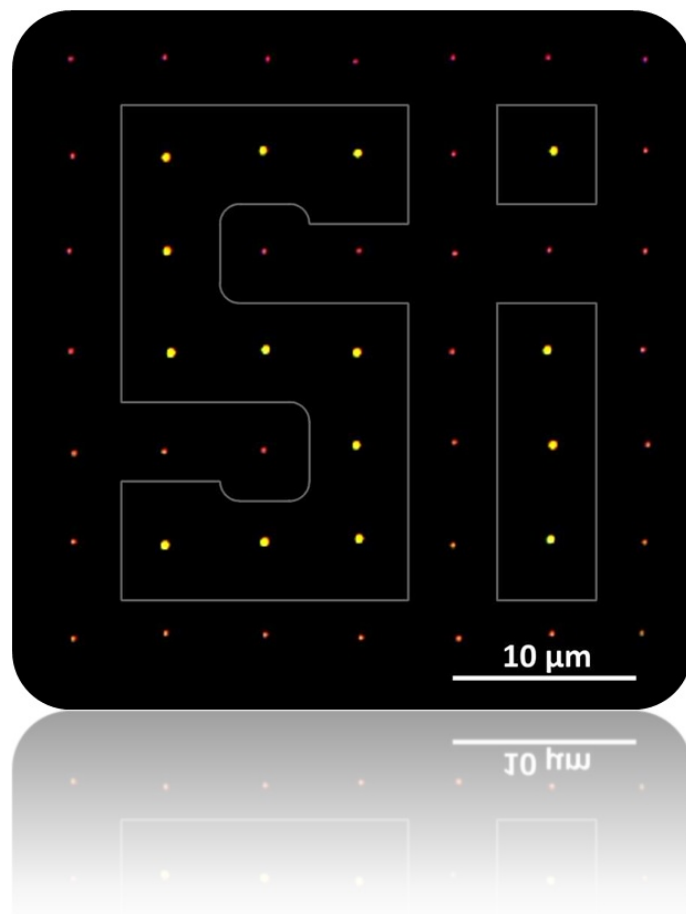


Laserbasierte Herstellung  
metallischer und dielektrischer Nanopartikel  
zur Kontrolle von Licht auf der Nanoskala





# Laserbasierte Herstellung metallischer und dielektrischer Nanopartikel zur Kontrolle von Licht auf der Nanoskala

Von der Fakultät für Mathematik und Physik  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften  
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation  
von

Dipl.-Phys. Urs Zywietz  
geboren am 12.02.1986 in Langenhagen

2016

Referent: Prof. Dr. Boris N. Chichkov  
Korreferent: Prof. Dr. Rolf J. Haug  
Tag der Promotion: 13. September 2016

## Kurzzusammenfassung

Die kontrollierte Herstellung von sphärischen Nanopartikeln sowie deren präzise Positionierung stellt moderne Technologien vor große Herausforderungen. In diesem Zusammenhang wird in dieser Doktorarbeit der sogenannte laserinduzierte Transfer verwendet, um mittels Femtosekunden-Laserpulsen einzelne sphärische Nanopartikel auf einem Substrat (Spendersubstrat) herzustellen und auf ein anderes (Empfängersubstrat) zu transferieren. Ein Schwerpunkt liegt dabei auf der Optimierung des Transferprozesses durch eine detaillierte Analyse der zugrunde liegenden Mechanismen des Nanopartikeltransfers bei unterschiedlichen Materialien. Es werden verschiedene Parameter wie z. B. die Laserpulsenergie oder das verwendete Strahlprofil untersucht, um einen kontrollierten Nanopartikeltransfer zu ermöglichen sowie den Einfluss der Parameter auf die Qualität und die Größe der hergestellten Nanopartikel zu bestimmen. Des Weiteren wird demonstriert, dass durch technische Optimierung des experimentellen Aufbaus eine besonders dichte Positionierung der Nanopartikel (<10 nm) auf dem Substrat sowie ein gezieltes Aufstapeln der transferierten Nanopartikel ermöglicht wird. Eine zusätzliche Verbesserung des Transfers wird durch eine Vorstrukturierung des Spendersubstrats erzielt. Diese Strukturierung erfolgt mit einem in dieser Arbeit entwickelten experimentellen Photolithographie-Aufbau auf Basis von kommerziellen Mikroskopkomponenten. Mit dieser sogenannten Mikroskop-Projektions-Photolithographie (MPP) ist es möglich, Strukturen bis zu einer Größe von 150 nm herzustellen.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit liegt auf der Herstellung und Charakterisierung von Silicium-Nanopartikeln mit einer Größe von 100 – 200 nm. Diese Nanopartikel weisen ausgeprägte magnetische sowie elektrische Dipolresonanzen im sichtbaren Spektralbereich auf und sind deshalb für die Realisierung von effizienten Nanoantennen, Nanolasern und neuen Metamaterialien geeignet. In diesem Zusammenhang werden unterschiedliche Herangehensweisen für die Herstellung und den Transfer analysiert sowie eine Methode entwickelt, um einzelne amorphe Silicium-Nanopartikel mittels Femtosekunden-Laserstrahlung auf dem Substrat in die kristalline Phase zu überführen.

Eine präzise optische Charakterisierung der wellenlängenabhängigen Streueigenschaften wird durch einen in dieser Arbeit entwickelten experimentellen Aufbau realisiert. Daraus resultierend konnte erstmals die magnetische Dipolresonanz durch Messung von Streuspektren an Silicium-Nanopartikeln im sichtbaren Spektralbereich experimentell nachgewiesen werden. Unter anderem zeigen die Messergebnisse die stark unterschiedliche Streucharakteristik von amorphen und kristallinen Silicium-Nanopartikeln. Verglichen werden die Messergebnisse mit auf der Mie-Theorie basierenden Berechnungen des Streuquerschnitts.

Abschließend wird erstmals ein auf sphärischen Gold-Nanopartikeln basierendes optisches Bauelement demonstriert. Diese sogenannte Meta-Linse ermöglicht die Fokussierung eines Laserstrahls ( $\lambda = 780 \text{ nm}$ ) mit einer Brennweite von 14,6  $\mu\text{m}$  und einer 16-fachen Intensitätsüberhöhung im Fokus.

**Schlagwörter:** Nanopartikel, Mie-Streuung, Laser induced transfer (LIT)

## Abstract

The controlled fabrication as well as the precise deposition of spherical nanoparticles is a challenging task for modern technologies. In this respect the laser induced transfer is used within this thesis to generate single spherical nanoparticles with femtosecond laser pulses. Each laser pulse transfers a single nanoparticle from one substrate (Donor substrate) to another (Receiver substrate). One focus of this thesis is on the optimization of the transfer process by analyzing the determining mechanisms of the nanoparticle transfer for different materials. Several parameters (e.g. the used pulse energy, the laser beam profile etc.) are analyzed to enable a controlled nanoparticle transfer as well as to study their influence on the quality and the size of the generated nanoparticles. Furthermore, a particular closed positioning of the nanoparticles ( $<10$  nm) and a targeted stacking is demonstrated by a technical optimization of the experimental setup. An additional optimization of the transfer process is achieved by using prestructured donor substrates. This structuring is realized by an experimental photolithography setup which is developed within this thesis. This so-called Microscope Projection Photolithography allows realizing structures as small as 150 nm.

Another focus of this thesis is on the generation and characterization of Silicon nanoparticles with a diameter of 100 – 200 nm. These nanoparticles provide pronounced electric and magnetic dipole resonances within the visible spectral range. Thus they are suitable candidates for the realization of novel nanoantennas, nanolasers and metamaterials. In this respect different approaches for the generation and the transfer of single silicon nanoparticles are analyzed and a novel method for the targeted crystallization of single nanoparticles by femtosecond laser irradiation is developed.

Precise optical characterization of the wavelength dependent scattering properties of the nanoparticles is realized by an experimental setup which was developed within this thesis. As a result the magnetic dipole resonance of Silicon nanoparticles within the visible spectral range was demonstrated for the first time. Scattering measurements of amorphous and crystalline silicon nanoparticles reveal their strongly different scattering behavior. All scattering measurements within this thesis are compared with Mie-calculations of the scattering cross section.

Finally experimental and theoretical results were used to develop an optical element based on spherical gold nanoparticles. With this so-called metalens a linear polarized laser beam ( $\lambda = 780$  nm) is focused in a distance of 14,6  $\mu\text{m}$ . A 16-fold intensity enhancement within the focal spot is achieved.

**Keywords:** Nanoparticles, Mie scattering, Laser induced transfer (LIT)

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Optische Eigenschaften von Nanopartikeln . . . . .	3
2.2	Mie-Theorie - Lichtstreuung an sphärischen Nanopartikeln . . . . .	4
2.2.1	Streuquerschnitt . . . . .	4
2.2.2	Differentieller Streuquerschnitt - richtungsabhängige Streuung . . . . .	8
2.2.3	Kerker-Bedingungen für sphärische Nanopartikel . . . . .	10
2.2.4	Intensitätsverteilung der gestreuten Strahlung . . . . .	11
2.3	Streueigenschaften unterschiedlicher Materialien . . . . .	11
2.4	Optischer Magnetismus in Silicium-Nanopartikeln . . . . .	13
2.5	Kristallographische Phase . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>17</b>
3.1	Chemische und physikalische Methoden zur Herstellung von Nanopartikeln	17
3.2	Laser induced transfer (LIT) . . . . .	18
3.2.1	Experimentelle Details . . . . .	20
3.2.2	Wechselwirkung von Femtosekunden-Laserpulsen mit Feststoffen . . . . .	21
3.2.3	Klassifizierung der LIT-Methode . . . . .	23
3.2.4	Materialien . . . . .	24
3.2.5	LIT von Silicium . . . . .	24
3.2.6	Modifikation des Laserstrahlprofils . . . . .	30
3.2.7	Unabhängige Positionierung von Spender- und Empfängersubstrat . . . . .	36
3.2.8	LIT mit vorstrukturiertem Ausgangsmaterial . . . . .	37
3.3	Mikroskop-Projektions-Photolithographie (MPP) . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Optische Charakterisierung von sphärischen Nanopartikeln</b>	<b>45</b>
4.1	Dunkelfeld-Mikroskopie . . . . .	45
4.2	Einzelpartikelspektrometer . . . . .	46
4.2.1	Fehlerabschätzung der gemessenen Streuspektren . . . . .	49
4.3	Lichtstreuung an sphärischen Silicium-Nanopartikeln . . . . .	51
4.3.1	Laserinduzierte Kristallisation von Silicium-Nanopartikeln . . . . .	53

