücke verschiedenen Dampfstromdichteverteilungen korrigiert, wurde für jedes Material eine eigene Kalibrierung durchgeführt. Zur Bestimmung der tatsächlich aufgedampften Schichtdicke wurden Siliziumwaferproben, die während des Aufdampfprozesses mit einem Deckglas der Dicke 100 µm teilabgedeckt oder mit Nanokugeln beschichtet waren, mittels eines AFMs untersucht und die entstandene Kantenhöhe bestimmt. Bei den nanokugelbeschichteten Proben wurden dazu an großen Maskenfehlerstrukturen und bei geschrumpften Kugeln an den Antidotfehlstellen gemessen, um Einflüsse von Abschattungseffekte auszuschließen. Über

$$F_n = F_i \cdot T_m / T_i \quad (51)$$

ergibt sich der neue Tooling-Faktor  $F_n$ , wobei  $F_i$  der initiale Tooling-Faktor und  $T_m$  bzw.  $T_i$  die gemessene bzw. angezeigte Schichtdicke sind. Dieser Kalibrierungsvorgang wurde so oft iteriert, bis die angezeigte mit der über das AFM bestimmte Schichtdicke weniger als 3 % abweicht.

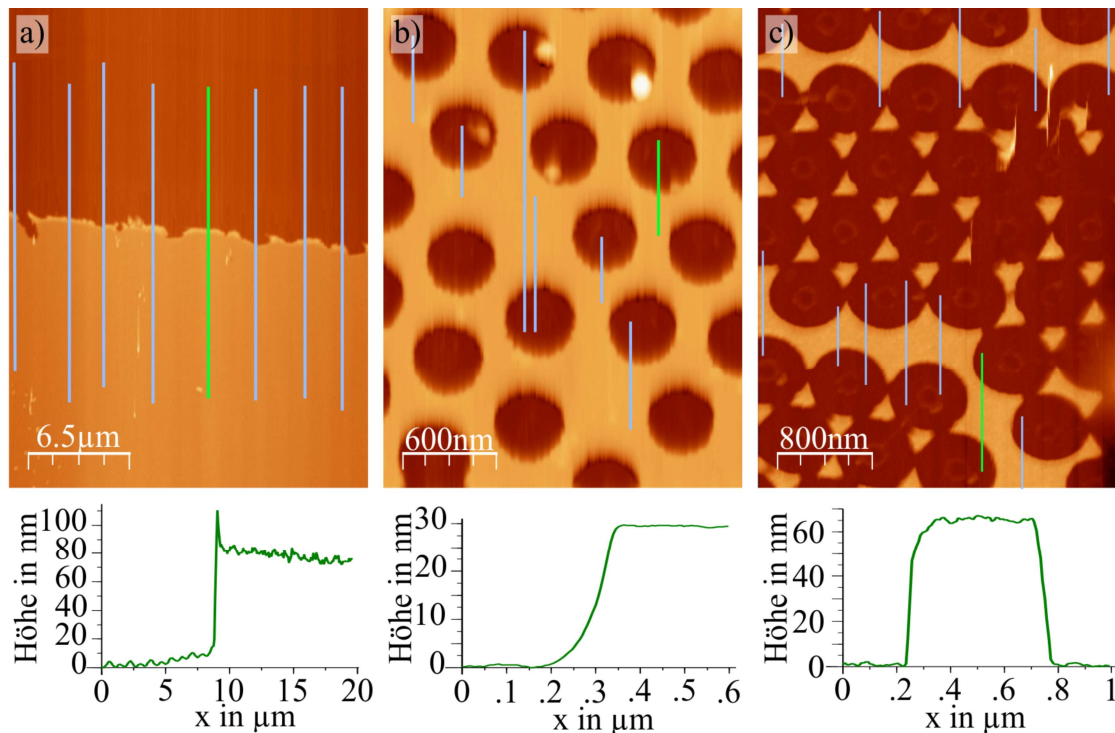
#### *4. Großflächige Herstellung von maßgeschneiderten plasmonischen Nanoteilchen mittels Doppelwinkel-Nanokugellithographie*

---

Abbildung 47 zeigt beispielhaft drei AFM-Aufnahmen mit unterschiedlichen Strukturen, mit denen die Schichtdicke überprüft wurde. Die Daten sind lediglich mit einem Linienabzugfilter bearbeitet, wobei Bereiche mit Strukturen nicht berücksichtigt wurden. Unter den Bildern ist exemplarisch jeweils das Linienprofil entlang der grünen Linie geplottet. Die weiteren eingezeichneten Linien zeigen die zur Schichtdickenbestimmung ausgewählten Orte der Höhenprofile an. Aus diesen wurde jeweils für die bedampften bzw. unbedampften Stellen die Mittelwerte gebildet. Die Bereiche um die Kanten wurden dabei nicht berücksichtigt, da es dort durch abgestimmte Regelkreise des AFMs zu verfälschenden Messergebnissen kommt. Durch Differenzbildung ergibt sich die Höhe der Kante in jedem Profil. Zur genaueren Bestimmung der aufgedampften Schichtdicke wird der gewichtete Mittelwert aus allen Profilmessungen einer Probe bestimmt. Der Fehler der Messung ergibt sich aus der Standardabweichung der Einzelmessungen mit anschließender Fehlerfortpflanzung und der Standardabweichung des gewichteten Mittelwerts.

In Abbildung 47(a) zeigt eine AFM-Aufnahme einer während des Aufdampfvorgangs von nominell 100 nm Titan teilabgedeckte Siliziumprobe, wobei der Tooling-Faktor eins betrug. Die Auswertung der Höhenprofile ergibt eine tatsächlich gemessene Schichtdicke von  $72,2 \pm 1,1$  nm. Der deutliche Schichtdickenunterschied wird durch die Neuberechnung des Tooling-Faktors korrigiert. Nach einer zweifachen Wiederholung des Kalibrierprozesses wurden die Strukturen aus Abb. 47(b) hergestellt. Diese entstehen durch das Bedampfen geschrumpfter Polystyrolkugelmasken mit nominell 30 nm Titan. Die Auswertung der Profile ergibt eine Schichtdicke von  $29,5 \pm 0,1$  nm und zeigt damit eine erfolgreiche Kalibrierung der Quarzwaage für Titan. Analog wurde für die weiteren Materialien vorgegangen. Abbildung 47(c) zeigt Dreiecksstrukturen, die durch das Bedampfen unbehandelter Polystyrolkugellagen mit nominell 5 nm Titan und 60 nm Gold entstehen. Die AFM-Messungen ergeben eine Schichtdicke von  $65,5 \pm 0,4$  nm und belegen somit, dass auch bei Schichtsystemen die Schichtdicke durch die Quarzwaage korrekt eingestellt wird.

#### 4. Großflächige Herstellung von maßgeschneiderten plasmonischen Nanoteilchen mittels Doppelwinkel-Nanokugellithographie



**Abbildung 47: AFM Messungen zur Bestimmung des Tooling-Faktors.** Unter den Bildern ist jeweils ein Linienprofil entlang der in Grün eingezeichneten Linie gezeigt. Die grauen Linien zeigen die Profile an, die zur Bestimmung der Schichtdicke benutzt wurden. (a) Die teilabgedeckte Siliziumprobe zeigt die Abweichung zwischen der mit unkalibrierten Tooling-Faktor nominell aufgedampften Schichtdicke von 100 nm Titan und der gemessenen Schichtdicke von  $72,2 \pm 1,1$  nm. (b) Antidotmuster, welches durch das Bedampfen von im Plasma geschrumpften Polystyrolnanokugelmasken mit nominell 30 nm Titan und anschließendem Maskenentfernen entsteht. Nach dreifacher Kalibrierung des Tooling-Faktors stimmt die angezeigte mit der gemessenen Schichtdicke von  $29,5 \pm 0,1$  nm bis auf wenige Å überein. (c) Strukturen, die durch das Aufdampfen von 5 nm Titan und 60 nm Gold auf unbehandelten Nanokugelmasken und anschließender Entfernung der Kugelmasken entstehen. Die nominell aufgedampfte Schichtdicke stimmt mit der gemessenen Schichtdicke auch bei mehreren hintereinander aufgedampften Materialien bis auf wenige Å überein ( $65,5 \pm 0,4$  nm).

#### 4.4 Ionenstrahleinheit zur Masken- und Strukturveränderung

In diesem Kapitel werden der Aufbau und die Funktionsweise der installierten Ionenquelle zusammenfassend dargestellt. Dabei untergliedert sich die Beschreibung des Kapitels 4.4.1 nach Funktionsblöcken in **Plasmaerzeugung**, **Ionenextraktion** und **Ionenstrommessung**. In Kapitel 4.4.2 werden abschließend die Ergebnisse zur Charakterisierung der Ionenquelle ausgewertet. Eine detaillierte Darstellung der Ionenstrahlkomponenten und erste Anwendungen sind in [91] bzw. [92] vorgesehen.

##### 4.4.1 Aufbau und Funktionsweise

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Ionenquelle technisch überarbeitet und in die oben vorgestellte Aufdampfanlage integriert. Zweck der Ionenquelle ist die Möglichkeit zur Sputter-Reinigung von Substraten, Ionentrahlmifikationen von Nanomasken und Nanostrukturen sowie die ionenstrahlunterstützte Deposition von Materialien. Abbildung 48 zeigt den Aufbau der modularen Ionenquelleneinheit.

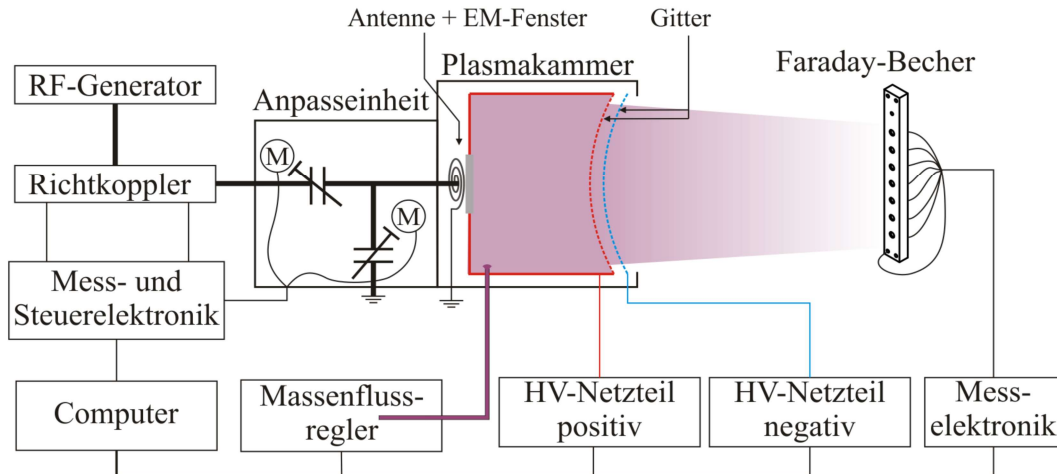


Abbildung 48: Schematischer Aufbau der Ionenquelleneinheit.

##### Plasmaerzeugung

Zur Erzeugung eines Ionenstrahls wird in der Plasmakammer der Quelle ein Gasplasma mittels hochfrequenter Radiowellen (RF-Wellen, Frequenz 13,56 MHz) betrieben. Ein RF-Generator<sup>15</sup> stellt die benötigte Radioleistung bereit, die über eine Antenne in Form einer Induktionsspule durch ein dielektrisches Fenster in die Plasmakammer eingestrahlt wird und das Plasma treibt. Durch das entstehende Plasma ist die Impedanz

<sup>15</sup> RF-Power-Supply SE135, Fa. RFPP, Inc.

des Gesamtsystems nicht konstant und muss kontinuierlich durch eine Impedanzanpassung nachgeregelt werden. Dies ermöglicht eine Maximierung der ins Plasma eingekoppelten bzw. eine Minimierung der zum Generator reflektierten RF-Leistung, welche diesen zerstören könnte. Im Richtkoppler wird dazu je ein zur eingestrahlten bzw. reflektierten RF-Leistung proportionales Signal ausgekoppelt. Dieses wird mit einer neu konstruierten Messelektronik gemessen und durch ein Matlab-Skript ausgewertet. Die Drehkondensatoren werden automatisch über Stellmotoren so eingestellt, dass die reflektierte Leistung minimal wird.

Zum stabilen Betrieb der Ionenquelle ist ein Massendurchflussregler<sup>16</sup> installiert, der den Gasfluss in die Plasmakammer misst und regelt. Per Software kann der Massendurchflussregler auf unterschiedliche Gase kalibriert und ein Gasfluss zwischen 0 und 10 sccm eingestellt werden.

### **Ionenextraktion**

Die gesamte Plasmakammer wird über ein Hochspannungsnetzteil auf einem positiven Potential  $U^+$  gehalten. Dadurch bildet das erste Gitter (vgl. Abb. 48) für die positiv geladenen Plasmaionen keine Barriere, wodurch sie durch den Gasfluss getrieben das Gitter passieren können. Sobald die Ionen hinter dem ersten Gitter sind, erfahren sie eine abstoßende Kraft, die sie in Richtung Probe beschleunigt. Die Ionen erhalten dabei die Energie

$$E = \Delta U \cdot q = U^+ \cdot q, \quad (52)$$

wobei  $\Delta U$  die Potentialdifferenz zwischen Probe und positivem Gitter und  $q$  die Ladung der Ionen ist. Eine Fokussierung des erzeugten Ionenstrahls ist durch ein zweites gewölbtes Gitter, an das eine variable negative Hochspannung angelegt werden kann, möglich.

### **Ionenstrommessung**

Zur Charakterisierung des Ionenstrahls wurde eine drehbare, lineare Faraday-Becheranordnung konstruiert (vgl. Abb. 43, ⑨+⑩). Jeder Faraday-Becher ist einzeln an eine ebenfalls neu designte Messelektronik angeschlossen, über welche die Ionenströme in jeden Becher gemessen und über den Computer aufgezeichnet werden können

<sup>16</sup> GE5 , Fa. MKS Instruments.



(vgl. [91]). Zusätzlich wurde ein neues Federblech mit vier um die Probe positionierten Faraday-Becher in den Probenhalter integriert, wodurch *in situ* der Ionenstrom auf die Probe abgeschätzt werden kann (Kapitel 4.4.2).

Bei den typischerweise verwendeten Energien (ca. 250-1000 eV) werden beim Auftreffen der Ionen auf den Faraday-Becher Sekundärelektronen freigesetzt, die zu einem zu hoch gemessenen Ionenstrom führen würden. Durch ein negatives Potential oberhalb des Faraday-Bechers können die niederenergetischen Sekundärelektronen im Becher gehalten und ihr Einfluss auf die Messung unterdrückt werden. Dazu bestehen die Becheröffnungen aus einer Metallblende, an der ein ca. -40 V hohes Potenzial anliegt. Das Kabel für diese Gegenspannung sowie die Messleitungen der Faraday-Becher werden durch eine Vielfachstromdurchführung mit einer neu konstruierten Messschaltung verbunden. Diese besteht aus einem Mikrocontroller, der über 16-bit Analog-Digital-Wandler für jeden Faraday-Becher den zum jeweiligen Ionenstrom proportionalen Spannungsabfall an einem Spannungsteiler (Widerstand  $2 \cdot 100 \text{ k}\Omega$ ) misst und die Werte zur Speicherung an einen Computer überträgt. Eine parallel geschaltete 10 V Zenerdiode schützt die Analog-Digital-Wandler vor einer zu hohen Spannung. Schnelle Transienten werden über einen Tiefpass mittels Pufferkondensatoren (100 nF) geglättet. Jeder einzelne Kanal wurde mittels einer Strom-/Spannungsquelle (Keithley 236) vermessen und einzeln kalibriert (vgl. [91]).

#### 4.4.2 Charakterisierung

Mittels der Faraday-Becher kann der erzeugte Ionenstrom quantifiziert werden. Die räumliche Verteilung der Ionenstromdichte im Bereich der Probe muss quantitativ bekannt und möglichst homogen sein, um eine gleichmäßige Bestrahlung der Probe zu garantieren. Um diese zu bestimmen, wurde eine lineare Faraday-Becheranordnung auf der drehbaren Probenaufnahme befestigt. Der gesamte Probenhalter wurde um  $45^\circ$  gekippt, sodass der Ionenstrahl senkrecht auf die Probenfläche auftrifft (vgl. Abb. 43). Während des Ionenbeschusses wurde die Faraday-Becheranordnung in  $5^\circ$ -Schritten um insgesamt  $360^\circ$  rotiert. An jeder Position wurden 5 s lang die Ionenströme gemessen. Die Abbildungen 49(a) und (b) zeigen orts aufgelöst den Ionenstrom pro Fläche in Form eines Polardiagramms zweier Messungen. Die Betriebsparameter für die erste Messung wurden so gewählt, dass ein möglichst fokussierter Ionenstrahl entsteht, um

#### 4. Großflächige Herstellung von maßgeschneiderten plasmonischen Nanoteilchen mittels Doppelwinkel-Nanokugellithographie

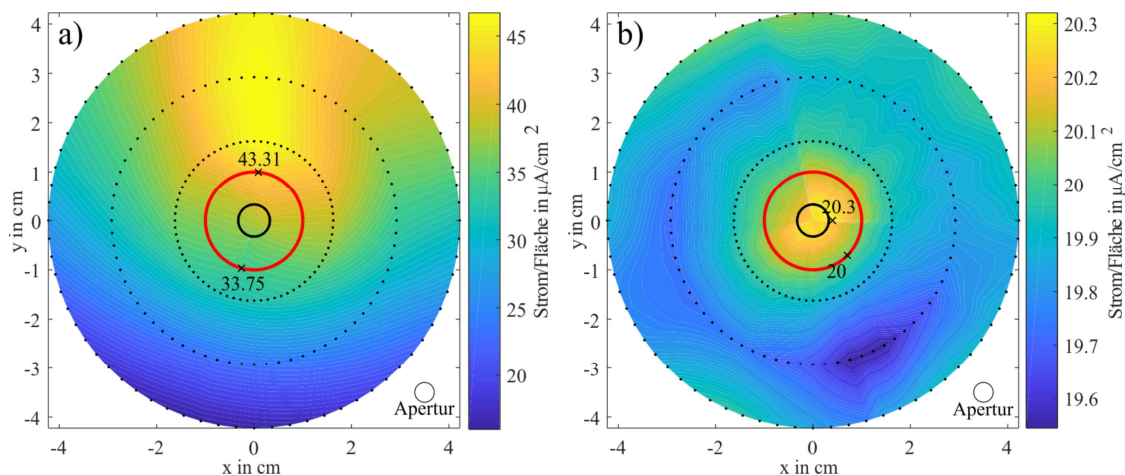
den ungünstigsten Fall bei einer Ionenbestrahlung abschätzen zu können (vgl. Tabelle 3). Die an den Gittern angelegten Hochspannungen zur Extraktion und Formung des Ionenstrahls wurden bei der zweiten Messung so verändert, dass ein möglichst homogenes Ionenstromprofil entsteht (vgl. Tabelle 4). Die Polardiagramme zeigen, dass in beiden Fällen der Ionenstrahl nicht radialsymmetrisch und vom Zentrum nach oben hin verschoben ist. Bei den defokussierten Einstellungen ist die Verschiebung deutlich niedriger. Im Bereich, in dem bei einer Probenprozessierung die Probe befestigt ist (roter Kreis), variieren die Ionenströme pro Fläche im ungünstigsten Fall der fokussierten Einstellungen zwischen 33,75 und 43,31  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (vgl. Abb. 49(a)). Bei der defokussierten Einstellung sinkt zwar der Ionenstrom im Probenbereich auf Werte zwischen 20 und 20,3  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (vgl. Abb. 49(b)), gleichzeitig sinkt jedoch auch der Variationskoeffizient von 12,4% für die fokussierten auf 0,74% für die defokussierten Betriebsparameter.

Parameter	Wert
eingestrahlte RF Leistung	100 W
reflektierte RF Leistung	0 W
Argon Fluss	4 sccm
Hochspannungspotenzial (positiv)	1000 V
Hochspannungspotenzial (negativ)	-500 V
Suppressorpotenzial	40 V
Druck im Rezipienten	$2,1 \cdot 10^{-4}$ mbar

**Tabelle 3: Betriebsparameter des fokussierten Ionenstrahls.**

Parameter	Wert
eingestrahlte RF Leistung	100 W
reflektierte RF Leistung	0 W
Argon Fluss	3,8 sccm
Hochspannungspotenzial (positiv)	1100 V
Hochspannungspotenzial (negativ)	-280 V
Suppressorpotenzial	40 V
Druck im Rezipienten	$2,0 \cdot 10^{-4}$ mbar

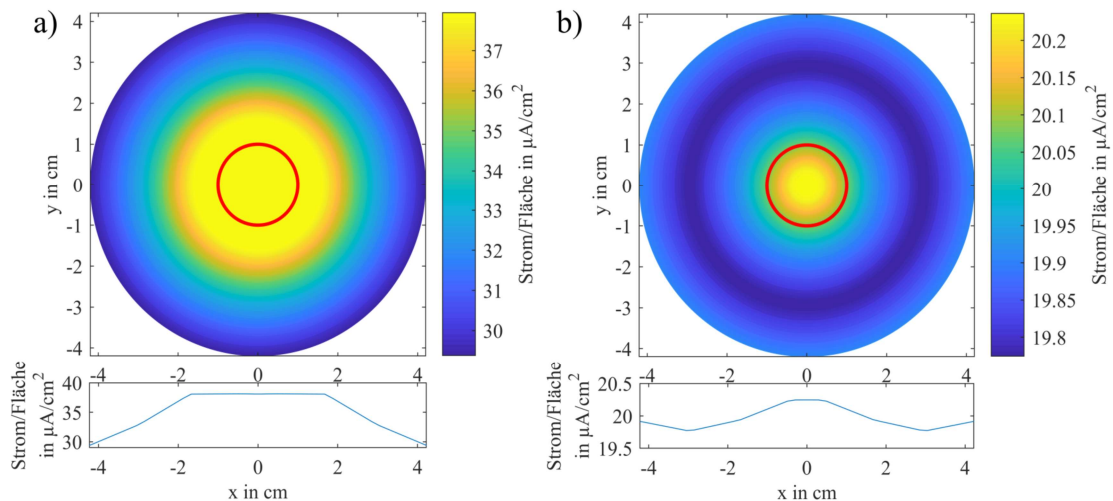
**Tabelle 4: Betriebsparameter des defokussierten Ionenstrahls.**



**Abbildung 49: Polardiagramme des gemessenen Ionenstroms/Fläche bei maximaler Fokussierung (a) bzw. maximaler Defokussierung (b) der Ionenquelle (vgl. [91] und [92]). Die Punkte zeigen die einzelnen Messstellen der Faraday-Becher an, wobei an jedem Punkt 5 s lang gemessen und über die Einzelwerte gemittelt wurde. Die Öffnung der einzelnen Faraday-Becher ist zum Größenvergleich in der unteren rechten Ecke gezeigt. Zwischen den Messpunkten wurde linear interpoliert. Der rote Kreis mit 2 cm Durchmesser symbolisiert den Bereich, der bei einer späteren Probenprozessierung verwendet wird. Um die Homogenität in diesem Bereich abschätzen zu können, sind die Extrempunkte eingezeichnet.**

#### 4. Großflächige Herstellung von maßgeschneiderten plasmonischen Nanoteilchen mittels Doppelwinkel-Nanokugellithographie

Um eine noch gleichmäßigere Dosisverteilung auf der Probe zu erreichen, kann die Probe während des Bestrahleins rotiert werden. Die Abbildungen 50(a) und (b) zeigen die Verteilungen der mittleren Ionenströme auf eine rotierende Probe. In Rot ist wiederum der Probenbereich mit 2 cm Durchmesser eingezeichnet. Unterhalb der Polarabbildungen ist der Ionenstrom entlang des Durchmessers gezeigt. In beiden Fällen kann durch eine Rotation die Homogenität der Probenbestrahlung deutlich erhöht werden. Während sich im fokussierten Fall ein homogener Bereich von ca. 3,4 cm Durchmesser und einem Ionenstrom von ca.  $38 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ausbildet, ist bei defokussierten Einstellungen der homogene Bereich über der gesamten bestrahlten Fläche nahezu homogen und variiert lediglich zwischen  $19,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  und  $20,25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .



**Abbildung 50: Berechnetes, gemittelter Ionenstrahlprofil bei einer Rotation der Probe. Zur Mittelung wurden die Einzelwerte entlang einer Kreisbahn mit variierendem Radius jeweils aufaddiert und durch deren Anzahl geteilt. (a) Fokussierende Betriebsparameter. (b) Defokussierende Betriebsparameter.**

Für Prozesse, bei denen die Probe während des Bestrahleins nicht rotiert werden kann, bieten die defokussierten Einstellungen eine Möglichkeit, die Proben homogen zu bestrahlen. Soll die Probe mit einer höheren Dosis bestrahlt werden, kann durch eine gleichzeitige Probenrotation auch mit den fokussierten Einstellungen eine sehr homogene Bestrahlung erreicht werden.

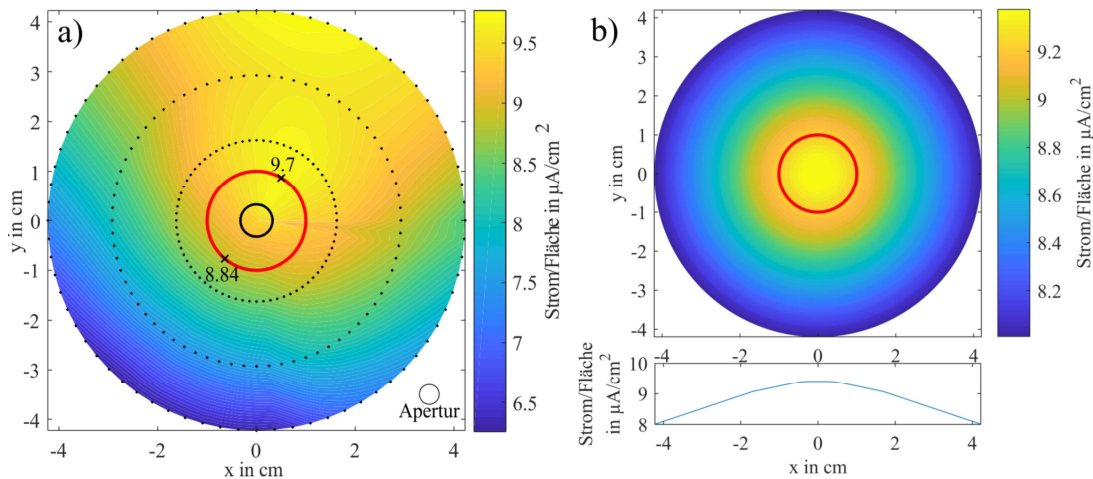
Wird eine niedrige Beschleunigungsspannung benötigt, kann wiederum eine defokussierende Einstellung verwendet werden. Dabei ergibt sich mit den Parametern aus Tabelle 5 das in Abb. 51 gezeigte Polardiagramm. Die Ionenströme sind deutlich reduziert, wodurch eine langsamere Ionenstrahlbehandlung ermöglicht wird.

#### 4. Großflächige Herstellung von maßgeschneiderten plasmonischen Nanoteilchen mittels Doppelwinkel-Nanokugellithographie

Ohne Rotation liegen die gemessenen Ionenströme zwischen  $9,7$  und  $8,84 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , wobei der Variationskoeffizient  $4,6 \%$  beträgt. Durch die zusätzliche Rotation entsteht im Zentrum ein mit  $9,38 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  nahezu gleichmäßig bestrahlter Bereich von ca.  $1 \text{ cm}$  Durchmesser. Zu den Rändern hin fällt die Ionenstromdichte auf ca.  $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ab.

Parameter	Wert
eingestrahlte RF Leistung	100 W
reflektierte RF Leistung	0 W
Argon Fluss	3,8 sccm
Hochspannungspotential (positiv)	800 V
Hochspannungspotential (negativ)	-200 V
Suppressorpotential	40 V
Druck im Rezipienten	$2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$

**Tabelle 5: Betriebsparameter des defokussierten Ionenstrahls für niedrige Beschleunigungsspannungen.**



**Abbildung 51: Polardiagramm der Ionenstromdichte bei einer Beschleunigungsspannung von 800 V. (a) Die schwarzen Punkte zeigen die einzelnen Messstellen der Faraday-Becher an, wobei an jedem Punkt 5 s lang gemessen und über die Einzelwerte gemittelt wurde. Die Öffnung der einzelnen Faraday-Becher ist zum Größenvergleich in der unteren rechten Ecke gezeigt. Zwischen den Messpunkten wurde linear interpoliert. Der rote Kreis mit 2 cm Durchmesser zeigt den Bereich, der bei einer späteren Probenprozessierung verwendet wird. Um die Homogenität in diesem Bereich abschätzen zu können, sind die Extrempunkte eingezeichnet. (b) Berechnetes und gemitteltes Ionenstrahlprofil bei Rotation der Probe. Zur Mittelung wurden die Einzelwerte entlang einer Kreisbahn mit variierendem Radius jeweils aufaddiert und durch deren Anzahl dividiert.**

Eine umfassendere Charakterisierung der Ionenquelle kann in [91] und [92] eingesehen werden.

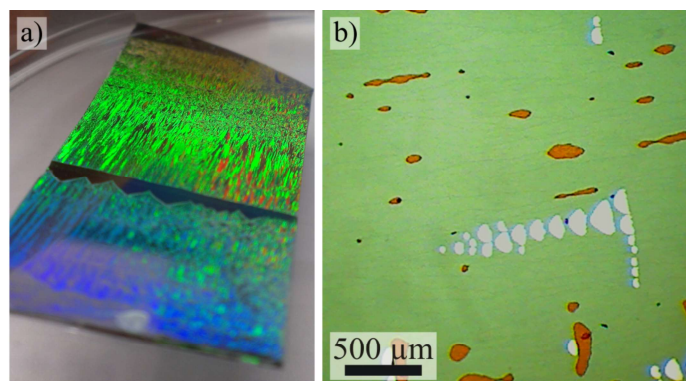


## 5 Großflächige optische Charakterisierung und Modifikation von mit Nanokugeln beschichteten Oberflächen

Zur Verwendung der mit Nanokugeln beschichteten Proben in der Lithographie (Kapitel 2.1) müssen diese zuerst charakterisiert und wahlweise modifiziert werden. Die mit Hinblick auf die Lithographie interessanten Eigenschaften der Proben sind die Flächenanteile an unbelegter Fläche, Mono-, Doppel- und Mehrfachlagen und die Domänenausrichtungen der angeordneten Nanokugeln. Während eine lokale und mikroskopische Charakterisierung der Proben mittels rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen möglich ist, kann dieses Verfahren nicht zeiteffizient für eine großflächige Charakterisierung verwendet werden. Daher wurde eine Messanordnung konstruiert, die eine großflächige, optische Analyse von mit Nanokugeln beschichteten Proben ermöglicht. Beginnend mit der Beschreibung des Messaufbaus in Kapitel 5.1 werden in den Kapiteln 5.2 bis 5.4 Verfahren

- zur Bestimmung des Flächenanteils verschiedener Nanokugellagen,
- zur großflächigen Kartografie der Domänenausrichtung von Nanokugellagen und
- zur thermischen *in situ* Modifikation der Nanokugelmasken vorgestellt.

Dabei werden die verschiedenen optischen Erscheinungen der Kugellagen in unterschiedlichen Beleuchtungssituationen, wie exemplarisch in Abb. 52 zu sehen, ausgenutzt.



**Abbildung 52:** Unterschiedliche optische Erscheinungsbild von mit 618 nm großen Nanokugeln beschichtetem Silizium. (a) Foto einer gekippten Probe. Zu erkennen ist die durch Beugung an den regelmäßig angeordneten Kugeln verursachte Farbchangierung von bläulich im Vordergrund über grünlich im Mittelteil zu gelblich im Hintergrund. Die Probenlänge beträgt ca. 4,4 cm. (b) Senkrecht beleuchtete Mikroskopaufnahme von dieser Probe. Weiße Bereiche sind unbeschichtet. Die Farbunterschiede zwischen Mono- (grün) und Doppellage (orange) resultieren aus einer Dünnschichtinterferenz der Nanokugeln. Beugungseffekte können hier nicht beobachtet werden.

### 5.1 Messaufbau

Zentraler Bestandteil des Messaufbaus ist ein einfaches Binokularmikroskop<sup>17</sup> (vgl. Abb. 53, ①), welches über die Okulare mit einer Lichtquelle<sup>18</sup> und einer Kamera<sup>19</sup> ausgestattet wurde (vgl. Abb. 53, ④ und ⑥). Das Mikroskop hat eine wählbare Vergrößerung zwischen 6,4 und 40, wobei das dabei verwendete Okular 10-fach vergrößert und eine Sehfeldzahl von 21 hat. Dies bedeutet, dass auch bei maximaler Vergrößerung immer noch ein relativ großer Probenbereich von ca. 22 mm<sup>2</sup> beobachtet werden kann. Die verwendete Kamera hat einen Autofokus, der für reproduzierbare Ergebnisse bei jeder Messung per Software auf den maximalen Wert festgesetzt wird. Das Mikroskop wird dann manuell fokussiert. Die Kamera mit einer Auflösung von 1600×1200 Pixel wird so justiert, dass der beleuchtete Bereich der Probe den Kamerachip mittig und größtmöglich ausleuchtet.

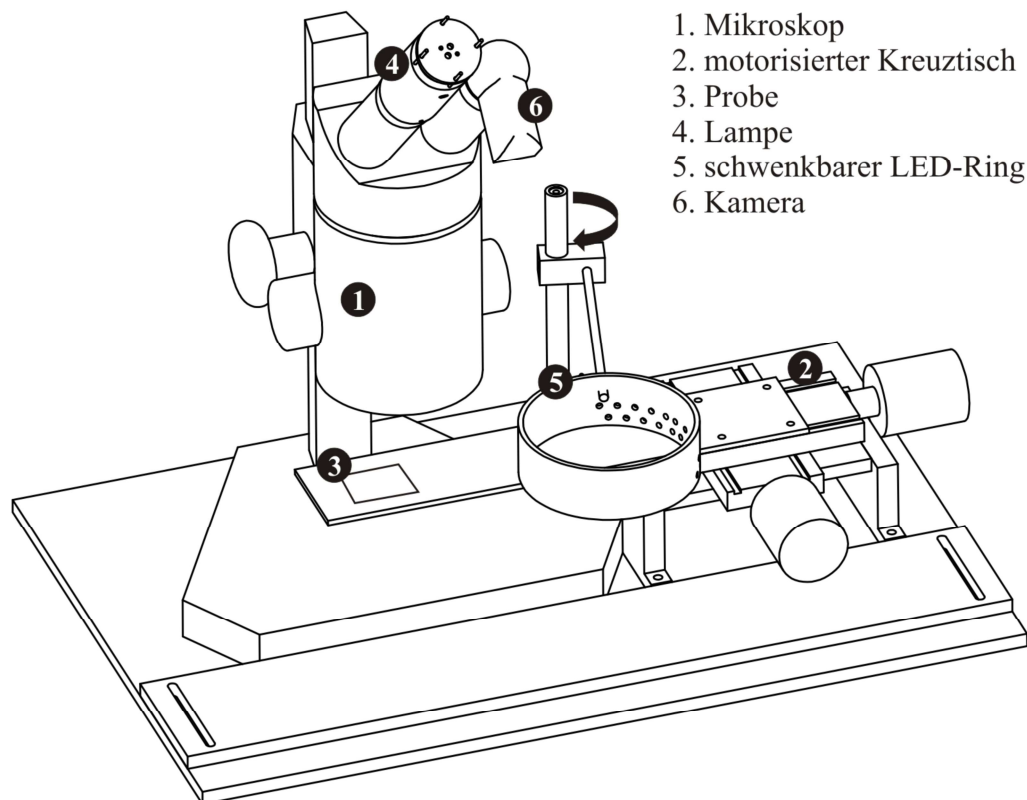


Abbildung 53: Aufbau zur großflächigen Charakterisierung von mit Nanokugeln beschichteten Proben.

<sup>17</sup> Stereomikroskop M3C, Fa. Wild Heerbrugg AG.

<sup>18</sup> Lumenstar Ragusa, 24 einzelne, mit Lumineszenzstoffen beschichtete Leuchtdioden, 120° Öffnungswinkel, Farbtemperatur 3000 K, Farbwiedergabeindex > 80.

<sup>19</sup> Quickcam Pro 9000, Fa. Logitech international S.A.

Das Gesamtsystem aus Mikroskop und Kamera zeigt eine kissenförmige Verzeichnung, die sich durch eine veränderte Kamerajustierung nicht vollständig entfernen ließ. Deshalb wurde bei der Auswertung der aufgenommenen Bilder eine Softwarekorrektur eingefügt, die die aufgenommenen Bilder über die Matlab-Funktion ‚undistortimage‘ so verzerrt, dass die radialsymmetrische Verzeichnung kompensiert wird. Radialsymmetrische Verzeichnungen können mittels  $x_{1,2}^{\text{Verzeichnung}} = x_{1,2} \cdot (1 + k_1 \cdot r^2 + k_2 \cdot r^4 + k_3 \cdot r^6)$  beschrieben und somit durch drei Koeffizienten charakterisiert werden. Die Koordinaten  $x_{1,2}$  sind die  $x$ - bzw.  $y$ -Koordinaten eines Punktes  $P(x_1, x_2)$  in einem nicht verzeichneten Bild und  $x_{1,2}^{\text{Verzeichnung}}$  die zugehörigen Koordinaten des gleichen Punktes im verzeichneten Mikroskopbild. Der Abstand des Punktes zum Mittelpunkt des Mikroskopbild ist  $r$ . Zur Bestimmung der Koeffizienten  $k_1$ ,  $k_2$  und  $k_3$  wurden Mikroskopbilder eines Gitters aufgenommen und ausgewertet. Mit den Daten wurde mittels der Matlab-Funktion ‚estimateCameraParameters‘ die Verzeichnungskoeffizienten ermittelt. Abbildung 54 zeigt eine unbearbeitete (a) und eine nachbearbeitete (b) Aufnahme des zur Kalibrierung genutzten Gittermusters mit einer Gitterkonstanten von ca. 0,1 mm. Die Bilder der Gitter sind mit den gleichen Parametern aufgenommen worden, die in folgenden Experimenten zur Mikroskopie genutzt wurden. In der Nachbearbeitungssoftware sind die durch die Analyse gefundenen Parameter hinterlegt, sodass die Rohbilder in einem Nachbearbeitungsschritt automatisch korrigiert werden können.

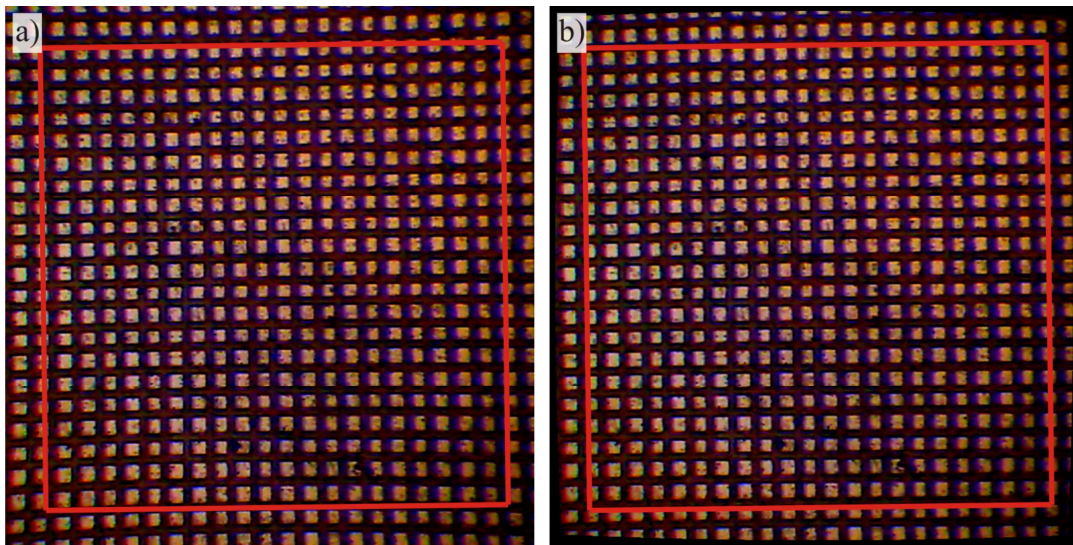


Abbildung 54: Aufnahmen eines Gitters mit einer nominellen Gitterkonstante von 0,1 mm. Die roten Quadrate sind Hilfslinien zur besseren Sichtbarkeit der Verzeichnung. (a) Originalaufnahme, die eine deutliche kissenförmige Verzeichnung zeigt. (b) Korrigierte Aufnahme, die nahezu keine Verzeichnung mehr aufweist.

## *5. Großflächige optische Charakterisierung und Modifikation von mit Nanokugeln beschichteten Oberflächen*

---

Durch die Vermessung eines Präzisionsmaßstabs ergibt sich ein Verhältnis von  $262 \pm 3 \mu\text{m}/100 \text{ Pixel}$  in horizontaler x-Richtung und  $259 \pm 3 \mu\text{m}/100 \text{ Pixel}$  in y-Richtung, wodurch Flächen und Längen über das Mikroskop quantitativ ermittelt werden können.

Die Probenbeleuchtung durch das Okular gewährleistet eine parallele und zur Probe nahezu senkrechte Auflichtquelle. Für eine gleichmäßigere Beleuchtung der Probe ist eine Streuscheibe zwischen Lichtquelle und Okular positioniert. Zusätzlich kann die Lichtquelle in Relation zum Okular justiert werden. Durch die Aufnahme von Referenzbildern einer gleichmäßig reflektierenden Oberfläche, z. B. eines unbehandelten Siliziumwafers, kann eine ungleichmäßige Beleuchtung weiter ausgeglichen werden, indem pixelbasiert die Intensitäten der Probenbilder durch die Intensität der Referenzbilder dividiert werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Beleuchtung bietet der schwenkbare LED-Ring (vgl. Abb. 53, ⑤), der zentral unter dem Mikroskop positioniert werden kann. Der Ring beinhaltet 18 gefasste warmweiße LEDs mit 8000 mcd und einem Öffnungswinkel von  $17^\circ$ , die jeweils um  $3,33^\circ$  zueinander versetzt angeordnet sind. Aufgrund der Abmessungen der Fassungen sind die LEDs auf zwei Ebenen auf diesem Ring eingelassen (vgl. Abb. 53, ⑤). Sowohl die Auflichtquelle als auch jede Punkt-LED kann einzeln über den PC gesteuert werden, wodurch eine automatisierte und richtungsabhängige Beleuchtung realisiert ist (Kapitel 5.3).

Zur thermischen Modifikation der Proben ist zusätzlich eine Heizplatte (nicht gezeigt) installiert, deren Aufbau in Kapitel 5.4.1 beschrieben ist.

Um große Proben untersuchen zu können, wurde zusätzlich eine Kreuztischprobenbühne (vgl. Abb. 53, ②) mit Schrittmotoren ausgestattet und eine entsprechende Software geschrieben, sodass die Probenpositionierung automatisiert erfolgt. Damit kann die Probe schrittweise abgerastert werden. Die Einzelbilder werden im Anschluss zusammengefügt. Die Verfahrenswege der Probenbühne sind so gewählt, dass benachbarte Bilder am Rand jeweils wenige hundert Pixel überlappen, wodurch das Zusammenfügen durch eine teilautomatisierte Software erleichtert wird. Durch das digitale Drehen



der Einzelbilder können beim Zusammenfügen die Auswirkungen einer um wenige zehntel Grad um die optische Achse des Okulars gedrehten Kamera kompensiert werden. Die automatisierte Rasterung kann mit der automatisierten Beleuchtungssteuerung kombiniert werden.

## 5.2 Prinzip zur Bestimmung der Flächenanteile von Mono-, Doppel- und Mehrfachlagen

Im Folgenden (Kapitel 5.2.1) werden zuerst unterschiedliche Farbeindrücke von Nanokugellagen charakterisiert. Die Ergebnisse werden in den darauf folgenden Kapiteln sowohl für die Analyse von Flächenanteilen unterschiedlicher Nanokugellagen (Kapitel 5.2.2) als auch für die Bestimmung des Fortschritts bei einer thermischen Maskenmodifikation (Kapitel 5.4) verwendet.

### 5.2.1 Charakterisierung des Farbeindrucks unterschiedlicher Nanokugellagen

Der Farbeindruck einer mit Nanokugeln bedeckten Probe hängt von der Beleuchtung, der Betrachtungsrichtung, den verwendeten Kugeln und deren Anordnung sowie vom verwendeten Substrat ab. In diesem Kapitel wird von einer weißen Auflichtquelle und einer senkrechten Betrachtungsrichtung ausgegangen. Während das Substrat die reflektierte Grundfarbe bestimmt, sind die Kugeln für deutlich zu erkennende Abweichungen von dieser Grundfarbe verantwortlich. Dabei beeinflusst sowohl das Kugelmateriale als auch der Durchmesser und die Lagenanzahl der Kugeln den Farbeindruck. Die in dieser Arbeit verwendeten Nanokugeln bestehen aus Polystyrol oder  $\text{SiO}_2$ , welche als Volumenmaterialien im sichtbaren Wellenlängenspektrum transparent sind. Dennoch zeigt das mit Kugeln beschichtete Substrat einen zum blanken Silizium deutlich unterschiedlichen wellenlängenabhängigen Reflexionsgrad. Dies liegt einerseits an der auftretenden Dünnschichtinterferenz der Kugellagen, andererseits an Beugungseffekten der Nanokugeln (Kapitel 5.3.1). Zur Charakterisierung der Farbeindrücke der Nanokugellagen werden im folgenden Abschnitt Reflexionsmessungen an den unterschiedlichen Kugellagen durchgeführt und mit theoretischen Berechnungen verglichen.

### Messung des gerichteten Reflexionsgrads

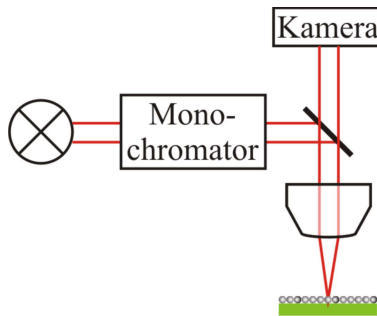


Abbildung 55: Aufbau zur Messung des wellenlängenabhängigen Reflexionsgrads.

Zur Messung des Reflexionsgrads wurde ein Mikroskopaufbau [93] nach dem in Abb. 55 gezeigten Prinzip verwendet. Dabei fällt monochromes Licht über einen halbdurchlässigen Spiegel auf die zu untersuchende Probe. Das von dort reflektierte Licht gelangt durch das gleiche Objektiv auf eine Monochromkamera. Durch einen Helligkeitsvergleich mit einem Material mit bekanntem Reflexionsvermögen kann der Reflexionsgrad

der zu untersuchenden Probe bestimmt werden. Dabei müssen von beiden Helligkeitswerten ( $H_{Probe}$  und  $H_{Referenz}$ ) die gemessene Helligkeit einer Absorberprobe  $H_{Absorber}$  subtrahiert werden, um Untergrundsignale zu eliminieren. Für den Reflexionsgrad der Probe ergibt sich dann

$$R_{Probe} = \frac{H_{Probe} - H_{Absorber}}{H_{Referenz} - H_{Absorber}} \cdot R_{Referenz} \quad (53)$$

Als Referenz wird ein Siliziumwafer genutzt, von dem das Reflexionsvermögen über die Fresnelschen Formeln aus den Messdaten von Green [94] berechnet wurde. Die natürliche Oxidschicht hat in dem verwendeten Wellenlängenbereich auf die Reflektivität des Siliziums nahezu keinen Einfluss ( $< \frac{1}{3}$  Prozentpunkte) und wurde daher vernachlässigt.

### Berechnung des Reflexionsgrads

Das Reflexionsvermögen der mit Nanokugeln beschichteten Siliziumproben wurde sowohl über einen ‚effectiv medium‘-Ansatz und der Matrixtransfermethode als auch mittels der Software CST-Microwave Studio berechnet. Beide Verfahren werden im Folgenden vorgestellt und im Anschluss gemeinsam mit den Messdaten verglichen.

#### Matrixtransfermethode zur Bestimmung des Reflexionsgrads

Der implementierte Ansatz zur Berechnung des Reflexionsgrads von mit Nanokugeln beschichteten Substraten folgt Dyakov [95] und basiert auf der Annahme eines Schichtsystems mit jeweils homogenen Schichten. Um den Reflexionsgrad zu berechnen, müssen zwei Vorgänge betrachtet werden:

- Das Licht wird an den Grenzflächen teilweise trans- bzw. reflektiert. Das Verhältnis von transmittiertem zu reflektiertem Licht ist vom Brechungsindexunterschied der beiden Teilschichten abhängig und kann über die Fresnelschen Formeln für jede Grenzfläche berechnet werden.
- Zwischen den Grenzflächen wird die Amplitude der elektromagnetischen Welle durch Materialabsorption abgeschwächt.

Beide Vorgänge können in einem Matrixformalismus mathematisch beschrieben werden.

Für die  $k$ -te Grenzfläche ergibt sich die Matrix  $I_k = \frac{1}{t_k} \begin{pmatrix} 1 & r_k \\ r_k & 1 \end{pmatrix}$ . Dabei sind  $t_k$  und  $r_k$  die Transmissions- bzw. Reflexionsfaktoren, die für die transversalelektrischen und transversalmagnetischen Komponenten über die Fresnelschen Formeln berechnet werden können. Die Abschwächung des Lichts während der Propagation im Material zwischen den Grenzflächen kann durch  $P_k = \begin{pmatrix} e^{i b_k} & 0 \\ 0 & e^{-i b_k} \end{pmatrix}$  beschrieben werden, wobei

$b_k = \frac{2\pi}{\lambda} d_k \sqrt{n_k^2 - n_0^2 \sin^2(\phi)}$  mit der Wellenlänge  $\lambda$ , der Schichtdicke  $d_k$ , dem Brechungsindex  $n_k$  der  $k$ -ten Schicht, dem Brechungsindex  $n_0$  der 0-ten Schicht (normalerweise Luft) und dem Einfallswinkel  $\phi$  ist. Das Produkt aller Matrizen liefert dann eine Trans-

fermatrix  $G = I_0 \cdot \prod_k P_k \cdot I_k$ , aus der der Reflexionsgrad über  $R = \left| \frac{G_{21}}{G_{11}} \right|^2$  berechnet werden

kann. Bei zur Probenoberfläche senkrechter Beleuchtung gilt  $r_{ks} = r_{kp}$  bzw.  $t_{ks} = t_{kp}$ , weshalb keine Fallunterscheidung für s- bzw. p-polarisiertes Licht durchgeführt werden muss. Ebenso vereinfacht sich der Ausdruck für transparente Medien, bei denen die Absorption vernachlässigt werden kann, da dann der Imaginärteil des komplexen Brechungsindex null wird.