---

4.3.2	Lichtstreuung an amorphen und kristallinen Silicium-Nanopartikeln	55
4.3.3	Lichtstreuung an Dimerstrukturen auf Basis von Silicium-Nanopartikeln	55
<b>5</b>	<b>Mie-Fokussierung auf Basis einer Metaoberfläche</b>	<b>61</b>
5.1	Design einer Meta-Linse . . . . .	62
5.2	Simulation der optischen Eigenschaften . . . . .	63
5.3	Experimentelle Herstellung . . . . .	65
5.4	Optische Charakterisierung . . . . .	66
5.5	Verwendung von Silicium-Nanopartikeln . . . . .	67
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>69</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>I</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>IX</b>
A.1	Berechnung der Streueffizienzen mit Hilfe der Skriptsprache <i>GNU Octave</i> .	IX
A.2	MPP Autofokussierung - Quelltext zum Canny-Algorithmus . . . . .	X
A.3	Fehlerabschätzung der gemessenen Streuspektren . . . . .	XIV
<b>B</b>	<b>Liste der Publikationen</b>	<b>XV</b>



# Einleitung

Die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie ist ein elementarer physikalischer Prozess, welcher in vielen Bereichen des Alltags von großer Bedeutung ist. Diese Wechselwirkung bis ins Detail zu kontrollieren, stellt die moderne Optik vor neue Herausforderungen. Konventionelle optische Bauelemente wie z. B. Linsen oder Wellenplatten basieren in ihrer Funktion auf der Propagation von Strahlungsfeldern durch ein ausgedehntes Medium. Ein neuer Ansatz, um die Abhängigkeit von der Propagation zu umgehen, ist die Ausnutzung von Streuprozessen an speziell designten nanometergroßen Bausteinen. Diese auch als Metaatome bezeichneten Bausteine ermöglichen eine gezielte Manipulation von elektromagnetischer Strahlung bereits im Bereich von wenigen hundert Nanometern, also in der Größenordnung der Lichtwellenlänge [1]. Insbesondere Nanopartikel mit speziellen Materialeigenschaften sind durch ausgeprägte Streueffizienzen charakterisiert und erweisen sich als mögliche Kandidaten, um die in der Theorie berechneten Eigenschaften dieser Metaatome zu realisieren [2].

Bereits 1857 entdeckte der englische Experimentalphysiker Michael Faraday, dass sich die optischen Eigenschaften von kolloidalem Gold signifikant von denen des Vollmaterials unterscheiden [3]. Diese Entdeckung ist die Grundlage der fortschreitenden experimentellen Erforschung von Streuprozessen an Nanopartikeln unterschiedlicher Materialien. Ein weiterer Meilenstein und eine detaillierte Beschreibung dieser Streuprozesse bietet die Mie-Theorie. Gustav Mie entwickelte 1908 eine exakte Lösung der Maxwell-Gleichungen für die Streuung von ebenen elektromagnetischen Wellen an sphärischen Objekten [4]. Somit wurde es möglich, sowohl die Felder im Inneren der sphärischen Objekte als auch die gestreuten Felder in jedem Punkt im Raum exakt zu bestimmen. Parallel zu den Entwicklungen auf dem Gebiet der theoretischen Erforschung wurden neue Methoden entwickelt, um sphärische Nanopartikel experimentell herzustellen. Bis heute existieren jedoch nur einige wenige Methoden, mit denen es möglich ist, sphärische Nanopartikel aus unterschiedlichen Materialien mit einer bestimmten Größe herzustellen und auf einem Substrat präzise zu platzieren. Bereits die Herstellung von perfekt runden Objekten mit einer Größe von wenigen hundert Nanometern und darunter stellt die derzeitigen Technologien vor große Herausforderungen.

Der Schlüssel zu einer Herstellung von Nanopartikeln mit einer sphärischen Geometrie ist die Ausnutzung der Oberflächenspannung. Diese sorgt in einem Flüssigkeitstropfen für eine

Minimierung der Oberfläche und führt damit zu einer Verkuglung der Flüssigkeit. Auf die gleiche Weise können sphärische Nanopartikel mit Hilfe einer kontrollierten, kurzzeitigen Verflüssigung des gewünschten Materials realisiert werden. Diese Verflüssigung muss dabei stark lokalisiert sein, damit nur das benötigte Volumen zur Herstellung des Nanopartikels beiträgt. In diesem Zusammenhang eignet sich insbesondere der sogenannte Laserinduzierte Transfer (LIT) als Herstellungsmethode. Hierbei wird ein stark fokussierter ultrakurzer Laserpuls verwendet, um eine dünne Schicht des gewünschten Materials kurzzeitig und lokalisiert aufzuschmelzen. Die Oberflächenspannung führt zu der Bildung eines sphärischen Nanopartikels und ist von der Anhebung des Schwerpunkts des Nanopartikels begleitet. Durch diesen Impuls ist es mit der LIT-Methode möglich, Nanopartikel auf einem sogenannten Spendersubstrat herzustellen und auf ein anderes (Empfängersubstrat) zu transferieren. Dabei eignen sich viele unterschiedliche Materialien für einen kontrollierten Transfer. Durch das Einbringen einer definierten Laserpulsenergie in das Spendermaterial kann sowohl die Form als auch die Größe der Nanopartikel gezielt beeinflusst werden. Die spektrale Streucharakteristik von Nanopartikeln ist stark von geometrischen Parametern sowie dem verwendeten Material abhängig. Daher eignet sich die LIT-Methode ideal, um die Streuung der einzelnen Nanopartikel gezielt einzustellen.

Die LIT-Methode wurde im Rahmen der Doktorarbeit weiterentwickelt und für die kontrollierte Herstellung von sphärischen Nanopartikel unterschiedlicher Materialien verwendet. Dabei wurden unter anderem die hydrodynamischen Prozesse analysiert, welche auf der Oberfläche des Spendersubstrats stattfinden und für den Nanopartikeltransfer verantwortlich sind. Die Ergebnisse der Analyse wurden verwendet, um die für einen erfolgreichen Transfer maßgeblichen Parameter zu ermitteln und zu optimieren. Da die wellenlängenabhängige Streuung der Nanopartikel deren wesentliche Eigenschaft für ihre Verwendung in der Optik darstellt, wurde in diesem Zusammenhang ein experimenteller Aufbau entwickelt, um speziell die spektrale Streucharakteristik von einzelnen Nanopartikeln zu analysieren.

---

# Theoretische Grundlagen

## 2.1 Optische Eigenschaften von Nanopartikeln

Die optischen Eigenschaften von Nanopartikeln können sich signifikant von denen des Vollmaterials unterscheiden. Dieses Phänomen lässt sich bereits am sogenannten Becher des Lykurg, welcher ca. im vierten Jahrhundert hergestellt wurde, beobachten [5]. Innerhalb des Glases, aus welchem der Becher gefertigt wurde, ist eine bestimmte Menge an Gold- und Silber-Nanopartikeln gelöst. Dies führt dazu, dass der Becher, seine Farbe von Grün zu Rot verändert, sobald sich in seinem Inneren eine Lichtquelle befindet. Eine erste wissenschaftliche Erklärung für diese besonderen optischen Eigenschaften lieferte Michael Faraday [3]. Er erkannte, dass die optischen Eigenschaften von Gold insbesondere von seiner vorliegenden Größe abhängig sind. Faraday führte Untersuchungen an in Flüssigkeiten gelösten Gold-Nanopartikeln durch. Ein Beispiel einer solchen Flüssigkeit ist im Faraday Museum in London ausgestellt und in Abbildung 2.1 zu sehen. Die Ursache der rötlichen Färbung der Flüssigkeit liegt in der wellenlängenabhängigen Lichtstreuung der Gold-Nanopartikel. Im Falle von Gold sowie anderen Metallen lässt sich diese Lichtstreuung auf



**Abbildung 2.1:** Suspension mit Gold-Nanopartikeln im Faraday Museum (London)<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Bild von: Paul Wilkinson ([www.paulwilkinsonphotography.co.uk](http://www.paulwilkinsonphotography.co.uk))

die sogenannte Plasmonenresonanz zurückführen. Die Leitungsbandelektronen innerhalb der Nanopartikel werden unter dem Einfluss der elektromagnetischen Strahlung relativ zum Mittelpunkt ausgelenkt. Dieser Auslenkung wirkt die Coulomb-Wechselwirkung entgegen und es entsteht eine periodische Schwingung der Elektronen. Die Eigenmoden dieser Schwingungen heißen Plasmonen [6].

Im Gegensatz zu Gold ist die Anzahl freier Ladungsträger in z. B. Silicium-Nanopartikeln im Normalfall sehr gering. Dennoch weist die Streuung von Licht an Silicium-Nanopartikeln stark resonantes Verhalten auf. Auch im Falle von Silicium sind die Schwingungen der Elektronen innerhalb des Nanopartikels für die Streuung der elektromagnetischen Strahlung verantwortlich. Jedoch basiert der Streuprozess nicht wie im Falle von Gold auf Leitungsströmen, sondern zum größten Teil auf Verschiebungsströmen [2]. Die Bewegung der Elektronen in metallischen Nanopartikeln wird durch Stoßprozesse an anderen Elektronen, Atomrümpfen sowie Phononen abgeschwächt (Ohmsche Verluste). Im Gegensatz dazu unterliegen die Streumechanismen in Silicium-Nanopartikeln wesentlich geringeren Verlusten.

Ob es sich bei den Schwingungen der Elektronendichte um Leitungsströme oder Verschiebungsströme handelt, manifestiert sich insbesondere im komplexen Brechungsindex des vorliegenden Materials. So führt z. B. ein großer Anteil an Leitungsströmen zu einem großen Imaginärteil (Extinktionskoeffizient) des Brechungsindex.

Im folgenden Abschnitt wird die Streuung von elektromagnetischer Strahlung auf Basis der Mie-Theorie [4] theoretisch untersucht. Dabei spielt insbesondere der Brechungsindex eine maßgebliche Rolle in Bezug auf die Streueigenschaften eines Materials.

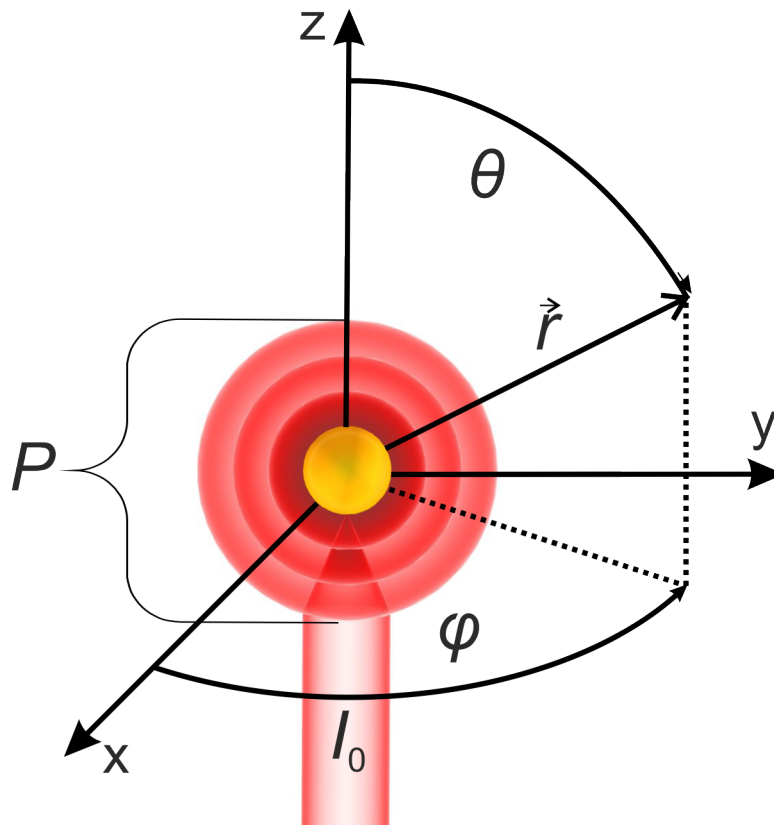
## 2.2 Mie-Theorie - Lichtstreuung an sphärischen Nanopartikeln

Nanopartikel, welche mit Hilfe von einzelnen Femtosekunden-Laserpulsen hergestellt werden, nehmen in Folge der Oberflächenspannung beim Transfer eine sphärische Form an. Diese Form sowie ihre Größe und ihr Material verleihen den Nanopartikeln einzigartige optische Eigenschaften. Unter Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen im sichtbaren Spektralbereich zeichnen sie sich oft durch besonders große Streueffizienzen aus.

1908 entwickelte Gustav Mie eine analytische Lösung zur Berechnung von Streuung elektromagnetischer Wellen an sphärischen Objekten [4]. Die Mie-Theorie ist eine spezielle Lösung der Maxwellgleichungen und ermöglicht es, das Streufeld in jedem Punkt im Raum exakt zu bestimmen. Sie eignet sich damit insbesondere zur Erklärung der in dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen der Streuprozesse an Nanopartikeln.

### 2.2.1 Streuquerschnitt

Innerhalb der Mie-Theorie kann auf Basis der Maxwell-Gleichungen der sogenannte Streuquerschnitt eines sphärischen Nanopartikels berechnet werden. Dieser Querschnitt hat die Einheit einer Fläche und ist ein Maß für die „Stärke“ der Streuung. Er gibt das Verhältnis



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der Lichtstreuung an einem sphärischen Nanopartikel.  $I_0$  ist definiert als die am Partikel eingestrahelte Intensität und  $P$  die gestreute Leistung.

zwischen der am Nanopartikel eingestrahelten Intensität  $I_0$  und der gesamten gestreuten Leistung  $P$  an (s. Abbildung 2.2):

$$C_{\text{sca}} = \frac{P}{I_0}. \quad (2.1)$$

Entspricht der Streuquerschnitt gerade dem geometrischen Querschnitt des Nanopartikels, wird genauso viel Leistung vom Partikel gestreut wie auf seinen geometrischen Querschnitt trifft. Der Streuquerschnitt ist sowohl von der Größe und vom Brechungsindex des Nanopartikels als auch von der Wellenlänge des einfallenden Lichts sowie vom Brechungsindex des Umgebungsmediums abhängig. Im Folgenden werden die wichtigsten Schritte erläutert, die nötig sind, diesen Streuquerschnitt mit Hilfe der Maxwellgleichungen zu berechnen.

Die grundlegenden Maxwell'schen Gleichungen für das elektrische Feld  $\vec{E}$  und das magnetische Feld  $\vec{H}$  lauten:

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi\sigma\vec{E}}{c} + \frac{\epsilon}{c} \frac{d\vec{E}}{dt} \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{d\vec{H}}{dt} \quad (2.3)$$

mit  $\sigma$  = Leitfähigkeit,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit und  $\epsilon$  = dielektrische Konstante.

Unter Verwendung von periodischen Feldern mit der Kreisfrequenz  $\omega$  und Komponenten

$$A = (\alpha + i\beta)e^{i\omega t} \quad (2.4)$$

vereinfachen sich diese Gleichungen zu

$$\nabla \times \vec{H} = ikn_s^2 \vec{E} \quad (2.5)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -ik\vec{H}. \quad (2.6)$$

Hierbei ist  $k = \frac{\omega}{c}$  die Wellenzahl und  $n_s^2 = \epsilon - \frac{4\pi i\sigma}{\omega}$  der komplexe Brechungsindex des Mediums bei der Frequenz  $\omega$ . Die Komponenten von  $\vec{E}$  und  $\vec{H}$  erfüllen in einem homogenen Medium die skalare Wellengleichung

$$\Delta\psi = -k^2 n_s^2 \psi, \quad (2.7)$$

deren Lösung die Form einer ebenen Welle hat. Eine ebene Welle, welche in  $z$ -Richtung propagiert, entspricht

$$\psi = e^{ikn_s z + i\omega t}. \quad (2.8)$$

Um die Streuung einer ebenen elektromagnetischen Welle an einem sphärischen Objekt (Kugel) zu berechnen, müssen die geltenden Randbedingungen mathematisch formuliert werden. An der Grenzfläche zwischen dem Umgebungsmedium und der Kugel müssen die Tangentialkomponenten der elektrischen und magnetischen Felder stetig sein. Daraus ergeben sich an der Oberfläche der Kugel für die Maxwellgleichungen (2.5) und (2.6) die folgenden Randbedingungen:

$$\vec{n} \times (\vec{H}_{\text{in}} + \vec{H}_{\text{sc}} - \vec{H}_{\text{sp}}) = 0 \quad (2.9)$$

$$\vec{n} \times (\vec{E}_{\text{in}} + \vec{E}_{\text{sc}} - \vec{E}_{\text{sp}}) = 0. \quad (2.10)$$

Hierbei kennzeichnet der Index „in“ die einfallenden Felder, der Index „sc“ die gestreuten Felder sowie der Index „sp“ die Felder im Partikelinneren.  $\vec{n}$  entspricht dem Normalenvektor auf der Kugeloberfläche. Da es sich um ein radialsymmetrisches Problem handelt, ist es sinnvoll, die elektrischen und magnetischen Felder in Kugelkoordinaten  $(r, \theta, \varphi)$  zu überführen. Durch Lösung der Wellengleichung (2.7) unter Berücksichtigung der Randbedingungen (2.9) und (2.10) erhält man die gestreuten elektrischen und magnetischen Felder. Eine detaillierte Beschreibung dieser Rechnung kann aus [7] und [8] entnommen werden. An dieser Stelle wird nur das Ergebnis in Form der resultierenden elektrischen und magnetischen Felder dargestellt. Die einzelnen Komponenten der Felder lauten:

$$E_\theta = H_\varphi = -\frac{i}{kr} e^{-ikr+i\omega t} \cos(\varphi) S_2(\theta) \quad (2.11)$$

$$E_\varphi = H_\theta = -\frac{i}{kr} e^{-ikr+i\omega t} \sin(\varphi) S_1(\theta). \quad (2.12)$$

Die radialen Komponenten der Felder lassen sich ebenfalls berechnen, können aber für größer werdendes  $r$  vernachlässigt werden. Daher gilt:

$$\boxed{E_r = H_r = 0.} \quad (2.13)$$

Die Streuamplituden  $S_1$  und  $S_2$  sind gegeben durch:

$$\boxed{S_1 = \sum_{n=1} \frac{(2n+1)}{n(n+1)} (a_n \pi_n + b_n \tau_n)} \quad (2.14)$$

$$\boxed{S_2 = \sum_{n=1} \frac{(2n+1)}{n(n+1)} (a_n \tau_n + b_n \pi_n).} \quad (2.15)$$

Diese beinhalten die folgenden winkelabhängigen Funktionen:

$$\boxed{\pi_n(\cos\theta) = \frac{1}{\sin\theta} P_n^1(\cos\theta)} \quad (2.16)$$

$$\boxed{\tau_n(\cos\theta) = \frac{d}{d\theta} P_n^1(\cos\theta).} \quad (2.17)$$

Dabei sind  $P_n^1$  die zugeordneten Legendre Polynome. Die Koeffizienten  $a_n$  und  $b_n$  sind die sogenannten Streukoeffizienten. Es gilt:

$$\boxed{a_n = \frac{\psi'_n(mx)\psi_n(x) - m\psi_n(mx)\psi'_n(x)}{\psi'_n(mx)\xi_n(x) - m\psi_n(mx)\xi'_n(x)}} \quad (2.18)$$

$$\boxed{b_n = \frac{m\psi'_n(mx)\psi_n(x) - \psi_n(mx)\psi'_n(x)}{m\psi'_n(mx)\xi_n(x) - \psi_n(mx)\xi'_n(x)}}. \quad (2.19)$$