Das in dieser Arbeit zu betrachtende Schichtsystem wird durch eine Si-, eine SiO<sub>2</sub>- und vielen Mischschichten aus Polystyrol und Luft gebildet (vgl. Abb. 56(a)). Dabei wird die Kugellage virtuell in dünne, zum Substrat parallele Schichten unterteilt. Für jede Schicht kann über die *effectiv-medium-Theorie* ein effektiver Brechungsindex  $n_{eff}$  bestimmt werden, wobei verschiedene Modelle zur Berechnung des Brechungsindex

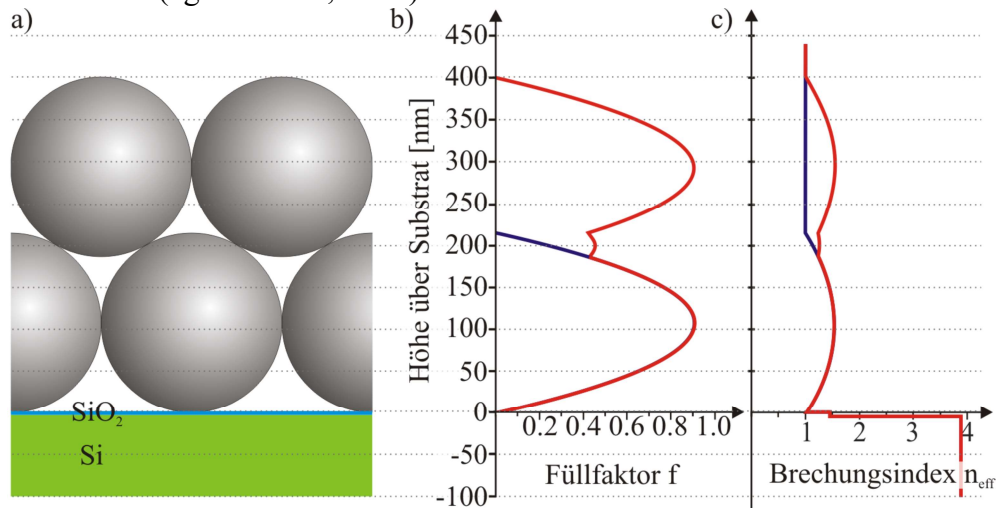
## 5. Großflächige optische Charakterisierung und Modifikation von mit Nanokugeln beschichteten Oberflächen

existieren. Hutchinson und Mitautoren folgend, wurden zwei Ansätze implementiert (Parallel und Drude-Ansatz), die aber nahezu identische Ergebnisse liefern [96, 97]:

$$n_{\text{eff}} = f \cdot n_{\text{PS}} + (1-f) \cdot n_{\text{Vak}} \quad \text{bzw.} \quad (54a)$$

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{f \cdot n_{\text{PS}}^2 + (1-f) \cdot n_{\text{Vak}}^2}, \quad (54b)$$

wobei  $f$  der Füllfaktor der jeweiligen Schicht ist. In Abbildung 56(b) ist das Füllfaktorprofil einer Mono- und Doppellage in Blau bzw. Rot gezeigt. Dabei wurden Nanokugeln mit einem Durchmesser von 220 nm virtuell in 1 nm dicke Schichten unterteilt und der Füllfaktor dieser Schicht bestimmt. Über Gl. 54(a) wurde der effektive Brechungsindexverlauf unter Berücksichtigung der Wellenlängenabhängigkeit der Materialparameter<sup>20</sup> bestimmt (vgl. Abb. 56(c)) [94, 98, 99]. Dieser wird mittels der Matrixtransfermethode für jede Wellenlänge ausgewertet und das Reflexionsspektrum der Probe berechnet (vgl. Abb. 58, S. 96).



**Abbildung 56:** Schematische Darstellung und Beschreibungen einer Probe mit einer Kugellage (Durchmesser 220 nm) zur Verwendung in der Matrixtransfermethode. (a) Si-Substrat mit natürlicher Oxidschicht und einer Kugellage, die virtuell in viele dünne Schichten unterteilt wird. (b) Das zur Kugellage gehörige Füllfaktorprofil einer Mono- (blau) und Doppellage (rot). (c) Der sich für Polystyrolkugeln bei einer Wellenlänge von 630 nm ergebende effektive Brechungsindexverlauf nach Gl. 54(a) der gesamten Probe.

Zur Plausibilisierung kann aus dem erhaltenen Spektrum eine RGB-Farbe berechnet und mit der Farbe der Auflichtbilder der Probe verglichen werden. Zur Berechnung des Farbwerts werden die CIE-genormten Empfindlichkeitskurven<sup>21</sup> der drei Farbrezeptoren verwendet. Da die verwendeten Geräte nicht auf diese Norm kalibriert wurden,

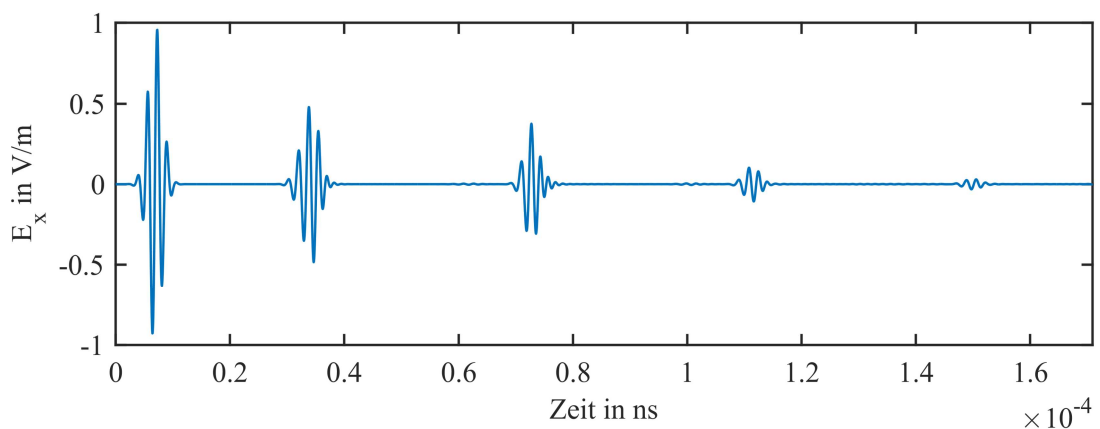
<sup>20</sup> Zur Beschreibung des wellenlängenabhängigen komplexen Brechungsindex von Silizium wurden Messdaten aus [94] angefitet und interpoliert. Für Polystyrol und SiO<sub>2</sub> wurden Gleichungen aus [98] und [99] übernommen.

<sup>21</sup> CIE 1931 2-deg, XYZ Colour matching functions mit einer Auflösung von 1 nm von <http://cvrl.ioo.ucl.ac.uk/>, abgerufen am 29.05.2017 und 31.08.2018.

sondern nur näherungsweise der Norm entsprechen, weichen die angezeigten von den echten Farbeindrücken ab. Der Farbvergleich kann die Methode daher nicht verifizieren, sondern dient lediglich als Falsifikator.

#### *Ermittlung des Reflexionsgrads mittels CST-Microwave Studio*

Für die Berechnung des Reflexionsgrads einer mit Nanokugeln beschichteten Probe wurde in der Software CST - Microwave Studio (CST-MWS) eine Einheitszelle mit periodischen Randbedingungen konstruiert. Mittig und weit über der virtuellen Probe wurde ein E-Feldsonde platziert. Das Siliziumsubstrat wurde mehrere Kugellagen dick gewählt. Die Struktur wurde über einen Gauß-Puls mittels einer zirkular polarisierten ebenen Welle beleuchtet. In Abb. 57 ist das Zeitsignal des  $E_x$ -Felds der Sonde gezeigt. Es lassen sich mehrere Pulsfolgen erkennen. Der erste Puls ist das Anregungssignal. Alle weiteren Pulse sind Reflexionen von der Probe. Es treten Mehrfachreflexionen auf, da das Licht nur teilweise an der Grenzfläche zwischen Silizium und Luft/Polystyrol reflektiert wird. Der andere Teil dringt in das Silizium ein und wird an der Unterseite reflektiert. Da in der Realität das Siliziumsubstrat deutlich dicker ist und keine Reflexionen von der Unterseite zu erwarten sind, darf nur der erste reflektierte Puls zur Auswertung benutzt werden. Um die Mehrfachreflexe deutlich voneinander trennen zu können, wurde das Substrat entsprechend dick gewählt. Zur Bestimmung des wellenlängenabhängigen Reflexionsgrads werden die beiden Pulse zunächst isoliert und jeweils eine Fouriertransformation durchgeführt, um die Signale im Frequenzraum zu erhalten. Diese werden dann in wellenlängenabhängige Größen umgerechnet und die

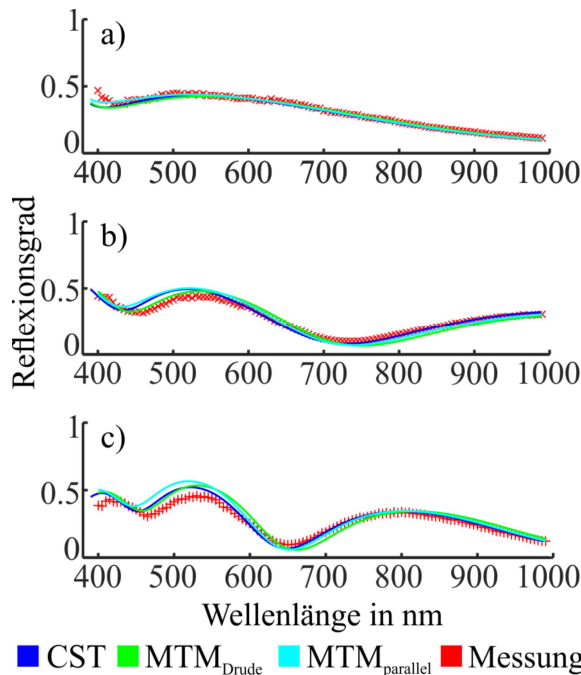


**Abbildung 57:** Zeitsignal der E-Feldsonde ( $E_x$ -Komponente). Der erste Puls entspricht der Anregung, die weiteren Pulse entstehen durch Reflexion und Mehrfachreflexion am Silizium.

Signale des reflektierten Pulses durch die Signale des ersten Pulses dividiert und quadriert. Analog wird das  $E_y$ -Feld behandelt. Beide ermittelten Reflexionsverläufe werden zu einem gemeinsamen Reflexionsgrad der Probe gemittelt.

### Vergleich des wellenlängenabhängigen Reflexionsgrads

Die Matrixtransfermethode ist eine schnelle und einfache Möglichkeit, um die Reflexivität von Schichtsystemen zu berechnen. Die Berechnung des Reflexionsgrads durch das Lösen der Maxwellgleichungen mittels CST Microwave Studio ist ein allgemeingültiger Ansatz und dient hier zum Verifizieren der implementierten Matrixtransfermethode und zum Vergleich mit Messungen.



**Abbildung 58: Wellenlängenabhängiger Reflexionsgrad einer mit 220 nm großen Kugeln beschichteten Siliziumprobe. (a) Monolage der Kugeln. (b) Doppellage. (c) Tripellage.**

Ansatzes (Gl. 54(a)) in Cyan eingefärbt. Sowohl die Matrixtransfermethode als auch die mittels CST-MWS berechneten Reflexivitäten stimmen mit den gemessenen Reflexionsverläufen von Mono-, Doppel- und Dreifachlage überein. Insbesondere ab einer Wellenlänge von 600 nm beschreiben die CST-Simulationen und die Ergebnisse des parallel-Ansatzes der Matrixtransfermethode die gemessenen Daten. Abweichungen gibt es insbesondere bei Tripellagen im Wellenlängenbereich zwischen 400 bis

In Abbildung 58 ist das gemessene wellenlängenabhängige Reflexionsvermögen einer Siliziumprobe gezeigt, die mit einer Monolage (a), einer Doppellage (b) und einer Tripellage (c) aus 220 nm großen Polystyrolkugeln bedeckt ist (rote Kreuze). Zusätzlich sind die über CST-MWS (blau) bzw. die Matrixtransfermethode berechneten Reflexionsverläufe eingezeichnet. Bei letzterem wurden beide Modelle aus Gl. 54 für die Berechnung des effektiven Brechungsindex der Kugellagen verwendet. Dabei sind die Ergebnisse des Drude-Ansatzes (Gl. 54(b)) in Grün und die des parallel-

600 nm. In diesem Bereich folgt der Drude-Ansatz den Messdaten am besten, wobei alle Berechnungsverfahren etwas zu hohe Reflexionsgrade liefern.

Für Schichten aus 618 nm großen Kugeln ist diese Übereinstimmung von Messung und Simulation nicht mehr gegeben. Der gemessene Reflexionsverlauf einer Monolage aus 618 nm großen Kugeln ist in Abb. 59 zusammen mit den Simulationsergebnissen gezeigt. Die über die Matrixtransfermethode berechneten Reflexivitäten (grün und cyan) bilden zumindest den tendenziellen Verlauf

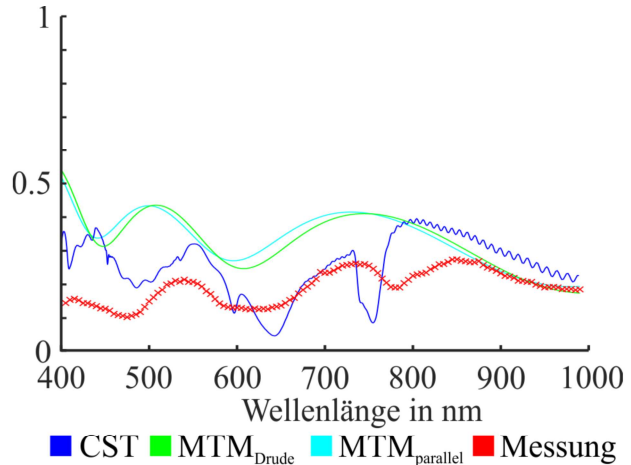


Abbildung 59: Wellenlängenabhängiger Reflexionskoeffizient von einer Monolage aus 618 nm großen Kugeln auf Silizium (mit natürlicher Oxidschicht).

der Messwerte (rot) bis auf ein lokales Minimum bei 785 nm ab. Dennoch liegt die Reflexivität für Wellenlängen unter 850 nm deutlich über den gemessenen Werten. Der über CST berechnete Reflexivitätsverlauf (blau) liegt zwischen dem gemessenen und denen der Matrixtransfermethode und zeigt z. T. ausgeprägte lokale Mini- und Maxima. Ab ca. 780 nm zeigt der Graph zusätzlich ein oszillatorisches Verhalten.

Die Diskrepanz zwischen Messung und Simulation resultiert wahrscheinlich aus einem Beugungseffekt der Kugeln: Das monochromatisierte Licht strahlt über ein Objektiv auf die mit Kugellagen beschichtete Siliziumprobe (vgl. Abb. 55). Durch die als Reflexionsgitter wirkenden, hexagonal angeordneten Kugeln wird ein Teil des Lichtes gebeugt. Gleichzeitig kann die Probenoberfläche nicht mehr als optisch glatte Fläche betrachtet werden, da die Kugelgröße im Bereich der Wellenlänge liegt und es somit zu diffuser Reflexion kommt. Beides führt dazu, dass Teile des reflektierten Lichts nicht mehr ins Objektiv gelangen. In den Simulationen hingegen wird in beiden Methoden von einer unendlich ausgedehnt beleuchteten Probe ausgegangen, von denen das reflektierte Licht aufgefangen wird, wodurch auch diffus reflektierte und gebeugte Strahlen zum simulierten Reflexionsverlauf beitragen. Daher zeigen die theoretisch ermittelte Reflexivitäten deutlich höhere Reflexionsgrade.

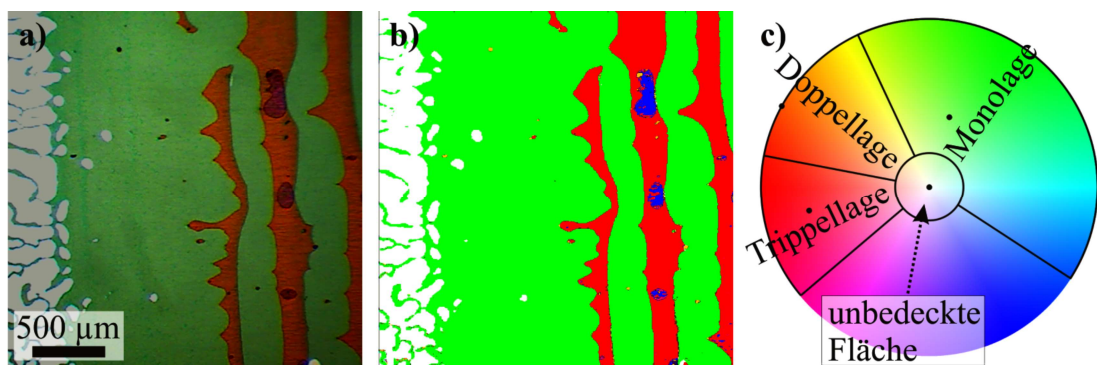
### 5.2.2 Algorithmus zur Auswertung des Flächenanteils unterschiedlicher Nanokugellagen

Ziel des entwickelten Algorithmus ist die Ermöglichung einer großflächigen Qualitätsbewertung der hergestellten Kugellagen durch eine pixelbasierte Auswertung der Farbinformationen der digitalen Mikroskopbilder. Ein Beispielbild ist in Abb. 60(a) zu sehen. Um z. B. Aussagen zu den Flächenanteilen verschiedener Nanokugellagen zu erhalten, muss jeder Pixel genau in einen Bereich klassifiziert werden. Dabei ist es mit Hinblick auf die Verwendung in der NSL zweckmäßig, fünf Bereiche zu unterscheiden: **unbedeckte**, mit einer **Mono-**, **Doppel-** bzw. **Multilage** bedeckte sowie **nicht eindeutig zuordnungsfähige** Bereiche. Da sich die Farbeindrücke der verschiedenen Kugellagen bei Verwendung einer Auflichtquelle deutlich unterscheiden (vgl. Abb. 60 (a)), ist es sinnvoll, die aufgezeichneten Farbwerte als Klassifizierungskriterium zu nutzen. Die ersten vier Bereiche können jeweils durch eine Farbe und ein Farbintervall um die Farbe herum definiert werden. Jeder Bildpixel wird anschließend jeweils dem Bereich zugeordnet, in dessen Farbintervall sein Farbwert fällt. Ist ein Pixel nicht oder nicht eindeutig zuzuordnen, wird er der letzten Klasse zugerechnet.

Realisiert wird die Zuordnung der Pixel in die einzelnen Bereiche mit einer entwickelten Software, über die der Anwender die Farbwerte der Bereiche festlegt und anschließend zusammen mit den Farbintervallen so variiert, dass die Anzahl der nicht klassifizierbaren Pixel minimal wird. Um die Farbinformation von der Helligkeit und der Farbsättigung zu trennen, bietet sich die Verwendung des HSV-Farbraums an, der eine Farberscheinung durch einen Triple aus Farb-, Sättigungs- und Helligkeitswert beschreibt (HSV - *Hue, Saturation, Value*) [100]. Dabei liegen die HSV-Werte im Bereich zwischen 0 und 100%. Die Farbwerte sind aufsteigend von Rot (~0%), über Grün (~33%) zu Blau (66%) und wieder zu Rot (100%) auf einem Farbkreis angeordnet (vgl. Abb. 60(c)). Je nach Sättigungswert wird den Spektralfarben (auf der Farbscheibe außen liegend, Sättigung 100%) weißes Licht hinzugefügt, wodurch bei einer Sättigung von 0% weißes Licht resultiert (Mitte der Farbscheibe). Der Helligkeitswert gibt die Leuchtintensität an und bestimmt so z. B., ob bei 0% Sättigung ein Pixel schwarz (Helligkeitswert 0%) oder weiß (Helligkeitswert 100%) erscheint. Da sich unterschiedliche Kugellagen vor allem durch den Farbwert und nur untergeordnet durch Hellig-



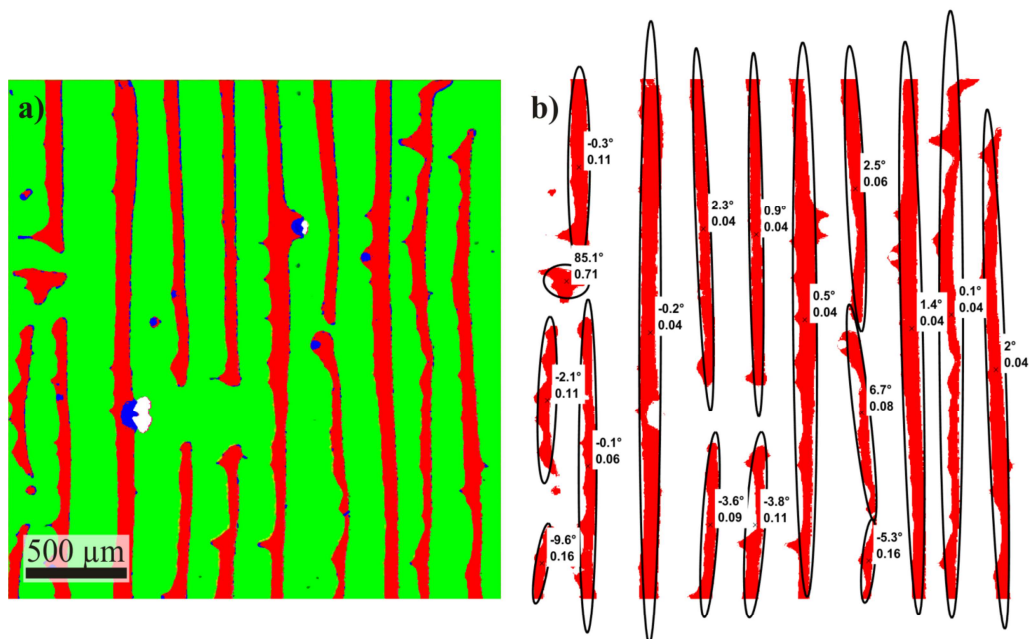
keits- und Sättigungswerte unterscheiden, können die Sättigungs- und Helligkeitsintervalle für alle gesättigten Farben groß gewählt werden (im Algorithmus jeweils von 20% bis 100%, vgl. Abb. 60(c) von ganz außen bis fast zur Mitte). Durch die weiten Helligkeits- und Sättigungsintervalle haben diese Größen bei der Klassifizierung der Pixel in die Bereiche nahezu keinen Einfluss. Dadurch sinkt die Anzahl der zu bestimmenden Klassifizierungsparameter für jeden Bereich von neun (3 Farbwerte im RGB-Farbraum + je 2 Intervallgrenzen) auf drei (ein Farbwert + zwei Intervallgrenzen im HSV-Farbraum). Diese Parameterreduktion kann jedoch nicht auf Bereiche mit niedrigen Sättigungswerten, d. h. Grauschattierungen, z. B. weiß für unbedeckte Flächen bzw. schwarz für viele Multilagen, angewandt werden. Für diese Farbbereiche bilden die Helligkeitswerte den Klassifizierungsparameter, wohingegen die Farbbereiche maximal gewählt werden (Farbwert von 0% bis 100%, vgl. Abb. 60 mittlerer Bereich). Da typischerweise nur zwei ungesättigte Farben in den Mikroskopbildern vorkommen, sind die Helligkeitsparameter für ungesättigte Farben fest mit 0-25% für schwarze Pixel (z. B. viele Multilagen) und 35-100% für unbedeckte Bereiche im Algorithmus einprogrammiert. Wird das Bild so klassifiziert, ist das Zwischenergebnis (vgl. Abb. 60 (b)) eine zweidimensionale Matrix mit der Dimension des ursprünglichen Bildes, in der für jeden Pixel genau ein Zahlenwert entsprechend dem zugeordneten Bereich gespeichert ist. Sie dient als Eingabewert für weitere Analyseverfahren.



**Abbildung 60:** (a) Einzelnes Mikroskopbild einer mit 618 nm großen Kugeln beschichteten Siliziumprobe. Weiße Pixel entsprechen unbedeckten Flächen, grüne, orangene und rote jeweils Mono-, Doppel- und Trippellagen. Schwarz sind Multilagen und Schmutzpartikel. (b) Klassifizierte Bereiche 12,43% unbedeckter Bereich, 69,10% Mono- und 16,90% Doppellage sowie 1,57% sonstig klassifizierte Pixel. (c) Darstellung des HSV-Farbraums (ohne Helligkeitswerte). Von der Mitte nach Außen steigen die Sättigungswerte von 0 bis auf 1. Die schwarzen Punkte zeigen die gewählten Farben zur Charakterisierung der Probe aus (a). Die eingezeichneten Bereiche, in denen die Punkte liegen, zeigen das Farbintervall zur Klassifizierung aus (b) an. Der mittlere Bereich umfasst den vollen Farbbereich bis zu einer Sättigung von 20% und sämtliche Helligkeitswerte (weiße und schwarze Pixel in a)).

## 5. Großflächige optische Charakterisierung und Modifikation von mit Nanokugeln beschichteten Oberflächen

Die Flächenanteile der verschiedenen Kugellagen kann durch Zählung der Matrixeinträge mit entsprechendem Zahlenwert und Division der Gesamtpixelzahl ermittelt werden. Das repräsentative Beispiel aus Abb. 60 zeigt 99,45% eindeutig und 0,55% nicht oder nicht eindeutig zugeordnete Pixel. Dabei verteilen sich die Flächenanteile auf 12,4% unbedeckter Bereich, 69,1% Mono- und 16,9% Doppellage sowie 1,6% sonstige Pixel. Der tatsächliche Doppellagenbereich ist etwas kleiner, da fälschlicherweise Teile der Trippellage (vgl. Abb. 60(b)) als Doppellage klassifiziert worden sind. Der Fehler dieser Methode kann mit ca. 2% abgeschätzt werden.



**Abbildung 61: Klassifizierter Bereich mit nachträglicher Partikelanalyse.** Zur besseren Darstellung wurde nur ein kleiner Bildausschnitt verwendet und die Strukturen abgeschnitten, weshalb die Zahlenwerte nicht repräsentativ sind. (a) Klassifiziertes Mikroskopbild (Farben wie in Abb. 60). (b) Isolierte Doppellagen mit Ergebnissen der Partikelanalyse. Die Ellipsen sind auf den Schwerpunkten der einzelnen Bereiche positioniert (Kreuze) und besitzen das gleiche zweite zentrale Moment wie die erkannten Partikel. Die Orientierung der ‚Inseln‘ kann aus der großen Hauptachse der Ellipsen bestimmt und mit der Rakelrichtung korreliert werden (obere Werte). Ebenso kann das Verhältnis der Längen der beiden Hauptachsen (unterer Wert) als Parameter für die Analyse der ‚Inselform‘ genutzt werden.

Neben den Flächenanteilen können auch Partikelerkennungsalgorithmen<sup>22</sup> auf die klassifizierten Bilder angewandt werden, um z. B. Inselbereiche identifizieren und deren durchschnittliche Größe, Form (Abweichung vom Kreis), Ausrichtung etc. ermitteln zu können. Die Abbildung 61(a) zeigt eine periodische Anordnung von Mono- und Doppellagen, die beim Rakeln von kolloidalen Masken mit Rakelgeschwindigkeiten unterhalb der für Monolagen optimalen Geschwindigkeit entsteht (vgl. [101]). In Abbil-

<sup>22</sup> In dieser Arbeit wurde die Matlab-Funktion ‚bwconncomp‘ zum Erkennen von verbundenen Bereichen verwendet.

dung 61(b) sind die durch die Farbzuoordnung klassifizierten Doppellagen extrahiert und die über den Partikelerkennungsalgorithmus erkannten Doppellagen mit ihrer Orientierung in Relation zur Vertikalen eingezeichnet. Die Rakelrichtung verläuft entlang der Horizontalen. Die Verhältnisse von kleiner zu großer Hauptachse (untere Werte) sind ein Parameter für die Form der Strukturen. Kleine Werte zeigen längliche Strukturen an, während Werte nahe eins rotationssymmetrische Strukturen klassifizieren. Diese Methode kann insbesondere dann angewandt werden, wenn die Inseln klar voneinander getrennt sind.

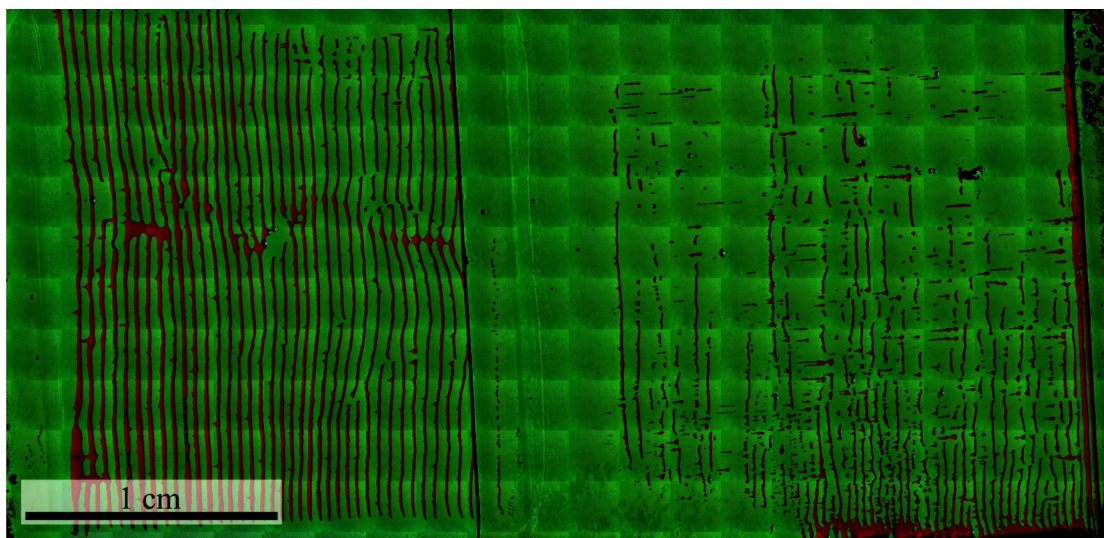


Abbildung 62: Zusammengefügtes Mikroskopbild einer mit Polystyrolnanokugeln (Durchmesser 600 nm) bedeckten Siliziumprobe. Grüne Bereiche entsprechen einer Mono-, rote einer Doppellage und schwarze Bereiche sind Mehrfachlagen. Die Rakelgeschwindigkeit wurde in der Mitte der Probe von 115  $\mu\text{m/s}$  auf 135  $\mu\text{m/s}$  erhöht, um ein besseres Monolagenwachstum zu erhalten. Es wurde von links nach rechts gerakelt.

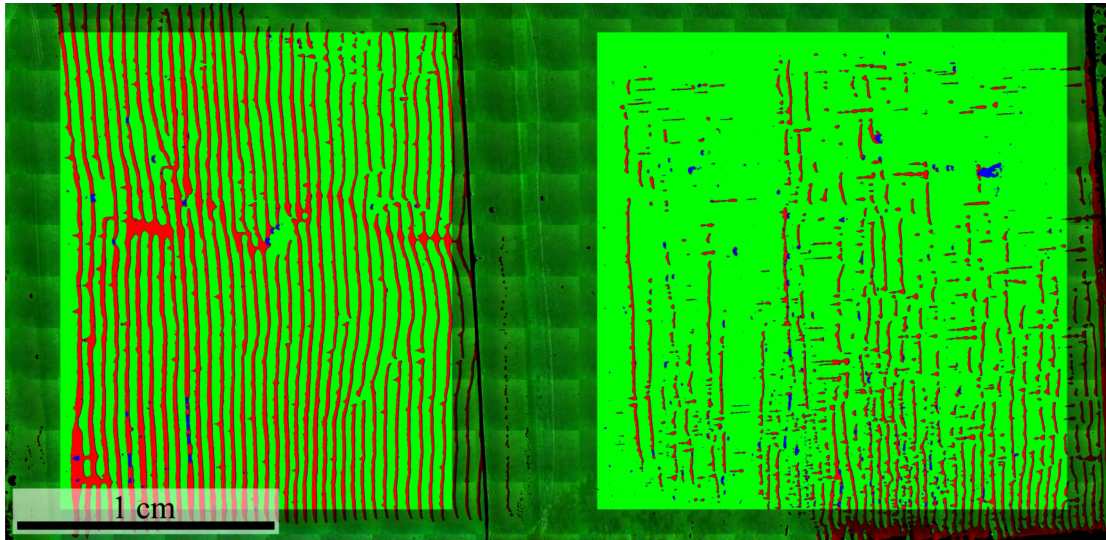
Abschließend ist ein zusammengesetztes Bild einer mit Nanokugeln beschichteten Siliziumprobe gezeigt (Abb. 62). Die großflächige Mikroskopaufnahme ermöglicht bereits eine schnelle Vorauswahl von Probenstellen, die für eine weitere Prozessierung geeignet sind. Weiterhin kann die vorgestellte Analyse zur Bestimmung der Flächenanteile ebenfalls auf zusammengesetzte Bilder angewendet werden, wodurch eine schnelle Charakterisierung großflächiger Proben möglich wird und Probenbereiche gezielt ausgewählt werden können. In Abb. 63 ist das Ergebnis solch einer Analyse für beide Teilbereiche gezeigt. Dabei werden in beiden Fällen >99,9% der Pixel im Analysebereich eindeutig zugewiesen. Mehrfachzuweisungen (<0,06%) und nicht klassifizierbare Pixel (0,03%) können vernachlässigt werden.

Von der analysierten Fläche sind im linken Probenenteil 68,5% mit Monolage und 27,9% mit einer Doppellage bedeckt. Lediglich 3,5% der Fläche ist mit Mehrfachlagen oder



## 5. Großflächige optische Charakterisierung und Modifikation von mit Nanokugeln beschichteten Oberflächen

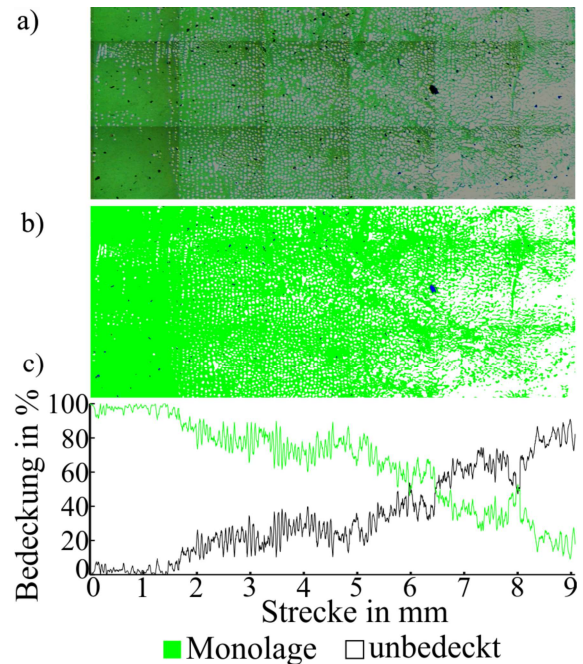
Schmutzpartikeln belegt. Der Anteil der nicht bedeckten Flächen beträgt weniger als 0,1%. Im rechten analysierten Teil der Probe, der mit einer höheren Rakelgeschwindigkeit hergestellt wurde, steigt der Anteil der Monolage auf über 90,4% an. Der Flächenanteil der Doppellagen sinkt auf unter 7%. Schmutzpartikel und Mehrfachlagen sind mit <2,5% ebenso wie unbedeckte Flächen mit <0,1% vernachlässigbar.



**Abbildung 63:** Analysiertes zusammengefügtes Mikroskopbild der in Abb. 62 gezeigten Probe. Überlagert sind die klassifizierten Bereiche. In Grün sind Monolagen- und in Rot Doppellagenbereiche eingefärbt. Unbedeckte oder mit Mehrfachlagen bedeckte Bereiche sind weiß bzw. blau überlagert. In den analysierten Bereichen sind über 99,9% der Pixel eindeutig klassifiziert worden.

Neben der Bestimmung der reinen Flächenanteile können auch einzelne Bereiche ausgewählt und genauer analysiert werden. Abbildung 64(a) zeigt einen Ausschnitt eines senkrecht beleuchteten Mikroskopbilds einer Probe, bei der der Suspensionstropfen am Ende des Rakelvorgangs aufgebraucht war. Zu erkennen ist ein Aufbrechen der geschlossenen Monolage und eine Erhöhung der Anzahl an unbedeckten Stellen. Der Rakelrichtung von links nach rechts folgend, nimmt der Flächenanteil an unbedeckter Fläche zu und der mit einer Monolage bedeckten Fläche ab, bis sich das Mehrheitsverhältnis umkehrt. Abbildung 64(b) zeigt das analysierte Bild, indem über 99,9% der Pixel eindeutig klassifiziert wurden. Die Verhältnisse teilen sich in 66% Monolage, 34% unbedeckte Fläche und <0,15% Mehrfachlagen oder Schmutzpartikel auf. Werden in diesem Bereich die Anteile der unbedeckten bzw. mit Monolage klassifizierten Pixel jeweils spaltenweise und damit senkrecht zur Rakelrichtung aufaddiert und geplottet, ergibt sich Abb. 64(c).

Das Diagramm zeigt, dass das Monolagenwachstum nicht abrupt abbricht, sondern die Bedeckung kontinuierlich über einen Bereich von 9 mm von fast 100% Monolage auf unter 15% absinkt. Eine mögliche Erklärung ist, dass sich die Kugelmkonzentration im Suspensionsreservoir während des Rakelvorgangs ändert und sinkt. Daraus lässt sich folgern, dass das aufgebrauchte Suspensionsvolumen deutlich größer als eigentlich notwendig gewählt werden sollte, damit die Kugelmkonzentration über den ganzen Rakelvorgang möglichst konstant bleibt und die prozentuale Konzentrationsänderung klein ist.



**Abbildung 64:** Prozentuale Verteilung der Bedeckung eines Ausschnitts einer Probe, bei der am Ende des Rakelvorgangs der Suspensionstropfen aufgebraucht war. Rakelrichtung von links nach rechts. (a) Auflichtmikroskopbild. (b) Analysiertes Mikroskopbild. (c) Prozentual Verteilung der Bedeckung von Monolage und unbedeckter Fläche entlang der Rakelrichtung.

### 5.3 Großflächige Bestimmung von Domänenorientierungen innerhalb von Mono-, und Doppellagen

Die Kenntnis der Ausrichtung der Domänen in Nanokugellagen ist insbesondere für die Doppelwinkelnanokugellithographie von Interesse (Kapitel 3.5). Während raster-elektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen nur lokal begrenzte Informationen über die Kugelanordnung liefern, wird im Folgenden eine Möglichkeit vorgestellt, mit der über Lichtbeugung großflächig die Domänenorientierungen hexagonal angeordneter Nanokugellagen bestimmt werden können. In Kapitel 5.3.1 wird zunächst die Lichtbeugung an schräg beleuchteten Nanokugelmasken erläutert, um im zweiten Unterkapitel 5.3.2 darauf aufbauend ein Implementationsschema vorzustellen, welches die Beugungseffekte zur großflächigen Bestimmung von Kugellagendomänen nutzt.

#### 5.3.1 Lichtbeugung an schräg beleuchteten Nanokugelmasken

Eine mit hexagonal angeordneten Nanokugeln beschichtete Siliziumprobe zeigt in passend gewählten Wellenlängenbereichen bereits ohne optische Instrumente deutliche Beugungseffekte. Zur Beschreibung der Effekte werden die Nanokugelmasken in erster Näherung als ein hexagonales Gitter aufgefasst. Dabei bilden die Kugeln mit dem Kugelradius  $r_K$  auf dem reflektierenden Siliziumsubstrat eine regelmäßige Struktur mit der Strukturbreite  $g = \sqrt{3} \cdot r_K$  (vgl. Abb. 65).

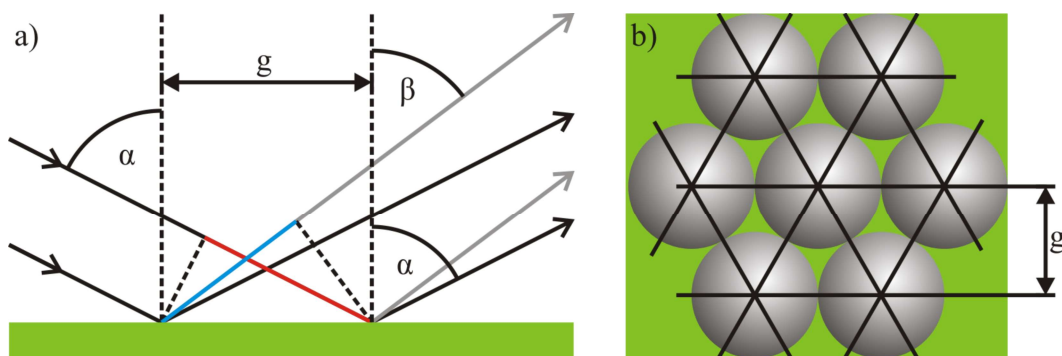


Abbildung 65: Beugung an Nanokugellagen. (a) Interferenzbedingung zur Bestimmung von Beugungsmaxima. Der einfallende Strahl wird am Substrat reflektiert. Durch die als Gitter wirkenden Kugeln kommt es zu Beugungsstrahlen (grau). (b) Übersicht der als Gitter wirkenden Kugellagen. Bei einer hexagonalen Anordnung gibt es drei um  $120^\circ$  zueinander verdrehte Ebenenscharen mit Ebenenabstand  $g$ .

Fallen parallel verlaufende Strahlen unter dem Winkel  $\alpha$  auf das beschichtete Substrat, werden diese ebenfalls unter dem Winkel  $\alpha$  reflektiert (vgl. Abb. 65(a), schwarze Strahlen). Gleichzeitig kommt es durch die Gitterstruktur der hexagonal angeordneten

Kugeln zur Beugung des Lichtes (Abb. 65(a) graue Strahlen). Dabei ergeben sich bei konstruktiver Interferenz Intensitätsmaxima. Für große  $\alpha$  gilt dabei

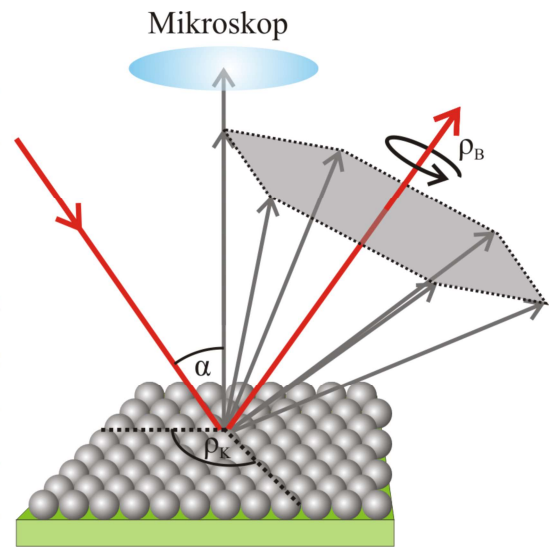
$$\Delta s = r - b = n \cdot \lambda, \quad (55)$$

wobei der Gangunterschied der Strahlen  $\Delta s$  ein ganzzahliges Vielfaches ( $n \in \mathbb{N}$ ) der Wellenlänge  $\lambda$  sein muss. Die rot bzw. blau eingefärbten Strecken in Abb. 65(a) entsprechen  $r$  und  $b$ . Mittels der Definition der Sinusfunktion im Dreieck folgt

$$\Delta s = n \cdot \lambda = g \cdot (\sin(\alpha) - \sin(\beta)), \quad (56)$$

womit ein Zusammenhang zwischen Einfallswinkel  $\alpha$  und Beugungswinkel  $\beta$  sowie der Gitterkonstanten  $g$  und der Wellenlänge  $\lambda$  gegeben ist.

In diesem Modell ergeben sich dadurch sechs Beugungsmaxima erster Ordnung (vgl. Abb. 66 graue Strahlen). Die Orientierung der Beugungsmaxima um das Hauptmaximum ( $\rho_B$ ) ist von der azimuthalen Ausrichtung  $\rho_K$  des Gitters/der Kugelanordnung in Relation zum einfallenden Strahl abhängig.



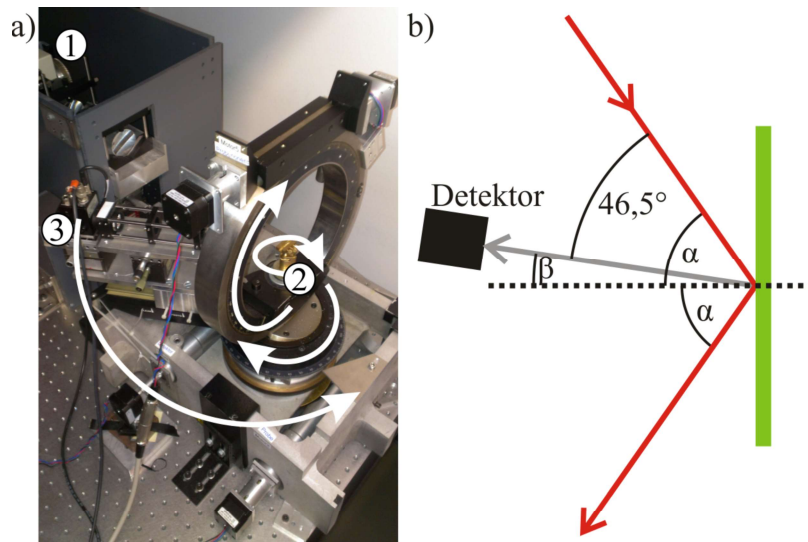
**Abbildung 66:** Schematischer Strahlengang bei der Lichtbeugung an hexagonal angeordneten Nanokugelmasken. Der Beleuchtungswinkel  $\alpha$  und die Ausrichtung der Kugeln  $\rho_K$  in Relation zum einfallenden Lichtstrahl ist so gewählt, dass genau ein Beugungsmaximum senkrecht nach oben strahlt.

Um die Annahme eines Kugellagers zu verifizieren und das Beugungsverhalten realer Kugellagen zu quantifizieren, wurden wellenlängenabhängige Messungen mit einem optischen Vierkreisdiffraktometer an Kugelmasken aus Polystyrol mit einem Kugeldurchmesser von 618 nm durchgeführt. Der Aufbau besteht aus einer Beleuchtungseinheit, einem Probengoniometer und einem Detektor. Als Lichtquelle wird eine 100 W Halogenlampe verwendet. Ein nachgeschalteter Gittermonochromator monochromatisiert das Licht, welches anschließend mittels Linsen auf die Probe fokussiert wird (Abb. 67(a), ①). Die Probe wird in der Halterung eines mit Schrittmotoren betriebenen Vierkreisgoniometers befestigt, wodurch sie um sich selbst rotiert und in zwei Richtungen gekippt werden kann (Abb. 67(a), ②). Zur Messung des reflektierten



## 5. Großflächige optische Charakterisierung und Modifikation von mit Nanokugeln beschichteten Oberflächen

Lichts sind zwei austauschbare Detektoren<sup>23,24</sup> für den Wellenlängenbereich von 150 bis 1100 nm vorhanden, die rundum die Probe geschwenkt werden können (Abb. 67(a), ③).



**Abbildung 67: Versuchsaufbau zur Untersuchung des Beugungsverhaltens von Nanokugelmasken. (a) Foto des Vierkreisdiffraktometers. ① Monochromator, ② Rotier- und kippbare Probenhalterung, ③ schwenkbarer Detektorarm. (b) Skizze der Messanordnung. Zwischen einfallendem Strahl und Detektor ist der Winkel fest zu  $46,5^\circ$  gewählt. Die Probe wird während der Messung gedreht, sodass sich der Beleuchtungswinkel  $\alpha$  ändert.**

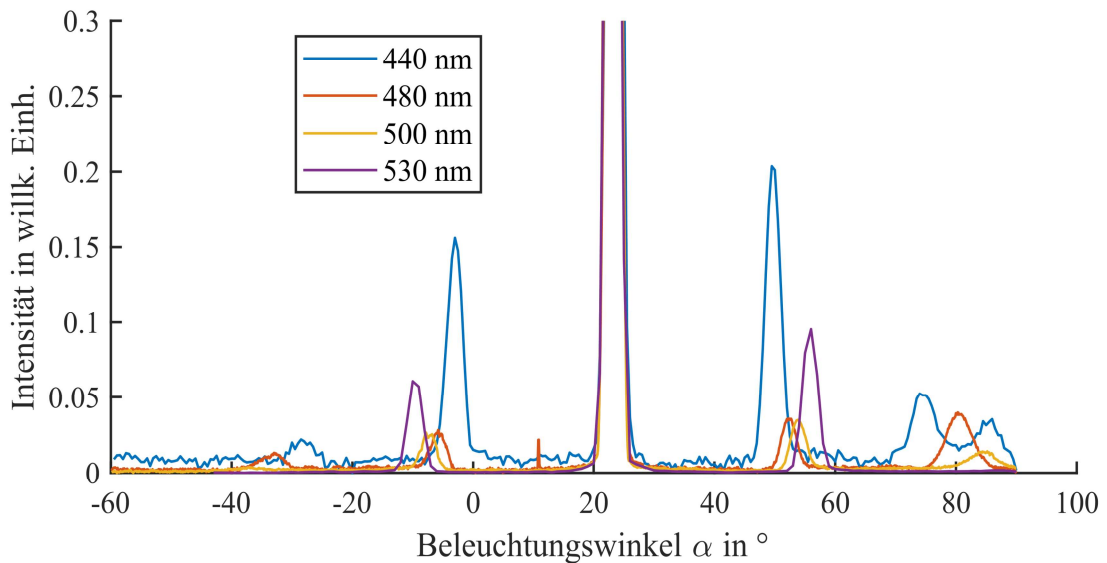
Für die Messungen wurde der Detektor für den Wellenlängenbereich zwischen 350-1100 nm verwendet. Es wurde ein großer Bereich der Probe (ca.  $12,5 \text{ mm}^2$ ) beleuchtet, sodass nicht eine einzelne Domäne, sondern eine Vielzahl unterschiedlich ausgerichteter Domänen gleichzeitig vermessen wurden. Dies führt anstatt zu sechs getrennten Beugungsmaxima zu einem Beugungsring um das Maximum nullter Ordnung. Der Winkel zwischen Beleuchtung und Detektor wurde konstant auf  $46,5^\circ$  eingestellt (vgl. Abb. 67(b)). Die Probe wurde anschließend relativ zum einfallenden Strahl von  $\alpha = -60^\circ$  bis  $\alpha = +90^\circ$  gekippt (vgl. Abb. 67(b)). Aus den in Abb. 68 aufgetragenen Messdaten können die Positionen der Beugungsmaxima bestimmt und mit Gl. 56 die Gitterkonstante überprüft werden. Dabei ergibt sich für die Maxima erster Ordnung eine fehlergewichtete gemittelte Gitterkonstante von  $536,5 \pm 2,4 \text{ nm}$  und für die weiter außerhalb liegenden Maxima (um  $\alpha = -30^\circ$  bzw.  $\alpha = 80^\circ$ ) eine Gitterkonstante von  $311,9 \pm 1,2 \text{ nm}$ . Als Unsicherheit ist die Standardabweichung des gewichteten Mittel-

<sup>23</sup> PDA25K, GaP Amplified Detector, Wellenlänge 150-550 nm, Thorlabs.

<sup>24</sup> PDA36A, Si Amplified Detector, Wellenlänge 350-1100 nm, Thorlabs.



werts angegeben. Die Einzelfehler wurden über die Fehlerfortpflanzung berechnet (Ablesefehler der Maxima variiert zwischen  $0,1^\circ$  und  $3^\circ$ ,  $\Delta\lambda=3$  nm). Die ermittelten Gitterkonstanten sind mit den Strukturgrößen hexagonal dichtest gepackter Kugellagen identisch (Kugelradius  $r_K=309$  nm, Kugellagenabstand  $\sqrt{3} \cdot r_K=535,2$  nm) und rechtfertigen die Annahmen zur Beschreibung der verwendeten Kugelmasken als optische Gitter.



**Abbildung 68:** Winkelabhängige Reflexionsmessung an einer hexagonal angeordneten 618 nm-Polystyrolnanokugelmaste. Die Messdaten sind auf das Hauptmaximum normiert. Der Winkel zwischen Beleuchtung und Detektor war bei allen Messungen fest auf  $46,5^\circ$  eingestellt. Die Probe wurde relativ zum einfallenden Strahl gekippt. Die zentralen Reflexionsmaxima wurden zur besseren Sichtbarkeit der Beugungsmaxima erster und zweiter Ordnung abgeschnitten.

### 5.3.2 Großflächige Bestimmung von Domänenorientierungen in Nanokugelmasken

Im Folgenden wird mit den Vorüberlegungen aus Kapitel 5.3.1 in Anlehnung an Delléa und Mitautoren [102] eine Methode vorgestellt, mit der die Ausrichtung der Domänen hexagonal angeordneter Nanokugellagen großflächig bestimmt werden kann.

#### Voraussetzungen

Durch geeignete Wahl des Beleuchtungswinkels  $\alpha$ , der Beleuchtungswellenlänge  $\lambda$  und der Beleuchtungsrichtung  $\rho_K$  in Relation zum Kugelgitter kann das Beugungsmuster so gekippt und rotiert werden, dass nur Licht eines Beugungsmaxima senkrecht nach oben ( $\beta = 0^\circ$ ) abgelenkt und durch das Mikroskop aufgefangen wird (vgl. Abb. 53 und Abb. 66). Dabei gilt in erster Näherung für  $\alpha$

$$\alpha = \arcsin\left(\frac{n \cdot \lambda}{g}\right). \quad (57)$$

Wird nur dieses Licht zur Abbildung genutzt, sind auch nur die Bereiche im Kamerabild sichtbar, bei denen zum einen Gl. 57 erfüllt, zum anderen die Ausrichtung der Beleuchtungsrichtung zu den Kugellagen passend gewählt ist ( $\rho_K = 30^\circ, 150^\circ$  oder  $270^\circ$ ).

#### Realisierung

Um den limitierenden Zusammenhang zwischen dem Beleuchtungswinkel und der passenden Wellenlänge des nach oben gebrochenen Strahls abzuschwächen, werden warmweiße LEDs mit einem schmalen Öffnungswinkel verwendet (vgl. Abb. 53, ⑤). Dadurch wird für unterschiedliche Gitterkonstanten jeweils eine passende Wellenlänge bereitgestellt, für die die Interferenzbedingung erfüllt ist. Durch Veränderung der Beleuchtungsrichtung  $\rho_K$  können verschieden orientierte Bereiche jeweils im Kamerabild abgebildet werden, während Bereiche, die unpassend orientiert sind, dunkel erscheinen. Realisiert wird die Drehung der Beleuchtungsrichtung durch 18 LEDs, die jeweils um  $3,33^\circ$  versetzt sind und einzeln geschaltet werden können (vgl. Abb. 53, ⑤). Damit kann von der gleichen Probenstelle eine Bilderserie aus 18 unterschiedlichen Beleuchtungsrichtungen aufgenommen werden. Die Kamera wird dabei per Software auf eine Belichtungszeit von einer Sekunde und maximaler elektronischer Verstärkung eingestellt, um ausreichend helle Bilder für die Weiterverarbeitung zu erhalten.

### Datenaufbereitung

Zur Ermittlung der Domänenstruktur der Kugellagen werden die unter verschiedenen Beleuchtungsrichtungen aufgenommenen Bilder zuerst in den HSV-Farbraum konvertiert und anschließend nacheinander pixelbasiert klassifiziert. Abschließend werden die daraus resultierenden Teilergebnisse zu einem Gesamtbild zusammengefügt. Um den Einfluss des Beleuchtungswinkels  $\alpha$  auf die Klassifizierung der Pixel aufzuheben, wird nur die Helligkeit und nicht die Farbe der Pixel verarbeitet (vgl. Abb. 69(b)). Für jedes Bild werden anschließend die einzelnen Pixel klassifiziert, indem ihre Intensitätswerte mit einem Schwellwert verglichen werden. Falls der Helligkeitswert größer als der Schwellwert ist, wird der Pixel zu der für die Beleuchtungsrichtung passend orientierten Domäne gezählt und der zur Pixelposition zugehörige Eintrag einer Nullmatrix auf eins gesetzt. Dadurch entsteht ein Schwarzweißbild der Probe (vgl. Abb. 69(c)), welches anschließend je nach Beleuchtungswinkel  $\rho_K$  mit Falschfarben eingefärbt wird. Dabei werden 36 Farben definiert, wobei zunächst nur jede zweite Farbe verwendet wird. Die einzelnen Bilder werden dann zu einem gemeinsamen Bild überlagert (vgl. Abb. 69(e)). Ist ein Pixel doppelt klassifiziert worden, wird geprüft, ob die beiden Klassen zwei benachbarten Beleuchtungswinkeln entsprechen (z. B.  $3,33^\circ$  und  $6,66^\circ$ ). Ist dies der Fall, wird der Pixel in der Zwischenfarbe eingefärbt. Andernfalls wird er, wie auch drei- und mehrfach klassifizierte Pixel, weiß eingezeichnet, da sie nicht eindeu-

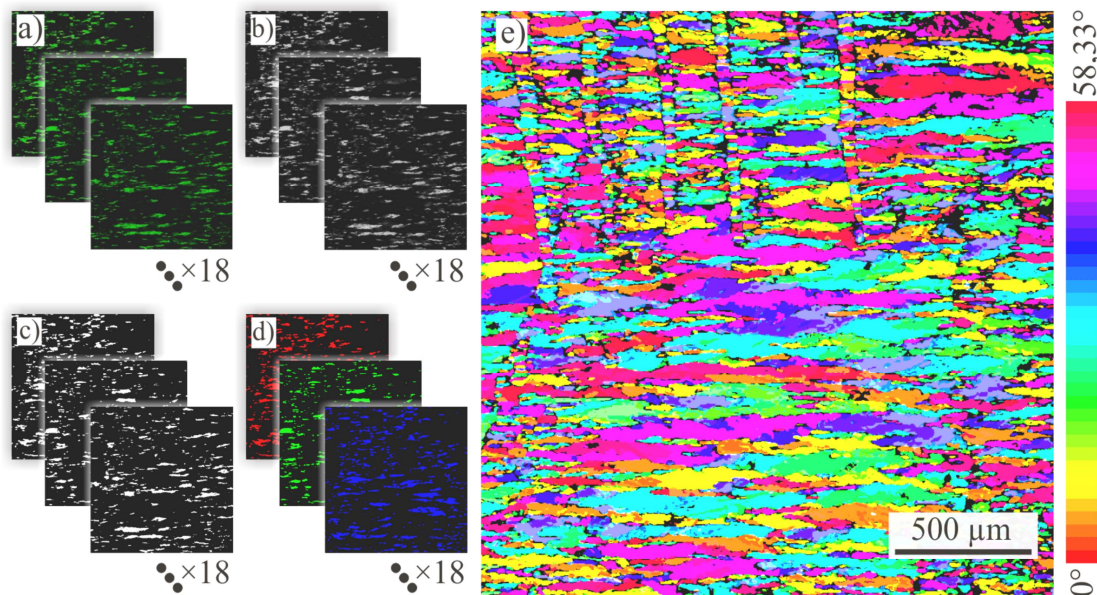


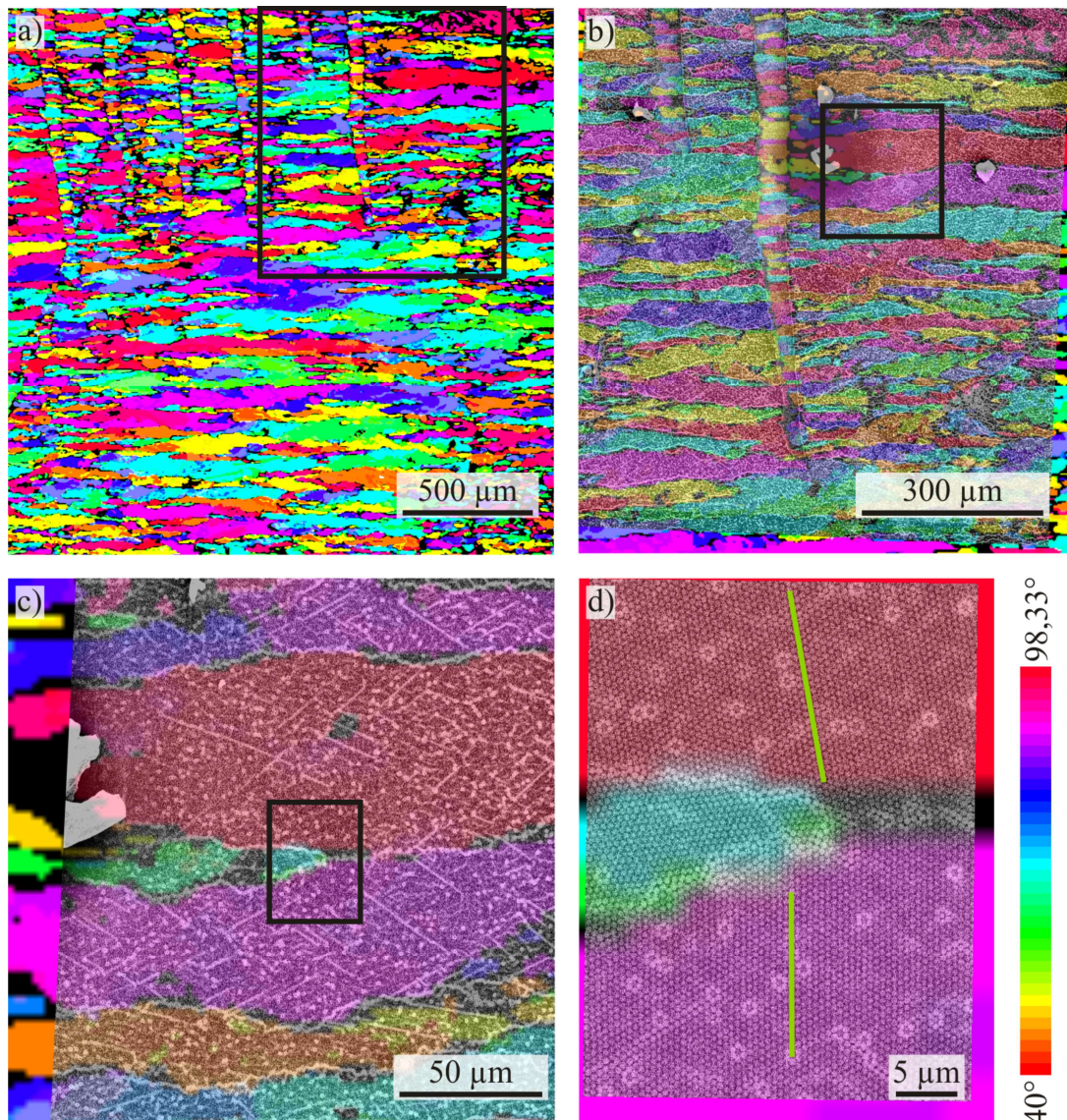
Abbildung 69: Analyseschritte zur Abbildung der Domänen durch Variation der Beleuchtungsrichtung. (a) Drei Originalbilder der aus unterschiedlichen Richtungen beleuchteten Probe. (b) Helligkeitswerte als Graustufenbild. (c) Kategorisierte Digitalbilder. (d) Verschieden eingefärbte Digitalbilder. (e) Überlagerung der eingefärbten Digitalbilder. Doppelt kategorisierte Pixel sind in der Zwischenfarbe, drei- und mehrfach kategorisierte in Weiß eingezeichnet.

tig einer Domäne zugeordnet werden können. Nicht bedeckte Bereiche erscheinen schwarz. Das Ergebnis dieses Algorithmus ist ein Falschfarbenbild, welches die Domänenstruktur der Kugellage zeigt. Für den Schwellwert hat sich experimentell ein Wert um 25% der maximalen Intensität als ideal herausgestellt. Dabei muss je nach Probe (Kugeldurchmesser und -material, Substrat) der Schwellwert leicht variiert werden, um die Anzahl der mehrfach oder nicht klassifizierten Pixel zu minimieren.



## Ergebnisse

Für den Nachweis der Übereinstimmung zwischen optisch ermittelten Domänenstrukturen und der tatsächlich auf der Probe vorhandenen Domänenstruktur wurden REM-Aufnahmen erstellt und mit den mittels der Schrägbeleuchtung ermittelten Domänenbildern überlagert (vgl. Abb. 70(a)). Abbildung 70(b) und (c) zeigen die vollständige Übereinstimmung der Domänenstrukturen. Bei einer höheren Vergrößerung im Rasterelektronenmikroskop (Abb. 70(d)) sind die Kugelausrichtungen der einzelnen Domä-

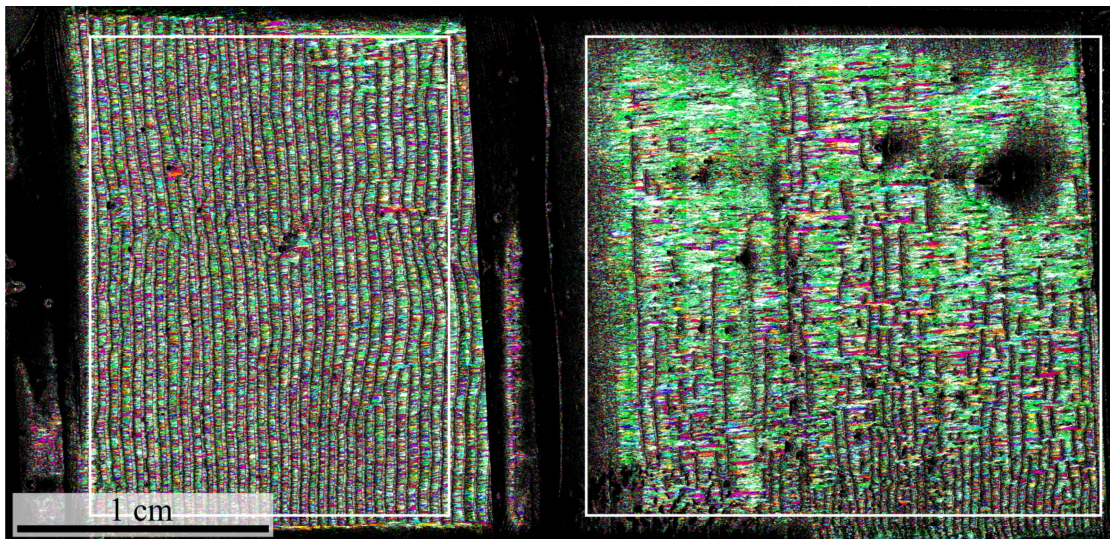


**Abbildung 70:** Überlagerung eines Domänenbilds mit rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen. (a) Optisch ermitteltes Domänenbild. (b) und (c) Vergrößerte Darstellungen des in (a) bzw. (b) markierten Bereichs überlagert mit REM-Bildern. Die Domänenstruktur ist Deckungsgleich. (d) Nochmals vergrößerter Ausschnitt aus (c) mit überlagertem REM-Bild. Die Domänen korrelieren eindeutig mit den optisch ermittelten makroskopischen Bereichen. Die Winkelskala ist in Relation zur Rakelrichtung (0°) verschoben. Die grünen Markierungen zeigen die Kristallorientierung an.



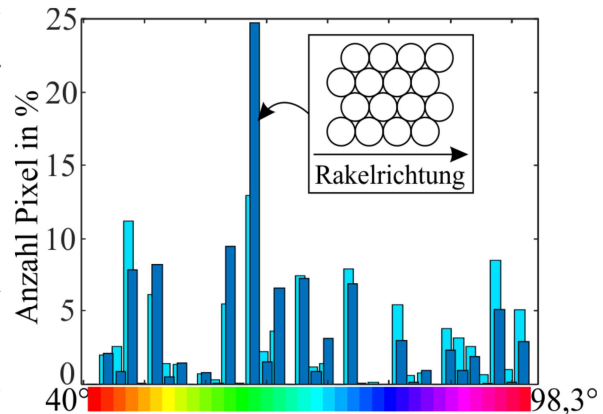
## 5. Großflächige optische Charakterisierung und Modifikation von mit Nanokugeln beschichteten Oberflächen

nen erkennbar und zeigen, dass die mittels optischer Mikroskopie erhaltenen Domänenstrukturen eindeutig einer Domänenorientierung zugeordnet werden können. Dadurch ist es großflächig möglich, die Domänenstruktur der Kugellagen zu kartografieren. Aus den Daten können anschließend die Flächenanteile und Positionen von Domänen mit einer bestimmten Kornausrichtung ermittelt werden. Durch die implementierte Rastereinheit gehen die möglichen Probendimensionen bis in den Zentimeterbereich. Dazu wird die Probe stückweise abgerastert und die ausgewerteten Bilder anschließend zusammengefügt. In Abbildung 71 ist ein großflächiges, zusammengefügtes Domänenbild einer Probe gezeigt, deren Kugellagen mit zwei unterschiedlichen Rakelgeschwindigkeiten (links  $115\text{ }\mu\text{m/s}$ , rechts  $135\text{ }\mu\text{m/s}$ ) hergestellt wurden. Während im linken Probenbereich bedingt durch die periodisch auftretenden Doppellagen nur kleine Domänenbereiche existieren, sind im rechten Probenbereich deutlich die Bereiche mit großen Domänen zu erkennen. Durch diese Daten können gezielt Teile der Probe mit der benötigten Domänenstruktur für einen anschließenden Aufdampfvorgang ausgewählt und auf dem Probenteller der Aufdampfanlage ausgerichtet werden. Dies wird insbesondere bei der Doppelwinkelnanokugellithographie benötigt, bei der die Ausrichtung der Kugeln unter Umständen berücksichtigt werden muss.



**Abbildung 71:** Zusammengefügte, gerasterte Mikroskopbilder der in Abb. 62 und 63 gezeigten Probe. Im linken Bereich der Probe ist die Rakelgeschwindigkeit ( $115\text{ }\mu\text{m/s}$ ) für ein Monolagenwachstum zu niedrig. Periodisch treten Bereiche mit Doppellagen auf (vgl. Abb. 62), wodurch auch die Korngröße der Kugelanordnungen in diesem Bereich klein ist. Nach einer Geschwindigkeitserhöhung auf  $135\text{ }\mu\text{m/s}$  steigt im rechten Teil der Probe der Anteil der Monolagen und gleichzeitig die Größe der Domänen an. Die Domänenbereiche sind mit konventioneller Auflichtmikroskopie nicht identifizierbar und können anhand dieser Daten gezielt aus der Probe präpariert und für die weiter Prozessierung innerhalb der NSL verwendet werden.

Abbildung 72 zeigt ein Histogramm der Anteile jeder Domänenausrichtung der in Abb. 71 markierten Ausschnitte. Es ist eine eindeutige Präferenz für eine Domänenausrichtung von  $63^\circ$  gegenüber der Rakelrichtung zu erkennen. Im rechten Bereich (Abb. 72, dunkelblaue Säulen) zeigen fast 25% der klassifizierten Domänenpixel diese Ausrichtung. Im linken Probenbereich (Abb. 72, hellblaue Säulen) ist diese Ausrichtung etwas weniger dominant. Von Drude



**Abbildung 72:** Verteilung der Domänen in Relation zur Rakelrichtung der in Abb. 71 eingezeichneten Bereiche. Die Säulen in Cyan sind zur besseren Ansicht leicht nach links verrückt und gehören zum linken Bereich, die blauen Säulen zeigen die Verteilung im rechten Probenbereich.

durchgeführte Simulationen zum Anordnungsverhalten von Nanokugeln [101] zeigen, dass die (10)-Orientierung, wie sie in der Einfügung von Abb. 72 gezeigt ist, beim Rakelvorgang favorisiert wird. Somit bestätigten die experimentell erhaltenen Domänenverteilungen die Simulationsergebnisse. Bei der Auswertung muss allerdings beachtet werden, dass die Rakelrichtung nicht explizit gemessen, sondern nur aus den Auflichtbildern auf  $\pm 5^\circ$  abgeschätzt wurde. Für zukünftige Experimente bietet es sich an, die Rakelrichtung und Ausrichtung der Rakel relativ zur Rakelrichtung explizit zu messen. Durch den vorgestellten Aufbau und die zugehörige Auswertesoftware kann dann in zukünftigen Experimenten eine detailliertere Analyse der favorisierten Domänenorientierung in Abhängigkeit der Rakelrichtung und Rakelorientierung experimentell großflächig durchgeführt werden. Ein möglicher Ansatzpunkt, um die Maskenqualität zu verbessern, ist eine Vorstrukturierung des Substrats. Mit der vorgestellten Methode kann der Einfluss einer solchen Vorstrukturierung auf die Domänengröße und -ausrichtung zukünftig untersucht werden.

#### 5.4 In situ Analyse bei einer großflächigen thermischen Modifikation von Kugelmasken

Um die Anzahl an mittels NSL erzeugbaren Struktur motive zu erhöhen, können die Kugelmasken gezielt modifiziert werden. Dies kann beispielsweise mittels reaktivem Ionenätzen [103], dem Beschuss der Maske mit Ionen [104] oder einer direkten bzw. mikrowellengestützten thermischen Behandlung [61, 105] erfolgen. Während beim reaktiven Ionenätzen Kugelmateri al abgetragen wird und somit die Zwischenräume vergrößert werden, koaleszieren die Kugeln unter Ionenbeschuss und thermischer Behandlung, wodurch die Maskenöffnungen verkleinert und in ihrer Form abgerundet werden [105]. Gleichzeitig lässt sich bei der thermischen Modifikation ein Absinken der Kugeln zum Substrat hin und damit eine Reduzierung der Kugelschichtdicke beobachten [61, 105]. Dies hat eine Änderung der Dünnschichtinterferenz (Kapitel 5.2.1) zur Folge, wodurch sich der Farbeindruck der Kugelmasken ändert (vgl. Abb. 73). Um den Fortschritt der Kugelkoaleszenz und damit die Verkleinerung der Maskenöffnungen präzise einstellen zu können, wurde der bestehende Versuchsaufbau mit einer Möglichkeit zur direkten thermischen Behandlung von Polystyrolnanokugelmasken erweitert. Hierdurch ist eine *in situ* Beobachtung der Maskenmodifikation möglich.

Im Unterkapitel 5.4.1 werden der Aufbau und die Eigenschaften der konstruierten Heizplatte beschrieben. Daran schließt sich die Vorstellung der *in situ*-Messwertaufnahme und -auswertung mit dem modifizierten Versuchsaufbau in Kapitel 5.4.2 an. Das Unterkapitel 5.4.3 thematisiert den Farbeindruck thermisch behandelter Kugelmasken. Abschließend wird in Kapitel 5.4.4 eine Messreihe zur zielgenauen Temperung von Polystyrolnanokugelmasken ausgewertet, welche die Korrelation zwischen Farbeindruck und Maskenöffnung zeigt. In anschließenden Experimenten kann anhand dieser Korrelation der Fortschritt der Maskenmodifikation eingestellt werden.

##### 5.4.1 Aufbau einer Heizplatte zur thermischen Modifikation von Polystyrolnanokugelmasken

Zur thermischen Modifikation von Nanokugelmasken aus Polystyrol müssen die Masken auf Temperaturen um die Glasübergangstemperatur (ca. 100 °C [106]) erwärmt werden. Dazu wurde eine flache Heizplatte konstruiert, die auf der Probenbühne der in



Abb. 53 gezeigten Apparatur befestigt werden kann. Auf der Heizplatte positionierte Proben können durch das Mikroskop direkt beobachtet und eine entsprechende Stelle durch die bewegliche Probenbühne angefahren werden. Die Heizplatte ist aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit aus einer dünnen Aluminiumplatte konstruiert. Auf der Probenseite ist ein Pt100-Messwiderstand befestigt, über den ein PID-Regler<sup>25</sup> die Temperatur der Oberseite bestimmen kann. Auf der Unterseite ist eine Polyimidfolie<sup>26</sup> mit vollflächig eingebetteten Heizschleifen mittels temperaturstabilem Kleber befestigt. Zur Wärmeisolation ist die Heizplatte mit einem ca. 3 mm hohen Luftspalt auf eine Grundplatte geschraubt. Um eine schnelle und gleichmäßige Aufheizrate der Probe zu gewährleisten, wurde die maximale Heizleistung der Folie auf  $0,83 \text{ W/cm}^2$  eingestellt. Die Temperaturreglung erfolgt durch den PID-Regler mittels eines Halbleiterrelais und einer schnellen Taktung der zugeführten elektrischen Leistung (Schaltzeit  $< 1 \text{ s}$ ). Um Defekte an der Heizfolie zu verhindern, ist die maximale Temperatur im Regler auf  $150 \text{ °C}$  begrenzt.

<sup>25</sup> TR-81, Fa. A-Senco/Pohltechnic.com GbR.

<sup>26</sup> Heizfolie WOF 50060 Typ D, Fa. Winkler GmbH.

#### 5.4.2 In situ-Analyse per Kamera

Ziel des Versuchsaufbaus ist es, den Fortschritt der Maskenmodifikation *in situ* zu beobachten und zu bewerten, um den Temperprozess beim Erreichen der gewünschten Maskenöffnungen zielgenau stoppen zu können. Da die Maskenöffnungen der Nanokugellagen mit einem Lichtmikroskop nicht direkt beobachtet werden können, wird im Folgenden der Temperfortschritt indirekt anhand einer Farbänderung der Kugellagen bestimmt.

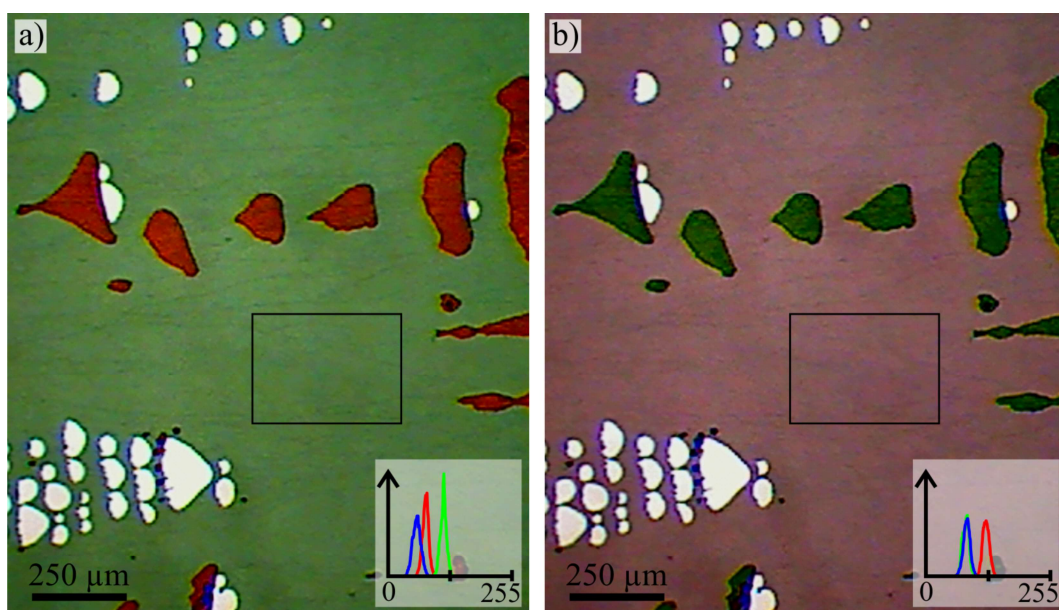


Abbildung 73: Ausgewählter Bereich einer Kugelmaske aus 618 nm großen Polystyrolnanokugeln. Die Bilder sind mit der in Abb. 53 gezeigten Apparatur bei senkrechter Beleuchtung aufgenommen. (a) Vor dem Temperprozess sind unbedeckte Bereiche weiß, Mono- und Doppellagen grün bzw. rot. (b) Nach dem Temperprozess bei ca. 100 °C für 260 s ist deutlich der Farbumschwung der Monolage von Grün zu Rot und bei der Doppellage von Rot zu Grün zu erkennen. Der markierte Bereich wird zur Erstellung der RGB-Histogramme (Einfügungen) verwendet.

Zur Realisierung einer zielgenauen Maskenmodifikation muss der Farbeindruck eines ausgewählten Bereichs quantifiziert werden. Da die Messung eines Reflexionsspektrums mit dem Aufbau nicht zeitaufgelöst erfolgen kann, wurden zwei alternative Ansätze über den Farbeindruck der Kamera im RGB- bzw. HSV-Farbraum implementiert, mit denen eine *in situ* Bewertung möglich ist. Im ersten Ansatz wird ein RGB-Histogramm aus den Pixeldaten in diesem Bereich erstellt und das Verschieben der drei Kanalmaxima mit fortschreitendem Prozess als Bewertungskriterium genutzt. Dabei wird auf der y-Achse der prozentuale Anteil der Pixel mit den auf der x-Achse aufgetragenen Rot-, Grün- bzw. Blauwerten gezeigt (vgl. Einfügungen in Abb. 73). Durch Fluk-

tuationen der Nebenmaxima kann es bei diesem Verfahren allerdings zu einem digitalen Rauschen kommen, wodurch die Quantifizierung erschwert wird (vgl. Abb. 74). Außerdem müssen für reproduzierbare Histogramme defektfreie Bereiche mit genau einer Lagenart ausgewählt und analysiert werden. Diese Probleme wurden im zweiten Ansatz gelöst, indem die Software so erweitert wurde, dass zusätzlich die RGB-Werte der Pixel in den HSV-Farbraum konvertiert und ein Histogramm nur über die Farbwerte, losgelöst von Sättigung und Helligkeit, zur Quantifizierung benutzt wird. Damit unbedeckte oder verschmutzte Stellen das Ergebnis nicht verfälschen, werden dabei nur Pixel mit einem Sättigungs- und Helligkeitswert über 20% ausgewertet. Dies ermöglicht bei der Quantifizierung bis auf einen kleinen sich überschneidenden Farbbereich eine eindeutige Trennung zwischen Mono- und Doppellage, wodurch die Beschränkung auf einen defektfreien Bereich eines Maskentyps aufgehoben wird.

In Abb. 73 ist ein Bereich einer mit 618 nm Polystyrolkugeln beschichteten Siliziumprobe vor (a) und nach (b) einem Temperprozess bei 100 °C für 260 s gezeigt. Die Einfügungen in den unteren Ecken der Abbildung sind die zu den eingezeichneten Monolagenbereichen zugehörigen RGB-Histogramme. In Abbildung 74 sind die Positionen der Maxima im zeitlichen Verlauf des Temperprozesses aufgetragen.

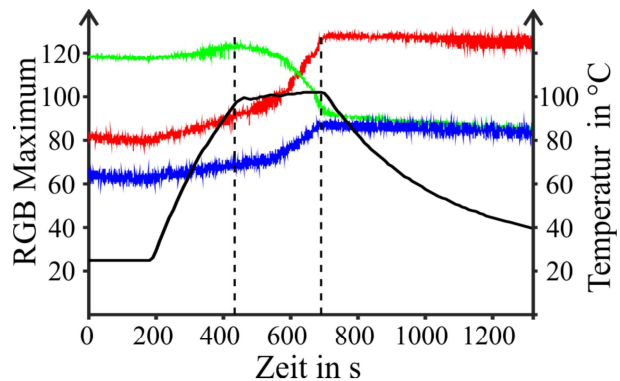
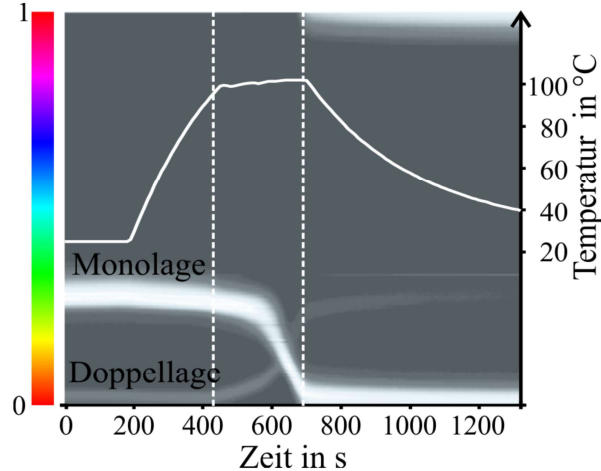


Abbildung 74: Zeitlicher Verlauf des Tempervorgangs der aus Abb. 73 gezeigten Probe. Es ist jeweils das Maximum des RGB-Histogramms gezeigt. Der Temperaturverlauf ist in Schwarz eingezeichnet.

Das Diagramm zeigt den zeitlichen Anstieg der Intensität der roten Pixel durch die Verschiebung des entsprechenden Histogrammmaximums hin zu größeren Rotwerten. Gleichzeitig verschiebt sich die Position des grünen Histogrammmaximums zu kleineren Intensitätswerten. Der blaue Kanal zeigt ebenfalls einen Anstieg, der jedoch deutlich kleiner als im roten Kanal ist. Erst ab einer Temperatur von ca. 99 °C findet eine signifikante Farbverschiebung statt (linke vertikale Linie). Die rechte vertikale Linie zeigt den Zeitpunkt der Abschaltung der Heizleistung. Innerhalb weniger Sekunden danach stoppt der Tempervorgang und die RGB-Werte bleiben nahezu konstant. Im Anstiegsbereich des grünen und roten Ka-

nals ist ein digitales Rauschen zu erkennen, das durch ein fluktuierendes Nebenmaximum entsteht und eine eindeutige Bewertung des Tempervorgangs erschwert.

Abbildung 75 zeigt die Entwicklung der Farbveränderung der gleichen Probe im HSV-Farbraum. Dabei wurde jedoch der gesamte Bereich aus Abb. 73, inklusive der Doppellagen und unbedeckten Bereiche analysiert. Auf der vertikalen Achse ist die Farbskala des HSV-Farbraums aufgetragen. Ein Schnitt entlang dieser Achse entspricht einem Farbhistogramm im HSV-Farbraum. Die Graustufenintensität in der Abbildung gibt die Anzahl der Pixel mit entsprechendem Farb-



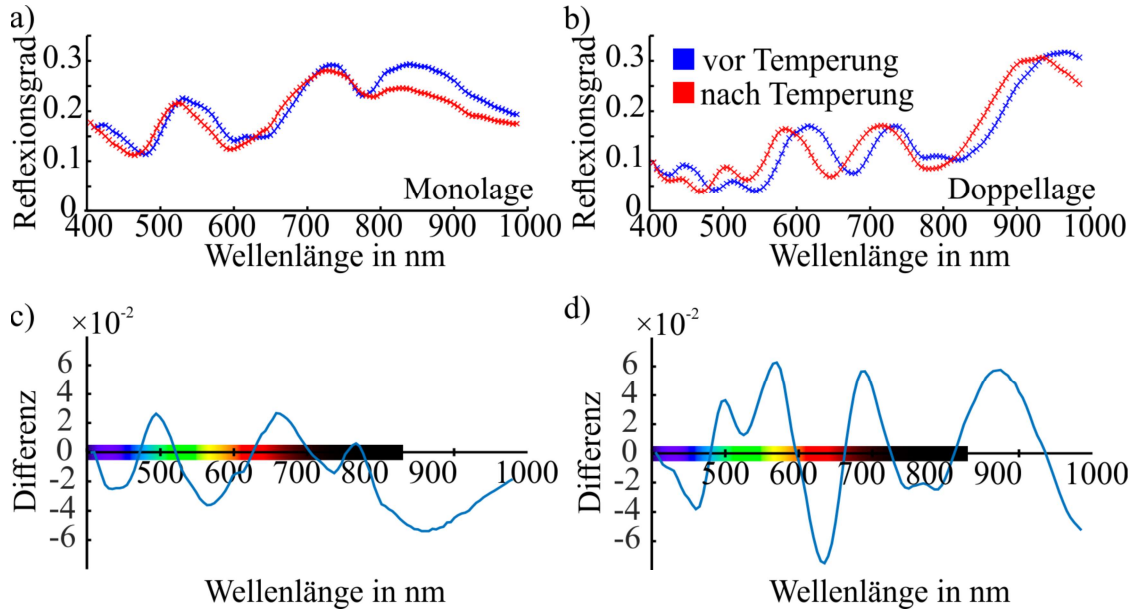
**Abbildung 75:** Fortschritt des Tempervorgangs der aus Abb. 73 gezeigten Probe. Entlang der vertikalen Achse sind die Farbwerte der Pixel aufgetragen. Die Intensität entspricht der Anzahl der Pixel mit entsprechender Farbe. Überlagert ist der Temperaturverlauf.

wert wieder, wobei der Kontrast so gewählt ist, dass auch die Doppellagenpixel im zu Beginn roten Bereich sichtbar sind. Zur zeitlichen Orientierung ist dem Diagramm der Temperaturverlauf mit Beginn der Farbänderung (linke gestrichelte Linie) und Stopzeitpunkt des Temperprozesses (rechte gestrichelte Linie) überlagert. Ab ca. 800 s ist eine scharfe Linie im grünen Bereich zu erkennen, die allerdings ein Artefakt der Umrechnung der RGB-Werte in den HSV-Farbraum ist. Zum Startzeitpunkt liegt die Mehrzahl der Pixel im grünen Farbbereich. Mit steigender Temperatur verschiebt sich der Farbwert geringfügig. Ab einer Temperatur von ca. 99 °C beschleunigt sich der Farbumschwung. Eine deutliche Zunahme der Farbänderungsgeschwindigkeit ist ab 100 °C zu beobachten. Wird die Heizleistung abgeschaltet, hört die Farbveränderungen und damit der Maskenverschluss innerhalb weniger Sekunden auf.

### 5.4.3 Farbeindruck der Nanokugelmasken

Abbildung 73 zeigt die gleiche Probenstelle (a) vor und (b) nach der thermischen Behandlung bei 100 °C für 260 s. Deutlich ist die Farbveränderung der Monolage von Grün zu Rot und die der Doppellage von Rot zu Grün zu erkennen. Zur quantitativen Analyse wurde der wellenlängenabhängige Reflexionsgrad einer Mono- und Doppella-

ge vor und nach dem Temperprozess über das in Kapitel 5.2.1 - S. 91 gezeigte Prinzip gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 76 dargestellt.



**Abbildung 76:** Gemessener wellenlängenabhängiger Reflexionsgrad einer Mono- (a) und einer Doppellage (b) aus 618 nm großen Polystyrolkugeln vor (blau) und nach (rot) einer Temperung für 260 s bei 100 °C im Bereich von 400 bis 990 nm (vgl. Abb. 73). Jeweils unter den Reflexionsverläufen sind in (c) und (d) die jeweils zugehörigen Differenzspektren  $R_{\text{vor}} - R_{\text{nach}}$  aus (a) und (b) gezeigt. Zur besseren Darstellung ist eine Farbskala der x-Achse überlagert.

Der Verlauf des Reflexionsgrads einer unbehandelten Monolage (Abb. 76(a), blau) liegt zwischen 10 und 30 % und zeigt drei ausgeprägte lokale Minima bei 480, 600 und 775 nm. Nach dem Temperprozesses ist der prinzipielle Reflexionsverlauf erhalten geblieben, verschiebt sich jedoch zu kleineren Wellenlängen (Abb. 76(a) – rot). Dabei zeigt sich mit zunehmender Wellenlänge eine Abnahme der Verschiebung. Das erste Minimum verschiebt sich beispielsweise von 480 auf 465 nm, während sich das zweite nur noch um 5 nm auf 595 nm verschiebt. Für das dritte Minimum kann eine Verschiebung nicht sinnvoll bestimmt werden, da die Intensität des vierten Maximums deutlich abnimmt und den Minimumbereich somit beeinflusst. Neben dieser Blauverschiebung ist zusätzlich noch eine deutliche Abnahme der Reflektivität im infraroten Bereich durch das Tempern zu erkennen.

Um den Farbumschlag im sichtbaren Spektralbereich zu erklären, ist in Abb. 76(c) der Reflexionsgrad vor der Temperung vom Reflexionsgrad nach der Temperung subtrahiert worden. Zur Verdeutlichung ist entlang der x-Achse zusätzlich eine Farbskala aufgetragen. Die Reflexion der Probe hat nach der Temperung im türkisfarbenen Be-



reich um 490 nm und im roten Bereich um 670 nm deutlich zugenommen, während sie im Bereich zwischen 525 bis 625 nm durch den Temperprozess deutlich abnimmt. Dies erklärt den Farbumschlag von Grün zu Rot.

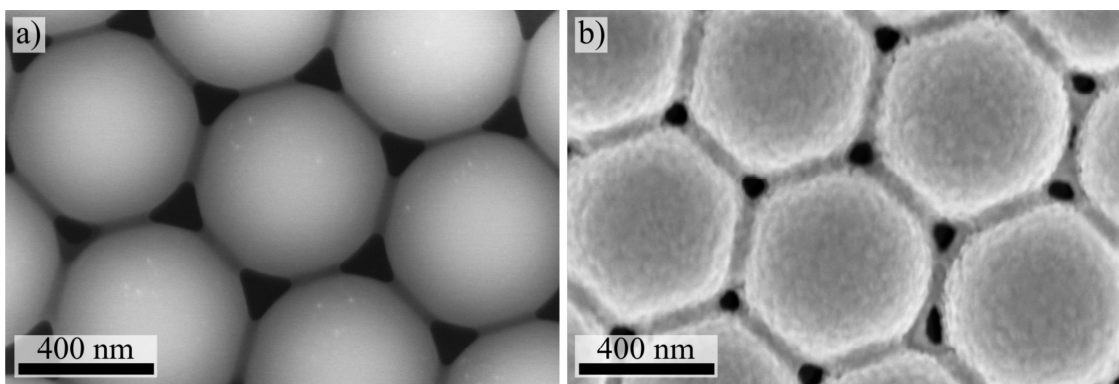
Für Kugeldoppellagen bleibt der prinzipielle Verlauf des Reflexionsgrads nach dem Temperprozess ebenfalls erhalten. Der Reflexionsgrad für diesen Wellenlängenbereich liegt bei Doppellagen zwischen 3 und 32%. Im sichtbaren Spektralbereich sind vor allem um 615 und 735 nm deutliche Reflexionsgradmaxima zu erkennen, wodurch die rötliche optische Erscheinung der Schichten erklärt werden kann. Während des Temperns kommt es zu einem Farbumschlag von Rot zu Grün. Im Reflexionsgradspektrum äußert sich dies, wie auch schon bei den Monolagen, durch eine Blauverschiebung. Diese ist sogar deutlich ausgeprägter als bei den Monolagen. Das Maximum bei 615 nm verschiebt sich um 30 nm, das Maximum bei 735 nm um 20 nm hin zu kleineren Wellenlängen. Auch im infraroten Bereich kann dieser Verschiebung beobachtet werden. Wird wiederum die Differenz der Reflexionsgrade vor und nach der Temperung gegen die Wellenlänge aufgetragen (Abb. 76(d)), zeigt sich, dass das Schichtsystem nach der Temperung einen erhöhten Reflexionsgrad im Bereich zwischen 480 und 595 nm aufweist. Gleichzeitig nimmt die Reflektivität zwischen 600 und 665 nm deutlich ab, wodurch mehr grünes Licht reflektiert bzw. oranges Licht absorbiert wird. Die getemperten Proben zeigen für den roten Wellenlängenbereich zwischen 670 bis 720 nm eine erhöhte Reflektivität gegenüber den ungetemperten Proben. Die Farbercheinung wird jedoch durch den starken Grünbereich überkompensiert, wodurch die Doppellagen nach dem Tempern grünlich erscheinen (vgl. Abb. 73 und 75).

Die im Vergleich zu Monolagen stärkere Blauverschiebung der Doppellagen lässt sich durch die Dünnschichtinterferenz erklären. Unter der Annahme, dass die zweite Lage prozentual identisch zur ersten Lage mit absinkt, ergibt sich für die Doppellage dadurch absolut gesehen eine größere Schichtdickenänderung als für die Monolage. Dadurch verschiebt sich der Reflexionsgrad entsprechend weiter in Richtung kleiner Wellenlängen, als bei einer Monolage. Die Tendenz einer größeren Blauverschiebung für kleine Wellenlängen ist ebenfalls einer Verringerung der Schichtdicke zuzuschreiben. Für kurzwelliges Licht ist die prozentuale Schichtdickenänderung höher als für rotes Licht, wodurch sich auch der Reflexionsgrad in diesem Wellenlängenbereich stärker verschiebt.

#### 5.4.4 Thermisch induzierter Maskenverschluss von Polystyrolnanokugelmasken

Der im vorherigen Kapitel beschriebene Versuchsaufbau und die Methodik wurden zur zielgenauen Temperung von Polystyrolkugelmasken eingesetzt. In Abbildung 77 ist exemplarisch eine REM-Aufnahme von getemperten Polystyrolnanokugeln auf Silizium gezeigt. Die Kugeln sind für 30 s (a) und 260 s (b) bei 100 °C thermisch behandelt worden. Deutlich ist das Necking zwischen den Kugeln erkennbar, wodurch die Maskenöffnung von konkav geformten zu gradlinigen Dreiecken verkleinert wird. Bei der Verwendung der Kugellagen als Schattenmaske sind insbesondere die entstehenden Maskenöffnungen und die bei einem Aufdampfvorgang durch sie entstehenden Strukturen auf dem Substrat von Interesse. Die Charakterisierung des Temperverhaltens von Nanokugellagen unterteilt sich in drei Schritte, die im Folgenden beschrieben werden:

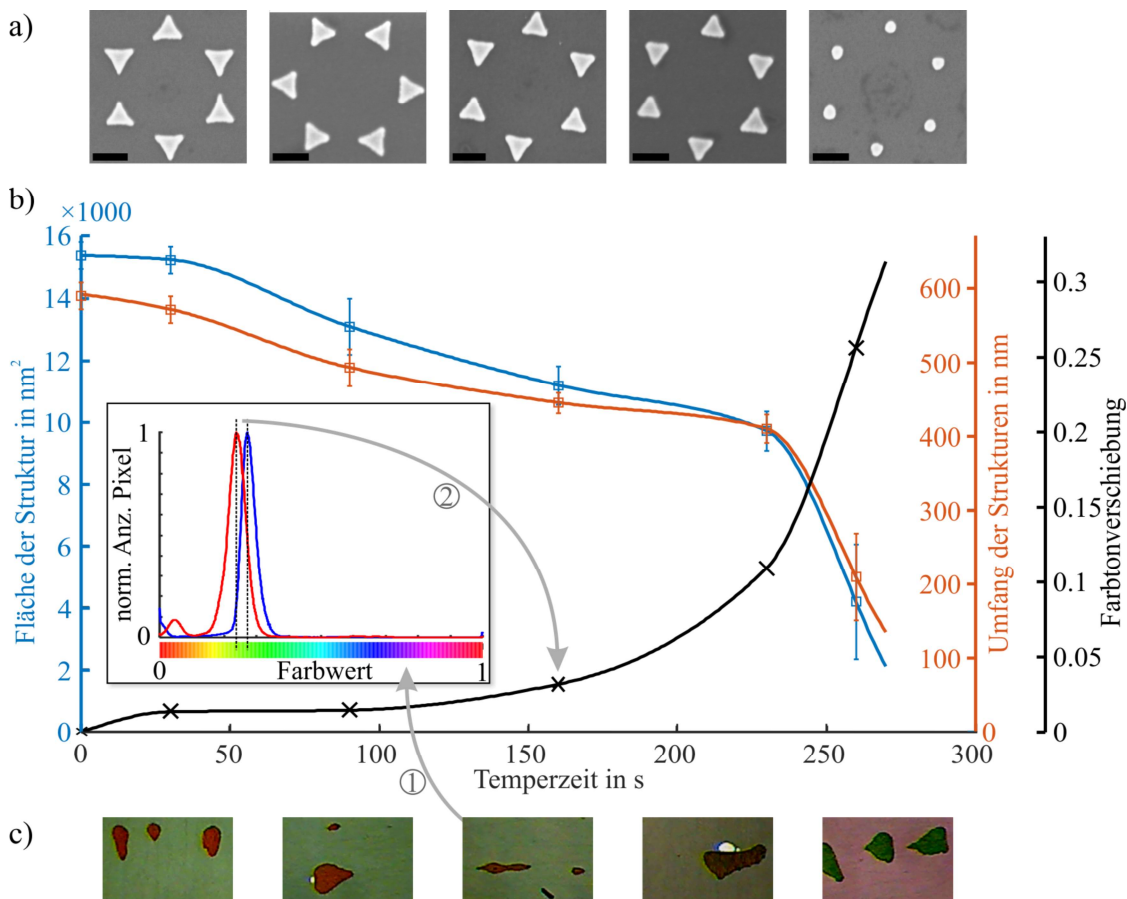
- Kugellagen aus 618 nm großen Polystyrolkugeln auf Silizium wurden zwischen 0 s und 260 s thermisch behandelt und deren Farbverschiebung aufgezeichnet.
- Anschließend wurden senkrecht durch die Maskenöffnungen 2 nm Titan und 40 nm Gold mit der in Kapitel 4 vorgestellten Anlage auf das Substrat aufgedampft. Die Titanschicht dient dabei als Haftvermittler zwischen Gold und der natürlichen Oxidschicht des Siliziumwafers.
- Die entstandenen Strukturen wurden nach der Entfernung der Kugelmaske durch eine Ultraschallbehandlung in Tetrahydrofuran (THF) rasterelektronenmikroskopisch untersucht.