Sie berechnen sich mit den Riccati-Bessel-Funktionen:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{\pi x}{2}} J_{n+\frac{1}{2}}(x) \quad (2.20)$$

$$\xi_n(x) = \sqrt{\frac{\pi x}{2}} \left( J_{n+\frac{1}{2}}(x) + iY_{n+\frac{1}{2}}(x) \right) \quad (2.21)$$

und

$$\psi'_n(x) = \psi_{n-1}(x) - \frac{n}{x}\psi_n(x) \quad (2.22)$$

$$\xi'_n(x) = \xi_{n-1}(x) - \frac{n}{x}\xi_n(x). \quad (2.23)$$

Der Größenparameter  $x = \frac{\pi d}{\lambda}$  gibt das Verhältnis von Partikelumfang zur Wellenlänge an. Zusätzlich wird der Parameter  $m = \frac{n_{\text{sp}}}{n_{\text{m}}}$  eingeführt, welcher das Verhältnis der Brechungsindizes im Nanopartikel ( $n_{\text{sp}}$ ) und im Umgebungsmedium ( $n_{\text{m}}$ ) angibt.  $J$  und  $Y$  sind jeweils die Bessel-Funktionen erster und zweiter Art. Mit Hilfe der Streukoeffizienten  $a_n$  und  $b_n$

kann nun der Streuquerschnitt  $C_{\text{sca}}$  wie folgt berechnet werden:

$$C_{\text{sca}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2). \quad (2.24)$$

Darüber hinaus kann der Extinktionsquerschnitt  $C_{\text{ext}}$  aus dem Realteil der Streukoeffizienten wie folgt berechnet werden:

$$C_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1} (2n+1)\text{Re}(a_n + b_n). \quad (2.25)$$

Das am Nanopartikel gestreute Feld ist eine Superposition der Normalmoden, welche mit den Streukoeffizienten  $a_n$  und  $b_n$  [7] gewichtet sind. Für jedes  $n$  gibt es zwei unterschiedliche Typen von Moden:

1. Transverse magnetic mode (TM) / electric type
  - Keine radiale magnetische Feldkomponente
  - Gewichtet mit dem Streukoeffizienten  $a_n$
2. Transverse electric mode (TE) / magnetic type
  - Keine radiale elektrische Feldkomponente
  - Gewichtet mit dem Streukoeffizienten  $b_n$

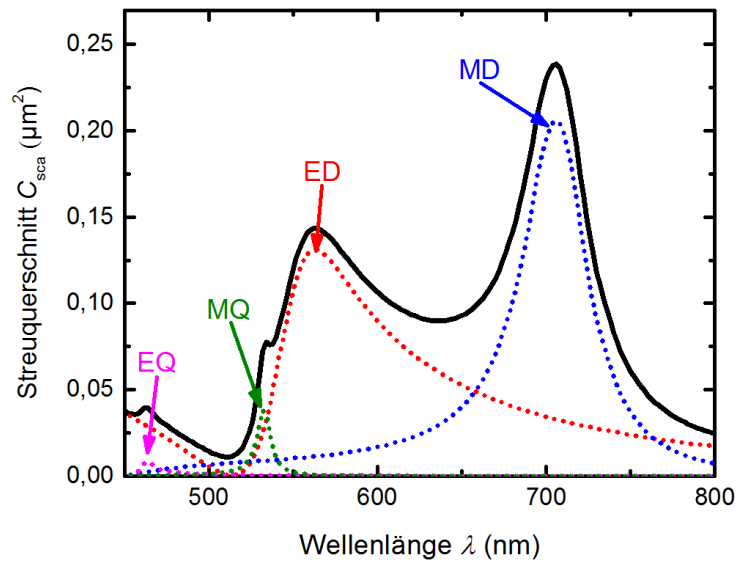
Dabei entspricht der Index  $n$  der betrachteten Multipolordnung ( $1 \hat{=}$  Dipol,  $2 \hat{=}$  Quadrupol etc.). Der Streuquerschnitt in Gleichung (2.24) lässt sich demnach in die verschiedenen auftretenden Schwingungsmoden separieren. Diese Separation wird durch Eliminierung der jeweils anderen Streukoeffizienten erreicht. Abbildung 2.3 zeigt den Streuquerschnitt eines Silicium-Nanopartikels mit einem Durchmesser von 180 nm unter Zerlegung des Gesamtstreuquerschnitts in die beitragenden Schwingungsmoden. Im Gesamtstreuquerschnitt sind deutlich die Beiträge der elektrischen und magnetischen Dipolmode sowie die der magnetischen Quadrupolmode zu erkennen.

### 2.2.2 Differentieller Streuquerschnitt - richtungsabhängige Streuung

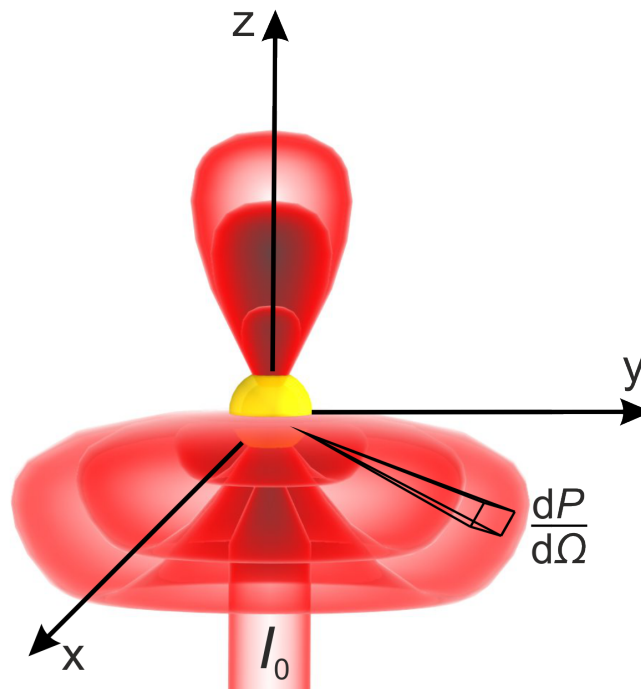
Der in Gleichung (2.24) berechnete Streuquerschnitt ist über den gesamten Raumwinkelbereich integriert. Die Intensität der Streuung ist jedoch unter bestimmten Bedingungen stark anisotrop. Je nach Größe und Material eines Nanopartikels lassen sich verschiedene Winkelverteilungen realisieren. Deshalb ist es sinnvoll, den sogenannten differentiellen Streuquerschnitt  $C_{\text{diff}}$  als Größe einzuführen. Dieser gibt die in ein Raumwinkelelement  $d\Omega$  gestreute Leistung  $P$  im Verhältnis zur eingestrahnten Intensität  $I_0$  wie folgt an (s. Abbildung 2.4):

$$C_{\text{diff}} = \frac{dC_{\text{sca}}}{d\Omega} = \frac{dP}{d\Omega} \frac{1}{I_0}. \quad (2.26)$$

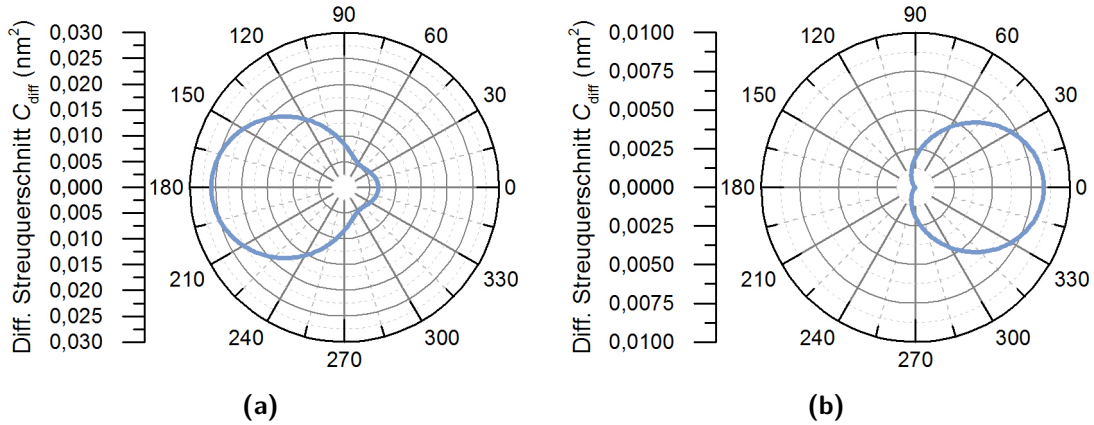




**Abbildung 2.3:** Streuquerschnitt eines kristallinen Silicium-Nanopartikels mit einem Durchmesser von 180 nm. Durch Separation lassen sich die einzelnen Schwingungsmoden „Elektrischer Dipol“ (ED), „Magnetischer Dipol“ (MD), „Magnetischer Quadrupol“ (MQ) und „Elektrischer Quadrupol“ (EQ) identifizieren.



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung der winkelabhängigen Lichtstreuung an einem sphärischen Nanopartikel.  $I_0$  ist definiert als die am Partikel eingestrahlte Intensität und  $\frac{dP}{d\Omega}$  die in das Raumwinkelement  $\Omega$  gestreute Leistung  $P$ .



**Abbildung 2.5:** Differentieller Streuquerschnitt in Abhängigkeit des Streuwinkels für zwei Silicium-Nanopartikel mit einem Radius von  $r_1 = 68$  nm (a) und  $r_2 = 56$  nm (b). Die eingestrahelte Lichtwellenlänge beträgt 532 nm.