**Abbildung 77:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von unterschiedlich lang getemperten Monolagen aus 618 nm großen Polystyrolnanokugeln, die anschließend mit 2 nm Ti und 40 nm Gold bedampft wurden. (a) Kugeln nach einer thermischen Behandlung bei 100 °C für 30 s. (b) Thermische Behandlung bei 102 °C für 260 s.

### Thermische Behandlung

In Abbildung 78(c) sind Ausschnitte von lichtmikroskopischen Bildern der getemperten Proben gezeigt. Diese wurden während des Tempervorgangs aufgenommen und zeigen den letzten Temperzustand der Proben. Mit fortschreitender Temperdauer ist deutlich die Farbänderung der Monolage von Grün zu Rot und die der Doppellage von Rot zu Grün zu erkennen. Durch den im vorherigen Kapitel beschriebenen Algorithmus wird die auf das Maximum normierte Anzahl der Pixel jedes Farbwerts im HSV-Farbraum als Histogramm über die Farbtöne geplottet. Exemplarisch zeigt die Einfügung in Abb. 78(b) ein solches Farbtonhistogramm zu Beginn (blau) und zum Ende



**Abbildung 78:** Thermische Maskenmodifikation von 618 nm großen Polystyrolkugeln bei 100 °C für verschiedene Temperzeiten. (a) REM-Bilder von Strukturen, die durch das Aufdampfen von 2 nm Titan und 40 nm Gold durch die modifizierten Maskenöffnungen hergestellt wurden. Die Längsbalken entsprechen 200 nm. (b) Plot der Flächen (blau) und Umfänge (rot) der so hergestellten Strukturen über die Dauer der thermischen Behandlung. Zusätzlich ist die in situ gemessene Farbverschiebung der Kugelmasken während des Tempervorgangs geplottet (schwarz). (c) Lichtmikroskopische Aufnahmen der Kugelmasken während des Tempervorgangs. Mit zunehmender Temperdauer (von links nach rechts) ändert sich die Farbe der Monolagen von Grün zu Rot bzw. bei Doppellagen von Rot zu Grün. Die Farberscheinung wird im HSV-Raum ausgewertet (Einfügung) und zur Abschätzung des Fortschritts der thermischen Modifikation genutzt.



(rot) einer für 160 s thermisch behandelten Probe. Deutlich ist daraus die Verschiebung des grünen Maximums in Richtung des rötlichen Farbtons sowie die des roten Maximums hin zu den grünen Farbtönen zu sehen. Für eine Quantifizierung des Temperaturfortschritts wird die Farbtonverschiebung der grünen Monolage während der thermischen Behandlung ermittelt. Für die gezeigten Proben ergibt sich bereits bei einer Temperdauer von 30 s eine Farbtonverschiebung von 1,4 Prozentpunkten, die auf über 26 Prozentpunkte (Temperdauer 260 s) ansteigt (vgl. Abb. 78(b), schwarzer Plot).

### **Strukturherstellung**

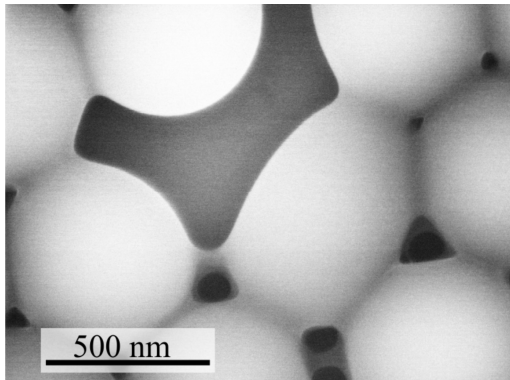
Die thermisch modifizierten Kugellagen sind in einem gemeinsamen Aufdampfvorgang mit 2 nm Titan und 40 nm Gold beschichtet worden. Dabei waren die Proben senkrecht über dem Verdampfer positioniert. Die Form der entstandenen Nanopartikel ist daher in erster Näherung eine Projektion der Maskenöffnung auf das Substrat (Kapitel 3.1). Anschließend wurden die Kugellagen durch eine Behandlung in THF im Ultraschallbad entfernt.

### **Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung**

In Abbildung 78(a) sind REM-Bilder der erzeugten Goldstrukturen gezeigt. Für jede Probe wurden mehrere Aufnahmen mit dem weiter unten in Kapitel 7.1 vorgestellten Verfahren analysiert und ein gemeinsamer fehlergewichteter Mittelwert gebildet. Abbildung 78(b) zeigt die sich daraus ergebende durchschnittliche Partikelfläche (blau, linke Achse) und den -umfang (rot, rechte Achse). Der Fehler ergibt sich jeweils aus der Standardabweichung des gewichteten Mittelwerts. Zur besseren Orientierung sind Trendverläufe eingezeichnet. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass bei weit getemperten Masken und kleinen Strukturen die bestimmte Fläche tendenziell zu groß ist, da in Teilen der Maske die Öffnungen bereits verschlossen waren und somit keine Partikel auf dem Substrat entstanden sind.

Die Daten zeigen im Ergebnis, dass eine thermische Modifikation der Nanokugelmasken die Form und Fläche der entstehenden Strukturen verkleinert und zu abgerundeten Partikeln führt. Gleichzeitig lässt sich aber auch eine Zunahme der Standardabweichung beobachten, d. h. die entstehenden Partikel unterscheiden sich deutlich in ihrer Größe und Form. Dies liegt u. a. am lokal unterschiedlichen Temperverhalten der Ku-

geln, welches durch minimal versetzte Kugelpositionen hervorgerufen werden kann. Abbildung 79 zeigt ein Beispiel einer nach dem Tempern extrem deformierten Polystyrolkugel und dadurch bedingt unterschiedlich weit verschlossene benachbarte Maskenöffnungen. Das Temperverhalten ist zudem maßgeblich durch die verwendeten Kugeln



**Abbildung 79:** Rasterelektronische Abbildung eines Maskenfehlers von einer für 430 s bei 103 °C getemperten Kugellage aus 618 nm großen Polystyrolkugeln. Zu erkennen ist ein sehr ungleichmäßiges Temperverhalten der Maskenöffnungen an Fehlstellen.

bestimmt. Riedl und Mitautoren zeigten z. B., dass die dort verwendeten Polystyrolnanokugelmasken erst ab einer Temperatur von mehr als 110 °C signifikant koaleszieren [105]. Zusätzlich lag die Temperdauer in den Experimenten nicht im Sekundenbereich, sondern bei vergleichbar weit getemperten Maskenöffnungen bei ca. 25 Minuten. Diese massive Abweichung kann nicht durch verschiedene Versuchsaufbauten erklärt werden, wodurch das unterschiedliche Temperverhalten auf die Kugelmateriale zurückzuführen ist.

Dennoch bestätigt ein Vergleich des Verlaufs der experimentellen Daten mit den Ergebnissen aus den Ray-Trace-Simulationen (Kapitel 3.3.1, S. 55) die Beschreibung der getemperten Kugelmaske durch Metabälle.

Durch die *in situ* Temperung unter Ausnutzung der Farbtonverschiebung können mit dem gezeigten Messaufbau Kugellagen mit unterschiedlichem Temperverhalten gezielt modifiziert und deren Maskenöffnung eingestellt werden.

## 6 Probenherstellung

Dieses Kapitel fasst den Herstellungsprozess der Proben zusammen, welcher in Abb. 80 schematisch dargestellt ist. Beginnend mit der Vorbehandlung der Substrate in Kapitel 6.1 (Abb. 80, rot) folgt die Herstellung, Analyse und Modifikation der Nanokugelmasken in Kapitel 6.2 (Abb. 80, blau). Die verwendeten Parameter während der Materialdeposition sind in Kapitel 6.3 zusammengefasst. Abschließend wird die

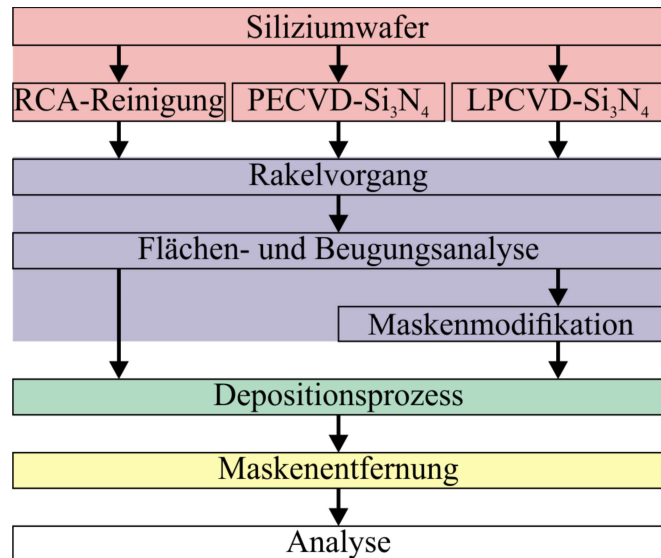


Abbildung 80: Schematische Ablauf der Probenprozessierung.

Maskenentfernung vor der weiteren Analyse der hergestellten Strukturen in Kapitel 6.4 beschrieben. Für eine Analyse im Transmissionselektronenmikroskop müssen die Proben gedünnt und präpariert werden. Der Präparationsprozess ist in Kapitel 6.5 beschrieben.

### 6.1 Vorbehandlung der Substrate

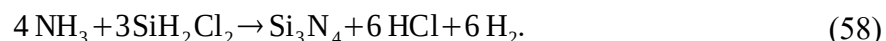
Als Substrat wurden im Czochralski-Verfahren gezogene, einseitig polierte und mit Bor dotierte, <100>-orientierte 4" Siliziumwafer der Firma Siltronic verwendet. Je nach geplantem Einsatzzweck der Proben wurden die Wafer entweder zerteilt, mittels eines RCA-Prozesses gereinigt und hydrophilisiert oder als komplette Scheibe mit Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> beschichtet.

Der verwendete RCA-Prozess [55] besteht aus zwei Teilprozessen. Im ersten Prozessschritt werden die zugeschnittenen Waferstücke für 20 min bei 85 °C in einer Lösung aus 50 ml H<sub>2</sub>O, 15 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 10 ml NH<sub>3</sub> behandelt, wodurch eventuelle organische Verunreinigungen gelöst werden sollen. Im zweiten Prozessabschnitt werden die Proben ebenfalls für 20 min bei 85 °C in einer Lösung aus 50 ml H<sub>2</sub>O, 15 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sowie 15 ml HCl prozessiert, wodurch mögliche metallische Kontaminationen entfernt wer-

den. Die Proben zeigen nach der RCA-Prozessierung eine hohe Benetzbarkeit mit polaren Flüssigkeiten, wodurch ein kleiner Kontaktwinkel beim Rakeln ermöglicht wird (Kontaktwinkel  $\sim 8^\circ$ ).

Die  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Abscheidung erfolgte entweder durch einen plasmaunterstützten Prozess in einer Plasmaanlage<sup>27</sup> (PECVD - Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) oder durch einen Unterdruckprozess (LPCVD - Low Pressure Chemical Vapor Deposition). Während der plasmaunterstützten Abscheidung wird der Wafer auf einer Heizplatte in einem Reaktionsraum auf Temperaturen von  $300^\circ\text{C}$  erwärmt und 30 sccm  $\text{NH}_3$  sowie 400 sccm eines  $\text{SiH}_4/\text{Ar}$ -Gemischs (2%/98%) eingelassen. Der Prozessdruck beträgt 1 Torr. Da bei diesen Substrattemperaturen die Energie zur Pyrolyse der Gase nicht ausreicht, wird zusätzlich durch eine Hochfrequenz-Gasentladung das Gasgemisch angeregt (20 W bei 13,56 MHz). Auf der Substratoberfläche reagieren die pyrolysierten Silizium- und Stickstoffionen zu  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Die Prozesszeit, in der die Gasentladung gezündet ist, beträgt 158 s. Schichtdickenmessungen mittels Ellipsometrie an so prozessierten Proben ergeben eine Schichtdicke von ca. 39 nm, die für eine Präparation zur Untersuchung mittels Transmissionselektronenmikroskopie ausreicht, weshalb keine Optimierung der Parameter durchgeführt wurde.

Im LPCVD-Prozess [107] reagiert bei einem Druck zwischen 10-100 Pa und Substrattemperaturen von ca.  $800^\circ\text{C}$  Dichlorsilan mit Ammoniak auf der Waferoberfläche zu Siliziumnitrid



Dabei ist die hohe Prozesstemperatur für die Pyrolyse der Ausgangsstoffe notwendig. Die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Proben zeigten bei zeitlich anschließender Messung eine gute Benetzbarkeit und damit einen kleinen Kontaktwinkel ( $<14^\circ$ ) mit wässrigen Kolloidpartikellösungen.

### 6.2 Herstellung, Analyse und Modifikation von Nanokugelmasken

Die Herstellung selbstorganisierter Nanokugellagen zur späteren Verwendung als Maske erfolgt mit Hilfe einer Rakelapparatur. Dabei befindet sich das Substrat auf einer mittels PID-Regler und Peltier-Elementen kühl- und heizbaren Probenplatte. Diese ist

<sup>27</sup> Plasmalab 80plus, Fa. Oxford Instruments.

wiederum auf einen motorisierten Lineartisch<sup>28</sup> befestigt, wodurch die Probe mit einstellbarer Geschwindigkeit unter der Rakel verschoben werden kann. Als Rakel wird wahlweise ein Stück eines Glasobjektträgers oder eines Siliziumwafers verwendet, welches im Vorfeld mit einer Lösung aus 80 ml Octadecyltrichlorsilan und 40 ml Toluol hydrophobiert wurde. Sie ist über Polyimidband flexibel an einem höhenverstellbaren Tisch befestigt. Damit die Rakel nicht direkt auf dem Substrat aufliegt und ein gleichbleibender, definierter Abstand zwischen Probenoberfläche und Rakel gewährleistet ist, werden an den Rändern der Probe zwei zugeschnittene Streifen eines 60 µm dicken Polyimidbands<sup>29</sup> in Rakelrichtung aufgeklebt. Um eine definierte Luftfeuchtigkeit zu erzielen, befindet sich der gesamte Rakelaufbau in einer Handschuhbox. Über zwei Stickstoffzuflüsse, wobei einer durch eine Waschflasche mit Wasser geführt wird, kann die Luftfeuchtigkeit in der Handschuhbox eingestellt werden. Ein in der Nähe der Rakel positionierter Sensor<sup>30</sup> misst die Luftfeuchtigkeit.

Die verwendeten wässrigen kolloidalen Suspensionen (Polystyrolkugeln mit einem Durchmesser von 220 nm<sup>31</sup>, 500 nm<sup>32</sup>, 600 nm<sup>33</sup>, 618 nm<sup>34</sup>) werden vor ihrer Verwendung im Ultraschallbad für 180 s behandelt, um abgesetzte Kugeln zu redispersieren. Homogene Kugellagen konnten bei einer Substrattemperatur von ~27 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ~50% erreicht werden. Zur Herstellung der Kugellagen wird je nach Probengröße 10-80 µl der gewünschten Kugelsuspension auf die Probe zwischen die Polyimidstreifen pipettiert und der Tropfen mithilfe der Rakel über die gesamte Probenbreite gespreizt. Die Probe wird anschließend mit definierter Geschwindigkeit (ca. 22 µm/s) unter der Rakel hervorgezogen und der an der Rakel haftende Dispersionstropfen somit über das Substrat bewegt (Kapitel 2.1.2.1). Abschließend wird die überflüssige Dispersion mit N<sub>2</sub> vom Substrat geblasen.

<sup>28</sup> Limes 80-130-HSM, Steuergerät PS10, Fa OWIS GmbH.

<sup>29</sup> Syntape F118/H.20AC, Fa. Synflex Elektro GmbH.

<sup>30</sup> SHT21, Fa. Sensirion AG.

<sup>31</sup> 220 nm-Polystyrolkugeln, Standardabweichung 6,6 nm, 10 wt% in wässriger Lösung, Fa. Thermo-Scientific.

<sup>32</sup> 500 nm -Polystyrolkugeln, Durchmesser 510 nm, Standardabweichung 10 nm, 2.7 wt% in wässriger Lösung, Fa. Polysciences, Inc.

<sup>33</sup> 600 nm-Polystyrolkugeln, Standardabweichung ≤18 nm, 10 wt% in wässriger Lösung, Fa. Thermo-Scientific.

<sup>34</sup> 618 nm-Polystyrolkugeln, Standardabweichung 16,7 nm, 2 wt% in wässriger Lösung, Fa. micro particles GmbH.

Die Kugelanordnungen werden nach der Herstellung mit den in Kapitel 5 vorgestellten Verfahren charakterisiert. Bereiche mit großen Kristalliten konnten dadurch gezielt ausgewählt und wahlweise thermisch modifiziert werden.

### 6.3 Depositionsvorgang

Nach der optionalen Modifikation der Kugelmasken wurden diese in den Probenhalter der Aufdampfanlage (Kapitel 4.2) eingebaut und der Vakuumrezipient auf einen Druck von  $<3 \cdot 10^{-6}$  mbar evakuiert. Die Schrittmotoren wurden entsprechend der angestrebten Struktur programmiert, um das entsprechende Muster während des Aufdampfvorgangs mehrfach nachzuzeichnen (Kapitel 4).

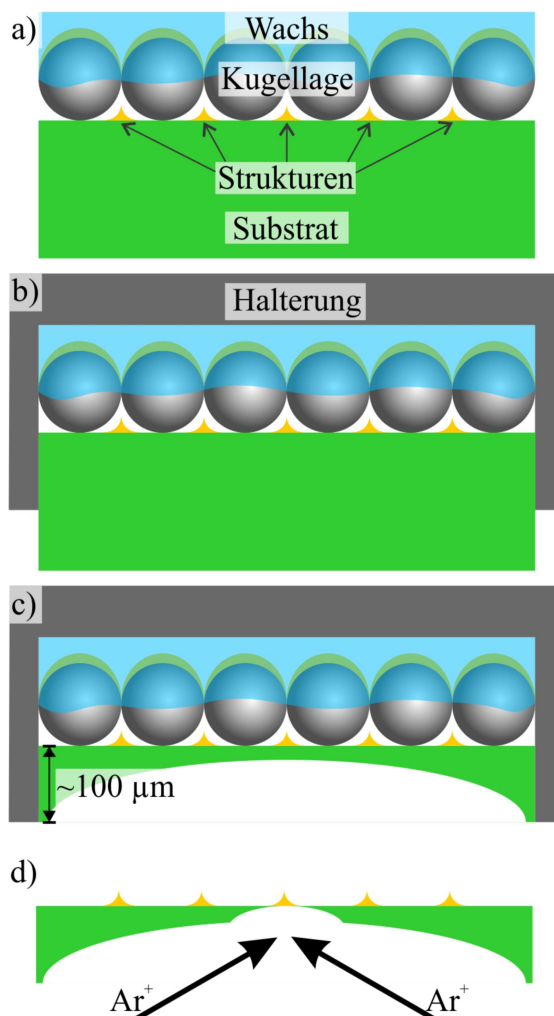
Zu Beginn des Depositionsvorgangs wurde das Tiegelmateriale zunächst aufgeschmolzen und die Heizleistung je nach verwendetem Material voreingestellt. Nach dem Erreichen der ungefähren Heizleistung wurde der pneumatische Shutter geöffnet und dadurch der Depositionsprozess auf die Probe gestartet. Anhand der gemessenen Depositionsrate wurde die Heizleistung manuell angepasst. Nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke schließt der Shutter automatisch und unterbricht somit eine weitere Materialdeposition auf die Probe. Nach dem Abschalten der Heizleistung und dem Abkühlen des Tiegelmateriale kann die Tiegelaufnahme gedreht und somit ein weiteres Material ausgewählt werden. Je nach Probe wurden zunächst nominell mehrere Nanometer Titan als Haftvermittler für eine anschließende Golddeposition aufgedampft. Die benötigten Schichtdicken wurden zuvor mit dem Ray-Trace-Algorithmus abgeschätzt (Kapitel 3). Für Titan wurde eine Aufdampftrate von 0,1 nm/s, für Gold eine Aufdampftrate von 0,05 nm/s eingestellt. Am Ende des Aufdampfvorgangs wurde der Rezipient mit N<sub>2</sub> belüftet, um die Probe auszubauen.

### 6.4 Maskenentfernung

Der letzte Schritt des Herstellungsprozesses ist die Entfernung der Kugelmasken. Dazu wurden die Proben in einem Becherglas vollständig mit THF bedeckt und so lange im Ultraschallbad behandelt, bis keine Kugelrückstände mehr beobachtet werden konnten. Dabei lösen sich die Polystyrolnanokugeln im Lösungsmittel. Die Ultraschallreinigung unterstützt zusätzlich das Ablösen der bedampften Kugelmasken.

## 6.5 Präparation von Probenstücken zur Analyse mittels Transmissionselektronenmikroskopie

Damit Proben mit einem Transmissionselektronenmikroskop untersucht werden können, dürfen die Proben an den zu untersuchenden Stellen nur wenige 10-100 nm dick sein. Das Dünnen der Proben geschieht in einem mehrstufigen Prozess, der im Folgenden schematisch skizziert wird.



**Abbildung 81:** Schematischer Ablauf des Präparationsprozesses für die Herstellung einer Oberflächenprobe im TEM.

Nach dem Aufdampfprozess werden die Kugeln auf der zu untersuchenden Probe nicht abgelöst, sondern dienen im Präparationsverlauf als zusätzliche Schutzschicht für die auf dem Substrat haftenden Strukturen. Im ersten Prozessschritt wird auf diese Kugelschicht zunächst als Schutz ein Wachs<sup>35</sup> aufgetragen (vgl. Abb. 81(a) und mit einem Ultraschallkernbohrer ein für den TEM-Probenhalter passendes Probenstück ausgeschnitten. Mit dem aufgetragenen Wachs wird dies im zweiten Schritt in eine Schleifhalterung eingeklebt (Abb. 81(b)). Ein erster Dünnungsschritt erfolgt durch rückseitiges, mechanisches Planschleifen<sup>36</sup> auf eine Probendicke von ca. 100 µm (Abb. 81(c)). In einem zweiten Schleifprozess wird mit einem Muldenschleifer<sup>37</sup> mittig in die Probe eine Mulde geschliffen, wodurch die Probe an der dünnsten Stelle nur noch

zwischen 50 und 30 µm Substratmaterial dick ist. Für den letzten Präparationsschritt wird die Probe durch Erwärmen des Wachses zunächst aus der Schleifhalterung gelöst und mit Lösemitteln die Polystyrolkugeln und evtl. Wachsreste entfernt. Anschließend

<sup>35</sup> Paraffin Wax, Fa. Agar Scientific.

<sup>36</sup> Schleifmaschine Jean Wirtz TE200.

<sup>37</sup> DimpleGrinder Model 656, Fa. Gatan.

wird die Probe in einer Ionenstrahlätzanlage<sup>38</sup> soweit gedünnt, dass idealerweise ein kleines Loch in der Membran entsteht (vgl. Abb. 81(d)). Hierzu wurden zwei Ar<sup>+</sup>-Ionenstrahlen mit einer Energie von 4,5 keV unter einem Auftreffwinkel von 3° bzw. 4° zur Oberfläche verwendet. Der Ionenstrahlstrom lag zwischen 25-30 µA. Die Probe wurde während der Bestrahlung mit 2,5 Umdrehungen pro Minute rotiert. Dadurch entstehen Proben, die rund um das keilförmige Loch elektronentransparent und gleichzeitig durch den dicken Rand stabil genug sind, um sie mit Pinzetten anfassen und einbauen zu können.

<sup>38</sup> PIPS Model 691, Fa. Gatan.



## 7 Charakterisierung von hergestellten metallischen Nanopartikeln

In diesem Kapitel werden beispielhaft Partikel charakterisiert, die mittels der Nanokugellithographie und den neu entwickelten Erweiterungen hergestellt wurden. Dazu wurden rasterelektronenmikroskopische<sup>39, 40, 41</sup> Untersuchungen durchgeführt. Zur algorithmischen Auswertung der REM-Aufnahmen wurde ein entsprechendes Matlab-Skript implementiert, dessen Funktionsweise in Kapitel 7.1 erläutert wird. In Kapitel 7.2 wird dieses Skript genutzt, um die Anordnung der tatsächlich erzeugten Partikel zu bestimmen und mit den theoretischen Vorhersagen und Ergebnissen aus Ray-Trace-Simulationen vergleichen zu können. Darauf aufbauend werden anschließend in Kapitel 7.3 anhand von ausgewählten Beispielen einzelne Partikel mit verschiedenen Partikelgeometrien im Detail analysiert. Um die 3D-Morphologie einzelner Partikel dreidimensional zu erfassen, wurden zusätzlich rasterkraftmikroskopische<sup>42</sup> Aufnahmen angefertigt.

### 7.1 Algorithmische Auswertung von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen

Zur algorithmischen Vermessen und Auswertung der hergestellten Partikel sind REM-Aufnahmen angefertigt und mit einem mehrstufigen Matlab-Skript analysiert worden. Durch den implementierten Algorithmus können verschiedene Größen, wie z. B. Fläche, Umfang, Abstand und geometrische Partikelformen aus den REM-Aufnahmen bestimmt werden. Dazu werden im ersten Schritt pixelbasiert die Helligkeitswerte der Bilder mit einem vom Nutzer einstellbaren Helligkeitsschwellwert verglichen und die Pixel so für die folgende Partikelanalyse klassifiziert (Abb. 82, rot eingefärbte Bereiche). Nur Pixel mit einem Helligkeitswert über dem Schwellwert werden im zweiten Schritt berücksichtigt, um zusammenhängende Bereiche<sup>43</sup> zu bestimmen. Im dritten Schritt kann durch den Nutzer eine minimale und maximale zusammenhängende Pixelanzahl der zu analysierenden Strukturen angegeben werden, um z. B. zu große Strukturen durch Maskenfehler auszuschließen. Die erkannten Partikel (Abb. 82, blau um-

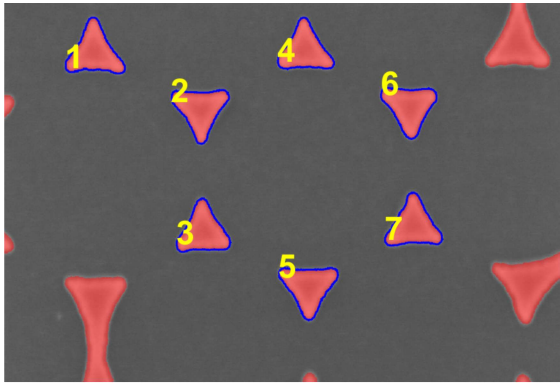
<sup>39</sup> JSM-6060, Fa. Jeol.

<sup>40</sup> JSM-6300F, Fa. Jeol.

<sup>41</sup> Pioneer, Fa. Raith.

<sup>42</sup> Dimension 3100, Fa. Digital Instruments.

<sup>43</sup> Bestimmung der zusammenhängenden Bereiche mit der Matlab-Funktion `,bwconncomp‘`.



**Abbildung 82:** Analyse der REM-Bilder mittels eines Matlab-Skripts. Die Partikel werden eindeutig identifiziert und abgeschnittene oder durch Maskenfehler entstandene Strukturen von der Analyse ausgeschlossen.

rundete, nummerierte Partikel) werden im vierten und letzten Schritt wahlweise pixelbasiert<sup>44</sup> auf ihre Fläche<sup>45</sup> und ihren Umfang<sup>46</sup> untersucht. Ebenso werden die Position und die Extrempunkte der einzelnen Partikel aus den Daten ermittelt und dazu genutzt, die geometrische Strukturdaten, wie z. B. die laterale Ausdehnung jeder Struktur oder den Abstand zum nächsten Nachbarn zu bestimmen.

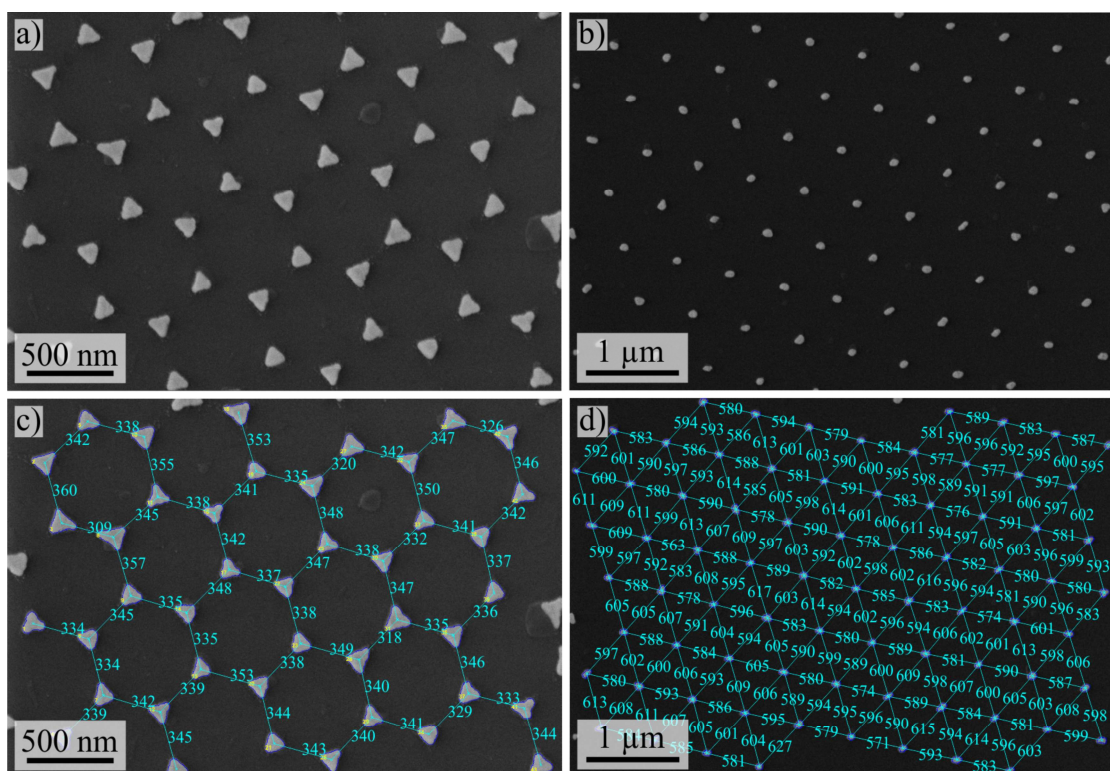
### 7.2 Anordnung der hergestellten Nanopartikel

Die Anordnung der hergestellten Partikel wird durch die Maskenöffnungen der hexagonal dichtest gepackten Kugeln bestimmt (vgl. Kapitel 2.1.1). In Abbildung 83 ist eine REM-Aufnahme von Strukturen gezeigt, die durch das senkrechte Bedampfen von getemperten Kugelmasken aus 600 nm großen Kugeln mit 2 nm Titan und 58 nm Gold entstehen. Dabei sind in Abb. 83(a) Partikel gezeigt, die durch eine Kugelmonolage entstehen und in Abb. 83(b) eine Partikelanordnung als Resultat einer Kugeldoppellage. Die Symmetrie der Partikelanordnung ist entsprechend p6mm für eine Mono- und p31m für eine Doppellage. Der Abstand der Partikelschwerpunkte wurde mit dem in Kapitel 7.1 beschriebenen Algorithmus ausgewertet und in Abb. 83(c, d) der REM-Aufnahme überlagert worden (cyan). Für die Monolage ergibt sich ein mittlerer Abstand direkt benachbarter Partikel von  $341 \pm 9$  nm. Die Doppellagenpartikel zeigen einen mittleren Abstand von  $595 \pm 11$  nm. Beides entspricht den theoretischen Werten von 346 nm für die Mono- bzw. 600 nm für die Doppellage (vgl. Kapitel 2.1.1).

<sup>44</sup> Analyse der zusammenhängenden Bereiche mit der Matlab-Funktion ‚regionprops‘.

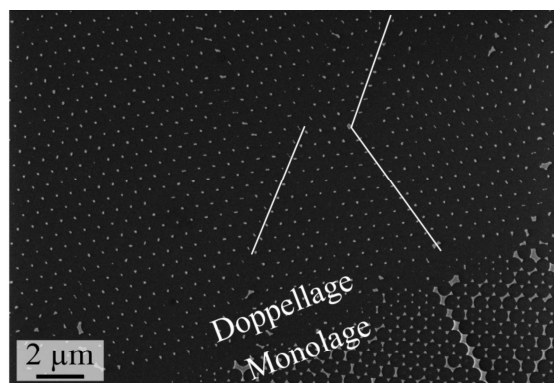
<sup>45</sup> Anzahl der zugehörigen Pixel multipliziert mit der entsprechenden Fläche eines Pixels.

<sup>46</sup> Anzahl der Pixel multipliziert mit der entsprechenden Länge eines Pixels.



**Abbildung 83:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Strukturen, die durch senkrechte Bedampfung entstehen. (a) Die Partikelanordnung entspricht der einer Monolage. (b) Durch eine Kugeldoppellage entstandene Partikel. c-d) Ausgehend von den Partikelschwerpunkten sind die Abstände zu den jeweiligen benachbarten Partikeln eingezeichnet.

Neben den oben gezeigten homogenen Kugelanordnungen entstehen während der Maskenpräparation, insbesondere beim Übergang zwischen Mono- und Doppellagen sowie im Übergangsbereich verschiedener Kugeldomänen, Fehlstellen und Versetzungen. Diese führen zu einer lokal geänderten Partikelanordnung (vgl. Abb. 84). Innerhalb einer Domäne stimmt die Partikelanordnung jedoch wieder mit den theoretischen Werten überein. Die an solchen Maskendefekten entstehenden Partikel und Partikelanordnungen lassen sich mittels des Ray-Trace-Algorithmus präzise nachbilden. Abbildung 85(a) zeigt Partikel, die über das Bedampfen einer nicht perfekt geordneten Monolage hergestellt sind. Im linken Teil des REM-Bilds ist eine langgezogene Struktur, die durch einen Versetzungsdefekt der Kugellage entstanden ist, zu erkennen. Als Resultat des Defekts wird lokal die Kugelanordnung gestört,

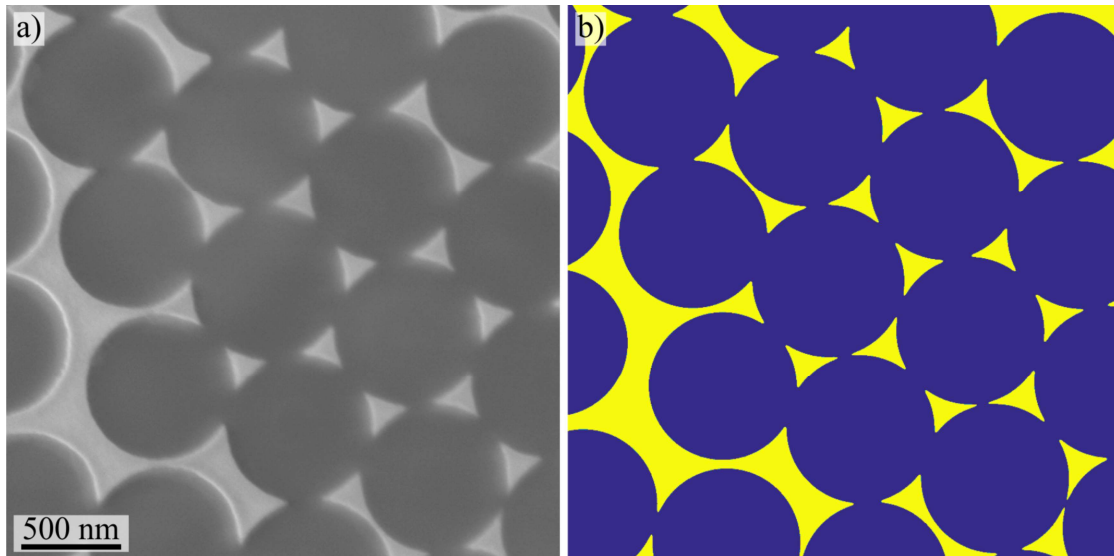


**Abbildung 84:** Strukturen, die durch senkrecht Bedampfen der Maske entstehen. Übergang von Mono- zu Doppellage. Die Linien zeigen beispielhaft Versetzungsrichtung an.

## 7. Charakterisierung von hergestellten metallischen Nanopartikeln

---

sodass zusätzlich zum langgezogenen Partikel auch zusammengewachsene Dreiecke entstehen. Die zugehörigen Ray-Trace-Simulationen reproduzieren exakt die Anordnung und Ausrichtung der aufgedampften Partikel.



**Abbildung 85:** Strukturen, die durch senkrecht Bedampfen von 60 nm Gold auf eine Probe mit einer Kugelmonolage entstehen. (a) REM-Bild. (b) Ergebnis der nachträglichen Ray-Trace-Simulation. Die Substratauflösung in der Simulation beträgt 1 nm.

### 7.3 Ausgewählte Nanopartikel

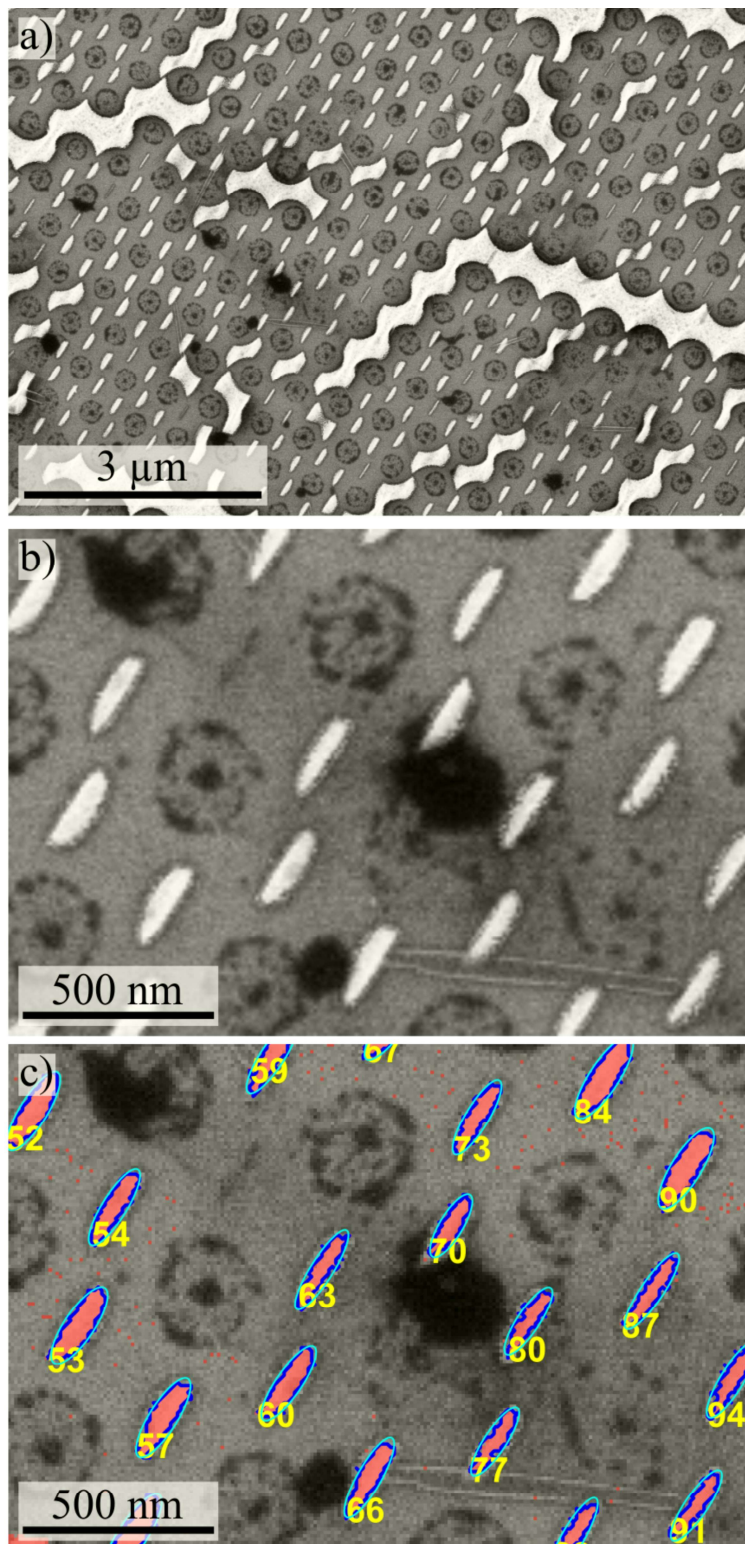
Die oben gezeigten Strukturen sind durch senkrechtes Aufdampfen von Material durch die Maskenöffnungen entstanden. Durch die Doppelwinkelnanokugellithographie (Kapitel 3.5) können komplexere Partikel erzeugt werden. Im Folgenden werden exemplarisch verschiedene mit dieser Methode hergestellte Strukturentypen gezeigt. Dabei wird

- zunächst nur der Kippwinkel variiert (Kapitel 7.3.1),
- anschließend der Kippwinkel fest gewählt und die Rotation variiert (Kapitel 7.3.2).
- Abschließend werden zwei Strukturen gezeigt, die durch eine synchronisierte kontinuierliche Variation beider Winkel entstehen (Kapitel 7.3.3).

#### 7.3.1 Stäbchenförmige Nanostrukturen

Zunächst wird lediglich der Kippwinkel während des Aufdampfens periodisch verändert, um stäbchenförmige Strukturen zu erhalten. Stäbchenförmige Strukturen können als Nanoantennen verwendet werden und zeigen plasmonische Effekte. Dabei sind die Eigenschaften neben dem Struktur- und Umgebungsmaterial insbesondere von den Dimensionen der Strukturen abhängig [63, 108]. In Abbildung 86 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von solchen Stäbchen gezeigt. Diese wurden mittels einer Kugelmonolage erzeugt, die aus 600 nm großen Polystyrolkugeln bestand und für 290 s bei 100 °C getempert wurde. Es sollten Stäbchen mit einer Länge von ~240 nm hergestellt werden. In der Software wurde dazu eine 180 nm lange Linie zur Berechnung der Kippwinkel genutzt, da zusätzlich an beiden Stäbchenenden noch der erwartete Maskenöffnungsradius von 30 nm berücksichtigt werden muss. Anschließend wurden 10 nm Titan und 60 nm Gold durch die Maskenöffnung aufgedampft, wobei das Substrat zwischen  $-16,7^\circ$  und  $+16,7^\circ$  periodisch mehr als 200 mal gekippt wurde.





**Abbildung 86:** Nanostäbchen, die durch das Aufdampfen von nominell 10 nm Titan und 60 nm Gold durch getemperte Maskenöffnungen entstanden sind. Die Maske bestand aus einer Monolage von 600 nm großen, bei 100 °C für 290 s getemperten Polystyrolkugeln. Während des Depositionsprozesses wurde das Substrat zwischen  $-16,7^\circ$  und  $+16,7^\circ$  periodisch gekippt. Die dunklen Bereiche sind nicht entfernte Polystyrolreste und zeigen die ursprüngliche Kugelposition an. (a) Großflächige REM-Aufnahme. (b) Ausschnitt aus (a). (c) Der selbe Ausschnitt mit eingefärbten erkannten Strukturen (rot), dem Umfang (blau) und den entsprechenden Ellipsen (cyan).

Zur Analyse der hergestellten Strukturen wurden von den Proben rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mit dem in Kapitel 7.1 vorgestellten Auswertalgorithmus analysiert. Für die Auswertung der Stäbchenlänge wurden algorithmisch zwei Ansätze genutzt. Im Ersten wird die Länge der Haupt- und Nebenachse von Ellipsen bestimmt, die das gleiche normierte zweite zentrale Moment wie die zugehörige Struktur besitzen. Diese Methode hat den Vorteil, dass Kenngrößen sowohl für die Längen und Breiten als auch für die Orientierungen der Strukturen ermittelt werden können. Nachteilig ist allerdings, dass bei diesem Verfahren die Längen und Breiten prinzipbedingt zu groß abgeschätzt werden (vgl. Abb. 86(b)). Die Stäbchen sind in den REM-Aufnahmen von unten links nach oben rechts orientiert. Daher wurde für die Bestimmung der Länge zusätzlich ein zweiter Algorithmus verwendet, der für jede erkannte Struktur den Abstand zwischen dem am tiefsten und am weitesten links liegenden Pixel (bottom-left) und dem am höchsten und am weitesten rechts liegenden Pixel (top-right) bestimmt. Dadurch wird die Länge der Strukturen besser abgeschätzt. Wird die Länge der Stäbchen über die Hauptachse der Ellipsen bestimmt, ergibt sich eine Länge von  $245 \pm 15$  nm. Eine Auswertung der REM-Bilder über den Abstandsalgorithmus zeigt eine durchschnittliche Stäbchenlänge von  $240 \pm 19$  nm und stimmt damit mit der angestrebten Länge von 240 nm überein. Die Orientierung der großen Halbachse kann zusätzlich als Kennzahl für Ausrichtung der Stäbchen aufgefasst werden. Sie ist mit einer Standardabweichung von  $\pm 1,7^\circ$  sehr homogen. Die durchschnittliche Breite der Strukturen wurde über die Länge der Nebenachsen der Ellipsen bestimmt und ergibt sich zu  $67 \pm 19$  nm. Wie aus Abb. 86(b) ersichtlich, wird die Breite etwas zu groß abgeschätzt.

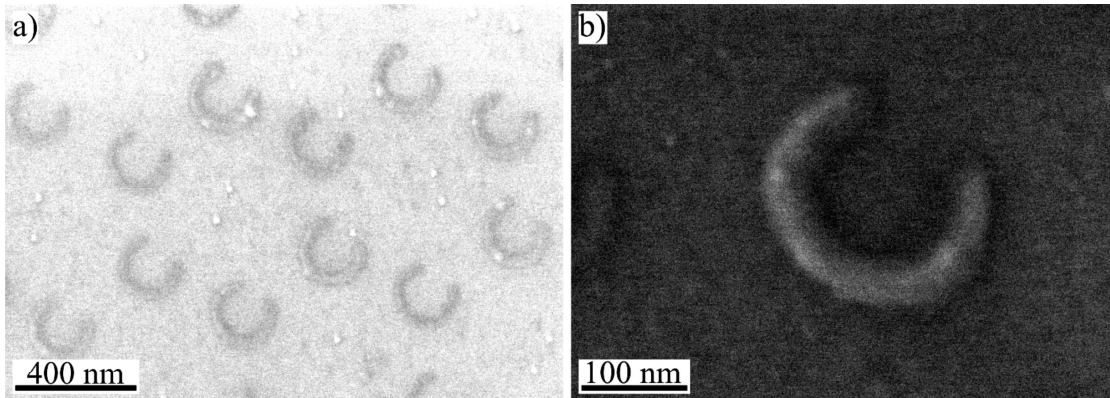
### 7.3.2 Runde Split-Ring-Resonatoren

Runde Split-Ring-Resonatoren (SRR) können durch das periodische Rotieren zwischen zwei Winkelpositionen eines Substrats hergestellt werden. Dabei bestimmt der Kippwinkel  $\theta$  den Radius der entstehenden runden Struktur. Die Öffnungen in den Ringen werden durch die unvollständige azimutale Rotation der Probe definiert. In Abbildung 87 sind exemplarisch solche Strukturen gezeigt. Während des Bedampfens wurde die Probe um  $17^\circ$  gekippt und mehr als 100 mal zwischen  $0^\circ$  und  $270^\circ$  rotiert. Zur Analyse der Strukturen wurden in die REM-Aufnahmen (Teil-) Kreise eingezeichnet, die die Strukturen überlagern. Dabei verlaufen die Kreislinien mittig durch die Strukturbreite (Abb. 88, rote Kreise). Werden die Strecken zwischen den Mittelpunk-



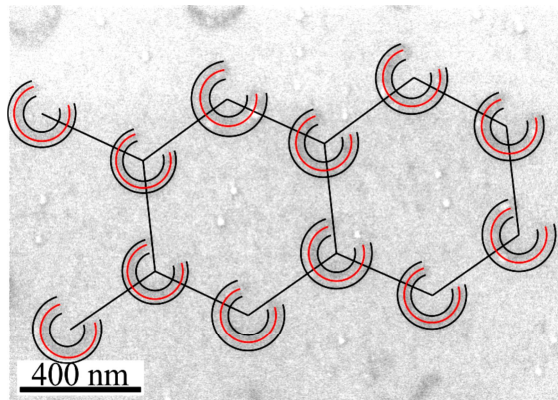
## 7. Charakterisierung von hergestellten metallischen Nanopartikeln

ten nächstliegender Strukturen vermessen, ergibt sich bei dieser Probe der mittlere Abstand zwischen zwei Strukturen zu  $353,5 \pm 9,4$  nm und stimmt mit dem theoretischen Abstand von 346,4 nm überein. Der Durchmesser der Ringe ergibt sich zu  $183,7 \pm 2,1$  nm und stimmt damit ebenfalls mit dem theoretisch erwarteten Strukturdurchmesser von  $\tan(17^\circ) \cdot 300$  nm = 183,4 nm überein.