Er berechnet sich durch:

$$C_{\text{diff}} = \frac{\pi}{k^2} (S_1^2 + S_2^2) \quad (2.27)$$

mit den Streuamplituden (2.14), (2.15) sowie den winkelabhängigen Funktionen (2.16) und (2.17). Auch in diesem Fall sind  $a_n$  und  $b_n$  die Gewichtungsfaktoren für die auftretenden Schwingungsmoden. Die Funktionen  $\pi_n$  und  $\tau_n$  bestimmen die richtungsabhängige Streuung der einzelnen Moden. In Abbildung 2.5 ist der differentielle Streuquerschnitt für zwei Silicium-Nanopartikel mit einem Radius von  $r_1 = 68$  nm und  $r_2 = 56$  nm abgebildet. Das eingestrahelte Licht hat eine Wellenlänge von  $\lambda = 532$  nm. Der Durchmesser der Nanopartikel hat einen großen Einfluss auf den differentiellen Streuquerschnitt. Deshalb ist es möglich, bei geeigneter Wahl des Durchmessers eine besonders große Streuung in Vorwärtsrichtung oder Rückwärtsrichtung zu realisieren. Die Voraussetzungen für diese speziellen Streueigenschaften wurden von Milton Kerker [9] mathematisch formuliert und werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

### 2.2.3 Kerker-Bedingungen für sphärische Nanopartikel

Aus den sogenannten generalisierten Kerker-Bedingungen [9] lassen sich diejenigen Partikelgrößen berechnen, für die entweder die Streuung in Rückwärtsrichtung oder in Vorwärtsrichtung minimal ist. Für  $n = 1$  (Dipol) folgt aus:

$$a_1 = b_1 \quad (2.28)$$

eine unterdrückte Streuung in Rückwärtsrichtung und aus

$$\text{Im}(a_1) = -\text{Im}(b_1) \quad (2.29)$$

$$\text{Re}(a_1) = \text{Re}(b_1) \quad (2.30)$$

eine minimierte Streuung in Vorwärtsrichtung [10]. Unter Verwendung des Brechungsindex von Silicium und einer Wellenlänge von  $\lambda = 532$  nm ergibt sich für die erste Bedingung ein Radius des Partikels von 56 nm und für die zweite Bedingung ein Radius von 68 nm. Die berechneten differentiellen Streuquerschnitte in Abbildung 2.5 entsprechen gerade diesen Größen.

### 2.2.4 Intensitätsverteilung der gestreuten Strahlung

Für eine detaillierte Analyse der Streuung können die an einem Nanopartikel gestreuten Felder in jedem Punkt im Raum im Fernfeld bestimmt werden. Im Experiment können die elektrischen und magnetischen Felder nicht separat vermessen werden. Jedoch ist es möglich, die gestreute Intensität in bestimmten Punkten zu vermessen. Ein zur Intensität proportionaler Wert ist das Betragsquadrat des elektrischen Feldes  $|\vec{E}_{\text{tot}}|^2$ . Dieses lässt sich mit Hilfe der Gleichungen (2.11) und (2.12) für die Ebene  $\varphi = 0$  berechnen. Da es sich bei der eintreffenden Strahlung um eine in x-Richtung polarisierte ebene Welle handelt, ist das elektrische Feld dieser Welle:

$$\vec{E}_{\text{in}} = E_0 e^{ikz} \vec{e}_x. \quad (2.31)$$

Durch eine Transformation in Kugelkoordinaten lässt sich die Superposition dieses Feldes und des gestreuten Feldes berechnen. Das Betragsquadrat der Superposition ist somit:

$$|\vec{E}_{\text{tot}}|^2 = |E_0|^2 + |E_\theta|^2 + \cos(\theta)^2 \left( E_0 e^{-ik} E_\theta + E_0^* e^{ik} E_\theta^* \right). \quad (2.32)$$

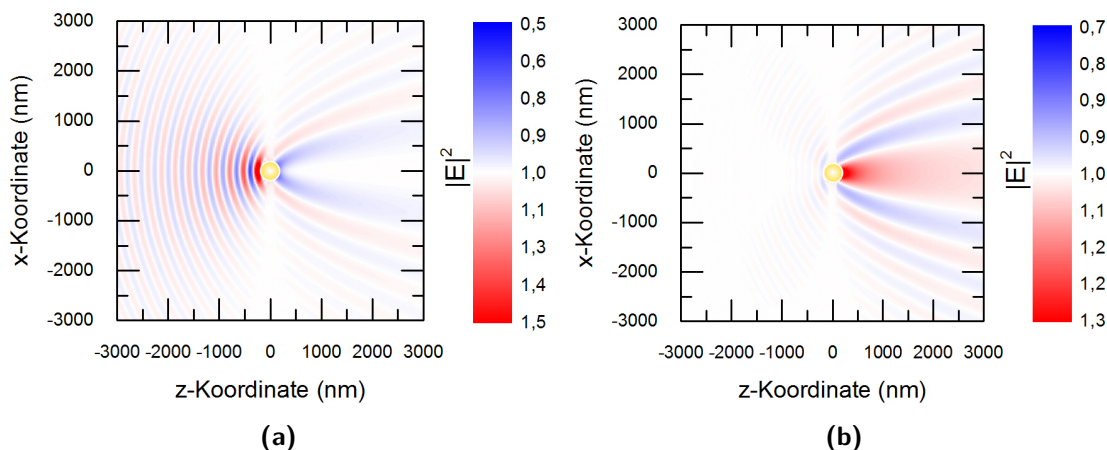
Für eine Amplitude  $E_0 = 1$  ergibt sich eine Verteilung von  $|\vec{E}_{\text{tot}}|^2$  wie sie in Abbildung 2.6 dargestellt ist. Die beiden Graphen zeigen jeweils die Ergebnisse für Streuprozesse an den Silicium-Nanopartikeln aus Abbildung 2.5. Die Position der Nanopartikel innerhalb der Verteilung ist mit einem gelben Kreis gekennzeichnet.

## 2.3 Streueigenschaften unterschiedlicher Materialien

Der Brechungsindex eines Nanopartikels hat großen Einfluss auf seine Streueigenschaften. Im Folgenden wird dieser Einfluss in Abhängigkeit von der Nanopartikelgröße sowie der eingestrahlten Wellenlänge für verschiedene Materialien berechnet und verglichen.

Um die Streueigenschaften von Nanopartikeln unterschiedlicher Größe in Relation setzen zu können, ist es sinnvoll, die sogenannte Streueffizienz als Maß zu berechnen. Diese entspricht dem Quotienten aus Streuquerschnitt  $C_{\text{sca}}$  und der geometrischen Querschnittsfläche  $A$  des Nanopartikels:

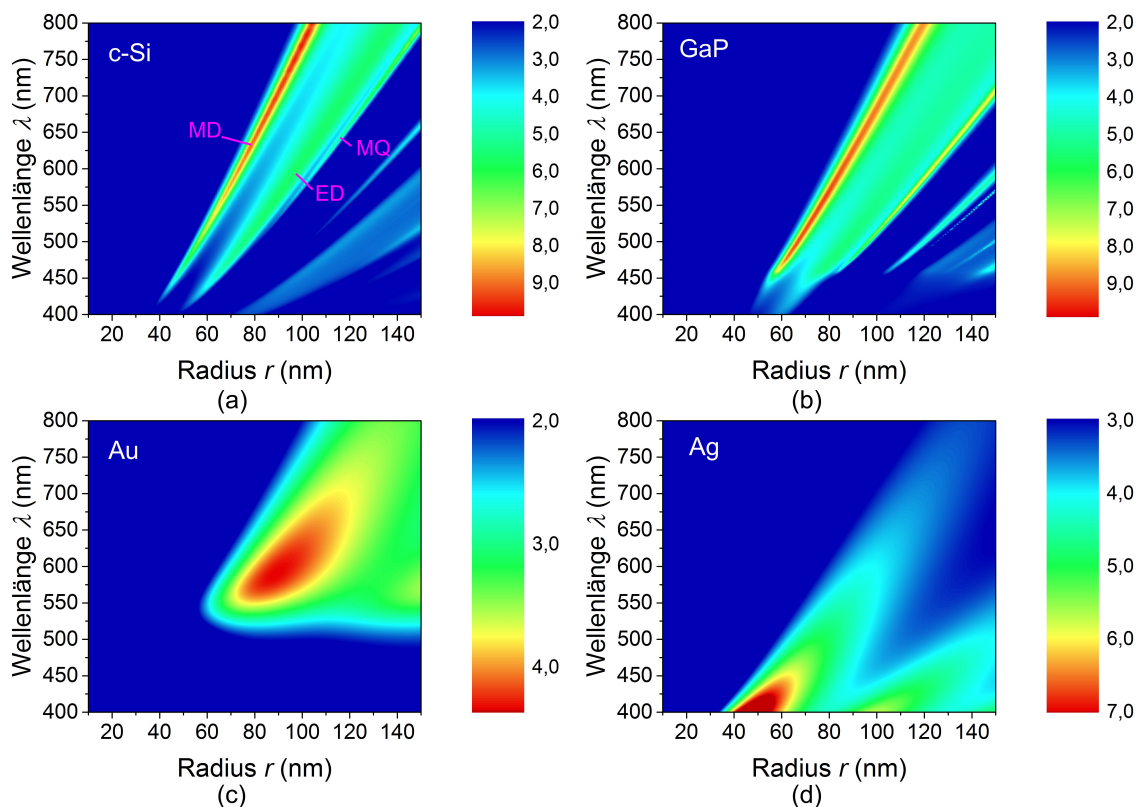
$$Q_{\text{sca}} = \frac{C_{\text{sca}}}{A}. \quad (2.33)$$



**Abbildung 2.6:** Intensitätsverteilungen (b.E.) bei Streuung einer ebenen Welle an Silicium-Nanopartikeln. Für einen Nanopartikelradius von 68 nm (a) ergibt sich eine starke Rückwärtsstreuung, während ein Radius von 56 nm (b) eine Streuung in Rückwärtsrichtung verhindert.

In Abbildung 2.7 ist dreidimensional die Streueffizienz sowohl in Abhängigkeit von der Wellenlänge als auch von der Nanopartikelgröße abgebildet. Es sind beispielhaft die Streueffizienzen für die vier Materialien Silicium (a), Galliumphosphid (b), Gold (c) und Silber (d) dargestellt. Die Streueffizienz wurde dabei mit Hilfe der Software *GNU Octave* berechnet. Das zugrunde liegende Skript ist im Anhang in Abschnitt A.1 aufgeführt.