**Abbildung 87: REM-Aufnahmen von runden SRR.** Als Kugelmaske wurden 600 nm große und für 25 min bei 110 °C im Trockenschrank getemperte Kugeln auf Silizium verwendet. Während des Aufdampfens von 60 nm Titan mit 0,9 Å/s war die Probe um 17° gekippt und rotierte periodisch mit 0,3 Umdrehungen pro Sekunde um 270°. Die Kugeln wurden mit Aceton im Ultraschallbad entfernt. (a) Übersichtsbild der hexagonal angeordneten SRR. (b) Einzelner SRR.

Die Breite der Strukturen ist vom Temperaturfortschritt der Maskenöffnung abhängig. Zum Messen der Strukturbreite wurde ein innerer und äußerer Kreis an die Strukturen angelegt und die Differenz der Radien als Strukturbreite berechnet worden (Abb. 88, schwarze Kreise). Dabei ergibt sich eine mittlere Strukturbreite von  $51,8 \pm 6,0$  nm.



**Abbildung 88: Auswertung der Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von runden Split-Ring-Resonatoren.**

In Abbildung 89 sind die Ergebnisse der entsprechenden Ray-Trace-Simulation gezeigt. Die Simulationen reproduzieren sowohl die hexagonalen Positionen der Strukturen als auch die zweidimensionale Morphologie der einzelnen Strukturen korrekt (vgl. Abb. 87(a)). Die Simulationsparameter sind in Tabelle 6 aufgeführt.

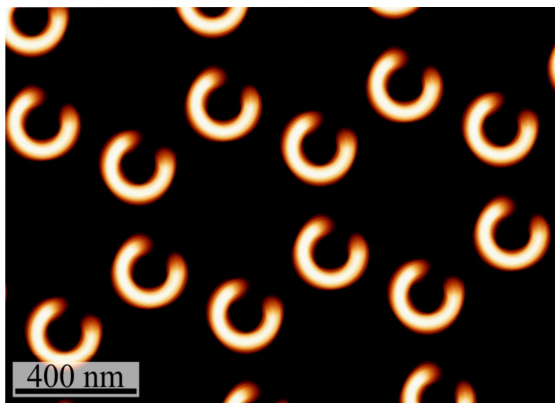


Abbildung 89: Simulationsergebnisse des Ray-Trace-Algorithmus zu gekippten und rotierenden Substrat. Die Simulationsparameter sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Parameter	Wert
Kugeldurchmesser	600 nm
Kugellage	mono
Wirkradius	1,26
Abtastauflösung	3 nm
Substratauflösung	3 nm
Strahlaufösung	1 nm
Maskenverschluss (Durchläufe)	15
X-Koordinate	0 nm
Y-Koordinate	0 nm
Strukturradius	91,7 nm
Kippwinkel	17°
Öffnung der Struktur	90°
Drehwinkel	100,6°

Tabelle 6: Simulationsparameter zur Simulation mit einem gekippten und rotierenden Substrat.

Eine Erhöhung des Kippwinkels führt zu größeren Durchmessern der Ringstrukturen. In Abbildung 90 sind Strukturen gezeigt, die mit einer Kippung von 19° und periodischer Rotation um 270° entstanden sind. Wie zu erwarten, steigt zwar der Durchmesser auf  $210,4 \pm 3,7$  nm an, der theoretische Wert liegt allerdings für diese Strukturen bei 206,6 nm. Dies kann durch eine leichte Dejustierung des Verkippungswinkel von le-

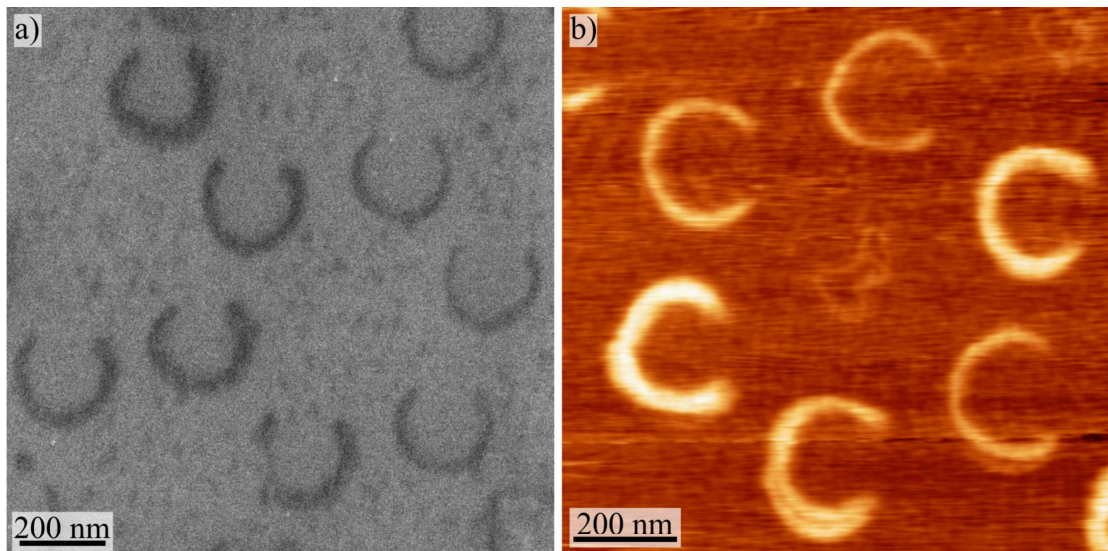


Abbildung 90: Runde Split-Ring-Resonatoren. Als Kugelmaske wurden 600 nm große und für 25 min bei 110 °C im Trockenschrank getemperte Kugeln auf Silizium verwendet. Während des Aufdampfens von 31 nm Titan mit 0,9 Å/s war die Probe um 19° gekippt und rotierte periodisch mit 0,3 Umdrehungen pro Sekunde um 270°. Die Kugeln wurden mit Aceton im Ultraschallbad entfernt. Die Strukturen weisen aufgrund verschieden weit getemperter Maskenöffnungen verschiedene Linienbreiten auf. (a) REM-Bild. (b) AFM-Bild. Die Messdaten wurden mit einem Linienabzugsfilter und einem globalen Ebenenabzug bearbeitet. Um 50 Hz-Rauschen zu unterdrücken wurde das Bild FFT-gefiltert. Im unteren Viertel des Bildes ist ein Spitzendefekt des Cantilevers zu erkennen.

diglich  $0,33^\circ$  erklärt werden. Sowohl die AFM- als auch die REM-Daten zeigen ungleichmäßige Linienbreiten, die aus unterschiedlich weit getemperten Maskenöffnungen resultieren.

### *7.3.3 Durch synchronisiertes Kippen und Rotieren erzeugte Strukturen*

Nachdem in den beiden vorherigen Kapiteln Partikel vorgestellt wurden, bei denen während des Aufdampfvorgangs ein Winkel konstant gehalten und der jeweils andere kontinuierlich variiert wurde, werden in diesem Kapitel komplexere Partikelgeometrien hergestellt. Um die Vielfältigkeit der herstellbaren Struktur motive zu demonstrieren, werden dabei zwei verschiedene Partikelgeometrien im Detail vorgestellt, die durch ein synchronisiertes Kippen und Rotieren der Probe während des Aufdampfens entstanden sind. Zunächst werden Messungen zu eckigen SRR gezeigt (Kapitel 7.3.3.1), woran eine Analyse von V-förmigen Strukturen in Kapitel 7.3.3.2 anschließt.

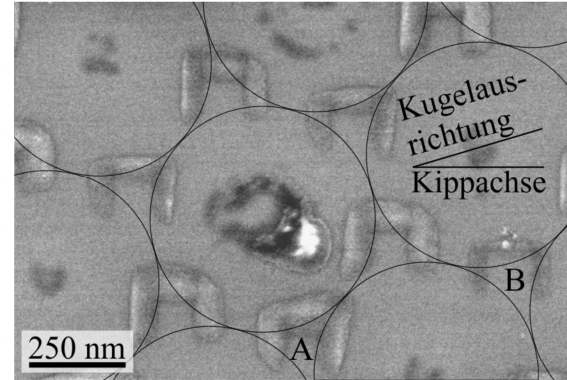
#### *7.3.3.1 Eckige Split-Ring-Resonatoren*

Pendry und Mitautoren zeigen, dass Strukturen, die aus nichtmagnetischen, leitfähigen Materialien bestehen, trotzdem eine u. a. durch ihre Form bestimmte magnetische Permeabilität besitzen können [109]. Ein Beispiel für solche Formen sind SRR, die als eine Kombination einer Spule mit einer Windung und einem Kondensator aufgefasst werden können [110]. Eckige SRR mit Durchmessern von 320 nm zeigen z. B. magnetische Resonanzen bei 100 THz. Für die Nutzung solcher Strukturen im nahen Infrarotbereich müssen die Strukturgrößen weiter verkleinert werden. Daher wird zur Herstellung traditionell Elektronenstrahlolithographie eingesetzt [110-113].

In Abb. 91 ist eine REM-Aufnahme von hexagonal angeordneten eckigen SRR gezeigt. Diese Strukturen sind durch synchronisiertes Verkippen und Rotieren der Probe während des Aufdampfvorgangs von 60 nm Titan entstanden. Die Kugelmaske bestand aus 600 nm großen Polystyrolkugeln und wurde zuvor bei  $100^\circ\text{C}$  für 230 s getempert. Nach dem Aufdampfprozess wurden die Kugeln mit THF im Ultraschallbad abgelöst. Zur besseren Übersicht sind die Kugelpositionen eingezeichnet. An den Auflagepunkten der Kugeln auf dem Substrat lassen sich noch Überreste von nicht vollständig entfernten Kugeln erkennen. Die Kugelausrichtung war während des Herstellungsprozesses um  $15^\circ$  gegenüber der Kippachse verdreht. Die hergestellten Strukturen zeigen alle

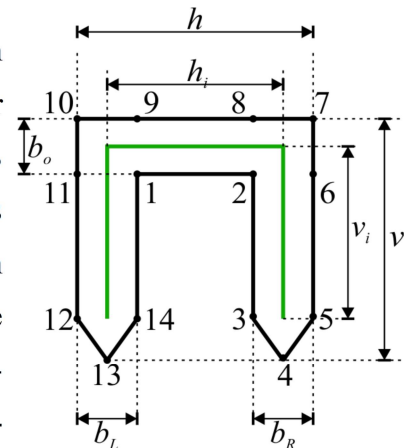


eine ähnliche Form, wobei je nach ursprünglicher Ausrichtung des Maskenöffnungs-dreiecks zwei Typen unterschieden werden können. Während bei Struktur A das Öffnungs-dreieck nach unten spitz zulief und dadurch die Schenkelenden ebenfalls mit einer Spitze abschließen, zeigen die direkt benachbarten Strukturen flache Schenkelenden. Zusätzlich zu diesen Formunterschieden variieren die Partikel deutlich in ihrer Breite. Dies lässt sich



**Abbildung 91:** Eckige Split-Ring-Resonatoren, die durch synchronisiertes Kippen und Rotieren der Probe während des Aufdampfvorgangs von 60 nm Ti entstanden sind. Überlager sind Kreise, die die ursprüngliche Kugellage symbolisieren.

durch verschieden weit getemperte Maskenöffnungen erklären. In dem gezeigten Ausschnitt hat die Struktur A die größte Schenkelbreite, während an der Position B die Maske bereits sehr weit verschlossen war, sodass eine dünnere Struktur erzeugt wurde. Zur statistischen Auswertung wurden in weiteren REM-Aufnahmen die einzelnen Strukturen durch ein Polygon mit jeweils 14 Punkten nach dem in Abb. 92 gezeigten Schema vermessen. Aus den ermittelten Koordinaten wurden anschließend die Größen für die Schenkelbreiten  $b_o$ ,  $b_L$



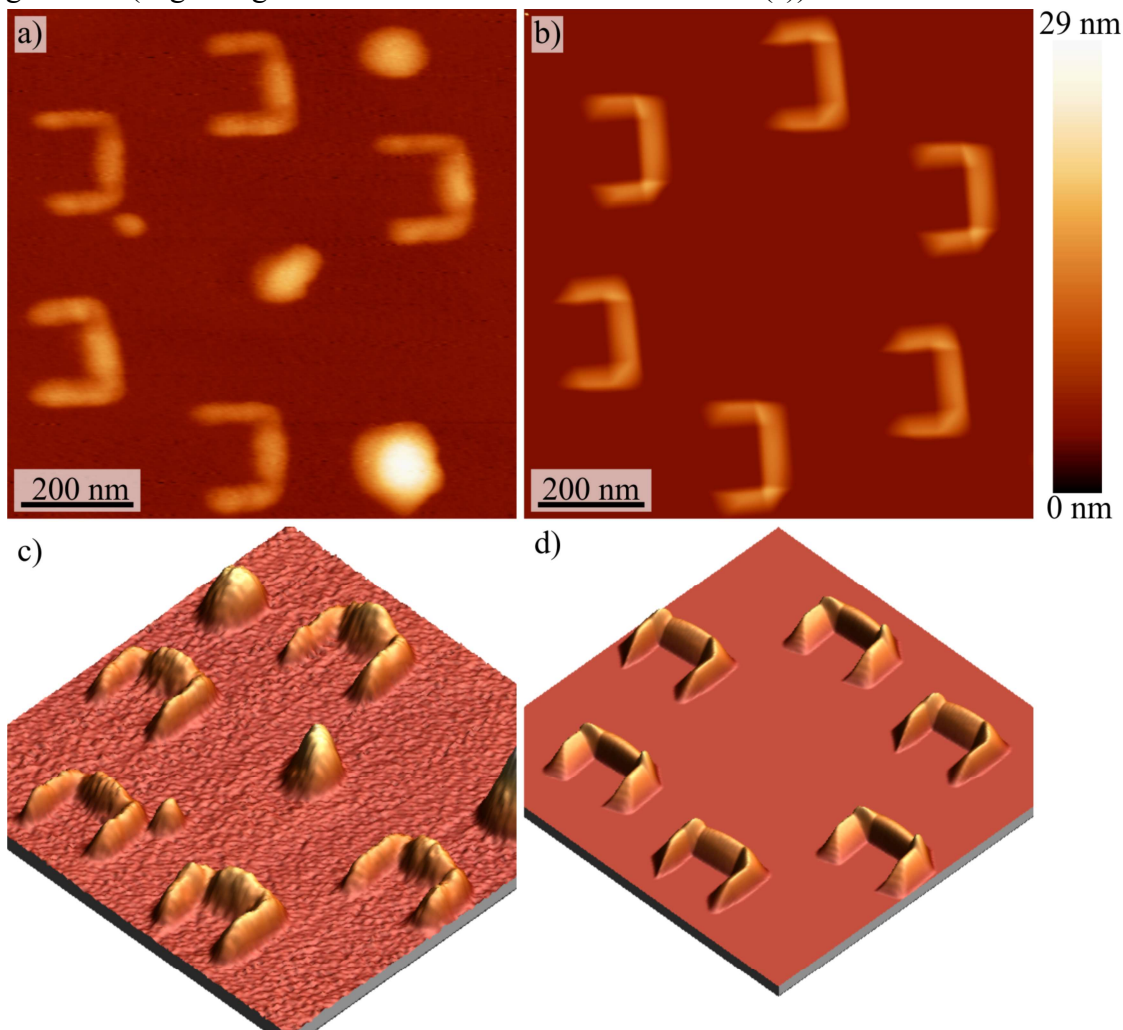
**Abbildung 92:** Schematische Zeichnung zur Analyse der Strukturen.

und  $b_R$ , sowie die horizontale und vertikale Ausdehnung  $h$  und  $v$  bestimmt. Dabei wurden zur Berechnung jeder Größe mindestens vier Punkte genutzt. Die linke Schenkelbreite ist beispielsweise als  $b_L = (P_x^1 + P_x^{14})/2 - (P_x^{11} + P_x^{12})/2$  definiert worden, wobei der obere Index die Punktnummer, der unterer die Koordinate angibt. Aus den Messungen ergibt sich eine mittlere obere Stegbreite von  $b_o = 64,8 \pm 12,9$  nm. Für die beiden Schenkel wurden die Breiten  $b_L$  und  $b_R$  zu  $55,1 \pm 16,1$  nm bzw.  $59,9 \pm 17,8$  nm ermittelt. Die horizontale und vertikale Ausdehnung der Partikel  $h$  und  $v$  ergeben sich zu  $220,9 \pm 19,3$  nm und  $168,5 \pm 13,0$  nm. Die relativ großen Standardabweichungen resultieren aus dem bereits in Kapitel 5.4.4 diskutierten Effekt einer zunehmenden Größenverteilung bei einer Verkleinerung der Maskenöffnungen. Werden die Strukturen anhand ihrer Mittellinie charakterisiert (Abb. 92, grüne Linie), die durch  $h_i = h - 0,5 \cdot (b_L + b_R)$ , bzw.  $v_i \approx v - b_o$  berechnet werden kann, ergibt sich

## 7. Charakterisierung von hergestellten metallischen Nanopartikeln

$h_i = 163,4 \pm 4,5$  nm und  $v_i = 103,7 \pm 5,3$  nm. Dies zeigt, dass die relativ hohen Standardabweichungen vollständig auf die unterschiedlich großen Maskenöffnungen zurückgeführt werden können. Die Partikelform wurde im Vorfeld so definiert, dass sich rechnerisch für die Größen  $h_i$  und  $v_i$  gemäß Abb. 92 die Werte  $h_i = 160$  nm bzw.  $v_i = 100$  nm ergeben sollten. Dies zeigt, dass komplexe Strukturen durch die Doppelwinkelkugelnanolithographie entlang eines Pfades exakt designt werden können und Strukturvarianzen allein durch die Statistik der Maskenöffnungen gegeben sind.

Um zusätzlich Informationen zur dreidimensionalen Gestalt der hergestellten Partikel zu erhalten, sind AFM-Messungen sowohl im Tapping als auch im Kontakt-Modus angefertigt worden. Abbildung 93(a) zeigt Messdaten von hexagonal angeordneten eckigen SRR (zugehörige dreidimensionale Ansicht in Abb. 93(c)). Die Messdaten wurden



**Abbildung 93:** Hexagonal angeordnete eckige Split-Ring-Resonatoren. (a) und (c) AFM-Messungen im Tappingmodus. (b) und (d) Zugehörige Ray-Trace-Simulation. Der Startwirkradius in der Simulation betrug das 1,185-fache des Kugelradius. Es wurde virtuell 60 nm Material aufgedamft und dabei der Maskenverschluss mit 30 Teilschichten 30 berücksichtigt (vgl. Kapitel 3.3.2).

im Tapping-Modus aufgenommen und mit einem Ebenen- und Linienabzugfilter bearbeitet. Zusätzlich wurde ein 50 Hz-Rauschen per FFT-Analyse entfernt. In der AFM-Aufnahme sind neben den Strukturen noch unvollständig entfernte Kugelreste zu erkennen. Im rechten unteren Bereich war die Maskenöffnung bereits verschlossen, so dass dort kein Partikel entstanden ist.

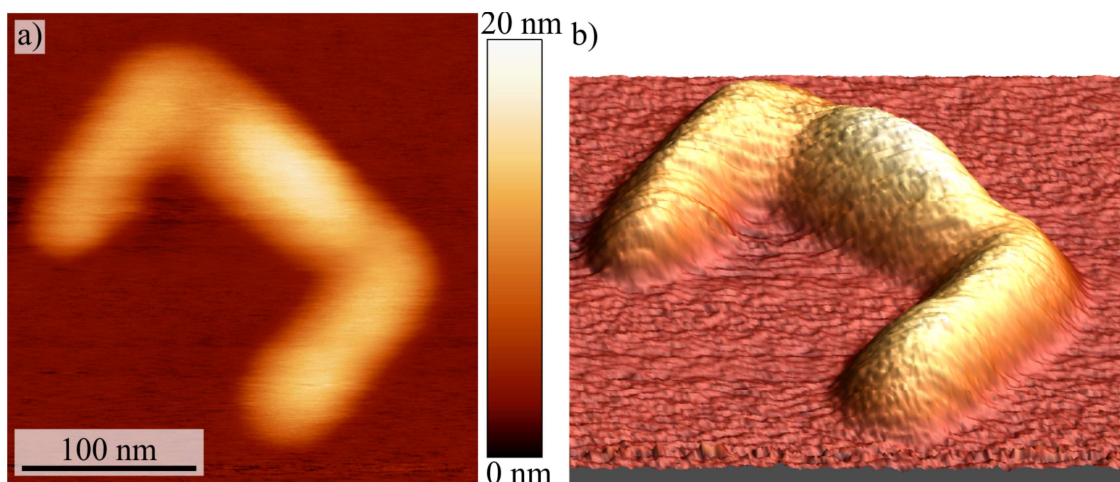
In Abbildung 93(b) und (d) sind die Ergebnisse der zugehörigen Ray-Trace-Simulation gezeigt, die mittels des in Kapitel 3.5 vorgestellten Algorithmus durchgeführt wurden. Es ist zu erkennen, dass sowohl die Formen, als auch die hexagonale Anordnung der hergestellten Partikel mit den simulierten Strukturen übereinstimmt. Die unterschiedlichen Schenkellenden können in

Parameter	Wert
Kugeldurchmesser	600 nm
Kugellage	mono
Wirkradius	1,185
Abtastauflösung	3 nm
Substratauflösung	3 nm
Strahlaufösung	3 nm
Maskenverschluss (Durchläufe)	30
$h_i$	160 nm
$v_i$	100 nm

**Tabelle 7: Simulationsparameter zur Simulation der eckigen Split-Ring-Resonatoren.**

den AFM-Aufnahmen nicht direkt beobachtet werden. Die Simulation zeigt jedoch die entsprechenden unterschiedlichen Strukturtypen, wie sie in den REM-Aufnahmen zu erkennen sind. In den dreidimensionalen Abbildungen 93(c) und (d) sind deutliche Strukturunterschiede zu erkennen. Für eine detaillierte dreidimensionale Untersuchung der Strukturen wurden daher Kontakt-AFM-Messungen durchgeführt.

Exemplarisch ist in Abb. 94 eine Messung eines einzelnen Partikels in Aufsicht (a) und dreidimensionaler Ansicht (b) gezeigt. Zu erkennen ist, dass die Schenkelhöhe etwas



**Abbildung 94: Kontakt-AFM-Aufnahme eines einzelnen eckigen Split-Ring-Resonators. Aus den Rohdaten wurde per FFT 50 Hz-Rauschen entfernt und die Aufnahme mit einem Ebenen- und Linienabzug bearbeitet. (a) Aufsicht. (b) Dreidimensionale Ansicht.**

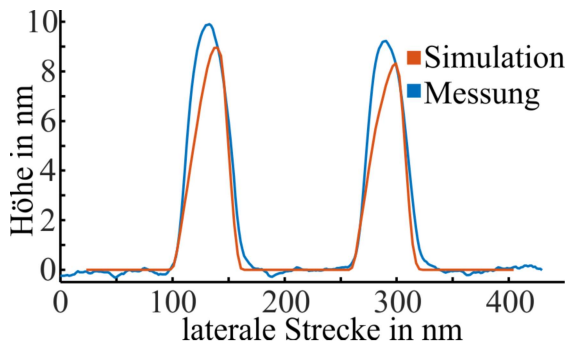


Abbildung 95: Höhenlinien parallel zum Quersteg über beide Schenkel.

niedriger als die Steghöhe ist. Dies ist durch einen größeren Kippwinkel  $\theta(t)$  zu erklären, der benötigt wird, um die Enden der Schenkel herzustellen. Da durch das Kippen eine größere Fläche pro Zeiteinheit bedampft wird (vgl. Kapitel 3.1), die Teilchenstromdichte durch die Maskenöffnung jedoch konstant bleibt, sinkt die lokale Aufdampfrate in diesen Bereichen um den Faktor  $\cos(\theta(t))^2$  ab. Weiterhin ist die Kugelanordnung um ca.  $15^\circ$  gegenüber der Kippachse verdreht, wodurch das Schenkelwachstum auf einer Seite gegenüber der anderen Seite leicht bevorzugt wird. Aus den Messdaten (blau) und den Simulationen (rot) wurden Höhenprofile parallel zum Quersteg und senkrecht durch die Schenkel extrahiert und sind in dem Linienplot in Abb. 95 gezeigt. Sowohl im Schenkelabstand als auch in der Schenkelbreite stimmen die Simulationen mit den Messungen exakt überein. Die Schenkelhöhe weicht bei der Messung um weniger als 1 nm zu höheren Werten von der Simulation ab. Ebenfalls zeigt sich die Tendenz, dass ein Schenkel aufgrund der zur Kippachse verdrehten Kugelanordnung etwas höher ist. Dabei beträgt das Verhältnis der gemessenen Maxima  $9,901 \text{ nm}/9,224 \text{ nm} = 1,073$  und stimmt mit aus der Simulation bestimmten Verhältnis von  $8,96 \text{ nm}/9,33 \text{ nm} = 1,075$  überein.

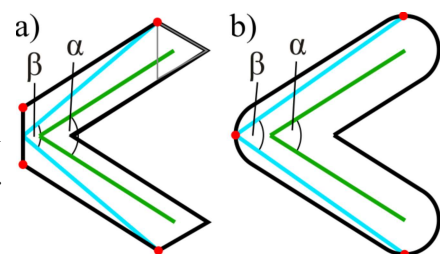


### 7.3.3.2 V-förmige Strukturen

Als ein weiteres Beispiel für die Flexibilität der neu entwickelten Doppelwinkelnanokugellithographie wurden V-förmige Strukturen hergestellt. Solche Strukturen zeigen optische Eigenschaften, die zusätzlich zur Variation der Länge, Breite und des Materials durch den Winkel zwischen den Schenkeln gezielt manipuliert werden können.

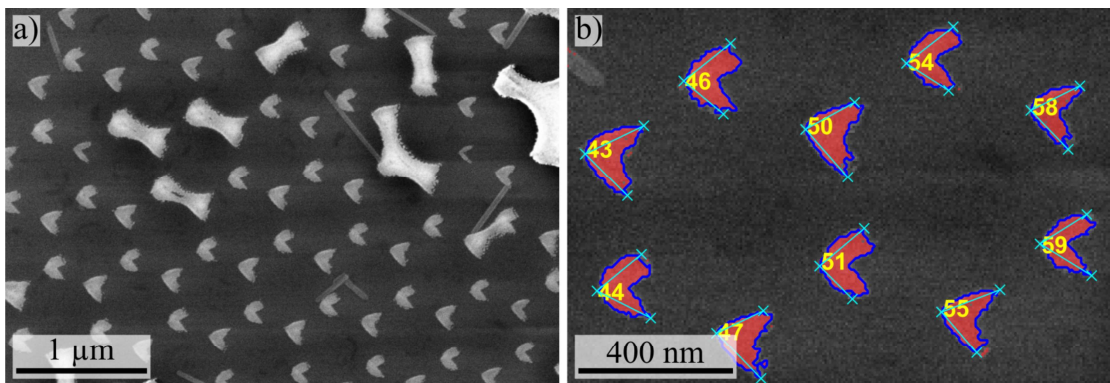
In Abbildung 97(a) ist ein elektronenmikroskopisches Übersichtsbild der Strukturen gezeigt. Zur Herstellung wurde auf eine ca. 100 nm dicke  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht eine Monolage aus 618 nm großen Polystyrolkugeln aufgebracht. Anschließend wurde die Kugellage in drei Schritten für insgesamt 330 s bei 100 °C getempert. Nach 90 s und 250 s wurde der Tempervorgang unterbrochen und es wurden REM-Bilder zur Kontrolle des Temperfortschritts angefertigt, wodurch die erhöhte Temperzeit begründet ist. Nach dem Tempern der Kugelmaske wurden nominell 60 nm Gold mit einer Rate von 0,3 Å/s bei gleichzeitiger synchronisierter Rotation und Kippung der Probe aufgedampft. Dabei wurden die benötigten Rotations- und Kippwinkel durch den in Kapitel 3.5 vorgestellten Algorithmus bestimmt und das Probengoniometer entsprechend angesteuert. Die Form der Strukturen ist über drei Punkte definiert, die einen Linienzug aus zwei Linien mit einem mittleren Verbindungspunkt beschreiben. Die Struktur ist zentrisch unter den Maskenöffnungen platziert, wodurch sich die Positionen der Punkte  $P_1(38|73,3)$ ,  $P_2(-78|0)$  und  $P_3(38|-73,3)$  in nm ergeben, wenn das Koordinatensystem mittig unter der Maskenöffnung platziert wird. Rechnerisch ergibt sich zwischen den Außenpunkten und dem Verbindungspunkt jeweils eine Schenkellänge von 137,2 nm und zwischen den Linien ein Winkel von  $64,6^\circ$ .

Zur Auswertung der REM-Aufnahmen wurde der in Kapitel 7.1 erläuterte Algorithmus weiter angepasst. Um die Schenkellängen und den Winkel zwischen den Schenkeln abschätzen zu können, wurden vier ausgewählte Punkte algorithmisch bestimmt. Für die beiden Außenpunkte wurden bei jeder Struktur der höchst bzw. tiefst und am weitesten rechts liegende Punkt als erster bzw. zweiter Außenpunkt bestimmt (vgl. Abb. 96(a)). Für den mittleren Verbindungspunkt wurde von den am weitesten links liegenden Punkten der höchst-



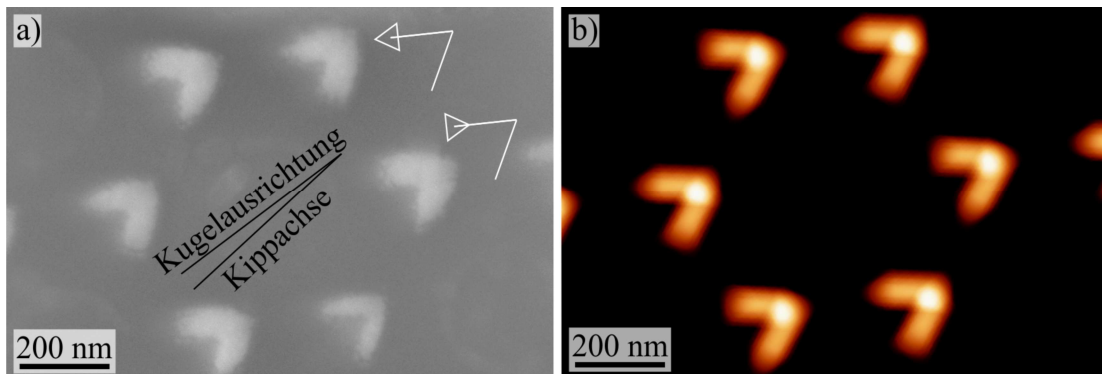
**Abbildung 96:** Schema zur algorithmischen Auswertung von V-förmigen Strukturen. (a) Dreieckige Maskenöffnung. (b) Runde Maskenöffnung.

te und tiefste Punkt bestimmt und vektoriell der Mittelpunkt zwischen diesen als Verbindungspunkt definiert. Je nach Temperaturfortschritt und Ausrichtung der Dreiecke sind die am weitesten links liegenden Punkte identisch (vgl. Abb. 96(b)). Durch diesen Algorithmus ergeben sich die in Abb. 97(b) gezeigten Punkte (cyan), aus denen direkt die Schenkellänge berechnet werden kann. Der Winkel wird über das zweidimensionale Skalarprodukt bestimmt. Der Auswertealgorithmus beinhaltet einen systematischen Fehler, da mit ihm prinzipbedingt nicht in der Mitte der Struktur, sondern an den Rändern der Struktur gemessen wird. Dadurch kommt es für die Schenkellänge je nach Temperaturfortschritt und Ausrichtung der Maskenöffnungen zu Werten, die ungefähr um den Radius des Maskenöffnungsradius zu groß sind. Aus den gleichen Gründen wird auch der Winkel zwischen den Schenkeln zu groß gemessen. Bei runden Strukturen führt dies zu einem um  $\sim 5^\circ$  zu groß gemessenen Winkel. Für die obere Schenkellänge der V-Strukturen ergibt sich eine Länge von  $151 \pm 16$  nm, für die untere Schenkellänge  $149 \pm 19$  nm, wodurch sich die durchschnittliche Schenkellänge zu  $150 \pm 12$  nm ergibt. Für den Öffnungswinkel ergibt sich  $71,5 \pm 5,5^\circ$ . Wird der systematische Fehler des Algorithmus berücksichtigt, stimmen die ermittelten Werte innerhalb der Fehlergrenzen mit den theoretischen Werten von 137 nm bzw.  $64,6^\circ$  überein. Die Breite der Strukturen wurde händisch ausgemessen. Dabei ergibt sich für die gezeigte Probe als fehlergewichteter Mittelwert der Strukturbreite  $58 \pm 7$  nm.



**Abbildung 97:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von V-förmigen Strukturen, die durch das synchronisierte Rotieren und Kippen der Probe während des Aufdampfvorgangs entstanden sind. Dabei wurden 60 nm Gold durch die Maskenöffnungen einer für 330 s bei 100 °C getemperten Monolage aus 618 nm großen Polystyrolkugeln auf PECVD-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bedampft. (a) Übersichtsbild der Strukturen. (b) Vergrößerter Bereich von zur Auswertung genutzter Strukturen. Die Strukturen sind in Rot und ihr Rand in Blau eingezeichnet. Zur Bestimmung des Öffnungswinkels sind die Extrempunkte der Strukturen ausgewertet worden (siehe Text).

In Abbildung 98(a) ist eine Detailaufnahme von sechs Strukturen gezeigt, die durch leicht verschieden weit beim Tempern geschlossene Maskenöffnungen entstanden sind. Die Struktur unten rechts zeigt die kleinste Strukturbreite, wohingegen die mittlere rechte Struktur aus der größten Maskenöffnung entstand. Während die Maskenöffnung der dünnsten Struktur schon nahezu rund war, zeigen die anderen Strukturen ty-



**Abbildung 98:** Detailansicht von sechs V-förmigen Strukturen, die durch ungleichmäßig getemperte Maskenöffnungen entstanden sind. (a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme. In Weiß ist zur Verdeutlichung versetzt die Ausrichtung der Maskenöffnungen mit dem Schreibpfad eingezeichnet. (b) Ray-Trace-Simulation. Die Kugeln sind gegenüber der Kippachse um  $6^\circ$  verdreht. Simulationsparameter: Kugeldurchmesser 618 nm, Wirkradius 1,22, Substratauflösung 2 nm, Strahlaufösung 1 nm, Abtastauflösung 2 nm, Durchläufe für den Maskenverschluss 15.

pische Muster einer dreieckigen Maskenöffnung. Dadurch entstehen zwei spiegelsymmetrische Strukturgeometrien, die durch entsprechende Ray-Trace-Simulationen reproduziert werden können. In Abbildung 98(b) sind deutlich die beiden Strukturtypen zu erkennen. Während bei der ersten Struktur der horizontal verlaufende Schenkel mit einer Spitze endet, schließt der untere Schenkel nahezu mit einer geraden Kante ab. Bei der zweiten Struktur ist dies auf Grund der um  $120^\circ$  gedrehten Maskenöffnung entsprechend vertauscht. Für die Ray-Trace-Simulationen muss die Kugelausrichtung gegenüber der Kippachse beachtet werden. Die Simulationsparameter sind in Tabelle 8 aufgelistet. An der gezeigten Stelle war die Kugelausrichtung während des Aufdampfprozesses  $6^\circ$  gegenüber der Kippachse verdreht.

Parameter	Wert
Kugeldurchmesser	618 nm
Kugellage	mono
Wirkradius	1,22
Abtastauflösung	2 nm
Substratauflösung	2 nm
Strahlaufösung	1 nm
Maskenverschluss (Durchläufe)	15
Öffnungswinkel	$64,6^\circ$
Schenkellänge	137 nm

**Tabelle 8:** Simulationsparameter zur Simulation der V-förmigen Strukturen.

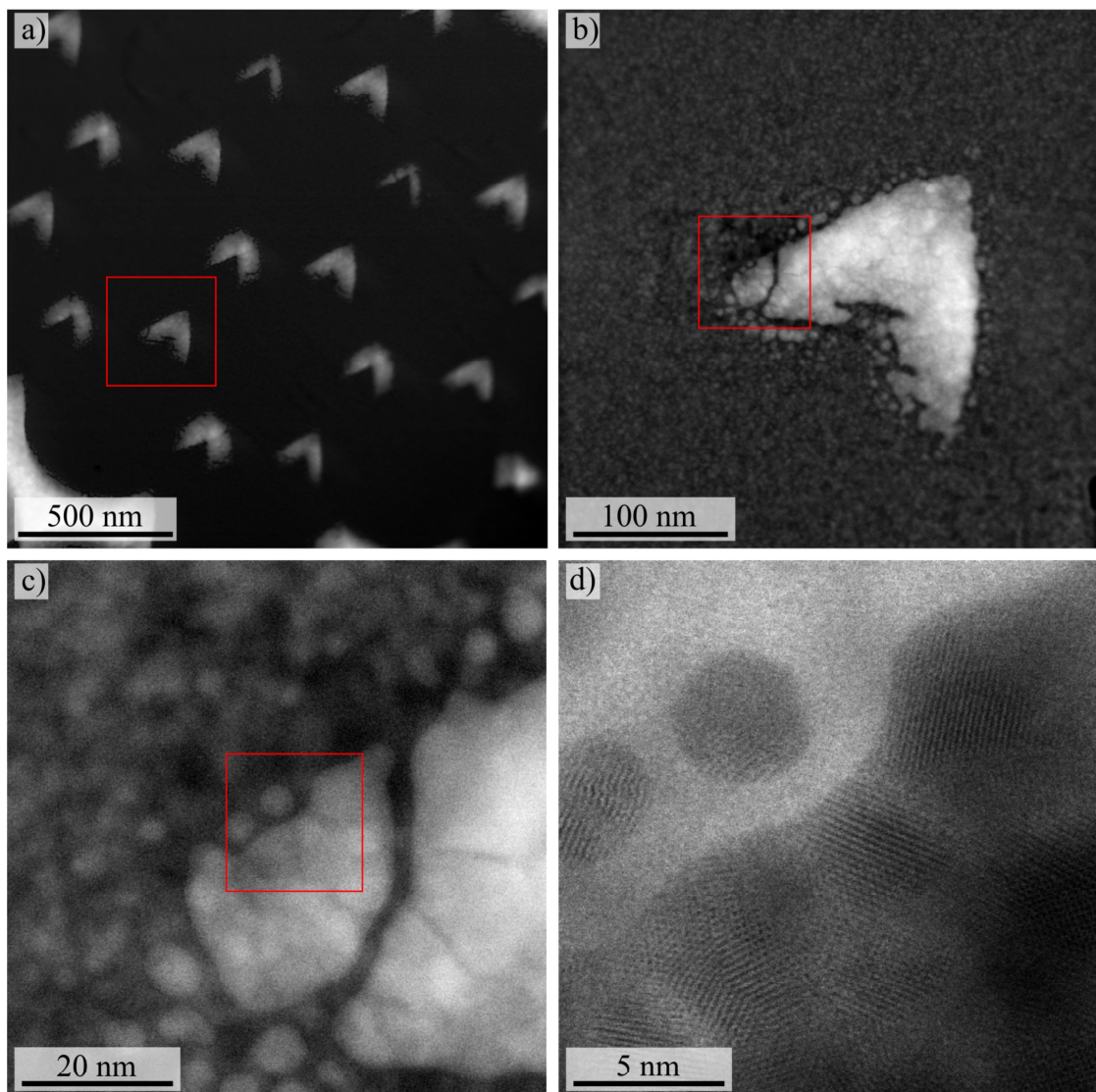
In den REM-Aufnahmen sind rund um die Strukturen auflösungsbegrenzt gerade noch kleine Anlagerungen zu erkennen, die wahrscheinlich durch Kristallisation des Goldes

entstanden sind. Zur genaueren Untersuchung der Materialverteilung wurde daher ein Teil der Probe für die Analyse in einem Transmissionselektronenmikroskop<sup>47</sup> präpariert (vgl. Kapitel 6.5). Ziel dieser TEM-Untersuchungen sind sowohl eine hochauflösende morphologische Untersuchung einzelner Partikel als auch eine Überprüfung der Elementverteilung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie.

In Abbildung 99 sind rastertransmissionsmikroskopische Aufnahmen der Strukturen im High Angle Annular Dark Field Modus (HAADF) (a-c) und im Hellfeldmodus (d) gezeigt. Die Aufnahme korreliert mit den REM-Aufnahmen und zeigt, dass die Strukturen und deren Anordnung durch den Präparationsprozess erhalten geblieben sind. Abbildung 99(b) zeigt die in (a) markierte Struktur bei höherer Vergrößerung. Die in den REM-Aufnahmen nur schwer erkennbaren Anlagerungen um die Struktur sind in diesen Bildern deutlich zu erkennen. Die Anlagerungen bestehen aus einzelnen Partikeln, die zwischen 5 und 12 nm groß sind. Zur Analyse wurden hochauflösende Aufnahmen von ihnen angefertigt. Die daraus per FFT-Analyse bestimmten Netzebenenabstände von  $2,34 \pm 0,06 \text{ \AA}$  stimmen mit den Abständen der (1 1 1)-Ebenen in Gold von  $2,35 \text{ \AA}$  [114] überein. Die Kristallite entstehen durch das Entnetzen der dünnen Goldschicht an den Rändern der Partikel [83].

<sup>47</sup> ARM 200F, Fa. Jeol.

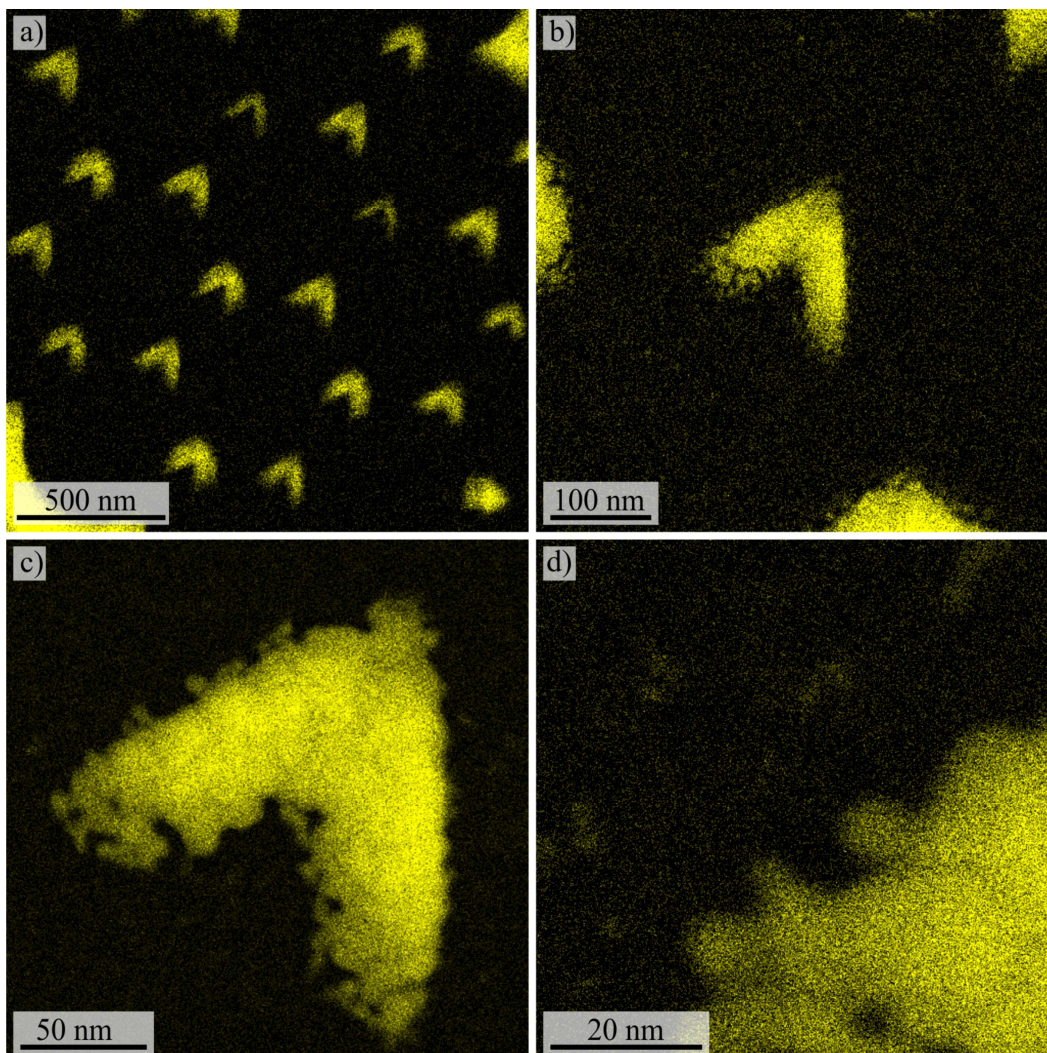




**Abbildung 99:** Rastertransmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der hergestellten Goldnanostrukturen im HAADF- (a-c) und Hellfeldmodus (d). (a) Strukturen bei niedriger Vergrößerung. (b) Einzelne Struktur bei höherer Vergrößerung. Am Rand der Struktur sind die Anlagerungen zu erkennen, die schon in den REM-Aufnahmen beobachtet werden konnten. (c) Ausschnitt der Struktur aus (b). (d) Höchstaufösende Hellfeldaufnahme der Anlagerungen. Die Netzebenen sind erkennbar.

### Röntgenspektroskopische Untersuchungen

Um die Goldverteilung auf der Probe zu bestimmen, wurden energiedispersive röntgenspektroskopische STEM-EDX-Karten (EDX – *energy dispersive x-ray spectroscopy*) bei einer Beschleunigungsspannung der Elektronen von 200 keV aufgezeichnet (vgl. Abb. 100). Zur Untersuchung der Goldverteilung auf der Probe wurden anschließend nur Signale aus dem Energiebereich der Au-M-Kante zwischen 2,06-2,32 keV zur Kartenerstellung genutzt, da die charakteristische Röntgenstrahlung für Gold in diesem Bereich am stärksten ist. Deutlich ist die vollständige Lokalisation des Goldes an den Strukturen und Maskendefekten zu erkennen (vgl. Abb. 100(a-d)). Zwischen den Strukturen kann kein Gold beobachtet werden.



**Abbildung 100:** Energiedispersive röntgenspektroskopische STEM-Karten im Energiebereich für Gold von 2,06-2,32 keV. Strukturen bei niedriger (a), mittlerer (b), hohen (c) und höchsten Vergrößerung (d). Die Messungen zeigen, dass das Gold vollständig an den Strukturen lokalisiert und nicht über das Substrat verteilt ist.



## 8 Simulationen und Messungen zur Charakterisierung von plasmonischen Nanopartikeln

In diesem Kapitel werden Simulations- und Messergebnisse zur Charakterisierung von plasmonischen Nanoantennen vorgestellt. Dazu wird in Kapitel 8.1 der Einfluss des Substratmaterials und der -schichtdicke auf die Vermessung der plasmonischen Strukturen im TEM diskutiert. Darauf aufbauend werden in Kapitel 8.2 Ergebnisse zur Kantenform der Nanoantennen vorgestellt. Abschließend werden in Kapitel 8.3 Ergebnisse und Auswertungen von Messungen von lokalisierten Oberflächenplasmonen mittels STEM-EELS gezeigt.

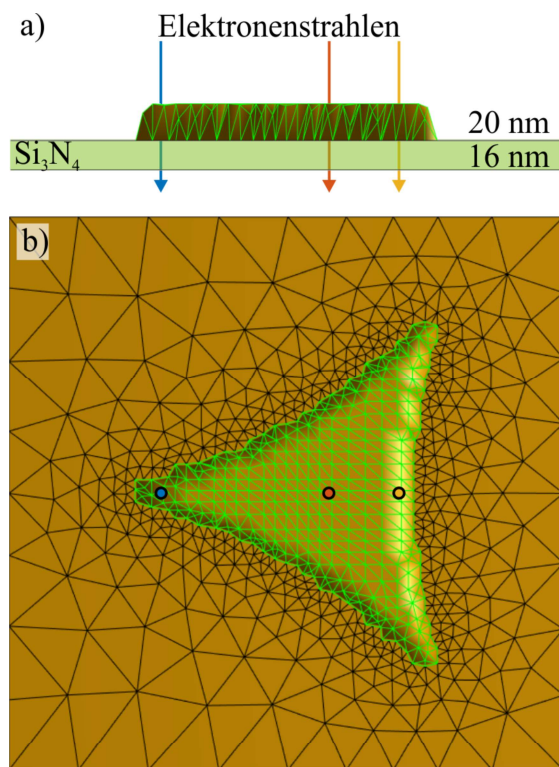
### 8.1 Substrat

Bei der Untersuchung plasmonischer Strukturen im TEM mittels EELS ist die Struktur auf einem dünnen Trägersubstrat aufgebracht. Damit ein Elektronenstrahl durch die Struktur und das Substrat strahlen kann, muss das Substrat entsprechend dünn sein, wobei die Handhabbarkeit der Proben gewährleistet sein muss und somit keine beliebig dünne Membran hergestellt werden kann. Aufgrund der anspruchsvollen Probenpräparation ist die Substratdicke nur schwer auf wenige Prozent genau reproduzierbar. In Kapitel 8.1.1 wird daher die Auswirkung einer Schichtdickenvariation auf das ELL-Signal mithilfe von Simulationen untersucht.

Neben der Substratdicke beeinflusst das Substratmaterial die gemessenen plasmonischen Eigenschaften der Nanopartikel, da eine veränderte dielektrische Funktion ein unterschiedliches Eindringverhalten der evaneszenten Felder der Nanoantennen in das Substrat zur Folge hat. Daher wird mithilfe von Simulationen in Kapitel 8.1.2 die Auswirkung einer Veränderung der dielektrischen Funktion untersucht.

In diesem Kapitel wird für sämtliche Simulationen ein virtueller Elektronenstrahl mit einer Energie von 200 keV und einer Energieauflösung mit 0,2 eV an mehreren Positionen auf der Struktur positioniert und die Verlustwahrscheinlichkeit für verschiedene Energien berechnet. Das Strukturmaterial ist Gold, wobei die dielektrische Funktion durch angefüttete Messwerte von Johnson und Christy [115] beschrieben wird.





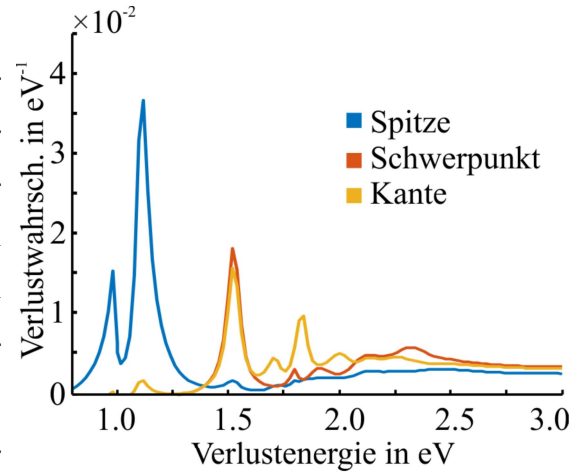
**Abbildung 101:** Zur Simulation verschiedener Schichtdicken und Substrate. (a) Seitenansicht. (b) Aufsicht. Die markierten Punkte zeigen die Positionen, an denen ein Verlustspektrum berechnet wird.

Als Teststruktur wird die Gestalt eines dreidimensionalen Partikels über den vorgestellten Ray-Trace-Algorithmus berechnet, das durch senkrecht Bedampfen von 20 nm Material durch eine Kugelmonolage aus 600 nm großen Kugeln entsteht. Es wird das in Kapitel 3.3 beschriebene Modell der Kugelmaske und das vorgestellte Maskenverschlussmodell benutzt, um abgerundete Partikelkanten zu erhalten. Der Wirkradius beträgt zu Beginn das 1,05-fache des Kugelradius (vgl. Kapitel 3.3). Aus dem Ergebnis wird ein dreidimensionales Dreiecksgitternetz der Strukturoberfläche mit Hilfe der *Geometry Processing Toolbox* [117] halbautomatisiert abgeleitet. Dies ist notwendig, um die Anzahl der Gitterzellen auf eine verarbeitbare Anzahl

zu reduzieren und somit den Speicherverbrauch und die benötigte Rechenzeit zu optimieren. In Abb. 101 ist ein Bild des Partikels auf einem 16 nm dicken  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Substrat in Seitenansicht (a) und Aufsicht (b) gezeigt. An den drei markierten Positionen wird jeweils virtuell ein Elektronenstrahl positioniert und das zugehörige Energieverlustspektrum mit der MNPBEM-Toolbox (Kapitel 2.3.3) berechnet.

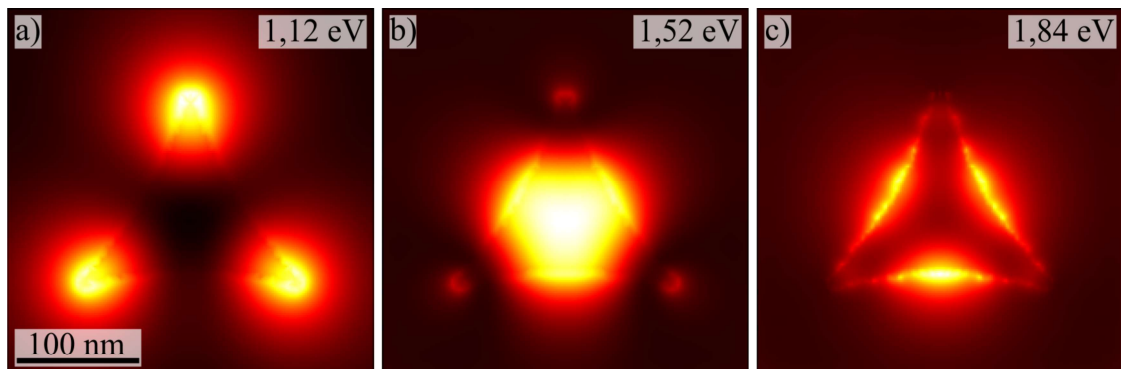
### 8.1.1 Variation der Schichtdicke des Trägersubstrats

Um den Einfluss der Schichtdicke des Substrats auf EELS-Messungen im Bereich zwischen 0,8 und 3 eV zu untersuchen, wird die oben gezeigte Dreiecksstruktur virtuell auf unterschiedlich dicken Substraten positioniert. Aus den optischen Daten von Luke *et al.* [116] kann die Permittivität  $\epsilon_r$  von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  berechnet werden. Sie liegt in diesem Energiebereich zwischen  $4,02 \cdot \epsilon_0$  und  $4,38 \cdot \epsilon_0$ . Der genaue Einfluss der Substratpermittivität wird im folgenden Kapitel untersucht. In Abb. 102



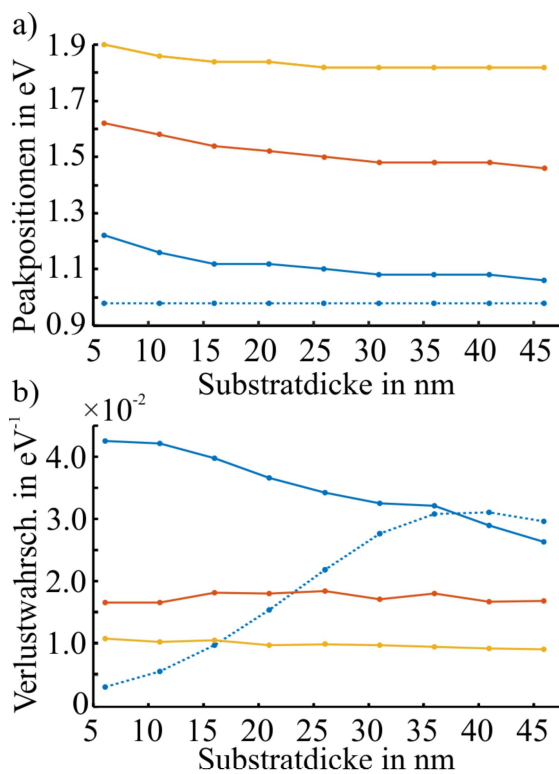
**Abbildung 102:** Berechnetes Energieverlustspektrum an den in Abb. 101 markierten Positionen. Die Struktur ist auf 21 nm dickem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Substrat platziert.

sind exemplarisch die Verlustspektren der Struktur für die in Abb. 101 markierten Positionen gezeigt. Die Schichtdicke des  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Substrats beträgt 21 nm. Es sind ausgeprägter Peaks an der Dreiecksspitze bei 0,96 bzw. 1,12 eV zu erkennen. Bei 1,52 eV ist die Verlustwahrscheinlichkeit sowohl an der Kantenposition als auch an der Schwerpunktsposition erhöht. An der Kante kann zusätzlich noch bei 1,84 eV eine erhöhte Verlustwahrscheinlichkeit beobachtet werden. Daher wurden Verlustwahrscheinlichkeitskarten bei diesen Energien berechnet und in Abb. 103 dargestellt. Die Karten bei 0,96 und 1,12 eV sind nahezu identisch, weshalb zur besseren Lesbarkeit hier nur die Verlustkarte bei 1,12 eV gezeigt wird. Dabei ist deutlich die Dipolmode mit hohen Verlustwahrscheinlichkeiten an den Spitzen zu erkennen. Die zweite Mode ist bei 1,52 eV deutlich sichtbar. Die erhöhte Verlustwahrscheinlichkeit beschränkt sich bei



**Abbildung 103:** Verlustwahrscheinlichkeitskarte der Dreiecksstruktur auf 21 nm dickem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bei 1,12 eV (a), 1,52 eV (b) und 1,84 eV (c).

diesem Energieverlust vor allem auf den mittleren Bereich der Struktur. Bei 1,84 eV ist nur an den Außenkanten eine erhöhte Verlustwahrscheinlichkeit beobachtbar. Plasmonische EELS-Messungen an ähnlichen Dreiecksstrukturen aus Silber wurden bereits in der Literatur vorgestellt und stimmen in den Modenausprägungen mit den hier gezeigten überein [118, 119]. Lediglich die energetische Position der Moden ist auf Grund der verwendeten Materialien und der unterschiedlichen Geometrie verschoben.



**Abbildung 104:** (a) Energetische Peakpositionen der Verlustwahrscheinlichkeiten für die oben gezeigte Struktur bei unterschiedlich dicken Träger substraten. (b) Zugehörige Verlustwahrscheinlichkeiten der verschiedenen Moden. Das Substratmaterial ist  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

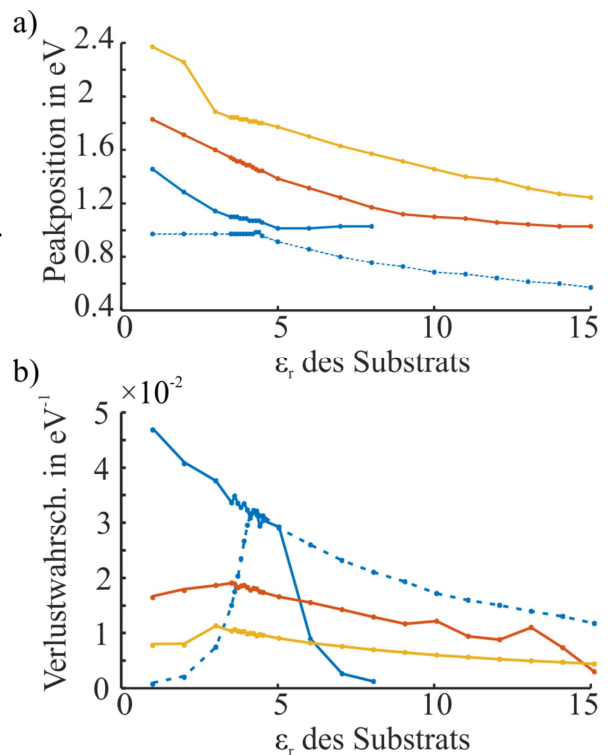
Mit der Variation der Substratdicke bleiben die prinzipiellen Modenformen ähnlich, wenngleich sich ihre energetische Lage verändert. In Abb. 104(a)) sind die energetischen Positionen dieser Moden bei einer variierenden Dicke des Substrats zwischen 6 nm und 46 nm aufgetragen. Die Grafik zeigt, dass die energetische Lage der höherenergetischen Moden insbesondere von sehr dünnen Substraten beeinflusst wird. Die Mode um 0,96 eV variiert in der energetischen Lage nicht. Ab einer Substratdicke von 30 nm ist der Einfluss des Trägermaterials auf die energetische Modenposition minimal. Dass insbesondere bei dünnen Substraten die energetische Lage der Plasmonen zu höheren Energien verschoben ist, liegt an den von

der Struktur erzeugten Feldern, die dabei das Substrat vollständig durchdringen und so neben dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zusätzlich auch ins Vakuum eindringen. Bei dickeren Membranen ist dies nicht mehr gegeben, da das Feld nahezu vollständig im Substratmaterial konzentriert wird und der Vakuumanteil minimiert wird. Eine weitere Erhöhung der Substratdicke hat daher nur noch einen marginalen Einfluss auf die energetische Lage der Moden. Die Verlustwahrscheinlichkeiten der Moden um 1,5 und 1,8 eV sind nahezu konstant. Bei den niederenergetischen Verlustenergien von 0,96 (Abb. 104(b), gestrichelte blaue Linie) und 1,12 eV (durchgezogene blaue Linie) zeigt sich jedoch, dass die Ver-

lustwahrscheinlichkeit vom Substrat beeinflusst wird. Während die Intensität des Peaks um 0,96 eV mit steigender Substratdicke zunimmt, sinkt die Verlustwahrscheinlichkeit der Energie um 1,12 eV. Der starke Anstieg der Verlustwahrscheinlichkeit des niederenergetischen Peaks deutet auf eine engere Kopplung mit dem Substrat hin. Die experimentelle Trennung der beiden Verlustpeaks ist jedoch auf Grund ihrer dichten energetischen Lage anspruchsvoll.

### 8.1.2 Material

Die dielektrischen Eigenschaften des Substratmaterials können durch seine Permittivität beschrieben werden. Zur Untersuchung des Einflusses der dielektrischen Funktion des Substrats auf die plasmonischen Eigenschaften einer Nanoantenne wird die oben gezeigte Teststruktur auf einem 30 nm dicken Substrat platziert. Anschließend wird für verschiedene Substratpermittivitäten an den drei markierten Positionen der Nanostruktur (vgl. Abb. 101) die Verlustwahrscheinlichkeit der Elektronen für einen Energiebereich zwischen 0,5 und 3 eV berechnet. In den nachfolgend gezeigten Simulationen wurde die Substratpermittivität zwischen  $\epsilon_0$  und  $15 \cdot \epsilon_0$



**Abbildung 105:** (a) Energetische Peakpositionen der verschiedenen Moden bei unterschiedlichen Substratpermittivitäten. (b) Zugehörige Verlustwahrscheinlichkeiten.

variiert, wobei sie in jeder Einzelrechnung nicht-dispersiv gewählt wurde. Die Peakpositionen werden aus den berechneten Spektren bestimmt und gegen die Substratpermittivität aufgetragen (Abb. 105(a)). Es ist zu erkennen, dass die energetische Lage der Plasmonen sich mit steigender Substratpermittivität hin zu kleineren Energien verschiebt. Für die erste Mode können zwei Verlustpeaks (durchgezogene und gestrichelte blaue Linien in Abb. 105) identifiziert werden, wobei sich die Intensitätsverhältnisse zwischen 4 und 5 eV umkehren (Abb. 105(b)). Während bei niedrigen Permittivitäten der energetische höhere Peak dominiert, sinkt seine Intensität mit steigender Substrat-

permittivität. Die Intensität des zunächst energetisch niedrigeren Peaks steigt und dominiert ab einer Permittivität von  $4,4 \cdot \epsilon_0$ . Die Ergebnisse zeigen, dass für die Messung im TEM möglichst ein Substrat mit niedriger Permittivität gewählt werden sollte, da dort einerseits die Verlustwahrscheinlichkeit und damit das zu messende Signal stärker wird, andererseits die Moden energetisch weiter vom *Zero loss peak* (ZLP), also dem Peak, bei dem die Elektronen keinen Energieverlust erfahren, entfernt liegen und so besser aufgelöst werden können. Daher werden für die Experimente  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Substrate genutzt, da diese mit einer Permittivität um  $4 \cdot \epsilon_0$  für die Untersuchung der Plasmonen im TEM ideal geeignet sind und gleichzeitig die Prozessierung (Herstellung, Rakelvorgang, Bedampfen und TEM-Präparation) der von Silizium ähnlich und somit erprobt ist.

## 8.2 Form der Nanoantennen

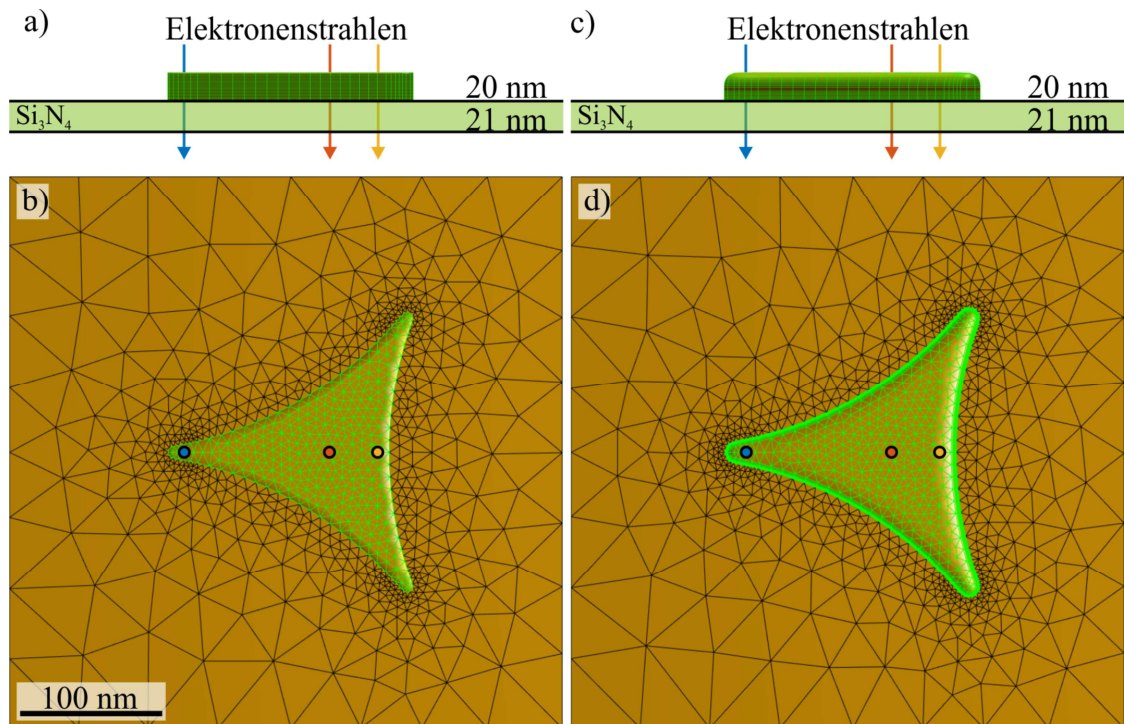
In diesem Kapitel wird der Einfluss der Kantenform eines Nanopartikels auf dessen plasmonische Eigenschaften bei der Untersuchung mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie mithilfe von Simulationen untersucht. Dazu werden EEL-Spektren von drei verschiedenen dreieckigen Partikeln, die auf einem 21 nm dicken  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Substrat positioniert sind, berechnet und miteinander verglichen. Die ersten beiden Partikel sind durch mathematische Formen definiert, das dritte hingegen ist bereits in Abb. 101 gezeigt und wird aus dem Ergebnis des Ray-Trace-Algorithmus abgeleitet. Das erste Partikel ist unphysikalisch, da in einem Herstellungsprozess keine scharf begrenzten Partikelkanten entstehen und dient hier nur zum Abschätzen des Einflusses der Kante. Das zweite Partikel hingegen nähert mit seinen abgerundeten Oberkanten reale, durch konventionelle Elektronenstrahlolithographie herstellbare Partikel bereits besser an. Das dritte Teilchen (Abb. 101) unterscheidet sich hiervon durch einen flacheren und in der Projektion raueren Verlauf der Seitenfläche.

### Mathematisch definierte Partikel

Zur Definition der ersten beiden Strukturen wird zunächst ein 2D-Polygon auf dem Substrat definiert. Dazu werden drei  $50^\circ$ -Teilkreise mit einem Radius von 265 nm so hexagonal angeordnet, dass sie zusammen die Kanten eines konkav geformten Dreiecks definieren. Die noch zu schließenden Dreiecksspitzen werden mit entsprechend



großen Halbkreisen geschlossen. Das entstehende Polygon hat vergleichbare Abmaße wie ein über das Ray-Trace-Verfahren definiertes Partikel (600 nm großen Kugeln, Wirkradius 1,05-fache des Kugelradius). Dieses Polygon wird anschließend 20 nm in z-Richtung extrudiert, um ein Partikel mit senkrechten Flanken zu erzeugen. Für Partikel mit abgerundeter Oberkante wird die Funktion ‚*edgeprofile*‘ der MNPBEM-Toolbox benutzt. Die so entstehende Kante ist durch einen Ausschnitt eines Superkreises mit einem Exponenten von 0,85 definiert. Die Abbildung 106 zeigt die entstehenden Strukturen und die Punkte, an denen die Verlustspektren berechnet werden. Für sämtliche Simulationen in diesem Kapitel wird ein virtueller Elektronenstrahl mit einer Energie von 200 keV und einer Ortsauflösung von 0,2 nm benutzt, um die Verlustwahrscheinlichkeit für den Energiebereich zwischen 1 und 3 eV zu berechnen.

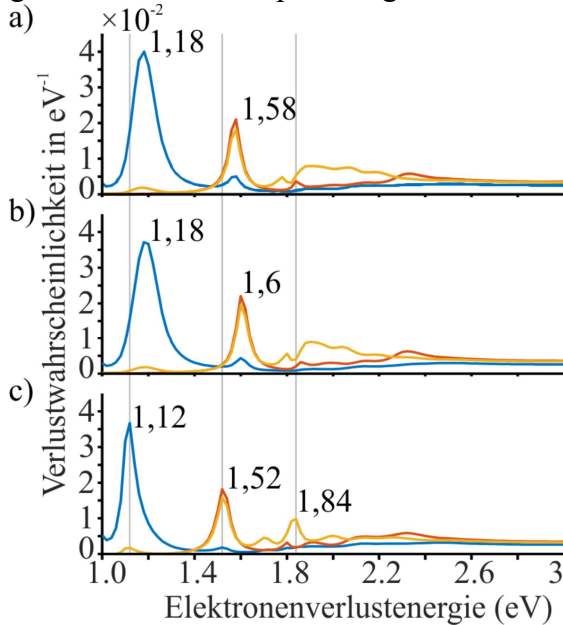


**Abbildung 106:** Gitternetz der verschiedenen Strukturvarianten der mathematisch definierten Partikel auf  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Durch farbige Pfeile und Punkte sind die Stellen markiert, an denen die Verlustspektren berechnet wurden. (a) und (b) zeigen die Seiten- bzw. Aufsicht des Partikels mit senkrechter Kante, (c) und (d) die entsprechenden Ansichten des Partikels mit abgerundeter Kante.

Abbildung 107 zeigt die Ergebnisse der Simulationen, wobei die Verlustspektren des scharfkantigen Partikels in Abb. 107(a), die des Partikels mit abgerundeten Kanten in (b) und die des Ray-Trace-Partikels in (c) aufgetragen sind. Die Spektren zeigen in allen drei Fällen einen ähnlichen Verlauf. Die zur ersten Mode gehörenden Energien liegen um 1,12 eV bzw. 1,18 eV. Auch der zweite Peak ist in allen drei Spektren an ener-



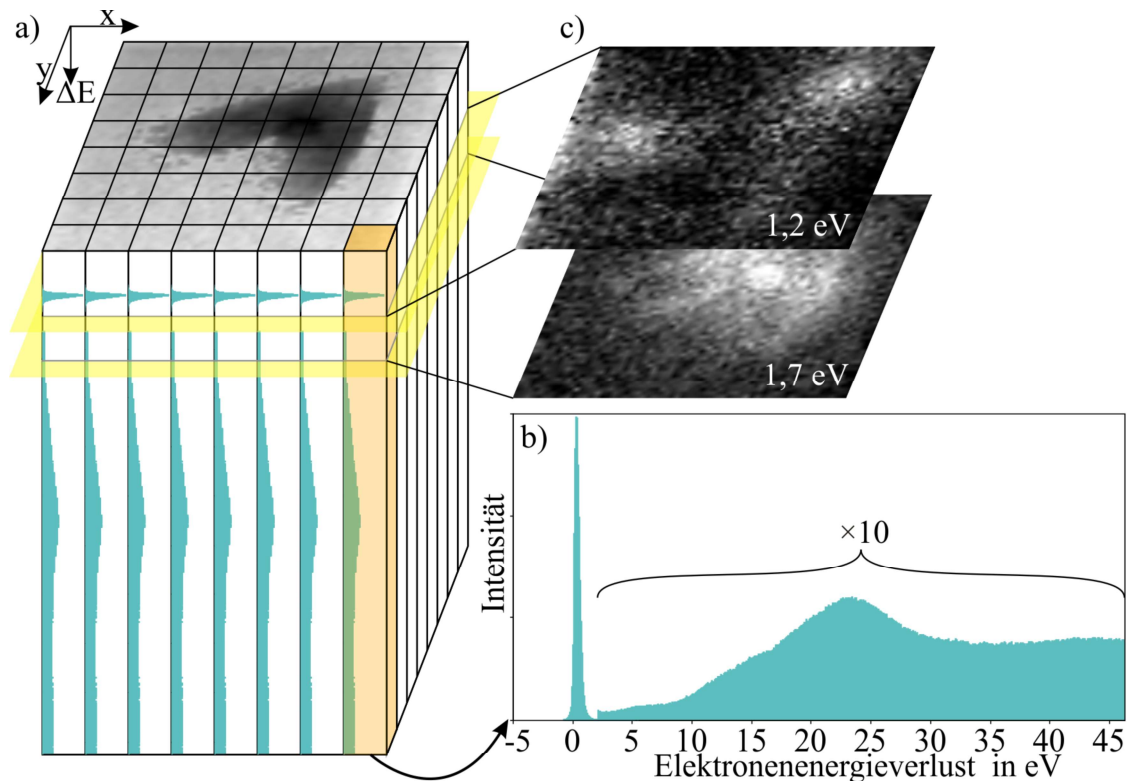
getisch ähnlichen Positionen. Während der Ray-Trace-Partikel um 1,84 eV einen ausgezeichneten Kantenpeak zeigt, ist dieser bei den anderen beiden Strukturen nicht ausgeprägt, sondern ist bis 2,2 eV ausgehnt. Dies zeigt, dass insbesondere im Kantenbereich die Ray-Trace-Strukturen andere plasmonische Eigenschaften zeigen, als die mathematisch definierten Partikel. Da die dreidimensionale Gestalt von Partikeln, die über die Doppelwinkelnanokugellithographie hergestellt wurden, deutlich von gleichmäßig extrudierten Partikeln, wie sie im Idealfall durch konventionelle Elektronenstrahlolithographie entstehen sollten, abweicht, ist für die Berechnung solcher Strukturen das Ray-Trace-Verfahren als formgebende Definition sinnvoll.



**Abbildung 107: Energieverlustspektren verschiedener Dreiecke. (a) Partikel mit senkrechten Flanken. (b) Partikel mit abgerundeten Flanken. (c) Ray-Trace-Partikel. Die Spektren sind an den in Abb. 101 und 106 farblich gekennzeichneten Positionen berechnet (blau: Spitze, rot: Schwerpunkt, gelb: Kante).**

### 8.3 Plasmonischen Untersuchung metallischer Nanopartikel mittels STEM-EELS

Mit Elektronenenergieverlustspektroskopie können plasmonische Eigenschaften einzelner Partikel sichtbar gemacht und gemessen werden. Beim Durchgang der Elektronen durch die Probe kann von ihnen ein lokalisiertes Oberflächenplasmon angeregt werden, wodurch die Elektronen die spezifische Plasmonenenergie verlieren. Dieser Energieverlust wird detektiert und liegt für Goldnanopartikel dieser Größe im Bereich weniger eV. Bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV entspricht der zu detektierende Energieverlust der Elektronen somit lediglich 0,001%. Für die Messung wird im STEM-Modus der Elektronenstrahl schrittweise über die Probe gerastert und an jedem Punkt ein EEL-Spektrum aufgezeichnet, wodurch ein dreidimensionaler Datenwürfel mit zwei Orts- und einer Energiedimension entsteht (vgl. Abb. 108(a), x-, y- und  $\Delta E$ -Achse). Aus diesem Datenwürfel kann ein einzelnes EEL-Spektrum extrahiert werden (vgl. Abb. 108(b)). Dabei wird die Anzahl der Elektronen über deren Energieverlust aufgetragen, den sie beim Durchgang durch die Probe erfahren haben. Die



**Abbildung 108: EELS-Datenwürfel.** (a) Repräsentation eines vollständigen Datensatz in dreidimensionaler Würfelform. Die Probe wird örtlich mit dem Elektronenstrahl abgerastert (x- und y-Richtung) und jeweils ein EEL-Spektrum gemessen (z-Richtung). Aus den Daten können orts aufgelöste EEL-Spektren extrahiert werden (b) oder nur Elektronen mit einem bestimmten Energieverlust zur Kartenerstellung genutzt werden (c).

meisten Elektronen werden ungestört durch die Probe transmittiert und verlieren keine Energie, weshalb sich bei einem Energieverlust von 0 eV der ZLP bildet. Die Elektronen, die unelastisch mit der Probe wechselwirken, bilden den restlichen Teil des Spektrums und lassen durch die Wechselwirkung von Elektron und Probe Rückschlüsse auf Probeneigenschaften zu. Neben den vollständigen Energiespektren können aus dem Datenwürfel zusätzlich Intensitätskarten extrahiert werden, die orts aufgelöst die Intensität von Elektronen mit einem spezifischen Energieverlust zeigen (Abb. 108(c)). Somit entstehen diese Bilder nur durch diejenigen Elektronen, die beim Durchgang durch die Probe einen spezifischen Energieverlust erfahren haben. Dadurch können z. B. die Bereiche identifiziert werden, bei denen die Elektronen besonders wirksam ein Oberflächenplasmon anregen können. In der Literatur wurde bereits eine Vielzahl an unterschiedlichen Strukturen, wie z. B. Nanostabantenne [120], Nanodreiecke [118], Nanodisks [121, 122], Nanowürfel [123] bis hin zu eckigen Split-Ring-Resonatoren [112, 113, 124] mittels STEM-EELS plasmonisch untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wird erstmalig eine V-förmige Struktur, die per Doppelwinkelnanokugellithographie hergestellt wurde, per STEM-EELS auf ihre plasmonischen Eigenschaften analysiert. Im Folgenden wird erläutert, wie die Rohdaten aufbereitet wurden, um eben diese Anregung von lokalisierte Oberflächenplasmonen durch EELS-Messungen abbilden zu können.

### Messung und Darstellung von lokalisierten Oberflächenplasmonen mittels EELS

- Zur Messung der lokalisierten Oberflächenplasmonen einer einzelnen V-förmigen Struktur (Strukturdaten siehe Kapitel 7.3.3.2) wurden von dieser bei 400000-facher Vergrößerung in einem 58×58 Pixel großen Raster 3364 EEL-Spektren aufgenommen. Dabei lag die Elektronenenergie bei 200 keV. Der Elektronenstrahl einer auf eine kleine Energiebreite optimierten kalten Feldemissionselektronenquelle wurde lateral auf 1,5 nm fokussiert. Der Proben-

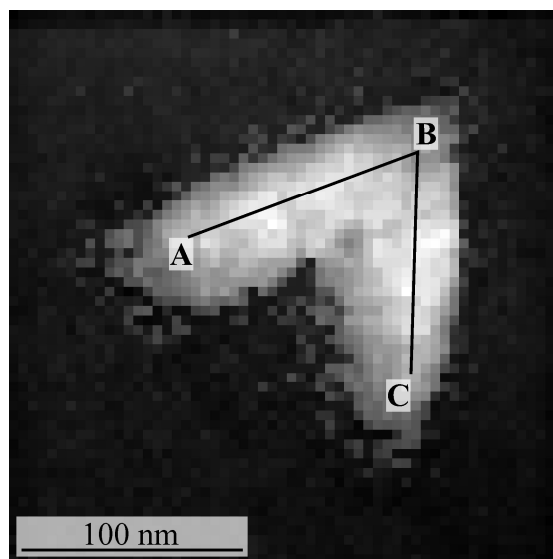
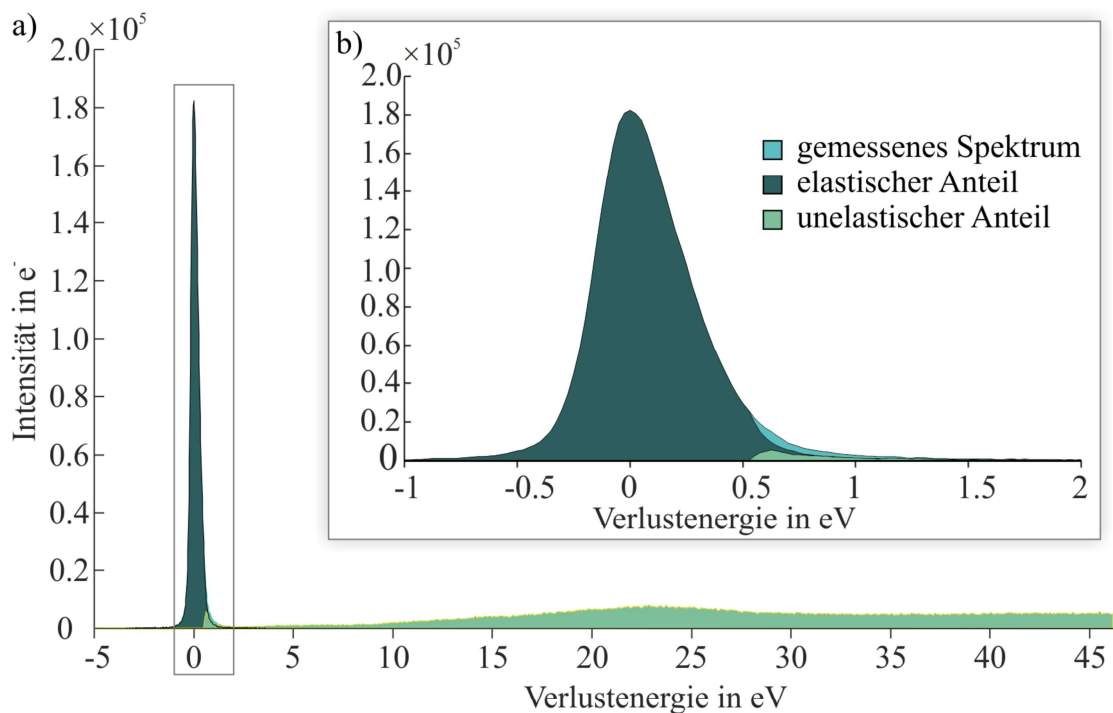


Abbildung 109: HAADF-Aufnahme des zu vermessenden V-förmigen Partikels.

strom lag bei 1 nA. Das Spektrometer<sup>48</sup> wurde so kalibriert, dass damit ein Energieintervall von -5 bis +46,2 eV aufgenommen werden kann. Jedes Spektrum umfasst 2048 Kanäle mit einer Energiebreite von je 0,025 eV. Der halbe Sammelwinkel beträgt 41,67 mrad und die Belichtungszeit je Spektrum 0,05 s. Abbildung 109 zeigt eine simultan zu den EEL-Daten aufgezeichnete HAADF-Aufnahme des untersuchten Gebiets. Für eine einfachere Beschreibung sind im Folgenden die beiden äußeren Schenkelenden des Partikels jeweils mit **A** bzw. **C** und die Spitze mit **B** bezeichnet (vgl. Abb. 109).

- Nach der Datenaufnahme wurde mit einem Matlab-Skript für jede Ortskoordinate das zugehörige EEL-Spektrum soweit auf der Energieachse verschoben, dass das Maximum des ZLP bei 0 eV liegt. Dies ist notwendig, da die Rohdaten im Verlauf der Messung eine Drift entlang der Energieachse zeigen.
- Der so modifizierte Datenwürfel wurde anschließend in Digital Micrograph [125] importiert, um für jedes Spektrum den ZLP mit der Funktion ‚extract Zero-Loss‘ zu extrahieren. Dazu wurde das ‚Reflected tail‘-Modell benutzt, da dies die Mess-

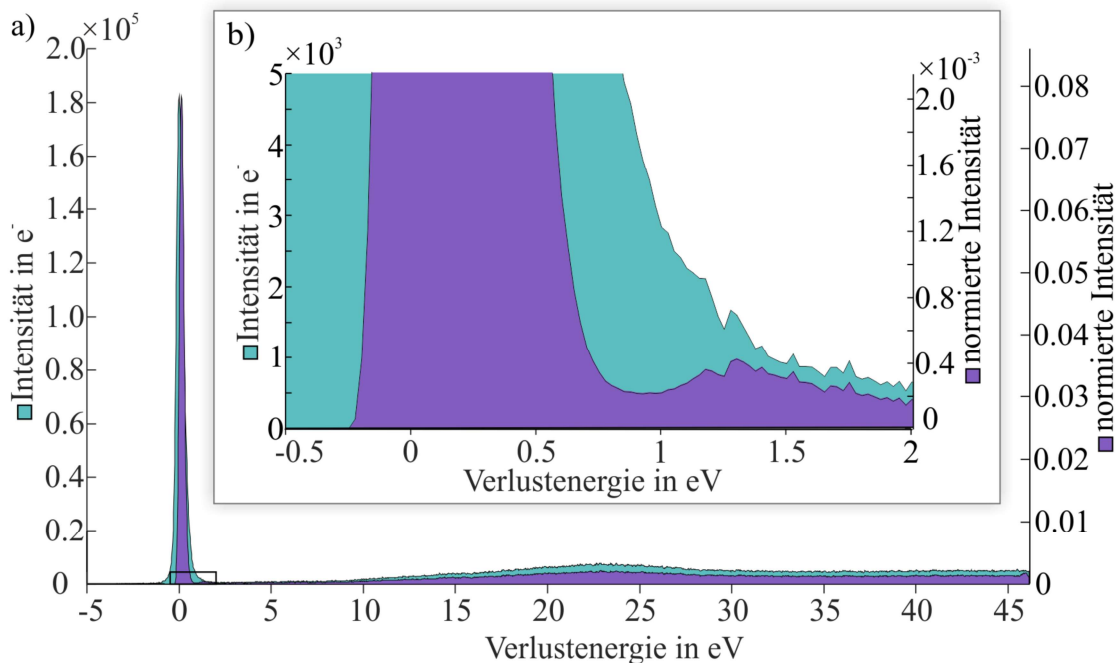


**Abbildung 110:** Gemessenes EEL-Spektrum (türkis), überlagert mit dem gefitteten ZLP (dunkelgrün) und dem unelastisch gestreuten Elektronenanteil (hellgrün). (a) Spektrum im Energiebereich von -5 bis 46 eV. (b) Vergrößerung des in (a) markierten Bereichs. Ab ca. 0,55 eV steigt der Anteil der unelastisch wechselwirkenden Elektronen im Spektrum an. Aus dem Fit kann die Halbwertsbreite des ZLP zu 0,45 eV bestimmt werden.

<sup>48</sup> GIF Quantum ER, Fa. Gatan.

daten gut beschreibt. Obwohl bei einer kalten Feldemission der ZLP nicht symmetrisch ist, wird dieses Vorgehen z. B. auch von Zheng empfohlen [126]. Abbildung 110(a) zeigt beispielhaft ein einzelnes EEL-Spektrum. Dabei ist der mit dem oben genannten Model angefitzte ZLP in Dunkelgrün und der unelastische Wechselwirkungsanteil in Hellgrün eingezeichnet. In der Vergrößerung des in Abb. 110(a) markierten Bereichs (Abb. 110(b)) ist in Türkis das ursprüngliche Spektrum zu erkennen, welches beide Teile beinhaltet.

- Die extrahierten ZLPs können als Punktspreizfunktion aufgefasst und zur Dekonvolution der EEL-Spektren mithilfe des iterativ arbeitenden Richardson-Lucy-Algorithmus genutzt werden, um Feinheiten im Spektrum deutlicher sichtbar zu machen [127]. Dafür wurden die ZLPs in Matlab importiert und zur Entfaltung die Matlabfunktion *deconvlucy* verwendet. Abbildung 111 zeigt beispielhaft in Türkis das ursprüngliche und in Violett das mit dem extrahierten ZLP entfaltete Spektrum. Für die gezeigten Spektren hat sich eine fünffache Iteration des Algorithmus



**Abbildung 111:** Gemessenes (türkis) und entfaltetes Spektrum (violett). Das Spektrum wurde durch den Richardson-Lucy-Algorithmus in einer 5-fachen Iteration mit dem angefitzten ZLP entfaltet. (a) Spektren im Energiebereich von -5 bis 46 eV. (b) Vergrößerung des in (a) markierten Bereichs. Durch das Entfalten wird ein Peak um 1,2 eV hervorgehoben, der im ursprünglichen Spektrum nur als schwacher Schulterpeak des ZLP sichtbar ist. Die Halbwertsbreite des ZLP verringert sich in diesem Beispiel um 33% von 0,45 eV auf 0,3 eV. Das Maximum des entfaltenen ZLPs verschiebt sich leicht und liegt bei 0,13 eV.



als optimal erwiesen, da dadurch einzelne Peaks bereits deutlich sichtbar sind und gleichzeitig der Fehler durch das Rauschen noch nicht zu groß wird. In Abbildung 111(b) ist im entfaltenen Spektrum deutlich ein Peak um 1,2 eV zu erkennen, während dieser im ursprünglichen Spektrum nur als Schulter im ZLP zu sehen ist. Die mittlere Halbwertsbreite der ZLPs nimmt durch die Bearbeitung von 0,47 eV auf 0,33 eV ab. Das Maximum des ZLP verschiebt sich um +0,125 eV.

- Optional kann von den entfaltenen Spektren der entfaltete ZLP angefitet und vom Spektrum entfernt werden. Dies wurde im Folgenden jedoch nicht durchgeführt, da die untersuchten Energien entsprechend weit vom ZLP entfernt waren und so sein Einfluss vernachlässigt werden kann.
- Abschließend wurden aus dem so präparierten Datenwürfel die Signale in ausgewählten Energiebereichen extrahiert und dargestellt (vgl. Abb. 108(c)). Die Ergebnisse sind in Abb. 112(a-d) dargestellt und werden im Folgenden näher erläutert.

Für eine bessere Übersicht wurde der Rand der Struktur nachgezeichnet und dem Falschfarbenbild überlagert. Gezeigt ist in Abb. 112 jeweils die orts aufgelöste Intensität der Elektronen, die eine Energie von 0,85 eV (a), 1,05 eV (b), 1,2 eV (c) bzw. 1,7 eV (d) beim Probendurchgang verloren haben. Das Energiefenster ist jeweils  $\pm 0,2$  eV breit und damit leicht breiter als der entfaltete ZLP.

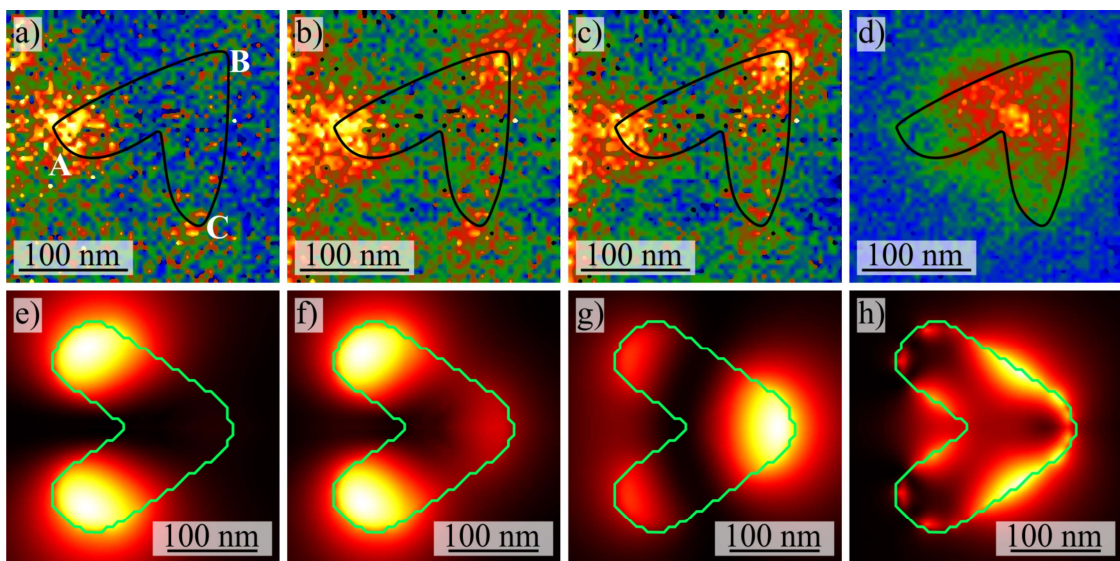
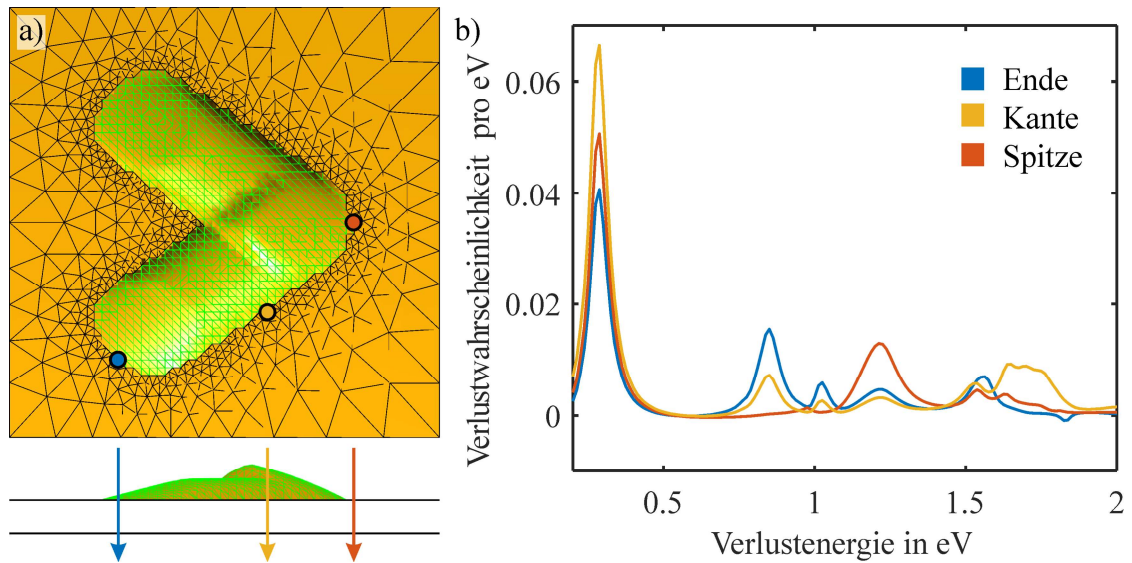


Abbildung 112: Energetisch unterschiedliche Plasmonenmoden einer einzelnen V-Struktur. a)-d) EEL-Karten im Energiebereich von 0,85 eV (a), 1,05 eV (b), 1,2 eV (c) und 1,7 eV (d), jeweils mit einer Breite von  $\pm 0,2$  eV. e)-h) Jeweils zu a)-d) zugehörige MNPBEM-Simulationen der gleichen Plasmonenenergie von 0,85 eV (e), 1,05 eV (f), 1,2 eV (g) und 1,7 eV (h).



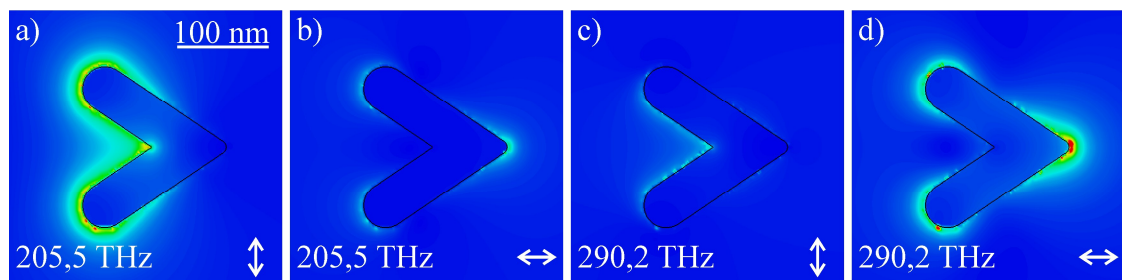
Die Abbildungen 112e-h zeigen EEL-Karten eines Goldpartikels, die mittels der MNPBEM-Toolbox berechnet sind. Die Intensitäten entsprechen den Verlustwahrscheinlichkeiten, dass ein Elektron beim Passieren der Probe genau 0,85 eV (e), 1,05 eV (f), 1,2 eV (g) bzw. 1,7 eV (h) an Energie verliert. Wiederum ist der Rand der Struktur eingezeichnet. Die dreidimensionale Partikelgestalt wurde im Vorfeld mit dem in Kapitel 3.5 dargestellten Ray-Trace-Algorithmus mit den Herstellungsparametern des vermessenen Partikels berechnet und zur Simulation benutzt. Die Goldstruktur wurde virtuell auf einem 25 nm dicken  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Substrat platziert (Abb. 113(a)). Die für die Simulation benötigten Materialparameter von Gold basieren auf E. D. Palik [128]. Für das Substrat wurde die Dispersion der relativen Permittivität vernachlässigt. Stattdessen wurde ein fester Wert von  $\epsilon_r=4$  gewählt, da die tatsächlichen Werte in dem betrachteten Energiebereich zwischen  $\epsilon_r=3,99$  und  $\epsilon_r=4,055$  [116] liegen und somit nur unwesentlich vom verwendeten Wert abweichen. Um die ungefähre energetische Lage der zu erwartenden Plasmonen zu berechnen, wurde an drei Punkten die Verlustwahrscheinlichkeit der Elektronen mit der MNPBEM-Toolbox berechnet. Abbildung 113(a) zeigt die mittels Ray-Trace-Algorithmus ermittelte Struktur in Auf- und Seitenansicht. Mit eingezeichnet sind die drei ausgewählten Punkte, an denen eine besonders hohe Verlustwahrscheinlichkeit der Elektronen durch die Anregung eines Plasmons erwartet wird. In Abbildung 113(b) sind die zugehörigen berechneten Energieverlustspektren aufgetragen, aus denen sechs Peakpositionen bei 0,3 eV, 0,85 eV, 1,05 eV, 1,2 eV, 1,55 eV ermittelt wurden. Dies begründet die Wahl der Energieschnitte in Abb. 112(e-h). Das Plasmon bei 0,3 eV konnte mit dem verwendeten STEM-EELS-System nicht gemessen werden, da sich diese Mode energetisch bereits im ZLP befindet.