Die Berechnungen zeigen, dass insbesondere Nanopartikel aus Silicium (a) und Galliumphosphid (b) deutlich voneinander unterscheidbare, scharfe Resonanzen aufweisen. Die einzelnen Beiträge der Multipolordnungen (magnetischer Dipol MD, elektrischer Dipol ED und magnetischer Quadrupol MQ) sind am Beispiel Silicium gekennzeichnet. Der für diese Berechnungen zugrunde liegende Brechungsindex setzt sich aus dem Realteil und dem Imaginärteil, dem sogenannten Extinktionskoeffizienten, zusammen. Durch den wesentlich höheren Extinktionskoeffizienten von Gold und Silber (gegenüber Silicium und Galliumphosphid) sind die Resonanzen unschärfer und dadurch schlechter unterscheidbar. Der Brechungsindex von Silicium ist im sichtbaren Spektralbereich ( $\lambda = 400 - 700$  nm) durch einen besonders großen Realteil ( $\text{Re}(n) = 3,8 - 5,6$ ) und einem besonders kleinen Imaginärteil ( $\text{Im}(n) = 0,01 - 0,4$ ) charakterisiert. Durch diese besondere Eigenschaft lässt sich die magnetische Dipolresonanz, welche eine wichtige Rolle für die Realisierung von Metamaterialien spielt, sogar im sichtbaren Spektralbereich beobachten. Durch die Forschung für diese Doktorarbeit konnte erstmals die magnetische Dipolresonanz durch Messung von Streuspektren an Silicium-Nanopartikeln im sichtbaren Spektralbereich experimentell nachgewiesen werden [11]. Im folgenden Abschnitt wird diese spezielle Eigenschaft näher erläutert.



**Abbildung 2.7:** Berechnete Streueffizienz von Nanopartikeln aus kristallinem Silicium (a), Galliumphosphid (b), Gold (c) und Silber (d). Die Streueffizienz ist jeweils in Abhängigkeit des Partikelradius und der Lichtwellenlänge dargestellt.

## 2.4 Optischer Magnetismus in Silicium-Nanopartikeln

Im Allgemeinen spielt die Wechselwirkung der magnetischen Komponente des Lichts mit Materie eine vernachlässigbare Rolle. Das liegt daran, dass die magnetische Suszeptibilität der meisten Materialien um den Faktor  $10^{-4}$  kleiner ist, als die elektrische Suszeptibilität [12]. Da die Magnetisierung eines (nicht-ferromagnetischen) Materials ein relativistischer Effekt ist [13], kann die elektrische und die magnetische Wechselwirkung mit Materie nur dann vergleichbar groß sein, wenn sich die Ladungsträger im Material extrem schnell bewegen [12].

1980 konnte von Hardy die Kopplung der magnetischen Feldkomponente an Split-Ring-Resonatoren im Bereich von 20 – 2000 MHz erstmals demonstriert werden [14]. In den darauffolgenden Jahrzehnten wurde das Konzept dieser Split-Ring-Resonatoren kontinuierlich weiterentwickelt [15, 16, 17, 18] und resultierte unter anderem in der Verwendung der Split-Ring-Resonatoren als Metaatome in neuartigen Metamaterialien [19, 20, 21]. Jedoch sind neben der komplexen Herstellbarkeit durch z. B. Elektronenstrahlolithographie insbesondere die inhärenten ohmschen Verluste, welche bei Anregung auftreten, ein großer Nachteil von Split-Ring-Resonatoren. Ein alternativer Ansatz für die Realisierung von Metaatomen, durch welchen das Problem der ohmschen Verluste umgangen werden kann, ist die Verwendung von hochbrechenden dielektrischen Nanopartikeln [2]. Diese weisen

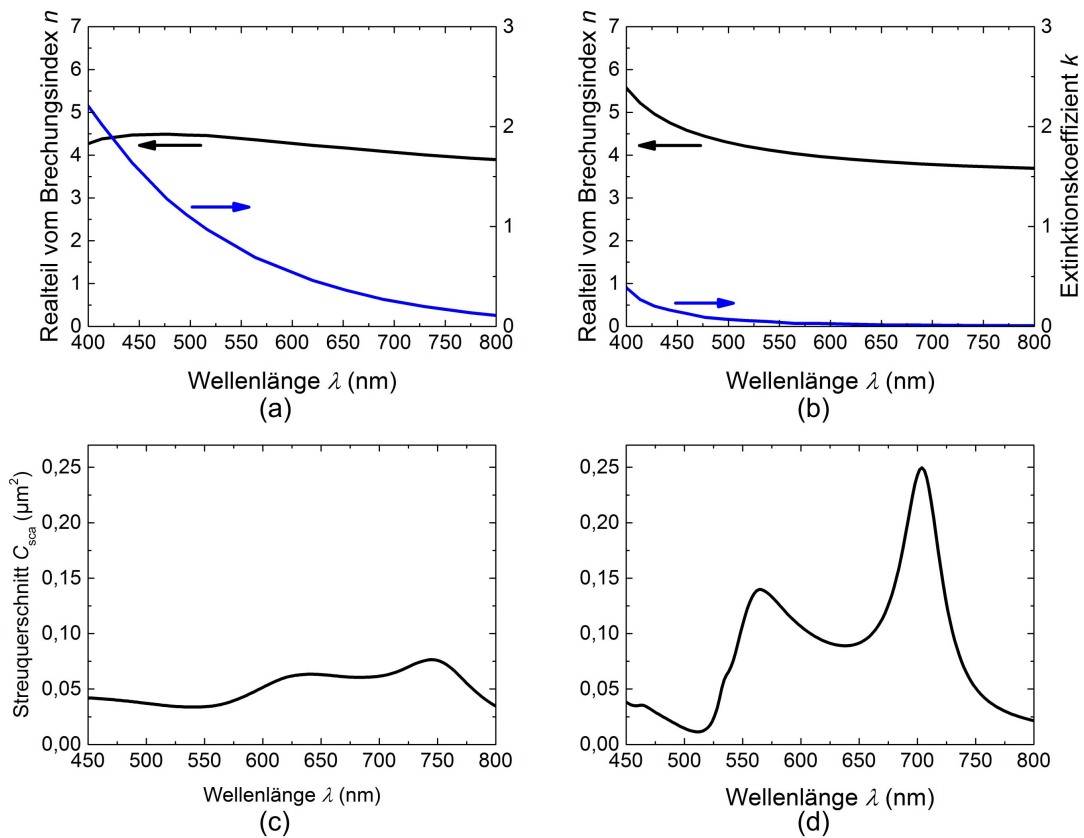
ausgeprägte magnetische und elektrische Dipolresonanzen im sichtbaren Spektralbereich auf (s. Abbildung 2.3). Im Gegensatz zu den beschriebenen Split-Ring-Resonatoren ist die Ursache dieser Resonanzen nicht auf die periodische Bewegung freier Ladungsträger zurückzuführen, sondern auf Verschiebungsströme. Für die Herstellung dieser Nanopartikel wurde im Rahmen dieser Arbeit die LIT-Methode, wie sie im folgenden Kapitel beschrieben wird, verwendet.

## 2.5 Kristallographische Phase

Ein weiterer Parameter, welcher großen Einfluss auf die Streueffizienz eines Nanopartikels hat, ist dessen kristallographische Phase. Im Folgenden wird dies am Beispiel eines Silicium-Nanopartikels näher erläutert. Der Einfluss der kristallographischen Phase auf die Streueffizienz ist über die Abhängigkeit des Brechungsindex (Real- und Imaginärteil) von der vorliegenden Phase gegeben. In Abbildung 2.8 (a) und (b) ist der Realteil sowie der Imaginärteil (Extinktionskoeffizient) des Brechungsindex im sichtbaren Bereich von Silicium dargestellt. Die beiden Diagramme zeigen dabei die Werte für amorphes (a) und kristallines Silicium (b). Unter Verwendung dieser Werte für die Berechnung des Streuquerschnitts eines Silicium-Nanopartikels (Durchmesser: 180 nm) erhält man die in (c) und (d) gezeigten Graphen. Es wird deutlich, dass die Streu-Resonanzen für einen kristallinen Nanopartikel wesentlich ausgeprägter sind. Das Maximum der magnetischen Dipolresonanz ist etwa drei Mal größer als das Äquivalent des amorphen Nanopartikels. Darüber hinaus ist auch die spektrale Position der magnetischen Resonanz des kristallinen Nanopartikels um etwa 40 nm blauverschoben.

Der Realteil des Brechungsindex von kristallinem Silicium unterscheidet sich nur unwesentlich von dem des amorphen Siliciums. Gleichzeitig hat amorphes Silicium einen um ein Vielfaches größeren Extinktionskoeffizienten. Daher ist die Ausgeprägtheit der Resonanzen auf die Extinktion innerhalb des Nanopartikels zurückzuführen.

Die kontrollierte Transformation von einzelnen amorphen Silicium-Nanopartikeln in die kristalline Phase konnte erstmals mit Hilfe von Femtosekunden-Laserpulsen im Rahmen dieser Arbeit demonstriert werden. Das Experiment wird im Detail in Abschnitt 4.3.1 erläutert. Die durchgeführten Messungen der resultierenden Streuspektren sind in Abschnitt 4.3.2 dargestellt.



**Abbildung 2.8:** Die kristallographische Phase eines Silicium-Nanopartikels hat großen Einfluss auf seine Streueigenschaften. Der Brechungsindex von amorphem (a) und kristallinem (b) Silicium unterscheidet sich im Wesentlichen in seinem Imaginärteil, dem Extinktionskoeffizienten. Kristallines Silicium hat wesentlich ausgeprägtere Streuresonanzen (d) als amorphes Silicium (c).