Werden die experimentellen Daten aus Abb. 112(a-d) mit den simulierten Daten in Abb. 112(e-h) verglichen, zeigt sich ein übereinstimmendes Plasmonenmuster. Bei einem Elektronenenergieverlust von 0,85 eV (Abb. 112(a) bzw. (e)) sind jeweils an den Enden (A und C) der Struktur deutlich die Intensitätsmaxima zu erkennen, während an der Spitze (B) kein Maximum zu erkennen ist. Für Elektronen, die 1,05 eV Energie verloren haben (Abb. 112(b) bzw. (f)), zeigt sich an der Spitze ein Anstieg der Intensität. Die Maxima um A und C sind jedoch weiterhin vorhanden. Die Abbildungen 112(c) und (g) zeigen die Daten für einen Energieverlust von 1,2 eV. Die Intensitätsverschiebung von den Enden hin zur Spitze ist weiter fortgeschritten und das glo-



**Abbildung 113: Simulation des plasmonischen Partikels. (a) Auf- und Seitenansicht des Partikels mit drei markierten Punkten, an denen ein Energieverlustspektrum berechnet wurde. (b) Berechnete Energieverlustspektren der markierten Punkte.**

bale Intensitätsmaximum liegt nun an der Spitze, während die Enden nur noch schwächere lokale Maxima aufweisen. Auffällig bei den Messungen ist, dass das Ende C immer eine niedrigere Intensität als das Ende A aufweist. Dies könnte einerseits mit der unterschiedlichen Partikelgeometrie der Schenkel (Abb. 109) zusammenhängen, andererseits auch durch eine unterschiedliche lokale Partikeldicke. Weitere Messungen sowie angepasste Simulationen sind notwendig, um die genaue Ursache dieses nur schwach ausgeprägten Maximums zu klären. Die Moden um 0,85 und 1,2 eV können als erste und zweite Fundamentalmode angesehen werden.



**Abbildung 114: Simulierte E-Feldverteilungen einer plasmonischen V-Struktur bei 205,5 THz (0,85 eV) und 290,2 THz (1,2 eV). Die Anregung erfolgt mit einer ebenen Welle, die senkrecht (a, c) und parallel (b, d) zur Symmetrieachse polarisiert ist.**

In Abbildung 114 sind die Simulationsergebnisse einer vergleichbaren Goldstruktur gezeigt, die ebenfalls auf einer 25 nm dickem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Substrat platziert ist, welche jedoch optisch angeregt wurde. Die V-förmige Struktur ist durch ein Polygon mit drei Punkten definiert, das einen Öffnungswinkel von  $68^\circ$  und Schenkellängen von 140 nm aufweist. Die Struktur ist halbkreisförmig mit einem Radius von 25 nm entlang des

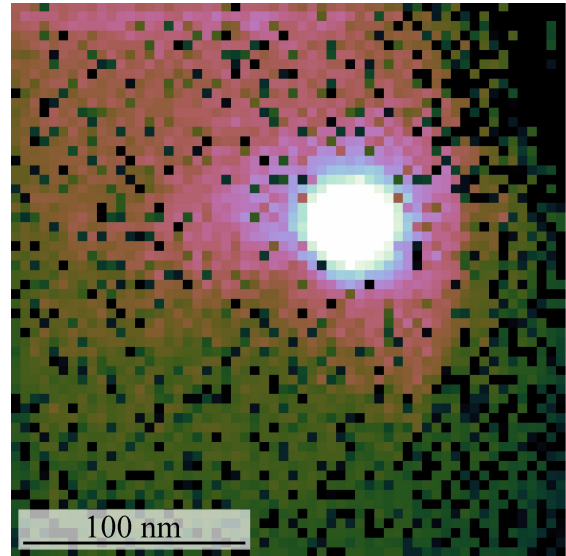
Polygons extrudiert. Die Kanten an den Enden sind mit einem Krümmungsradius von 25 nm abgerundet. An der Spitze beträgt der Krümmungsradius 7,5 nm. Die Rechnungen wurden mit der Software CST-MWS [66] durchgeführt und zeigen den Betrag des E-Felds in einem Ebenenschnitt 5 nm über dem Substrat. Die Intensitätsskalen sind in den Abbildungen (a-d) gleich. Die Anregung der Struktur erfolgt über einen Gaußpuls, welcher senkrecht (Abb. 114 (a, c)) bzw. parallel (b, d) zur Symmetrieachse in der Teilchenebene polarisiert ist. In Abbildung 114(a) und (d) sind prinzipiell die gleichen Moden zu sehen, wie sie bereits in den EELS-Messungen vorgestellt sind. Die Abbildungen 114(b) und (c) zeigen nur eine schwach ausgeprägte Feldstärke um das Partikel. Daraus folgt, dass für eine effiziente Anregung durch Licht für die Mode bei 0,85 eV/205,5 THz eine E-Feldkomponente senkrecht zur Symmetrieachse vorhanden sein. Analog muss das Licht zur Anregung der 1,2 eV/290,2 THz-Mode eine E-Feldkomponente besitzen, die parallel zur Symmetrieachse ausgerichtet ist. Die ermittelten Modenformen ergeben sich aus Symmetriegründen für solche V-förmigen Strukturen und sind in der Literatur z. B. von Yu und Mitautoren hinsichtlich ihrer Phasenverschiebung für den Wellenlängenbereich um 8  $\mu\text{m}$  unter Berücksichtigung der Längen- und Winkelvariation untersucht worden [24].

Bei einer Verlustenergie von 1,7 eV ergibt sich im Vergleich zu den Messungen (Abb. 112(d)) in der EEL-Simulation (Abb. 112(h)) eine völlig andere Mode. Die Simulationen zeigen, dass an der Außenkante der Strukturränder die Verlustwahrscheinlichkeit maximal sein sollte. In den Messdaten kann ebenfalls an den Randbereichen eine erhöhte Elektronenintensität beobachtet werden, wobei jedoch in der Strukturmitte zusätzlich eine hohe Intensität gemessen wird, die in den Simulationsergebnissen nur schwach ausgeprägt ist. Der Unterschied lässt sich auf zwei Einflüsse zurückführen, einem Kontaminationseffekt und einem breiten Energiebereich, der zur Darstellung genutzt wurde.

Hinweise auf eine Kontamination zeigen sich in den EEL-Daten, wenn über die Log-Ratio-Methode [129] in Digital Micrograph [125] die relative Dicke der Probe näherungsweise abgeschätzt wird. Die berechnete Probendicke  $t$  ist proportional zum natürlichen Logarithmus des Verhältnisses der Elektronenanzahl im gesamten Spektrum  $I_t$  zur Anzahl im ZLP  $I_0$ :

$$t = \lambda \cdot \ln(I_t/I_0).$$

Dabei wird das Energieverlustspektrum  $I_t$  bis auf 2 keV aus den energetisch höchsten 10 % des gemessenen Spektrums extrapoliert. Aufgrund der niedrigen maximal aufgezeichneten Energie von nur 46,2 eV und der kurzen Belichtungszeit ist eine absolute Dickenbestimmung nicht sinnvoll möglich, weshalb keine Zahlenwerte angegeben werden. Gleichwohl zeigt die relative Dickenkarte, dass in der Mitte der Struktur ein lokal scharf begrenzter Bereich mit einer deutlich erhöhten Schichtdicke existiert (Abb. 115). Die



**Abbildung 115:** Dickenkarte, die aus den EEL-Daten über die Log-Ratio-Methode berechnet ist. Zu erkennen ist ein Maximum in der Mitte der Struktur.

starke Lokalisation dieser Erhöhung deutet auf eine Kohlenstoffkontamination durch den Elektronenstrahl hin. Die genaue Ursache dieser Kontamination konnte nicht abschließend geklärt werden. Die an dieser Stelle erhöhte Schichtdicke führt zu einer erhöhten Energieabsorption. Dies hat ein stärkeres Absorptionssignal zur Folge und kann in der Datennachbearbeitung teilweise kompensiert werden, indem aus den absoluten Spektren relative Spektren berechnet und zur Darstellung genutzt werden. D. h. für jedes Spektrum wurde nach der Entfaltung zunächst die Gesamtzahl der zum Spektrum beitragenden Elektronen durch eine Addition über alle Energiekanäle ermittelt. Anschließend wurden die einzelnen Energiekanäle durch die Gesamtelektronenzahl dividiert. Die so prozessierten EEL-Daten für einen Energiebereich von  $1,7 \pm 0,2$  eV sind in Abb. 116(a) dargestellt und zeigen ein Plasmonenmuster, das schon deutlich besser zu den simulierten in Abb. 112(h) passt.

Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass zur Darstellung der gemessenen Plasmonen ein relativ breites Energieintervall von  $\pm 0,2$  eV genutzt wird, um die Bereiche erhöhter Intensität deutlich vom Hintergrundrauschen zu trennen. Die simulierte Verlustkarte in Abb. 112(h) zeigt hingegen lediglich einen schmalen Energieschnitt bei 1,7 eV. Das berechnete Energieverlustspektrum für die Kante (vgl. Abb. 113(b)) deutet jedoch auf eine energetisch breite Anregung hin, da der Peak um 1,7 eV nicht schmal, sondern

im Vergleich zu den anderen Peaks breit ist. Daher wurden für eine bessere Vergleichbarkeit der Simulationsergebnisse mit den Messdaten zehn zusätzliche Verlustwahrscheinlichkeitskarten im Energieintervall von 1,5-1,9 eV berechnet und addiert. Das Ergebnis ist in Abb. 116(b) gezeigt.

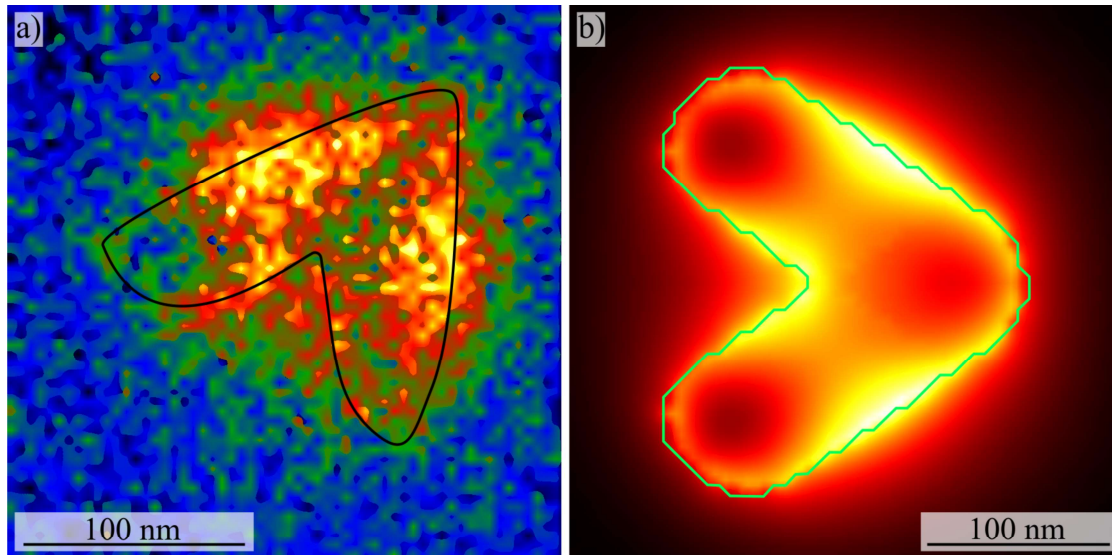


Abbildung 116: Plasmonenstruktur bei einem Energieschnitt von 1,7 eV. (a) Gemessene und prozessierte EEL-Karte. (b) Simulierte angepasste Verlustkarte, im Energiebereich zwischen 1,5-1,9 eV.

Die Messdaten für 1,7 eV stimmen in Tendenzen nach der angepassten Prozessierung ebenfalls mit den Simulationsergebnissen überein. Zu erkennen ist, dass in der Mitte der beiden Außenkanten sowohl in der Messung als auch in der Simulation die Verlustwahrscheinlichkeit maximal ist. Die Ausdehnung der Bereiche mit hoher Verlustwahrscheinlichkeit ist dabei nicht symmetrisch zur Partikelkante verteilt, sondern dringt im Vergleich zu dem Außenbereich in beiden Fällen deutlich weiter in den Partikelbereich ein. An den Innenseiten der Schenkel nahe dem „Knick“ auf der Teilchensymmetrieachse lassen sich sowohl in der Messung als auch in der Simulation erhöhte Verlustwahrscheinlichkeiten ablesen. An den Enden des Partikels sind in beiden Fällen Minima zu erkennen.

Zusammengefasst zeigen die Ergebnisse, dass mittels der neu entwickelten NSL-Methode plasmonische Strukturen hergestellt werden können. Durch die EELS-Analyse sind die einzelnen Plasmonenmoden der V-Strukturen eindeutig identifiziert worden und stimmen in ihrer Ausprägung und ihrer energetischen Lage mit theoretischen Simulationen überein.

## 9 Strukturierung zur Herstellung großflächiger plasmonischer Bauteile

Aufbauend auf den in Kapitel 8 gezeigten plasmonischen Eigenschaften wird in diesem Kapitel eine Möglichkeit zur zukünftigen Herstellung von optischen Bauteilen mittels der erweiterten Nanokugellithographie vorgestellt. Aus strukturierten Oberflächen, die mit speziell geformten Nanopartikeln beschichtet sind, können flache optische Bauteile hergestellt werden. Diese können zusätzlich neuartige Effekte zeigen, wie eine außerordentliche Brechung bis hin zu einem negativen Brechungsindex, wodurch z. B. fehlerfreie Linsen realisiert werden können [24, 25, 30, 31, 36, 130-133]. Dabei beruht das Funktionsprinzip der strahlformenden Bauteile auf einem ortsabhängigen zusätzlichen Phasenschub, den das abgestrahlte Licht an der Bauteiloberfläche erhält. Dadurch ist es möglich, die abgestrahlte Wellenfront entsprechend der gewünschten Funktion zu formen [24]. Bei der Realisierung eines Phasenschubs durch plasmonische Strukturen können zwei Konzepte unterschieden werden:

Einerseits kann der benötigte Phasenschub durch die Wechselwirkung von zirkular polarisiertem Licht mit lokal verschieden orientierten, aber ansonsten gleichen, stabförmigen Antennen realisiert werden [36, 131]. Das durch die Anregung mit einer zirkular polarisierten Welle von einer Nanoantenne emittierte Licht kann im Fernfeld in drei Teile zerlegt werden, wovon zwei einen Phasenschub zeigen. Der Anteil, der keinen Phasenschub zeigt, ist der normal gebrochene Anteil des Lichts. Von den beiden anderen Teilen dominiert derjenige Anteil, der entgegengesetzt zum Erregerfeld polarisiert ist. Dieser zeigt einen zusätzlichen Phasenschub in Abhängigkeit von der Orientierung der Nanoantenne. Durch eine Variation der Orientierung von vielen solchen Nanoantennen auf einer Substratoberfläche kann somit ein plasmonischer Phasengradient entlang dieser Oberfläche für zirkular polarisiertes Licht realisiert werden. Dadurch kann z. B. ein außerordentlicher Brechungseffekt realisiert werden [131].

Andererseits kann der benötigte Phasenschub durch eine offresonante Anregung von plasmonischen Strukturen erzielt werden [24]. Diese Funktionsweise wird im Folgenden ebenfalls anhand einer stabförmigen Antenne erläutert. Eine solche Antenne, die durch eine elektromagnetische Welle erregt wird, kann näherungsweise als harmoni-



scher Oszillator beschrieben werden. Die Resonanzfrequenz wird dabei u. a. durch die Antennenlänge bestimmt. Wird die Antenne weit unterhalb ihrer Resonanzfrequenz  $\omega_0$  angeregt, folgt das Polarisationsfeld der Nanoantenne der äußeren Anregung nahezu ohne Verzögerung, d. h. die Phasendifferenz geht gegen Null. Mit der Annäherung der Anregungsfrequenz an die Resonanzfrequenz erhöht sich die Phasendifferenz auf ca.  $0,5 \cdot \pi$  und nähert sich für  $\omega \gg \omega_0$  einer Phasendifferenz von  $\pi$  an. Eine resonante Anregung ist allerdings nur nahe der Eigenfrequenz  $\omega_0$  möglich, wodurch der Parameterraum für Anwendungen beschränkt wird. Dabei können die auftretenden Probleme der Intensitätsunterschiede teilweise durch eine veränderte Strukturgeometrie, z. B. V-förmige Strukturen, kompensiert werden [24, 25].

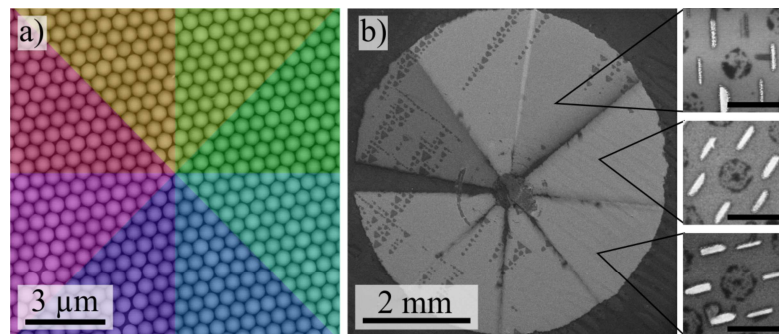
In beiden Konzepten müssen die Probenoberflächen segmentiert und in den einzelnen Segmenten unterschiedlich geformte bzw. verschieden orientierte Strukturen hergestellt werden. Unter Bezugnahme auf [24, 25, 131] werden hier drei mögliche optische Bauteile vorgestellt, deren Funktionsweise auf diesen Effekten beruht und die durch eine Ergänzung der in Kapitel 3.5 vorgestellten Methode hergestellt werden könnten.

### **Spiralphasenplatte**

Yu und Mitautoren zeigten, dass durch eine Segmentierung in acht Teile und eine Strukturierung mit V-förmigen Nanoantennen, die je nach Segment unterschiedliche Öffnungswinkel und Schenkellängen haben, die Funktion einer Spiralphasenplatte realisiert werden kann [24]. Die Strukturen wurden dabei über konventionelle Elektronenstrahlolithographie hergestellt. Für größere Strukturen wächst die Belichtungszeit stark an. Über die Nanokugellithographie können vergleichbare Strukturen zeitsparend parallel hergestellt werden. Zur Segmentierung wird die in Kapitel 4.2 (Abb. 45(b), S. 76) vorgestellte Blende verwendet. Dadurch kann gezielt ein Teilausschnitt eines Kreises mit einer der benötigten Nanostrukturen beschichtet werden, während die anderen Teile unbeschichtet bleiben. In einem sequentiellen Prozess wird die Blende anschließend um je einen Teilkreis rotiert und der nächste Bereich mit angepassten Nanostrukturen versehen.

Die Abbildung 117 zeigt erste Ergebnisse eines solchen Prozesses. Dabei ist die unbeschichtete Monolage mit den gewünschten Segmenten in Abb. 117(a) gezeigt. Die Far-

ben symbolisieren immer einen Bereich, der mit gleichen Nanoantennen beschichtet wird. Abbildung 117(b) zeigt die beschichtete Probe. Deutlich sind die acht unterschiedlich beschichteten Segmente zu erkennen. Jeder Bereich wurde mit unterschiedlich ausgerichteten Nanoantennen beschichtet. Nach dem Entfernen der Polystyrolkugeln sind REM-Aufnahmen von den verschiedenen Probensegmenten angefertigt worden, wobei die Ausrichtung der Probe zwischen den einzelnen Bildern festgehalten wurde. In Abb. 117(c) ist deutlich die unterschiedliche Ausrichtung der Nanoantennen in den einzelnen Teilbereichen zu erkennen.



**Abbildung 117:** Achtfach segmentierte Probe. (a) Nanokugelmaske aus 618 nm großen Kugeln. In verschiedenen Farben ist die Segmentierung der Probenbereiche, die mit unterschiedlichen Nanoantennen beschichtet werden sollen, dargestellt. (b) REM-Aufnahme einer beschichteten Probe. Die Kugelmaske wurde vor dem Depositionsprozess bei 100 °C für 300 s getempert. Deutlich sind die unterschiedlichen Probensegmente zu erkennen. Die seitlichen Einfügungen sind REM-Aufnahmen aus unterschiedlichen Segmenten der Probe nach dem Entfernen der Kugelmaske. Sie zeigen je nach Position auf der Probe unterschiedlich orientierte Stäbchen. Die Größenbalken entsprechen 500 nm.

Zur Herstellung wurde eine vorläufige Blende verwendet, die aus einer Metallplatte bestand, aus der ein Achtelkreis ausgeschnitten wurde. Obwohl das Herausschneiden der Blendenöffnung bereits per Elektrodrahterosion durchgeführt wurde, zeigt sich aufgrund der Fertigungstoleranzen von 0,2 mm eine deutliche Abweichung von der Idealform. Dies äußert sich einerseits in einer etwas zu kleinen Öffnung, wodurch nach dem achtfachen Drehen der Blende ein kleiner Teilkreis unbeschichtet bleibt (vgl. Abb. 117(b)). Andererseits ist die Blendenöffnung am Mittelpunkt nicht weit genug geöffnet, sodass in der Mitte der aufgedampften Fläche ein runder Teilbereich unbedeckt ist. Weiterhin ist die Blendendicke mit 1 mm relativ dick, wodurch die Teilbereichsränder durch die Kante beeinflusst wurden, indem dort weniger Material aufgedampft wurde als in der Mitte des Bereichs. Die Blende wurde zwischen den Aufdampfvorgängen ohne Führung gedreht, sodass es erstens teilweise zu minimalen Überschneidungen der bedampften Flächen kam und zweitens die Blende über die Ku-

gelmonolage rieb, sodass strukturelle Defekte in den Masken entstanden sind. Dennoch kann auf dem Substrat eine ortsabhängige Orientierung der Aufgedampften Strukturen entsprechend der Vorgabe beobachtet werden. In Abbildung 117(c) sind exemplarisch drei je nach Bereich auf der Probe unterschiedlich orientierte stäbchenförmige Antennen gezeigt. Dies ist der experimentelle Nachweis, dass durch die Verwendung einer zusätzlichen Blende ähnliche Anordnungen, wie sie zur Realisierung von optischen Bauteilen aus Metaoberflächen notwendig sind, hergestellt werden können.

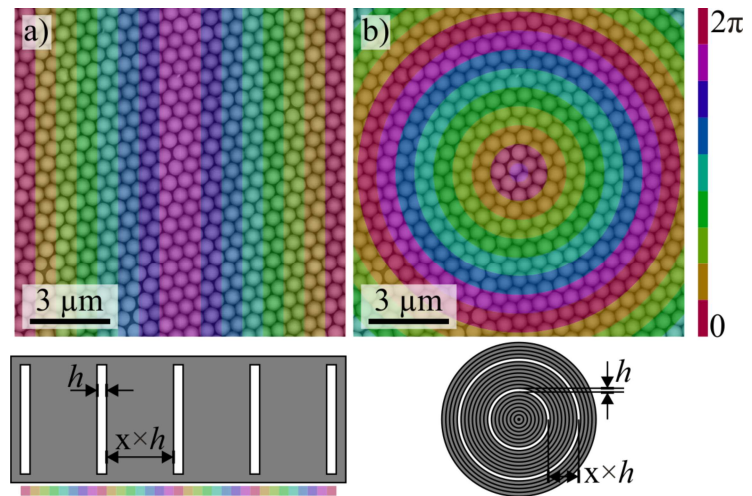
Zur Verbesserung der Herstellungsqualität wurde die in Kapitel 4.2 gezeigte Blende hergestellt und wird in zukünftigen Experimenten eingesetzt. Die Blende bietet durch die Verwendung von Streifen aus Aluminiumfolie den Vorteil einer dünnen, scharfkantigen und präzisen Aperturblende. Die Blende befindet sich zudem in einem Führungsring mit Rastmarkern, sodass ein präziser Drehvorgang der Blenden möglich ist. Im Folgenden werden zwei weitere Blendentypen vorgestellt, um aus Metaoberflächen Zylinder- und Rundlinsen herstellen zu können.

### **Zylinderlinse und Axicone/Linsen**

Das Phasenprofil einer Zylinderlinse zeigt an den Seiten eine geringe Phasenverzögerung, die zur Mitte hin zunimmt. Klassisch werden solche Linsen zum Beispiel durch rund geformte Glasstäbe realisiert. Durch eine spiegelsymmetrische, eindimensionale Variation der Strukturen lassen sich solche Phasenprofile auch durch strukturierte Oberflächen realisieren [132]. Zweidimensionale Linsen bzw. Axicone zeigen einen rotationssymmetrischen Phasengradienten, der vom Zentrum beginnend nach außen hin ab- bzw. zunimmt. Bei Linsen verläuft der Phasengradient dabei hyperbolisch, bei Axiconen hingegen linear [25].

In Abbildung 118 sind mögliche Phasenverläufe für eine Zylinderlinse (a) und ein Axicon (b) gezeigt. Jeweils darunter ist eine mögliche Blendenkonfiguration dargestellt, mit der in  $x$  Aufdampfvorgängen die Strukturierung durchgeführt werden kann. Dabei bestimmt  $x$  die Anzahl der Segmente mit unterschiedlicher Phasenverzögerung, in die das Intervall  $0-2\pi$  eingeteilt werden soll. Im gezeigten Beispiel ist  $x = 8$ .

Für eine lineare Strukturierung kann eine Gitterstruktur verwendet werden, bei der der Abstand der Aperturöffnungen genau dem  $x$ -fachen der Aperturbreiten  $h$  entsprechen muss. Nach jedem Beschichtungsvorgang wird die Blende dann um die Länge  $h$  verrückt. Soll eine spiegelsymmetrische Phasenverteilung erzeugt werden, müs-



**Abbildung 118:** Zwei verschiedene Phasenverzögerungsprofile. Darunter ist jeweils ein Blendentyp zur Realisierung des Profils mittels der NSL gezeigt. (a) Phasenverzögerungsprofil einer Zylinderlinse. (b) Phasenprofil eines Axicons.

sen zwei Blenden gegensätzlich aufeinander oder voneinander wegbewegt werden. Zur Erzeugung von rotationssymmetrischen Phasengradienten (Abb. 118(b)) können Ringe mit unterschiedlichen Durchmessern genutzt werden. Dabei werden immer diejenigen Ringe aus der geschlossenen Blende entfernt, deren Bereiche beschichtet werden sollen. In beiden Fällen wird pro Aufdampfvorgang ein Strukturtyp hergestellt, der die entsprechende Phasenverzögerung ermöglicht. Die Strukturen können wie z. B. entweder entsprechend orientierte Stabantennen [30-32] oder V-förmige Nanoantennen [24, 25] sein. In  $x$  Aufdampfvorgängen kann somit die gewünschte Nano- oder Mikrostrukturierung auf  $\text{mm}^2$  großen Bereichen erzeugt werden. Dabei können über die Kugelgröße die Periodizität und die Strukturgröße beeinflusst werden.



## 10 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode der Nanokugellithographie weiterentwickelt, um Nanopartikel maßgeschneidert herstellen und dadurch deren plasmonischen Eigenschaften über ihre Form gezielt einstellen zu können. Durch simultanes Drehen und Kippen einer mit einer thermisch behandelten Nanokugelmaske beschichteten Oberfläche ist es möglich, Nanopartikel mit einer nahezu frei wählbaren Form in einer geordneten Weise schnell, großflächig und kosteneffektiv auf unterschiedlichen Substratmaterialien mit einer Flächendichte im Bereich von  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  parallel durch Elektronenstrahlverdampfung zu erzeugen. Die mikroskopischen plasmonischen Eigenschaften eines über diese als Doppelwinkelnanokugellithographie bezeichneten Methode hergestellten Nanopartikels wurden mithilfe von STEM-EELS-Untersuchungen orts aufgelöst gemessen und stimmen mit Ergebnissen aus durchgeführten Simulationen überein. Abschließend wurde eine auf diesen Modifizierungen basierende Möglichkeit vorgestellt, neuartige optische Bauteile aus solchen Nanopartikeln schnell und großflächig herzustellen.

Zur Erweiterung der NSL-Technik wurden neue Methoden und Apparaturen zur

- Charakterisierung der Kugelmaske,
- Modifizierung der Nanokugeln,
- Simulation der dreidimensionalen Partikelgeometrie,
- Herstellung der Partikel und
- Fertigung optischer Bauteile durch zusätzliche Blenden

entwickelt und implementiert.

Zur **Charakterisierung** der großflächig hergestellten Kugelnanomasken wurde eine optische Methode und ein experimenteller Aufbau zur Bestimmung sowohl des Mono- und Doppellagenanteils als auch zur Erfassung der Kugeldomänen und deren Ausrichtung entwickelt und realisiert.

Um die Vielfalt der herstellbaren Strukturen zu erhöhen, wurde ein Versuchsaufbau zur großflächigen thermischen **Maskenmodifikation** von Polystyrolnanokugeln mit einer indirekten Möglichkeit zur *in-situ*-Beobachtung des nanoskopischen Temperatur-



schritts konstruiert und gebaut. Zusätzlich wurde zur Ionenstrahlinduzierten Sinterung von Nanokugelmasken aus  $\text{SiO}_2$  oder Polystyrol eine Ionenquelle in Betrieb genommen.

Für eine Vorhersage der **Nanopartikelgeometrie** wurde ein Ray-Trace-Algorithmus entwickelt, mit dem die Anordnung und die dreidimensionale Form der entstehenden Nanopartikel berechnet werden können. Die Ergebnisse stimmen mit AFM-Messungen von hergestellten Partikeln überein und dienen als Basis für die Berechnung der plasmonischen Eigenschaften der hergestellten Nanopartikel.

Zur **Herstellung der Partikel** ist eine Vakuumbeschichtungsanlage mit einem Elektronenstrahlverdampfer und einem computergesteuerten Probengoniometer konstruiert und implementiert worden. Dabei wird durch eine Software nach der Definition der gewünschten Partikelform das Probengoniometer während des Aufdampfvorgangs synchronisiert gesteuert.

Durch eine **zusätzliche Blende** können in sequentiell durchgeführten Bedampfungsvorgängen benachbarte Bereiche mit Nanostrukturen beschichtet werden, wodurch plasmonisch wirkende optische Bauteile hergestellt werden können (Kapitel 9).

Exemplarisch wurden die **plasmonischen Eigenschaften** eines einzelnen Nanopartikels, das über diese Methode hergestellt wurde, mit STEM-EELS orts aufgelöst ermittelt. Die dabei entstehenden „Datenwürfel“ wurden numerisch hinsichtlich Energiedriften, Energiefaltung und lokalen Probendickenvariationen nachbearbeitet und mit simulierten Energieverlustwahrscheinlichkeitskarten verglichen. Hierfür wurde erstmals die mittels eines Ray-Trace-Algorithmus vorhergesagte 3D-Morphologie der Nanopartikel als Input verwendet. Die Messergebnisse stimmen mit den Simulationsergebnissen überein und zeigen verschiedene Moden der lokalisierten Oberflächenplasmonen. Mit Hilfe zusätzlicher optischer Simulationen konnten eindeutig symmetrische bzw. asymmetrische Moden identifiziert werden.

## **Ausblick**

Das technologische Ziel zukünftiger Experimente muss eine homogenere Breitenverteilung der hergestellten Strukturen sein, um zusätzlich schmalbandigere Resonanzeffekte zu ermöglichen. Dazu muss die Qualität der Maskenöffnungen verbessert werden. Dies kann sowohl durch einen verbesserten Rakelprozess, z. B. einen mit Ultraschall unterstützten Selbstanordnungsprozesses, als auch durch die Wahl eines anderen Selbstanordnungsvorgangs geschehen. Zusätzlich kann der Sinterprozess der abgeschiedenen Masken weiter verbessert werden. Ein Ansatz könnte das im Rahmen dieser Arbeit vorbereitete ionenstrahlinduzierte Sintern der Nanokugelmasken sein.

Aufbauend auf die bereits in Kapitel 9 vorgestellten Blendentypen müssen diese erprobt und die Funktion dieser Technik durch optische Bauteilmessung verifiziert werden. Weitere Blendentypen in Kombination mit der gesteigerten Freiheit an großflächig herstellbaren Strukturmotiven können dazu genutzt werden, Metaoberflächen herzustellen, mit denen nichtlineare Effekte 2. und 3. Ordnung gezielt ausgenutzt werden können [39, 134]. Dabei könnte die Methode auch auf speziellen Substraten, wie z. B. ZnO oder Multilagen aus Dielektrikum und Metall, zur Strukturierung genutzt werden.

Die Strukturen können zusätzlich als Vorstrukturierung für weiter großflächige selbststrukturierende Prozesse genutzt werden. Erste Experimente zeigen, dass durch eine Vorstrukturierung mit Strukturen, die über die erweiterte NSL hergestellt wurden, die Anordnung von Blockcopolymeren gezielt gesteuert werden kann [135].

Die erweiterte NSL-Methode bietet zusätzliche Möglichkeiten zur Herstellung von dreidimensionalen Nanostrukturen, die mit einer konventionellen Elektronenstrahlithographie nicht erzeugt werden können. Wie in Kapitel 3.5.5 gezeigt, können Partikel mit lokal variierender Höhenverteilung durch einen angepassten Prozess hergestellt werden. Dadurch können Strukturen realisiert werden, die z. B. eine Chiralität besitzen [38].

Für die Anwendung dieser Methode zur Steigerung der Effizienz von Dünnschichtsolarzellen ist vor allem der Nanokugelabscheidvorgang entscheidend. Dieser sollte als Ergebnis eine nahezu vollständige Bedeckung der Solarzelle mit Nanokugeln ermögli-

chen, um Abschattungseffekte durch bedampfte Flächen zu verringern. Die Auswirkungen einer homogenen Breitenverteilung der Strukturen sollten ebenfalls berücksichtigt werden, wenngleich durch eine inhomogene Breitenverteilung lediglich die Resonanzbreite des Nanoantennenensembles vergrößert wird. Schmalbandige plasmonische Effekte sind für viele photovoltaische Anwendungen nicht notwendig.

## 11 Anhang

### A: Herleitung Maxwell-Gleichung im Frequenzraum mit Lorenz-Eichung

Gl. 38(a):

$$\begin{aligned}
 \nabla \mathbf{D} &= 4\pi \rho \\
 \Leftrightarrow \nabla \epsilon \mathbf{E} &= 4\pi \rho \\
 \Leftrightarrow \epsilon \cdot (\nabla \mathbf{E}) + \mathbf{E} \cdot (\nabla \epsilon) &= 4\pi \rho \\
 \Leftrightarrow \epsilon \nabla (\mathbf{i}k\mathbf{A} - \nabla \phi) + (\mathbf{i}k\mathbf{A} - \nabla \phi) \cdot \nabla \epsilon &= 4\pi \rho \\
 \Leftrightarrow \epsilon \mathbf{i}k(\nabla \mathbf{A}) - \epsilon (\nabla^2 \phi) + (\mathbf{i}k\mathbf{A} - \nabla \phi) \cdot (\nabla \epsilon) &= 4\pi \rho \\
 \Leftrightarrow \epsilon \mathbf{i}k \cdot \mathbf{i}k \epsilon \mu \phi - \epsilon \nabla^2 \phi + \mathbf{i}k\mathbf{A} \cdot \nabla \epsilon - \nabla \phi \cdot \nabla \epsilon &= 4\pi \rho \\
 \Leftrightarrow \epsilon (\nabla^2 + k^2 \epsilon \mu) \phi - \mathbf{i}k\mathbf{A} \cdot \nabla \epsilon + \nabla \phi \cdot \nabla \epsilon &= -4\pi \rho \\
 \Leftrightarrow \epsilon (\nabla^2 + k^2 \epsilon \mu) \phi &= -4\pi \rho + \mathbf{i}k\mathbf{A} \cdot \nabla \epsilon - \nabla \phi \cdot \nabla \epsilon \\
 \Leftrightarrow (\nabla^2 + k^2 \epsilon \mu) \phi &= -\frac{4\pi \rho}{\epsilon} + \frac{\mathbf{E} \cdot \nabla \epsilon}{\epsilon} \\
 \Leftrightarrow (\nabla^2 + k^2 \epsilon \mu) \phi &= -\frac{4\pi \rho}{\epsilon} + \mathbf{D} \cdot \nabla \frac{1}{\epsilon} \\
 \Leftrightarrow (\nabla^2 + k^2 \epsilon \mu) \phi &= -4\pi \left( \frac{\rho}{\epsilon} + \sigma_s \right)
 \end{aligned}$$

Gl. 38(b):

$$\begin{aligned}
 \nabla \times \mathbf{H} + \mathbf{i}k\mathbf{D} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} \\
 \nabla \times \left( \frac{1}{\mu} (\nabla \times \mathbf{A}) \right) + \mathbf{i}k\epsilon \mathbf{E} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} \\
 \frac{1}{\mu} (\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A})) + \left( \nabla \frac{1}{\mu} \right) \times (\nabla \times \mathbf{A}) + \mathbf{i}k\epsilon (\mathbf{i}k\mathbf{A} - \nabla \phi) &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} \\
 \frac{1}{\mu} (\nabla (\nabla \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}) + \left( \nabla \frac{1}{\mu} \right) \times (\nabla \times \mathbf{A}) - k^2 \epsilon \mathbf{A} - \mathbf{i}k\epsilon \nabla \phi &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} \\
 \frac{1}{\mu} (\nabla (\mathbf{i}k\epsilon \mu \phi) - \nabla^2 \mathbf{A}) + \left( \nabla \frac{1}{\mu} \right) \times (\nabla \times \mathbf{A}) - k^2 \epsilon \mathbf{A} - \mathbf{i}k\epsilon \nabla \phi &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} \\
 \frac{1}{\mu} (\mathbf{i}k\epsilon \mu (\nabla \phi) + \mathbf{i}k\epsilon \phi (\nabla \mu) + \mathbf{i}k\mu \phi (\nabla \epsilon) - \nabla^2 \mathbf{A}) + &= \\
 \left( \nabla \frac{1}{\mu} \right) \times (\nabla \times \mathbf{A}) - k^2 \epsilon \mathbf{A} - \mathbf{i}k\epsilon \nabla \phi &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} \\
 -\mathbf{i}k\epsilon \phi (\nabla \mu) - \mathbf{i}k\mu \phi (\nabla \epsilon) + \nabla^2 \mathbf{A} - &= \\
 \mu \left( \nabla \frac{1}{\mu} \right) \times (\nabla \times \mathbf{A}) + k^2 \epsilon \mu \mathbf{A} &= -\frac{4\pi}{c} \mu \mathbf{j} \\
 -\frac{4\pi}{c} \mu \mathbf{j} + \mathbf{i}k\epsilon \phi (\nabla \mu) + \mathbf{i}k\mu \phi (\nabla \epsilon) + \mu \left( \nabla \frac{1}{\mu} \right) \times (\nabla \times \mathbf{A}) &= (\nabla^2 + k^2 \epsilon \mu) \mathbf{A} \\
 -\frac{4\pi}{c} \mu \mathbf{j} + \mathbf{i}k\phi (\epsilon (\nabla \mu) + \mu (\nabla \epsilon)) + \mu \left( \nabla \frac{1}{\mu} \right) \times (\mu \mathbf{H}) &= (\nabla^2 + k^2 \epsilon \mu) \mathbf{A} \\
 -\frac{4\pi}{c} \mu \mathbf{j} + (\mathbf{i}\omega \phi \nabla (\epsilon \mu) + c \mathbf{H} \times (\nabla \mu)) &= (\nabla^2 + k^2 \epsilon \mu) \mathbf{A} \\
 -\frac{4\pi}{c} \cdot (\mu \mathbf{j} + \mathbf{m}) &= (\nabla^2 + k^2 \epsilon \mu) \mathbf{A}
 \end{aligned}$$

## B: Lösung der Maxwell-Gleichungen über Greensche Funktion

Herleitung von Gl. 39(a):

1. Greensche Funktion:

$$[\nabla^2 + k_j^2]G_j(\mathbf{r}) = -4\pi\delta(\mathbf{r})$$

$$G_j(\mathbf{r}) \text{ ist gegeben über } G_j(\mathbf{r}) = \frac{e^{ik_j r}}{r}.$$

2. Damit lässt sich die Lösung für  $\phi$  aus Gl. 38(a) angeben als:

$$\begin{aligned}\phi(\mathbf{r}) &= \int_V G_j(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \cdot \left( \frac{\rho(\mathbf{r}')}{\epsilon_j(\omega)} + \sigma_s(\mathbf{r}') \right) d\mathbf{r}' \\ \phi(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\epsilon_j(\omega)} \int_V G_j(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \cdot \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \int_V G_j(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \cdot \sigma_s(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'\end{aligned}$$

Da  $\sigma_s(\mathbf{r})$  nur dann von Null verschieden ist, wenn ein Mediumwechsel stattfindet (z. B. von  $\epsilon_1$  zu  $\epsilon_2$ ) und dieser Wechsel nur auf einem Partikelrand stattfinden kann, ist es möglich, das zweite Volumenintegral in ein Randintegral zu überführen:

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\epsilon_j(\omega)} \int_V G_j(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \cdot \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \int_S G_j(|\mathbf{r}-\mathbf{s}|) \cdot \sigma_j(\mathbf{s}) ds.$$

Analog dazu Herleitung von Gl. 39(b):

Lösung für  $\mathbf{A}$  aus Gl. 38 lässt sich angeben als:

$$\begin{aligned}\mathbf{A}(\mathbf{r}) &= \int_V G_j(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \cdot \left( \frac{\mu}{c} \mathbf{j}(\mathbf{r}') + \mathbf{m}(\mathbf{r}') \right) d\mathbf{r}' \\ \mathbf{A}(\mathbf{r}) &= \frac{\mu(\omega)}{c} \int_V G_j(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \int_V G_j(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'\end{aligned}$$

Auch hierbei hat  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$  nur auf dem Rand von Null verschiedene Einträge, weshalb hier wieder ein Oberflächenintegral über den Rand eingeführt werden kann:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu(\omega)}{c} \int_V G_j(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \int_S G_j(|\mathbf{r}-\mathbf{s}|) \cdot \mathbf{h}_j(\mathbf{s}) ds.$$

Die Größen  $\sigma_j(\mathbf{s})$  und  $\mathbf{h}_j(\mathbf{s})$  können so gewählt werden, dass einerseits die Einflüsse von  $\sigma_s$  bzw.  $\mathbf{m}$  Berücksichtigung finden, andererseits die Unstetigkeit von  $G_j(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)$  am Partikelrand für  $\mathbf{r}'=\mathbf{r}$  kompensiert wird. Zusätzlich können  $\sigma_j$  und  $\mathbf{h}_j$  so gewählt werden, dass mit ihnen die Stetigkeitsbedingungen der Felder an den Partikelrändern erfüllt sind.

**C: Herleitung von Gl. 41(a)**

Zunächst gilt mit 36a, 37b und 39a-b

$$\begin{aligned}
 \mathbf{n}_s \cdot \mathbf{D}_j &= \mathbf{n}_s \epsilon_j \mathbf{E}_j \\
 &= \mathbf{n}_s \cdot \epsilon_j (ik \mathbf{A}_j - \nabla \phi_j) \\
 &= \mathbf{n}_s \cdot \epsilon_j (ik (\mathbf{A}_j^{ext} + G_j \mathbf{h}_j) - \nabla (\phi_j^{ext} + G_j \sigma_j)).
 \end{aligned}$$

Dies wird in die Stetigkeitsbedingungen eingesetzt:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{n}_s \cdot \mathbf{D}_2 &= \mathbf{n}_s \cdot \mathbf{D}_1 \\
 \mathbf{n}_s \cdot \epsilon_2 (ik (\mathbf{A}_2^{ext} + G_2 \mathbf{h}_2) - \nabla (\phi_2^{ext} + G_2 \sigma_2)) &= \mathbf{n}_s \cdot \epsilon_1 (ik (\mathbf{A}_1^{ext} + G_1 \mathbf{h}_1) - \nabla (\phi_1^{ext} + G_1 \sigma_1)) \\
 \mathbf{n}_s \epsilon_2 ik \mathbf{A}_2^{ext} + \mathbf{n}_s \epsilon_2 ik G_2 \mathbf{h}_2 - \mathbf{n}_s \epsilon_2 \nabla \phi_2^{ext} - \epsilon_2 H_2 \sigma_2 &= \mathbf{n}_s \epsilon_1 ik \mathbf{A}_1^{ext} + \mathbf{n}_s \epsilon_1 ik G_1 \mathbf{h}_1 - \mathbf{n}_s \epsilon_1 \nabla \phi_1^{ext} - \epsilon_1 H_1 \sigma_1 \\
 ik \mathbf{n}_s (\epsilon_2 G_2 \mathbf{h}_2 - \epsilon_1 G_1 \mathbf{h}_1) + \epsilon_1 H_1 \sigma_1 - \epsilon_2 H_2 \sigma_2 &= \underbrace{\mathbf{n}_s [\epsilon_1 (ik \mathbf{A}_1^{ext} - \nabla \phi_1^{ext}) - \epsilon_2 (ik \mathbf{A}_2^{ext} - \nabla \phi_2^{ext})]}_{D^e}
 \end{aligned}$$

**D: Herleitung von Gl. 41(b)**

Für nichtmagnetische Materialien (z. B.  $\mu_j=1$ ) folgt mit der Gaußmann-Identität:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{n} \times \mathbf{H}_j &= \mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{A}_j) \\
 &= \nabla (\mathbf{n}_s \cdot \mathbf{A}_j) - \mathbf{A}_j (\mathbf{n}_s \cdot \nabla) \\
 &= \mathbf{n}_s \cdot ik \epsilon_j \mu_j \phi_j - (\mathbf{n}_s \nabla) \mathbf{A}_j
 \end{aligned}$$

Aus den Stetigkeitsbedingungen folgt:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{n}_s \times \mathbf{H}_2 &= \mathbf{n}_s \times \mathbf{H}_1 \\
 \mathbf{n}_s \cdot ik \epsilon_2 \mu_2 \phi_2 - (\mathbf{n}_s \nabla) \mathbf{A}_2 &= \mathbf{n}_s \cdot ik \epsilon_1 \mu_1 \phi_1 - (\mathbf{n}_s \nabla) \mathbf{A}_1 \\
 \mathbf{n}_s \cdot ik \epsilon_2 \mu_2 (\phi_2^{ext} + G_2 \sigma_2) - (\mathbf{n}_s \nabla) (\mathbf{A}_2^{ext} + G_2 \mathbf{h}_2) &= \mathbf{n}_s \cdot ik \epsilon_1 \mu_1 \phi_1 - (\mathbf{n}_s \nabla) \mathbf{A}_1 \\
 \mathbf{n}_s \cdot ik \epsilon_2 \mu_2 \phi_2^{ext} + \mathbf{n}_s \cdot ik \epsilon_2 \mu_2 G_2 \sigma_2 - (\mathbf{n}_s \nabla) \mathbf{A}_2^{ext} - \underbrace{(\mathbf{n}_s \nabla) G_2 \mathbf{h}_2}_{H_2} &= \mathbf{n}_s \cdot ik \epsilon_1 \mu_1 \phi_1 - (\mathbf{n}_s \nabla) \mathbf{A}_1 \\
 \mathbf{n}_s \cdot ik \epsilon_2 \mu_2 \phi_2^{ext} + \mathbf{n}_s \cdot ik \epsilon_2 \mu_2 G_2 \sigma_2 - (\mathbf{n}_s \nabla) \mathbf{A}_2^{ext} - H_2 \mathbf{h}_2 &= \mathbf{n}_s \cdot ik \epsilon_1 \mu_1 \phi_1^{ext} + \mathbf{n}_s \cdot ik \epsilon_1 \mu_1 G_1 \sigma_1 - (\mathbf{n}_s \nabla) \mathbf{A}_1^{ext} - H_1 \mathbf{h}_1 \\
 H_1 \mathbf{h}_1 - H_2 \mathbf{h}_2 - ik \mathbf{n}_s \cdot (\epsilon_1 \mu_1 G_1 \sigma_1 - \epsilon_2 \mu_2 G_2 \sigma_2) &= \underbrace{ik \mathbf{n}_s \cdot (\epsilon_1 \mu_1 \phi_1^{ext} - \epsilon_2 \mu_2 \phi_2^{ext}) + (\mathbf{n}_s \nabla) (\mathbf{A}_2^{ext} - \mathbf{A}_1^{ext})}_{\alpha}
 \end{aligned}$$