---

# Experimentelle Methoden

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit ist die Erforschung einer neuartigen Methode zur kontrollierten Herstellung von Nanopartikeln aus unterschiedlichen Materialien. In diesem Kapitel sind zunächst einige gängige Methoden zur Herstellung von Nanopartikeln aufgeführt. Darauf folgend wird die in dieser Arbeit verwandte Methode beschrieben und deren Möglichkeiten in Bezug auf die Nanopartikeleigenschaften erörtert. Hierbei wird unter anderem auf die Herstellung von Nanopartikeln unterschiedlicher – sowohl metallischer als auch halbleitender – Materialien eingegangen.

## 3.1 Chemische und physikalische Methoden zur Herstellung von Nanopartikeln

Die Methoden zur Herstellung von Nanopartikeln unterscheiden sich im Allgemeinen durch ihre Prozessfolgen. Auf der einen Seite werden beim sogenannten „Top-down“-Ansatz die Nanopartikel aus einem großen zusammenhängenden Rohstoffmaterial durch physikalische oder chemische Bearbeitung gewonnen. Auf der anderen Seite versucht man beim „Bottom-up“-Ansatz, aus einzelnen Funktionsbausteinen (Atomen oder Molekülen) die gewünschten Nanopartikelstrukturen zu formen.

Im Folgenden werden einige Beispielmethoden gemäß der beschriebenen Einteilung aufgeführt. In diesem Zusammenhang sind „Bottom-up“-Ansätze besonders weit verbreitet. Hierzu zählen die homogene Nukleation in der Flüssig- oder Dampfphase sowie die heterogene Nukleation auf Oberflächen [22]. Die Herstellung von metallischen Nanopartikeln erfolgt häufig durch Reduktion von Metallkomplexen in verdünnter Lösung [23]. Durch Sprühpyrolyse können bei hohen Temperaturen Tropfen des Ausgangsstoffs durch Verdampfung zu Nanopartikeln synthetisiert werden [24].

Top-down-Methoden zur Herstellung von Nanopartikeln basieren häufig auf Lithographie. Hierbei nutzt man zum Beispiel Photolithographie, um über das Lift-off-Verfahren große Partikel auf einer Oberfläche zu erzeugen. Diese werden anschließend durch einen Entnetzungsprozess zu Nanopartikeln verkleinert [25].

Darüber hinaus existieren weitere Methoden, wie z. B. das Zermahlen von Ausgangsstoffen zu Nanopartikeln in einer Kugelmühle [26] sowie die Laserablation von Nanopartikeln in Flüssigkeiten [27].

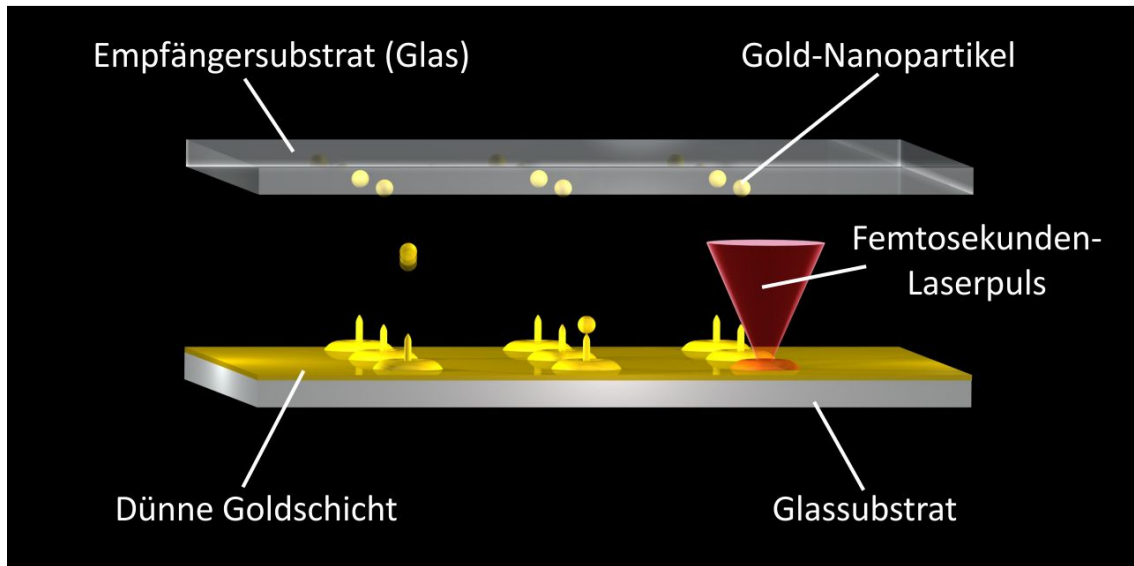
## 3.2 Laser induced transfer (LIT)

Im Rahmen dieser Arbeit werden Nanopartikel mit Hilfe von einzelnen Femtosekunden-Laserpulsen hergestellt. Hierbei induziert der Laserpuls den Transfer eines einzelnen Nanopartikels von einem Spendersubstrat auf ein Empfängersubstrat. Da es sich bei dem Spendersubstrat entweder um eine geschlossene Schicht oder um das Vollmaterial des Ausgangsstoffs handelt, zählt diese Methode zu den Top-down-Herstellungsmethoden von Nanopartikeln.

Im Folgenden findet eine Erläuterung der experimentellen Details dieser als Laser induced transfer (LIT) bezeichneten Methode statt. Darüber hinaus wird auf die wichtigsten Meilensteine in der Entwicklung der LIT-Methode in Bezug auf den Transfer einzelner Nanopartikel eingegangen. Das Hauptaugenmerk liegt dabei nicht auf dem generellen Transfer von Material mit Hilfe von gepulster Laserstrahlung, sondern auf der Erzeugung und dem Transfer einzelner Nanopartikel.

Im Allgemeinen wird bei der LIT-Methode ein Laserstrahl auf die Oberfläche eines Spendersubstrats fokussiert. Jeder einzelne Laserpuls bewirkt einen Materialtransfer in Richtung eines Empfängersubstrats, welches sich in geringer Entfernung zum Spendersubstrat befindet. Durch Translation der Substrate relativ zum Laserstrahl kann das Ausgangsmaterial an verschiedene Positionen auf dem Empfängersubstrat transferiert werden. Hierbei kann das Material sowohl vorwärts (in Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls) als auch rückwärts (entgegengesetzt der Ausbreitungsrichtung) transferiert werden. Diese Varianten bezeichnet man als Laser induced forward transfer (LIFT) und Laser induced backward transfer (LIBT).

Erstmals wurde LIT im Jahr 1969 verwendet, um farbstoff-ähnliche Substanzen von einem Spendersubstrat auf ein Empfängersubstrat zu transferieren [28]. Zunächst wurde diese Methode als „laser writing“ bezeichnet. Später nutzte man sie beispielsweise, um mit Hilfe eines ArF-Excimerlasers aus einer dünnen Kupferschicht Material auf ein Siliciumsubstrat zu transferieren [29]. Für die kontrollierte Herstellung einzelner Nanopartikel war dieses Verfahren jedoch noch nicht geeignet. 1998 verwendeten Zergioti *et al.* Femtosekunden-Laserpulse mit einer Wellenlänge von 248 nm für den Materialtransfer aus dünnen Chromschichten. Bei diesen Experimenten konnten unter anderem bereits einzelne Partikel ( $<1 \mu\text{m}$ ) transferiert werden [30]. Von Korte *et al.* wurde 2004 erstmals gezeigt, dass die Bestrahlung einer dünnen Schicht Gold mit einzelnen Femtosekunden-Laserpulsen zu der Entstehung von Mikroerhebungen und Nanojets führt [31]. Diese entstehen durch kurzzeitiges und stark lokalisiertes Aufschmelzen des Materials. Der damit verbundene hydrodynamische Prozess machte es später möglich, mit Hilfe der LIT-Methode auf kontrollierte Weise einzelne Nanopartikel aus dünnen Schichten zu transferieren [32, 33, 34]. Weitere experimentelle Untersuchungen an der Dynamik des durch die Laserpulse aufgeschmolzenen Materials sowie Optimierungen des Nanopartikel-Transferprozesses führten Koch *et al.* [35] sowie Kuznetsov *et al.* durch [36, 37, 38, 39, 40]. Darüber hinaus wurde der für den Nanopartikeltransfer verantwortliche hydrodynamische Prozess auf der Oberfläche



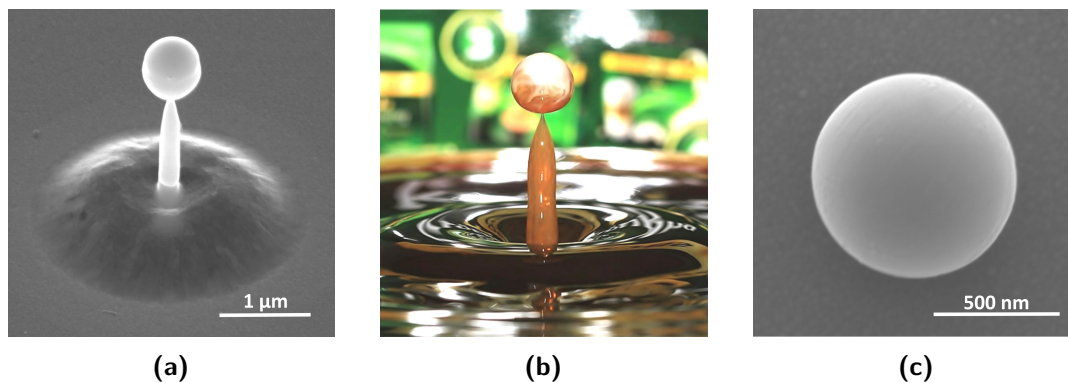
**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung des sogenannten Laser induced transfer (LIT)-Prozesses. Ein stark fokussierter Femtosekunden-Laserpuls wird verwendet, um Gold-Nanopartikel aus einer dünnen Goldschicht auf ein Empfängersubstrat zu transferieren.

des Spendersubstrats detailliert in theoretischen Studien von Inogamov *et al.* beschrieben und erklärt [41, 42].