**E: Umstellen von Gl. 41(a) nach  $\sigma_2$**

$$\begin{aligned}
 D^{ext} &= H_1 \epsilon_1 \sigma_1 - H_2 \epsilon_2 \sigma_2 - ik \mathbf{n}_s (G_1 \epsilon_1 \mathbf{h}_1 - G_2 \epsilon_2 \mathbf{h}_2) \\
 D^{ext} &= \underbrace{H_1 G_1^{-1} G_1 \epsilon_1 \sigma_1}_{\Sigma_1} - \underbrace{H_2 G_2^{-1} G_2 \epsilon_2 \sigma_2}_{\Sigma_2} - ik \mathbf{n}_s (G_1 \epsilon_1 \mathbf{h}_1 - G_2 \epsilon_2 \mathbf{h}_2) \\
 D^{ext} &= \Sigma_1 G_1 \epsilon_1 \sigma_1 - \Sigma_2 G_2 \epsilon_2 \sigma_2 - ik \mathbf{n}_s (G_1 \epsilon_1 \mathbf{h}_1 - G_2 \epsilon_2 \mathbf{h}_2) \\
 D^{ext} &= \Sigma_1 \underbrace{G_1 \epsilon_1 G_1^{-1}}_{L_1} (G_2 \sigma_2 + \phi^{ext}) - \Sigma_2 \underbrace{G_2 \epsilon_2 G_2^{-1}}_{L_2} G_2 \sigma_2 - ik \mathbf{n}_s (G_1 \epsilon_1 \mathbf{h}_1 - G_2 \epsilon_2 \mathbf{h}_2) \\
 D^{ext} &= \Sigma_1 L_1 G_2 \sigma_2 + \Sigma_1 L_1 \phi^{ext} - \Sigma_2 L_2 G_2 \sigma_2 - ik \mathbf{n}_s (G_1 \epsilon_1 \mathbf{h}_1 - G_2 \epsilon_2 \mathbf{h}_2) \\
 D^{ext} &= \Sigma_1 L_1 G_2 \sigma_2 + \Sigma_1 L_1 \phi^{ext} - \Sigma_2 L_2 G_2 \sigma_2 - \\
 &\quad ik \mathbf{n}_s \left( \underbrace{G_1 \epsilon_1 G_1^{-1}}_{L_1} (\mathbf{A}^{ext} + G_2 \mathbf{h}_2) - \underbrace{G_2 \epsilon_2 G_2^{-1}}_{L_2} G_2 \mathbf{h}_2 \right) \\
 D^{ext} &= \Sigma_1 L_1 G_2 \sigma_2 + \Sigma_1 L_1 \phi^{ext} - \Sigma_2 L_2 G_2 \sigma_2 - ik \mathbf{n}_s (L_1 (\mathbf{A}^{ext} + G_2 \mathbf{h}_2) - L_2 G_2 \mathbf{h}_2) \\
 D^{ext} &= \Sigma_1 L_1 G_2 \sigma_2 + \Sigma_1 L_1 \phi^{ext} - \Sigma_2 L_2 G_2 \sigma_2 - ik \mathbf{n}_s L_1 \mathbf{A}^{ext} - \\
 &\quad ik \mathbf{n}_s L_1 G_2 \mathbf{h}_2 + ik \mathbf{n}_s L_2 G_2 \mathbf{h}_2 \\
 D^{ext} &= (\Sigma_1 L_1 - \Sigma_2 L_2) G_2 \sigma_2 + \Sigma_1 L_1 \phi^{ext} - ik \mathbf{n}_s L_1 \mathbf{A}^{ext} + ik \mathbf{n}_s (L_2 - L_1) G_2 \mathbf{h}_2 \\
 D^{ext} &= (\Sigma_1 L_1 - \Sigma_2 L_2) G_2 \sigma_2 + \Sigma_1 L_1 \phi^{ext} - ik \mathbf{n}_s L_1 \mathbf{A}^{ext} + \\
 &\quad ik \mathbf{n}_s (L_2 - L_1) G_2 G_2^{-1} \Delta^{-1} (\vec{\alpha}_T + ik \mathbf{n}_s (L_1 - L_2) \cdot G_2 \sigma_2) \\
 D^{ext} &= (\Sigma_1 L_1 - \Sigma_2 L_2) G_2 \sigma_2 + \Sigma_1 L_1 \phi^{ext} - ik \mathbf{n}_s L_1 \mathbf{A}^{ext} + \\
 &\quad ik \mathbf{n}_s (L_2 - L_1) \Delta^{-1} \vec{\alpha}_T + ik \mathbf{n}_s (L_2 - L_1) \Delta^{-1} ik \mathbf{n}_s (L_1 - L_2) \cdot G_2 \sigma_2 \\
 D^{ext} &= (\Sigma_1 L_1 - \Sigma_2 L_2) G_2 \sigma_2 + \Sigma_1 L_1 \phi^{ext} - ik \mathbf{n}_s L_1 \mathbf{A}^{ext} + \\
 &\quad ik \mathbf{n}_s (L_2 - L_1) \Delta^{-1} \vec{\alpha}_T - k^2 \mathbf{n}_s (L_2 - L_1) \Delta^{-1} \mathbf{n}_s (L_1 - L_2) \cdot G_2 \sigma_2 \\
 &\quad \Sigma_1 L_1 \phi^{ext} - ik \mathbf{n}_s L_1 \mathbf{A}^{ext} + ik \mathbf{n}_s (L_2 - L_1) \Delta^{-1} \vec{\alpha}_T + \\
 D^{ext} &= \underbrace{\left[ (\Sigma_1 L_1 - \Sigma_2 L_2) + k^2 \mathbf{n}_s (L_1 - L_2) \Delta^{-1} \mathbf{n}_s (L_1 - L_2) \right]}_{\Sigma} \cdot G_2 \sigma_2 \\
 \sigma_2 &= G_2^{-1} \Sigma^{-1} \left[ \underbrace{D^{ext} - \Sigma_1 L_1 \phi^{ext} + ik \mathbf{n}_s L_1 \mathbf{A}^{ext}}_{D_T^{ext}} - ik \mathbf{n}_s (L_2 - L_1) \Delta^{-1} \vec{\alpha}_T \right] \\
 \sigma_2 &= G_2^{-1} \Sigma^{-1} \left[ D_T^{ext} - ik \mathbf{n}_s (L_2 - L_1) \Delta^{-1} \vec{\alpha}_T \right]
 \end{aligned}$$

**F: Umstellen von Gl. 41(b) nach  $\mathbf{h}_2$** 

$$\mathbf{h}_1 = G_1^{-1}(\Delta \mathbf{A} + G_2 \mathbf{h}_2), \quad \sigma_1 = G_1^{-1}(G_2 \sigma_2 + \phi_2^{ext}(\mathbf{s}) - \phi_1^{ext}(\mathbf{s}))$$

Ausgehend von Gl. 41(b) und unter Benutzung von Gl. 40(a-b) gilt:

$$\begin{aligned}
 H_1 \mathbf{h}_1 - H_2 \mathbf{h}_2 &= \vec{\alpha} + ik \mathbf{n}_s G_1 \epsilon_1 \mu_1 \sigma_1 - ik \mathbf{n}_s G_2 \epsilon_2 \mu_2 \sigma_2 \\
 \underbrace{H_1 G_1^{-1}}_{\Sigma_1} \underbrace{(A_2^{ext} - A_1^{ext})}_{A^{ext}} + G_2 \mathbf{h}_2 - H_2 \mathbf{h}_2 &= ik \mathbf{n}_s \underbrace{G_1 \epsilon_1 \mu_1 G_1^{-1}}_{L_1} (G_2 \sigma_2 + \underbrace{\phi_2^{ext} - \phi_1^{ext}}_{\phi^{ext}}) - \\
 &\quad ik \mathbf{n}_s G_2 \epsilon_2 \mu_2 \sigma_2 + \vec{\alpha} \\
 \Sigma_1 A^{ext} + \Sigma_1 G_2 \mathbf{h}_2 - H_2 \mathbf{h}_2 &= \vec{\alpha} + ik \mathbf{n}_s L_1 G_2 \sigma_2 + ik \mathbf{n}_s L_1 \phi^{ext} - \\
 &\quad ik \mathbf{n}_s G_2 \epsilon_2 \mu_2 \sigma_2 \\
 \Sigma_1 G_2 \mathbf{h}_2 - H_2 \mathbf{h}_2 &= \underbrace{\vec{\alpha} - \Sigma_1 A^{ext} + ik \mathbf{n}_s L_1 \phi^{ext}}_{\vec{\alpha}_T} + \\
 &\quad ik \mathbf{n}_s L_1 G_2 \sigma_2 - ik \mathbf{n}_s G_2 \epsilon_2 \mu_2 \sigma_2 \\
 \Sigma_1 G_2 \mathbf{h}_2 - \underbrace{H_2 G_2^{-1} G_2 \mathbf{h}_2}_{\Sigma_2} &= \vec{\alpha}_T + ik \mathbf{n}_s (L_1 - L_2) \cdot G_2 \sigma_2 \\
 \underbrace{(\Sigma_1 - \Sigma_2) G_2 \mathbf{h}_2}_{\Delta} &= \vec{\alpha}_T + ik \mathbf{n}_s (L_1 - L_2) \cdot G_2 \sigma_2 \\
 \mathbf{h}_2 &= G_2^{-1} \Delta^{-1} (\vec{\alpha}_T + ik \mathbf{n}_s (L_1 - L_2) \cdot G_2 \sigma_2)
 \end{aligned}$$

Abkürzungen:

$$\Sigma_j = H_j G_j^{-1}$$

$$L_j = G_j \epsilon_j \mu_j G_j^{-1}$$

$$A^{ext} = A_2^{ext} - A_1^{ext}$$

$$\phi^{ext} = \phi_2^{ext} - \phi_1^{ext}$$

$$\vec{\alpha} = (\mathbf{n}_s \cdot \nabla_s) (A_2^{ext} - A_1^{ext}) + ik \mathbf{n}_s (\epsilon_1 \mu_1 \phi_1^{ext} - \epsilon_2 \mu_2 \phi_2^{ext})$$

$$\vec{\alpha}_T = \vec{\alpha} - \Sigma A^{ext} + ik \mathbf{n}_s L_1 \phi^{ext}$$

**G: Programme**

Die entwickelten Programme und Algorithmen befinden sich auf dem beiliegenden Datenträger.

## 12 Literaturverzeichnis

- [1]: International Energy Agency, *Solar Energy Perspectives*, OECD Publishing, Paris (2011), ISBN: 9789264124585.
- [2]: U. S. Energy Information Administration, *International Energy Outlook 2017 - Report Number: DOE/EIA-0484(2017)*, Washington 2017. URL: <https://www.eia.gov/outlooks/archive/ieo17/>. Abgerufen am 10.10.2018.
- [3]: BP p.l.c., *BP Statistical Review of World Energy*, London 2018. URL: <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>. Abgerufen am 10.10.2018.
- [4]: Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE, *Photovoltaics Report 2018*, F 2018. URL: <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>. Abgerufen am 10.10.2018.
- [5]: V. E. Ferry, L. A. Sweatlock, D. Pacifici und H. A. Atwater, *Plasmonic Nanostructure Design for Efficient Light Coupling into Solar Cells*, *Nano Letters* **8** (12), S. 4391-4397 (2008), DOI: 10.1021/nl8022548.
- [6]: Y. A. Akimov und W. S. Koh, *Design of Plasmonic Nanoparticles for Efficient Subwavelength Light Trapping in Thin-Film Solar Cells*, *Plasmonics* **6** (1), S. 155-161 (2010), DOI: 10.1007/s11468-010-9181-4.
- [7]: H. A. Atwater und A. Polman, *Plasmonics for improved photovoltaic devices*, *Nature Materials* **9** (3), S. 205-213 (2010), DOI: 10.1038/nmat2629.
- [8]: X. Ren, J. Cheng, S. Zhang, X. Li, T. Rao, L. Huo, J. Hou und W. C. H. Choy, *High Efficiency Organic Solar Cells Achieved by the Simultaneous Plasmon-Optical and Plasmon-Electrical Effects from Plasmonic Asymmetric Modes of Gold Nanostars*, *Small* **12** (37), S. 5200-5207 (2016), DOI: 10.1002/sml.201601949.
- [9]: P. Yu, Y. Yao, J. Wu, X. Niu, A. L. Rogach und Z. Wang, *Effects of Plasmonic Metal Core - Dielectric Shell Nanoparticles on the Broadband Light Absorption Enhancement in Thin Film Solar Cells*, *Scientific Reports* **7** (1) (2017), DOI: 10.1038/s41598-017-08077-9.
- [10]: S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer Science+Business Media LLC, New York (2007), ISBN: 978-0387-37825-1.
- [11]: J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White und M. L. Brongersma, *Plasmonics for extreme light concentration and manipulation*, *Nature Materials* **9** (3), S. 193-204 (2010), DOI: 10.1038/nmat2630.

- [12]: J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao und R. P. V. Duyne, *Biosensing with plasmonic nanosensors*, *Nature Materials* **7** (6), S. 442-453 (2008), DOI: 10.1038/nmat2162.
- [13]: S Barizuddin und S Bok, *Plasmonic Sensors for Disease Detection - A Review*, *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology* **7** (3) (2016), DOI: 10.4172/2157-7439.1000373.
- [14]: P. Anger, P. Bharadwaj und L. Novotny, *Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence*, *Physical Review Letters* **96** (11) (2006), DOI: 10.1103/physrevlett.96.113002.
- [15]: M. G. Albrecht und J. A. Creighton, *Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode*, *Journal of the American Chemical Society* **99** (15), S. 5215-5217 (1977), DOI: 10.1021/ja00457a071.
- [16]: D. L. Jeanmaire und R. P. V. Duyne, *Surface raman spectroelectrochemistry*, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **84** (1), S. 1-20 (1977), DOI: 10.1016/s0022-0728(77)80224-6.
- [17]: S. Li, M. L. Pedano, S.-H. Chang, C. A. Mirkin und G. C. Schatz, *Gap Structure Effects on Surface-Enhanced Raman Scattering Intensities for Gold Gapped Rods*, *Nano Letters* **10** (5), S. 1722-1727 (2010), DOI: 10.1021/nl100099g.
- [18]: A. J. Haes und R. P. V. Duyne, *A Nanoscale Optical Biosensor:~ Sensitivity and Selectivity of an Approach Based on the Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Triangular Silver Nanoparticles*, *Journal of the American Chemical Society* **124** (35), S. 10596-10604 (2002), DOI: 10.1021/ja020393x.
- [19]: T. Schumacher, K. Kratzer, D. Molnar, M. Hentschel, H. Giessen und M. Lippitz, *Nanoantenna-enhanced ultrafast nonlinear spectroscopy of a single gold nanoparticle*, *Nature Communications* **2** (1) (2011), DOI: 10.1038/ncomms1334.
- [20]: E. Stratakis und E. Kymakis, *Nanoparticle-based plasmonic organic photovoltaic devices*, *Materials Today* **16** (4), S. 133-146 (2013), DOI: 10.1016/j.mattod.2013.04.006.
- [21]: X. Gu, T. Qiu, W. Zhang und P. K. Chu, *Light-emitting diodes enhanced by localized surface plasmon resonance*, *Nanoscale Research Letters* **6** (1), S. 199 (2011), DOI: 10.1186/1556-276x-6-199.
- [22]: G. Lozano, S. R. Rodriguez, M. A. Verschuuren und J. G. Rivas, *Metallic nanostructures for efficient LED lighting*, *Light: Science & Applications* **5** (6), S. e16080-e16080 (2016), DOI: 10.1038/lsa.2016.80.
- [23]: M.-K. Kwon, J.-Y. Kim, B.-H. Kim, I.-K. Park, C.-Y. Cho, C. C. Byeon und S.-J. Park, *Surface-Plasmon-Enhanced Light-Emitting Diodes*, *Advanced Materials* **20** (7), S. 1253-1257 (2008), DOI: 10.1002/adma.200701130.

- [24]: N. Yu, P. Genevet, M. A. Kats, F. Aieta, J.-P. Tetienne, F. Capasso und Z. Gaburro, *Light Propagation with Phase Discontinuities: Generalized Laws of Reflection and Refraction*, Science **334** (a), S. 333-337 (2011), DOI: 10.1126/science.1210713.
- [25]: F. Aieta, P. Genevet, M. A. Kats, N. Yu, R. Blanchard, Z. Gaburro und F. Capasso, *Aberration-Free Ultrathin Flat Lenses and Axicons at Telecom Wavelengths Based on Plasmonic Metasurfaces*, Nano Lett. **12** (9), S. 4932-4936 (2012), DOI: 10.1021/nl302516v.
- [26]: C. L. Haynes, A. D. McFarland, M. T. Smith, J. C. Hulteen und R. P. Van Duyne, *Angle-resolved nanosphere lithography: manipulation of nanoparticle size, shape, and interparticle spacing*, The Journal of Physical Chemistry B **106** (8), S. 1898-1902 (2002), DOI: 10.1021/jp013570.
- [27]: G. Zhang und D. Wang, *Fabrication of Heterogeneous Binary Arrays of Nanoparticles via Colloidal Lithography*, Journal of the American Chemical Society **130** (17), S. 5616-5617 (2008), DOI: 10.1021/ja710771j.
- [28]: A. Nemiroski, M. Gonidec, J. M. Fox, P. Jean-Remy, E. Turnage und G. M. Whitesides, *Engineering Shadows to Fabricate Optical Metasurfaces*, ACS Nano **8** (11), S. 11061-11070 (2014), DOI: 10.1021/nn504214b.
- [29]: S. Syrenova, C. Wadell und C. Langhammer, *Shrinking-Hole Colloidal Lithography: Self-Aligned Nanofabrication of Complex Plasmonic Nanoantennas*, Nano Letters **14** (5), S. 2655-2663 (2014), DOI: 10.1021/nl500514y.
- [30]: X. Chen, L. Huang, H. Mühlenbernd, G. Li, B. Bai, Q. Tan, G. Jin, C.-W. Qiu, S. Zhang und T. Zentgraf, *Dual-polarity plasmonic metalens for visible light*, Nature Communications **3**, S. 1198 (2012), DOI: 10.1038/ncomms2207.
- [31]: X. Chen, L. Huang, H. Mühlenbernd, G. Li, B. Bai, Q. Tan, G. Jin, C.-W. Qiu, T. Zentgraf und S. Zhang, *Reversible Three-Dimensional Focusing of Visible Light with Ultrathin Plasmonic Flat Lens*, Advanced Optical Materials **1** (7), S. 517-521 (2013), DOI: 10.1002/adom.201300102.
- [32]: S. Zhang, X. Chen, L. Huang, B. Bai, Q. Tan, G. Jin, H. Mühlenbernd, T. Zentgraf, G. Li und C.-W. Qiu, *Metalens with convex and concave functionality*, SPIE Newsroom (2013), DOI: 10.1117/2.1201304.004812.
- [33]: N. Fang, *Sub-Diffraction-Limited Optical Imaging with a Silver Superlens*, Science **308** (5721), S. 534-537 (2005), DOI: 10.1126/science.1108759.
- [34]: K. R. Chen, *Focusing of light beyond the diffraction limit of half the wavelength*, Optics Letters **35** (22), S. 3763 (2010), DOI: 10.1364/ol.35.003763.

- [35]: J. Kern, S. Großmann, N. V. Tarakina, T. Häckel, M. Emmerling, M. Kamp, J.-S. Huang, P. Biagioni, J. C. Prangsma und B. Hecht, *Atomic-Scale Confinement of Resonant Optical Fields*, Nano Letters **12** (11), S. 5504-5509 (2012), DOI: 10.1021/nl302315g.
- [36]: G. Zheng, H. Mühlenbernd, M. Kenney, G. Li, T. Zentgraf und S. Zhang, *Metasurface holograms reaching 80% efficiency*, Nature Nanotechnology **10** (4), S. 308-312 (2015), DOI: 10.1038/nnano.2015.2.
- [37]: J. K. Gansel, M. Thiel, M. S. Rill, M. Decker, K. Bade, V. Saile, G. von Freymann, S. Linden und M. Wegener, *Gold helix photonic metamaterial as broadband circular polarizer*, Science **325** (5947), S. 1513-1515 (2009).
- [38]: B. Frank, X. Yin, M. Schäferling, J. Zhao, S. M. Hein, P. V. Braun und H. Giessen, *Large-Area 3D Chiral Plasmonic Structures*, ACS Nano **7** (7), S. 6321-6329 (2013), DOI: 10.1021/nn402370x.
- [39]: G. Li, S. Chen, N. Pholchai, B. Reineke, P. W. H. Wong, E. B. Pun, K. W. Cheah, T. Zentgraf und S. Zhang, *Continuous control of the nonlinearity phase for harmonic generations*, Nat Mater **14** (6), S. 607-612 (2015), DOI: 10.1038/nmat4267.
- [40]: C. Schlickriede, N. Waterman, B. Reineke, P. Georgi, G. Li, S. Zhang und T. Zentgraf, *Imaging through Nonlinear Metalens Using Second Harmonic Generation*, Advanced Materials **30** (8), S. 1703843 (2018), DOI: 10.1002/adma.201703843.
- [41]: H. W. Deckman und J. H. Dunsmuir, *Natural lithography*, Applied Physics Letters **41** (4), S. 377 (1982), DOI: 10.1063/1.93501.
- [42]: J. C. Hulteen und R. P. Van Duyne, *Nanosphere lithography: a materials general fabrication process for periodic particle array surfaces*, Journal of Vacuum Science & Technology A **13** (3), S. 1553-1558 (1995).
- [43]: J. C. Hulteen, D. A. Treichel, M. T. Smith, M. L. Duval, T. R. Jensen und R. P. V. Duyne, *Nanosphere Lithography:~ Size-Tunable Silver Nanoparticle and Surface Cluster Arrays*, The Journal of Physical Chemistry B **103** (19), S. 3854-3863 (1999), DOI: 10.1021/jp9904771.
- [44]: N. Denkov, O. Velev, P. Kralchevski, I. Ivanov, H. Yoshimura und K. Nagayama, *Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates*, Langmuir **8** (12), S. 3183-3190 (1992).
- [45]: P. Kumnorkaew, Y.-K. Ee, N. Tansu und J. F. Gilchrist, *Investigation of the deposition of microsphere monolayers for fabrication of microlens arrays*, Langmuir **24** (21), S. 12150-12157 (2008).
- [46]: K. Chen, S. V. Stoianov, J. Bangerter und H. D. Robinson, *Restricted meniscus convective self-assembly*, Journal of Colloid and Interface Science **344** (2), S. 315-320 (2010), DOI: 10.1016/j.jcis.2010.01.010.

- [47]: J. Chen, P. Dong, D. Di, C. Wang, H. Wang, J. Wang und X. Wu, *Controllable fabrication of 2D colloidal-crystal films with polystyrene nanospheres of various diameters by spin-coating*, Applied Surface Science **270**, S. 6-15 (2013), DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.11.165.
- [48]: M. Trau, D. A. Saville und I. A. Aksay, *Field-Induced Layering of Colloidal Crystals*, Science **272** (5262), S. 706-709 (1996), DOI: 10.1126/science.272.5262.706.
- [49]: K.-Q. Zhang und X. Y. Liu, *In situ observation of colloidal monolayer nucleation driven by an alternating electric field*, Nature **429** (6993), S. 739-743 (2004), DOI: 10.1038/nature02630.
- [50]: T. Wen und S. A. Majetich, *Ultra-Large-Area Self-Assembled Monolayers of Nanoparticles*, ACS Nano **5** (11), S. 8868-8876 (2011), DOI: 10.1021/nn2037048.
- [51]: C. Zhang, S. Cvetanovic und J. M. Pearce, *Fabricating ordered 2-D nano-structured arrays using nanosphere lithography*, MethodsX **4**, S. 229-242 (2017), DOI: 10.1016/j.mex.2017.07.001.
- [52]: A. S. Dimitrov und K. Nagayama, *Steady-state unidirectional convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays*, Chemical Physics Letters **243** (5-6), S. 462-468 (1995), DOI: 10.1016/0009-2614(95)00837-t.
- [53]: A. S. Dimitrov und K. Nagayama, *Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces*, Langmuir **12** (5), S. 1303-1311 (1996), DOI: 10.1021/la9502251.
- [54]: S.-M. Yang, S. G. Jang, D.-G. Choi, S. Kim und H. K. Yu, *Nanomachining by Colloidal Lithography*, Small **2** (4), S. 458-475 (2006), DOI: 10.1002/sml.200500390.
- [55]: W. Kern und D. A. Puotinen, *Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology*, RCA Rev. **31**, S. 187-206 (1970).
- [56]: W. Kern, *The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology*, Journal of The Electrochemical Society **137** (6), S. 1887 (1990), DOI: 10.1149/1.2086825.
- [57]: O. Stern, *Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht*, Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie **30** (21-22), S. 508-516 (1924), DOI: 10.1002/bbpc.192400182.
- [58]: G. Lagaly, O. Schulz und R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale (German Edition)*, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag | Springer-Verlag, Darmstadt, Berlin, Heidelberg (1997), ISBN: 3-7985-1087-3.



- [59]: P. Born, S. Blum, A. Munoz und T. Kraus, *Role of the Meniscus Shape in Large-Area Convective Particle Assembly*, *Langmuir* **27** (14), S. 8621-8633 (2011), DOI: 10.1021/la2006138.
- [60]: T. Young, *An Essay on the Cohesion of Fluids*, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **95** (0), S. 65-87 (1805), DOI: 10.1098/rstl.1805.0005.
- [61]: A. Kosiorek, W. Kandulski, H. Glaczynska und M. Giersig, *Fabrication of Nanoscale Rings, Dots, and Rods by Combining Shadow Nanosphere Lithography and Annealed Polystyrene Nanosphere Masks*, *Small* **1** (4), S. 439-444 (2005), DOI: 10.1002/sml.200400099.
- [62]: J. Lindner, B. Gehl und B. Stritzker, *Shape modifications of self-organised colloidal silica nanomasks on silicon*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **242** (1-2), S. 167-169 (2006), DOI: 10.1016/j.nimb.2005.08.067.
- [63]: L. Novotny, *Effective Wavelength Scaling for Optical Antennas*, *Physical Review Letters* **98** (26) (2007), DOI: 10.1103/physrevlett.98.266802.
- [64]: S. I. Bozhevolnyi, *Chapter 1 Dynamic components utilizing long-range surface plasmon polaritons* in: *Nanophotonics with Surface Plasmons*, Elsevier, (2006), S. 1-34, DOI: 10.1016/s1871-0018(06)02001-2.
- [65]: D. Meschede, *Gerthsen Physik*, Springer Berlin Heidelberg, (2015), ISBN: 978-3-662-45977-5.
- [66]: CST, *Computer Simulation Technology GmbH*, CST studio suite (2017).
- [67]: T. Weiland, *Eine Methode zur Lösung der Maxwellschen Gleichungen für sechskomponentige Felder auf diskreter Basis*, *Electronics and Communication (AEÜ)* **31** (3), S. 116-120 (1977).
- [68]: T. Weiland, *Time domain electromagnetic field computation with finite difference methods*, *International Journal of Numerical Modelling: Electronic Networks, Devices and Fields* **9** (4), S. 295-319 (1996), DOI: 10.1002/(sici)1099-1204(199607)9:4<295::aid-jnm240>3.0.co;2-8.
- [69]: T. Weiland, *Verfahren und Anwendungen der Feldsimulation I - Skriptum zur Vorlesung*, (2012).
- [70]: J.-P. Berenger, *A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves*, *Journal of Computational Physics* **114** (2), S. 185-200 (1994), DOI: 10.1006/jcph.1994.1159.
- [71]: B. Krietenstein, R. Schuhmann, P. Thoma und T. Weiland, *The perfect boundary approximation technique facing the big challenge of high precision field computation*, *Proc. of the XIX International Linear Accelerator Conference (LINAC'98)*, Chicago, USA, S. 860-862 (1998).

- [72]: K. Yee, *Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media*, IEEE Transactions on antennas and propagation **14** (3), S. 302-307 (1966).
- [73]: U. Hohenester und A. Trögler, *MNPBEM - A Matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles*, Computer Physics Communications **183** (2), S. 370-381 (2012), DOI: 10.1016/j.cpc.2011.09.009.
- [74]: U. Hohenester, *Simulating electron energy loss spectroscopy with the MNPBEM toolbox*, Computer Physics Communications **185** (3), S. 1177-1187 (2014), DOI: 10.1016/j.cpc.2013.12.010.
- [75]: J. Waxenegger, A. Trügler und U. Hohenester, *Plasmonics simulations with the MNPBEM toolbox: Consideration of substrates and layer structures*, Computer Physics Communications **193**, S. 138-150 (2015), DOI: 10.1016/j.cpc.2015.03.023.
- [76]: F. Garcia de Abajo und A. Howie, *Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics*, Phys. Rev. B **65** (11) (2002), DOI: 10.1103/physrevb.65.115418.
- [77]: F. J. Garcia de Abajo, *Optical excitations in electron microscopy*, Rev. Mod. Phys. **82** (1), S. 209-275 (2010), DOI: 10.1103/revmodphys.82.209.
- [78]: A. Trügler, *Optical Properties of Metallic Nanoparticles*, Springer International Publishing, Schweiz (2016), ISBN: 978-3-319-25074-8.
- [79]: R. H. Ritchie, *Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films*, Physical Review **106** (5), S. 874-881 (1957), DOI: 10.1103/physrev.106.874.
- [80]: M. Wutz, *Wutz Handbuch Vakuumtechnik - Theorie und Praxis*, Hrsg.: K. Jousten, Vieweg+Teubner Verlag | Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden (2004), ISBN: 978-3-322-96971-2.
- [81]: A. Kosiorek, W. Kandulski, P. Chudzinski, K. Kempa und M. Giersig, *Shadow Nanosphere Lithography: Simulation and Experiment*, Nano Letters **4** (7), S. 1359-1363 (2004), DOI: 10.1021/nl049361t.
- [82]: C. Brodehl, S. Greulich-Weber und J. K. N. Lindner, *An Algorithm for Tailoring of Nanoparticles by Double Angle Resolved Nanosphere Lithography*, MRS Proceedings **1748** (2015), DOI: 10.1557/opl.2015.77.
- [83]: G. Seguíni, J. L. Curi, S. Spiga, G. Tallarida, C. Wiemer und M. Perego, *Solid-state dewetting of ultra-thin Au films on SiO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>*, Nanotechnology **25** (49), S. 495603 (2014), DOI: 10.1088/0957-4484/25/49/495603.
- [84]: J. F. Blinn, *A Generalization of Algebraic Surface Drawing*, ACM Trans. Graph. **1** (3), S. 235-256 (1982), DOI: 10.1145/357306.357310.

- [85]: I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero und A. M. Baro, *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*, Review of Scientific Instruments **78** (1), S. 013705 (2007), DOI: 10.1063/1.2432410.
- [86]: K. Brassat, *Surface nanopatterning by self-assembly techniques: Nanosphere - and block copolymer lithography*, Dissertation, Universität Paderborn (2018).
- [87]: K. Brassat, F. Assion, U. Hilleringmann und J. K. N. Lindner, *Self-organization of nanospheres in trenches on silicon surfaces*, physica status solidi (a) **210** (8), S. 1485-1489 (2013), DOI: 10.1002/pssa.201200899.
- [88]: C. Brodehl, S. Greulich-Weber und J. K. N. Lindner, *Fabrication of tailored nanoantennas on large areas for plasmonic devices*, Materials Today: Proceedings **4**, S. 44-S51 (2017), DOI: 10.1016/j.matpr.2017.05.009.
- [89]: E. B. Graper, *Distribution and Apparent Source Geometry of Electron-Beam-Heated Evaporation Sources*, Journal of Vacuum Science and Technology **10** (1), S. 100-103 (1973), DOI: 10.1116/1.1317914.
- [90]: P. S. T. GmbH, *Distribution of Electron Beam Evaporators*, 2003.
- [91]: M. Strothmann, *Inbetriebnahme und Charakterisierung einer Kaufmann-Ionenquelle*, Universität Paderborn, Fakultät Naturwissenschaften, Bachelorarbeit (2018).
- [92]: P. M. Hodges, *Niederenergetische Ionenstrahlmodifikation von Nanostrukturen - Experimenteller Aufbau und erste Anwendungen*, Universität Paderborn, Fakultät Naturwissenschaften, Bachelorarbeit (2018).
- [93]: D. Wolke, *Entwicklung einer Steuerung eines spektroskopischen Mikroskop-Reflektometers*, Universität Paderborn, Fakultät Naturwissenschaften, Bachelorarbeit (2017).
- [94]: M. A. Green, *Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300K including temperature coefficients*, Solar Energy Materials and Solar Cells **92** (11), S. 1305-1310 (2008), DOI: 10.1016/j.solmat.2008.06.009.
- [95]: S. A. Dyakov, V. A. Tolmachev, E. V. Astrova, S. G. Tikhodeev, V. Y. Timoshenko und T. S. Perova, *Numerical methods for calculation of optical properties of layered structures* in: *International Conference on Micro- and Nano-Electronics 2009*, Hrsg.: K. A. Valiev und A. A. Orlikovsky, SPIE, (2009), DOI: 10.1117/12.862566.
- [96]: A. Garahan, L. Pilon, J. Yin und I. Saxena, *Effective optical properties of absorbing nanoporous and nanocomposite thin films*, Journal of Applied Physics **101** (1), S. 014320 (2007), DOI: 10.1063/1.2402327.

- [97]: N. J. Hutchinson, T. Coquil, A. Navid und L. Pilon, *Effective optical properties of highly ordered mesoporous thin films*, Thin Solid Films **518** (8), S. 2141-2146 (2010), DOI: 10.1016/j.tsf.2009.08.048.
- [98]: I. H. Malitson, *Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica*, Journal of the Optical Society of America **55** (10), S. 1205 (1965), DOI: 10.1364/josa.55.001205.
- [99]: X. Ma, J. Q. Lu, R. S. Brock, K. M. Jacobs, P. Yang und X.-H. Hu, *Determination of complex refractive index of polystyrene microspheres from 370 to 1610 nm*, Physics in medicine and biology **48** (24), S. 4165 (2003), DOI: 10.1088/0031-9155/48/24/013.
- [100]: A. R. Smith, *Color gamut transform pairs*, ACM SIGGRAPH Computer Graphics **12** (3), S. 12-19 (1978), DOI: 10.1145/965139.807361.
- [101]: D. Drude, *Simulation von Transportvorgängen bei der konvektiven Selbstanordnung von Nanokugeln in kolloidalen Suspensionen*, Universität Paderborn, Fakultät Naturwissenschaften, Masterarbeit (2017).
- [102]: O. Delléa, O. Shavdina, P. Fugier, P. Coronel, E. Ollier und S.-F. Désage, *Control Methods in Microspheres Precision Assembly for Colloidal Lithography* in: *Precision Assembly Technologies and Systems*, Springer Berlin Heidelberg, (2014), S. 107-117, DOI: 10.1007/978-3-662-45586-9\_14.
- [103]: D.-G. Choi, H. K. Yu, S. G. Jang und S.-M. Yang, *Colloidal Lithographic Nanopatterning via Reactive Ion Etching*, Journal of the American Chemical Society **126** (22), S. 7019-7025 (2004), DOI: 10.1021/ja0319083.
- [104]: D. Kraus, J. Lindner und B. Stritzker, *Ion beam induced sintering of colloidal polystyrene nano-masks*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **257** (1-2), S. 455-458 (2007), DOI: 10.1016/j.nimb.2007.01.031.
- [105]: T. Riedl, M. Strake, W. Sievers und J. K. Lindner, *Thermal Modification of Nanoscale Mask Openings in Polystyrene Sphere Layers*, MRS Proceedings **1663** (2014), DOI: 10.1557/opl.2014.312.
- [106]: B. Wunderlich, *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Springer, Berlin Heidelberg (2005), ISBN: 3-540-23629-5.
- [107]: U. Hilleringmann, *Silizium-Halbleitertechnologie*, 4., durchgesehene und ergänzte Auflage, Teubner B.G. GmbH, Stuttgart Leipzig Wiesbaden (2004), ISBN: 3-519-30149-0.
- [108]: Z. Dong, C. Sun, J. Si und X. Deng, *A tunable plasmonic nano-antenna based on metal-graphene double-nanorods*, Laser Physics Letters **15** (5), S. 056202 (2018), DOI: 10.1088/1612-202x/aab445.

- [109]: J. B. Pendry, A. J. Holden, D. Robbins und W. Stewart, *Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena*, Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on **47** (11), S. 2075-2084 (1999).
- [110]: S. Linden, *Magnetic Response of Metamaterials at 100 Terahertz*, Science **306** (5700), S. 1351-1353 (2004), DOI: 10.1126/science.1105371.
- [111]: G. Boudarham, N. Feth, V. Myroshnychenko, S. Linden, J. Garcia de Abajo, M. Wegener und M. Kociak, *Spectral Imaging of Individual Split-Ring Resonators*, Physical Review Letters **105** (25) (2010), DOI: 10.1103/physrevlett.105.255501.
- [112]: F. von Cube, S. Irsen, J. Niegemann, C. Matyssek, W. Hergert, K. Busch und S. Linden, *Spatio-spectral characterization of photonic meta-atoms with electron energy-loss spectroscopy [Invited]*, Optical Materials Express **1** (5), S. 1009 (2011), DOI: 10.1364/ome.1.001009.
- [113]: F. von Cube, J. Niegemann, S. Irsen, D. C. Bell und S. Linden, *Angular-resolved electron energy loss spectroscopy on a split-ring resonator*, Phys. Rev. B **89** (11) (2014), DOI: 10.1103/physrevb.89.115434.
- [114]: B. N. Dutta und B. Dayal, *Lattice Constants and Thermal Expansion of Gold up to 878 °C by X-Ray Method*, physica status solidi (b) **3** (3), S. 473-477 (1963), DOI: 10.1002/pssb.19630030312.
- [115]: P. B. Johnson und R. W. Christy, *Optical Constants of the Noble Metals*, Phys. Rev. B **6**, S. 4370-4379 (1972), DOI: 10.1103/PhysRevB.6.4370.
- [116]: K. Luke, Y. Okawachi, M. R. E. Lamont, A. L. Gaeta und M. Lipson, *Broadband mid-infrared frequency comb generation in a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> microresonator*, Optics Letters **40** (21), S. 4823 (2015), DOI: 10.1364/ol.40.004823.
- [117]: A. Jacobson, *gptoolbox: Geometry Processing Toolbox*, 2018. URL: <https://github.com/alecjacobson/gptoolbox>.
- [118]: J. Nelayah, M. Kociak, O. Stéphan, F. J. G. de Abajo, M. Tencé, L. Henrard, D. Taverna, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán und C. Colliex, *Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle*, Nature Physics **3** (5), S. 348-353 (2007), DOI: 10.1038/nphys575.
- [119]: A. Campos, A. Arbouet, J. Martin, D. Gérard, J. Proust, J. Plain und M. Kociak, *Plasmonic Breathing and Edge Modes in Aluminum Nanotriangles*, ACS Photonics **4** (5), S. 1257-1263 (2017), DOI: 10.1021/acsp Photonics.7b00204.
- [120]: D. Rossouw, M. Couillard, J. Vickery, E. Kumacheva und G. A. Botton, *Multipolar Plasmonic Resonances in Silver Nanowire Antennas Imaged with a Subnanometer Electron Probe*, Nano Letters **11** (4), S. 1499-1504 (2011), DOI: 10.1021/nl200634w.

- [121]: F.-P. Schmidt, H. Ditlbacher, U. Hohenester, A. Hohenau, F. Hofer und J. R. Krenn, *Dark Plasmonic Breathing Modes in Silver Nanodisks*, Nano Lett. **12** (11), S. 5780-5783 (2012), DOI: 10.1021/nl3030938.
- [122]: M. Horák, K. Bukvišová, V. Švarc, J. Jaskowiec, V. Křápek und T. Šikola, *Comparative study of plasmonic antennas fabricated by electron beam and focused ion beam lithography*, Scientific Reports **8** (1) (2018), DOI: 10.1038/s41598-018-28037-1.
- [123]: O. Nicoletti, F. de la Peña, R. K. Leary, D. J. Holland, C. Ducati und P. A. Midgley, *Three-dimensional imaging of localized surface plasmon resonances of metal nanoparticles*, Nature **502** (7469), S. 80-84 (2013), DOI: 10.1038/nature12469.
- [124]: F. von Cube, S. Irsen, R. Diehl, J. Niegemann, K. Busch und S. Linden, *From Isolated Metaatoms to Photonic Metamaterials: Evolution of the Plasmonic Near-Field*, Nano Letters **13** (2), S. 703-708 (2013), DOI: 10.1021/nl3043757.
- [125]: Gatan, *Digital Micrograph, Version 3.20.1314.0*, (2018).
- [126]: R. K. Zheng, *Electron Energy Loss Spectroscopy in: Microscopy and imaging science: practical approaches to applied research and education*, Hrsg.: A. Méndez-Vilas, Formatex Research Center, Badajoz (2017), S. 545-586, ISBN: 978-84-942134-9-6.
- [127]: R. Egerton, H. Qian und M. Malac, *Improving the energy resolution of X-ray and electron energy-loss spectra*, Micron **37** (4), S. 310-315 (2006), DOI: 10.1016/j.micron.2005.11.005.
- [128]: *Handbook of Optical Constants of Solids*, Hrsg.: E. D. Palik, Elsevier, Orlando, San Diego, New York, London, Toronto, Montreal, Sydney, Tokyo (1985), ISBN: 978-0-08-054721-3.
- [129]: T. Malis, S. C. Cheng und R. F. Egerton, *EELS log-ratio technique for specimen-thickness measurement in the TEM*, Journal of Electron Microscopy Technique **8** (2), S. 193-200 (1988), DOI: 10.1002/jemt.1060080206.
- [130]: J. B. Pendry, *Negative Refraction Makes a Perfect Lens*, Physical Review Letters **85** (18), S. 3966-3969 (2000), DOI: 10.1103/physrevlett.85.3966.
- [131]: L. Huang, X. Chen, H. Mühlenbernd, G. Li, B. Bai, Q. Tan, G. Jin, T. Zentgraf und S. Zhang, *Dispersionless Phase Discontinuities for Controlling Light Propagation*, Nano Letters **12** (11), S. 5750-5755 (2012), DOI: 10.1021/nl303031j.
- [132]: M. Kang, T. Feng, H.-T. Wang und J. Li, *Wave front engineering from an array of thin aperture antennas*, Optics Express **20** (14), S. 15882 (2012), DOI: 10.1364/oe.20.015882.

- [133]: N. Yu und F. Capasso, *Flat optics with designer metasurfaces*, Nat Mater **13** (2), S. 139-150 (2014), DOI: 10.1038/nmat3839.
- [134]: H. Probst und T. Zentgraf, *Designermaterialien für nichtlineare Optik*, Physik in unserer Zeit **47** (2), S. 84-89 (2016), DOI: 10.1002/piuz.201601427.
- [135]: T. Eichelberger, *Nanoskalige Blockcopolymer Lamellen auf großflächig vorstrukturierten Siliziumoberflächen*, Universität Paderborn, Fakultät für Naturwissenschaften, Masterarbeit (2018).



**Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:**

**Poster**

Gyrotropic Metamaterials, C. Brodehl, S. Greulich-Weber, J. K. N. Lindner,  
GRK-Meeting 2012, Paderborn, Deutschland, 04.-05.12.2012.

Gyrotropic Metamaterials, C. Brodehl, S. Greulich-Weber, J. K. N. Lindner, Europhotonics Spring School 2013, Pforzheim, Deutschland, 08.-10.04.2013.

Colloidal nano-lithography: state-of-the-art, K. Brassat, J. Pauly, R. Kemper, M. Strake, C. Brodehl, W. Sievers, T. Riedl, J. K. N. Lindner, 46th Biennial Meeting of the Colloid Society, Paderborn, Deutschland, 23.-25.09.2013.

Double-Angle-Resolved Nanosphere Lithography

C. Brodehl, S. Greulich-Weber, J. K. N. Lindner, Europhot. Spring School 2014, Proquerolle, Frankreich, 31.03.-04.04.2014.

Surface patterning by nanosphere lithography, K. Brassat, C. Brodehl, J. Pauly, D. Drude, J. Achtelik, T. Riedl, J. K. N. Lindner, Workshop Ionenstrahlen und Nanostrukturen 2014, Paderborn, Deutschland, 20.-22.07.2014.

Nanosphere lithography for the creation of nanoparticle arrays with tailored shape, C. Brodehl, S. Greulich-Weber, J. K. N. Lindner, EMRS Fall Meeting 2014, Warschau, Polen, 15.-19.09.2014.

Numerical analysis of defects in colloidal nanosphere masks, D. Drude, K. Brassat, C. Brodehl, T. Riedl, J. K. N. Lindner, EMRS Fall Meeting 2014, Warschau, Polen, 15.-19.09.2014.

Fabrication of Arrays of Nanoparticles with Arbitrarily Designed Shape, C. Brodehl, S. Greulich-Weber, J. K. N. Lindner, GRK-Meeting 2014, Paderborn, Deutschland, 08.-09.12.2014.

Variable-distance nanogap electrodes in a microfluidic channel, K. Brassat, C. Brodehl, M. Wahle, J. K. N. Lindner, GRK-Meeting 2014, Paderborn, Deutschland, 08.-09.12.2014.

Self-assembly for the directed self-assembly of smaller objects in a microfluidic channel, K. Brassat, C. Brodehl, M. Wahle, J. K. N. Lindner, MRS Fall Meeting 2014, Boston, Massachusetts, 30.11.-05.12.2014.

Fabrication of Arrays of Nanoparticles with Arbitrarily Designed Shape, C. Brodehl, S. Greulich-Weber, J. K. N. Lindner, MRS Fall Meeting 2014, Boston, Massachusetts, 30.11-05.12.2014.

Variable-distance nanogap electrodes in a microfluidic channel, K. Brassat, C. Brodehl, M. Wahle, J. K. N. Lindner, Europhot. Spring School 2015, Paderborn, Deutschland, 2015.

Writing billions of tailored plasmonic nanostructures at once, C. Brodehl, S. Greulich-Weber, J. K. N. Lindner, Europhot. Spring School 2015, Paderborn, Deutschland, 2015.

Correlation between defect densities in colloidal nanosphere masks and experimental parameters, D. Drude, K. Brassat, C. Brodehl, J. K. N. Lindner, E-MRS Fall Meeting 2015, Warschau, Polen, 14.-19.09.2015.

Fabricating metasurface-based optical devices with a low-cost technique, C. Brodehl, S. Greulich-Weber, J. K. N. Lindner, Fortschrittskolleg LEM Doktorandenkolloquium 2016, Paderborn, Deutschland, 21.03.-22.03.2016.

Fabricating metasurface-based optical devices with a low-cost technique  
C. Brodehl, S. Greulich-Weber, J. K. N. Lindner, Europhotonics Spring School 2016, Porquerolle, Frankreich, 30.03.-01.04.2016.

Metallic nanoparticles created by double angle controlled nanosphere lithography investigated by transmission electron microscopy, C. Brodehl, T. Riedl, S. Greulich-Weber, J. K. N. Lindner, Europhotonivs Spring School 2017, Barcelona, Spanien, 22.-24.03.2017.

### **Vorträge**

Combining ray tracing and nanosphere lithography, C. Brodehl, S. Greulich-Weber, J. K. N. Lindner, GRK Meeting 2013, Paderborn, Deutschland, 25.-26.11.2013.

Tuning the distance between opposing metallic nanotips formed by a template-assisted self-assembly process, K. Brassat, C. Brodehl, M. Wahle, J. K. N. Lindner, MRS Spring Meeting 2014, San Francisco, California, 21.-25.04.2014.

Three-dimensional analysis of mask-clogging effects of nanoparticles fabricated by nanosphere lithography, C. Brodehl, T. Riedl, S. Greulich-Weber, J. K. N. Lindner, E-MRS Spring Meeting 2015, Lille, Frankreich, 11.-15.05.2015.

How to create billions of tailored plasmonic nanoparticles in half an hour, C. Brodehl, S. Greulich-Weber, J. K. N. Lindner, JungakademikerInnen Symposium ‚Materialien für die Photonik‘, Essen, Deutschland, 30.09.2015.

Self-assembled nanogap electrodes in microfluidic channels, K. Brassat, C. Brodehl, M. Wahle, J. K. N. Lindner, GRK-Meeting 2015, Paderborn, Deutschland, 24.-25.11.2015.

How to create billions of tailored plasmonic nanoparticles in half an hour, C. Brodehl, S. Greulich-Weber, J. K. N. Lindner, GRK-Meeting 2015, Paderborn, Deutschland, 24.-25.11.2015.

Fabricating metasurface-based optical devices with a low-cost technique, C. Brodehl, S. Greulich-Weber, J. K. N. Lindner, E-MRS Spring Meeting 2016, Lille, Frankreich, 02.-06.05.2016.

Plenary talk: Nanopatterning of surfaces with nanosphere lithography, block copolymer lithography and combinations of both, K. Brassat, C. Brodehl, J. K. N. Lindner  
ICPAM-11, Cluj-Napoca, Romania, 8.-14.09.2016.

Creation of tailored nanopartiles on large scale for optical devices, C. Brodehl, S. Greulich-Weber, J. K. N. Lindner  
7. NRW Nano-konferenz 2016, 07.-08.12.2016.

Invited talk: Regular surface nanopatterning with nanosphere lithography, block copolymer lithography and combinations of both, K. Brassat, C. Brodehl, J. K. N. Lindner, BraMat 2017, Brasov, Romania, 9.-11.03.2017.

### **Paper**

An Algorithm for Tailoring of Nanoparticles by Double Angle Resolved Nanosphere Lithography, C. Brodehl, S. Greulich-Weber, J. K. N. Lindner, MRS Proceedings 2015, Cambridge University Press, 1748, DOI: 10.1557/opl.2015.77.

Fabrication of tailored nanoantennas on large areas for plasmonic devices, C. Brodehl, S. Greulich-Weber, J. K. N. Lindner, Materials Today: Proceedings 2017, 4, S. 44-51, DOI: 10.1016/j.matpr.2017.05.009.



## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die mich während der Erstellung dieser Dissertation unterstützt haben. Im Besonderen gilt mein Dank:

- Herrn Prof. Dr. Jörg K. N. Lindner für die Möglichkeit diese Arbeit an seinem Lehrstuhl anfertigen zu können, seine wissenschaftliche Anleitung sowie die Begutachtung dieser Arbeit.
- Herrn Prof. Dr. Cedrik Meier für die Betreuung als Zweitgutachter.
- Herrn Prof. Dr. Siegmund Greulich-Weber für die zahlreichen Hilfestellungen, Diskussionen und das Korrekturlesen dieser Arbeit.
- Herrn Dr. Marc G. Willinger vom Fritz Haber Institut der Max Planck Gesellschaft in Berlin für die Bereitstellung des TEMs.
- Frau Kristina Duschik vom Lehrstuhl für Werkstoffkunde (Prof. Dr. M. Schaper) und Herrn Dr. Thomas Riedl für vorbereitende TEM-Untersuchungen.
- Dem TEM-Propenpräparationsteam, Herrn Tim Eichelberger, Frau Melanie Reinecke und Frau Franziska Barkhausen, für die Präparation von TEM-Proben.
- Herrn Jörg Ullmann aus dem Fachgebiet Nachrichtentechnik (Prof. Dr. R. Häb-Umbach) sowie Herrn Matthias Strothmann und Herrn Philipp Hodges für die Hilfe bei der Installation der Ionenquelle.
- Herrn Dr. Andre Hildebrandt aus der AG Theoretical Electrical Engineering (Prof. Dr. J. Förstner) für die Hilfestellungen bei den CST-Rechnungen sowie Herrn Prof. Dr. J. Förstner für die Bereitstellung der Rechenzeit.
- Herrn Thomas Hett aus der AG Sensorik (Prof. Dr. U. Hilleringmann) für die LPCVD-Beschichtung.
- Herrn Maximilian Albert aus der AG Nanophotonics & Nanomaterials (Prof. Dr. C. Meier) für die Ellipsometriemessungen.
- Herrn Dennis Drude für diverse Rakelproben.
- Herrn Julius Bürger für seine Zeit am REM.
- Den Mitarbeitern der Feinmechanikwerkstatt und der Elektronikwerkstatt für die Anfertigung zahlreicher Bauteile.
- Meiner Frau Katrin für ihre dauerhafte Unterstützung und meiner Familie, insbesondere meinem Vater, für das Korrekturlesen dieser Arbeit.





## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Dissertation selbstständig verfasst, noch nicht anderweitig für Prüfungszwecke vorgelegt, keine anderen als die angegebenen Quellen oder Hilfsmittel verwendet sowie wörtliche oder sinngemäße Zitate als solche gekennzeichnet habe.

---

Datum, Ort

---

Christoph Brodehl