Alle hier erwähnten Arbeiten beschränken sich auf die kontrollierte Herstellung von metallischen Nanopartikeln. In dieser Doktorarbeit konnte erstmals der kontrollierte Transfer einzelner Silicium-Nanopartikel auf ein Empfängersubstrat demonstriert werden [43, 44].

Heutzutage wird die LIT-Methode in vielen verschiedenen Bereichen eingesetzt, in denen ein gezielter Materialtransfer auf ein Empfängersubstrat nötig ist. Unter anderem findet sie Anwendung in der Herstellung von Biosensoren [45], beim Transfer von lebenden Zellen [46], bei der Herstellung von organischen Leuchtdioden [47] sowie der Erzeugung von optischen Wellenleitern [48].

Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Darstellung des LIT-Prozesses, wie er in dieser Arbeit verwendet wird. Dabei ist der Transferprozess in LIBT-Konfiguration dargestellt. Ein einzelner Femtosekunden-Laserpuls wird durch ein transparentes Empfängersubstrat in eine dünne Schicht des Ausgangsstoffs – in diesem Fall eine Goldschicht – fokussiert. Die Pulsenergie des Lasers muss dabei gerade groß genug sein, um den Ausgangsstoff lokal aufzuschmelzen. Sie darf jedoch die Ablationsschwelle nicht überschreiten. Die Ausdehnung des Stoffs beim Phasenübergang führt zu einer Anhebung des Schwerpunkts der Schmelze. Das flüssige Material erhält einen Impuls vertikal zur festen Substratoberfläche. Infolge der Oberflächenspannung bildet sich eine Kugel, welche durch den erwähnten Impuls auf ein Empfängersubstrat transferiert wird. Im Falle von Gold lässt sich die in Abbildung 3.2 (a) dargestellte Strukturveränderung der Spenderschicht beobachten. Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme zeigt die Oberfläche der Goldschicht nach der Bestrahlung mit einem einzelnen Femtosekunden-Laserpuls. Die verwendete Pulsenergie lag hierbei knapp unter der für den Transfer benötigten Energie. Ein vergleichbarer hydro-



**Abbildung 3.2:** LIT-Methode zur Herstellung von Gold-Nanopartikeln. (a) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Oberfläche einer dünnen Goldschicht nach Bestrahlung mit einem einzelnen Femtosekunden-Laserpuls [49]. (b) Photographie eines Milchtropfens in einem Kaffee (Quelle: [www.digifo-hka.de](http://www.digifo-hka.de)). (c) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines transferierten Gold-Nanopartikels auf dem Empfängersubstrat.

dynamischer Prozess lässt sich auch auf makroskopischer Ebene nach dem Auftreffen eines Flüssigkeitstropfens auf die Oberfläche einer Flüssigkeit beobachten (s. Abbildung 3.2 (b)). Auch in diesem Fall ist die Oberflächenspannung die maßgebliche Einflussgröße, welche zur Entstehung der gezeigten Struktur führt. Ein Beispiel für einen auf ein Empfängersubstrat transferierten Gold-Nanopartikel ist in der Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme in Abbildung 3.2 (c) gezeigt. Eine detaillierte Analyse der zu Grunde liegenden Dynamik des geschmolzenen Materials beim LIT-Prozess für Gold ist in [49] zu finden.

### 3.2.1 Experimentelle Details

In den Experimenten für den Transfer der Nanopartikel wird ein kommerzielles Femtosekunden-Lasersystem (Tsunami Femtosecond Oscillator and Spitfire Amplifier, Spectra Physics) verwendet. Dieses System liefert Laserpulse mit einer zentralen Wellenlänge von 800 nm und einer maximalen Pulsenergie von 3 mJ. Die Pulsdauer liegt dabei im Bereich von 50 fs bei einer einstellbaren Repetitionsrate im Bereich von 10 – 1000 Hz. Die Repetitionsrate wird für alle Experimente zur Herstellung von Nanopartikeln auf 10 Hz eingestellt, um zu gewährleisten, dass jeweils nur ein einzelner Laserpuls zum Transfer beiträgt. Die Laserpulsenergie muss je nach Spendersubstrat und verwendeter Fokussieroptik mit Neutralsdichtefiltern auf eine Pulsenergie im Bereich von 5 – 200 nJ abgeschwächt werden. Eine präzise Abschwächung mit variabel einstellbarer Pulsenergie erreicht man über die Kombination einer drehbaren Verzögerungsplatte ( $\lambda/2$ ) mit einem Polarisationsfilter. Für die Fokussierung der Laserstrahlung wird im Wesentlichen ein long-distance Mikroskopobjektiv (*Nikon*) mit einer 50-fachen Vergrößerung und einer numerischen Apertur (NA) von 0,45 verwendet. Der große Arbeitsabstand von 17 mm ermöglicht es, Abbildungsfehler bei der Fokussierung durch die verwendeten Substrate zu minimieren. Unter Verwendung der Gleichung  $d = \lambda/(2NA)$  ergibt sich eine geschätzte Halbwertsbreite des Laserfokus von  $d = 890$  nm. Für die Prozessbeobachtung wird die Oberfläche der Probe durch das

Mikroskopobjektiv über einen Strahlteiler und eine plankonkave Linse auf den Chip einer CCD-Kamera abgebildet. Die Translation der CCD-Kamera ermöglicht es, den Laserfokus und die Abbildung der Oberfläche zu synchronisieren. Eine eventuelle Verkippung der Substrate, welche unter anderem auch durch Staubkörner auftreten kann, wird durch einen kinematischen Spiegelhalter als Probenhalter korrigiert. Die Positionierung der Spender- und Empfängersubstrate erfolgt mit Hilfe zweier schrittmotorgesteuerter Hochpräzisions-Linearverstärker von *Physik Instrumente*. Diese haben eine angegebene bidirektionale Wiederholgenauigkeit von  $0,2 \mu\text{m}$ . Als Empfängersubstrate werden in den meisten Fällen Mikroskop-Deckgläser der Firma *Menzel* mit einer Dicke von  $145 \mu\text{m} \pm 1,5 \mu\text{m}$  verwendet.

### 3.2.2 Wechselwirkung von Femtosekunden-Laserpulsen mit Feststoffen

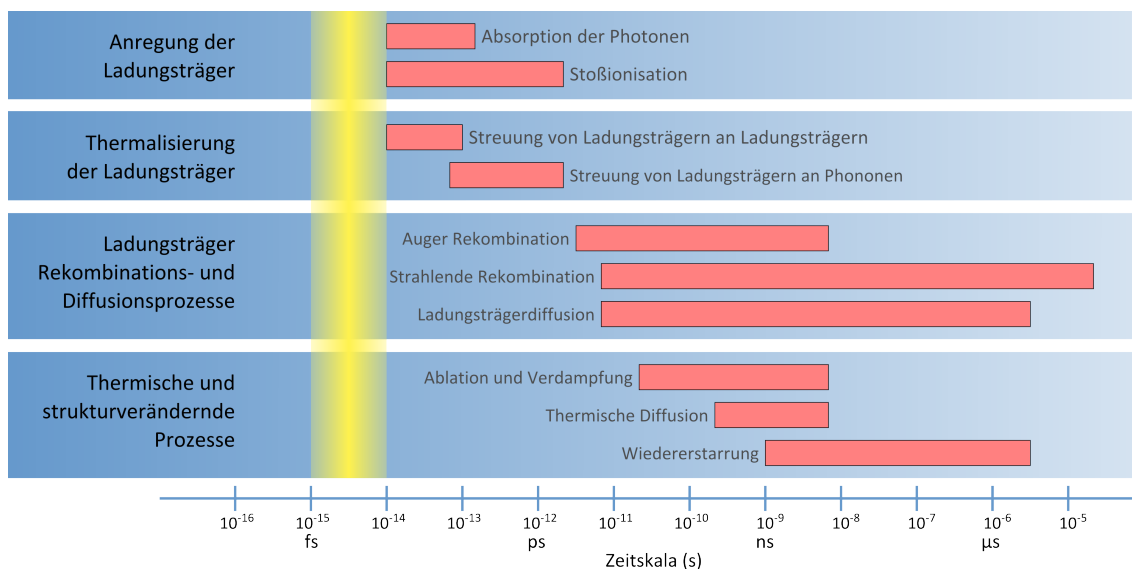
Eine Bedingung für den erfolgreichen LIT-Prozess zur Herstellung von sphärischen Nanopartikeln ist die Verwendung von ultrakurzen Laserpulsen. Diese Bedingung erklärt sich aus den auftretenden Wechselwirkungen zwischen einem eintreffenden Laserpuls und dem bestrahlten Feststoff. Nach Sundaram und Mazur [50] durchläuft ein Feststoff, auf die Bestrahlung mit einem Laserpuls folgend, eine Reihe von Relaxationsstadien, bis er vollständig ins Gleichgewicht zurückgekehrt ist. Diese können in die folgenden vier Regime unterteilt werden:

1. Anregung der Ladungsträger innerhalb des Feststoffs durch eingestrahlte Photonen
2. Thermalisierung der angeregten Ladungsträger
3. Entfernung der Ladungsträger durch Rekombinations- und Diffusionsprozesse
4. Thermische und strukturverändernde Prozesse

In Abbildung 3.3 sind diese Prozesse nach ihrem zeitlichen Auftreten im Feststoff geordnet dargestellt (mit Änderungen entnommen aus [50]).

Da insbesondere der Schmelzprozess des Spendermaterials eine wichtige Rolle beim LIT-Prozess spielt, ist es wichtig, in welchem Zeitraum dieser nach der Bestrahlung mit einem Femtosekunden-Laserpuls stattfindet.

Gundrum *et al.* [51] haben diesbezüglich eine Studie veröffentlicht, welche den Schmelzprozess von kristallinem Silicium zeitaufgelöst untersucht. In Anregungs-Abfrage-Experimenten bestrahlten sie monokristallines Silicium mit einzelnen Laserpulsen mit einer Wellenlänge von  $800 \text{ nm}$  und einer Pulsdauer von  $120 \text{ fs}$ . Dies entspricht in etwa den Parametern der Laserpulse, wie sie im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Die Messung der dritten Harmonischen (THG) bietet nach Gundrum *et al.* die Möglichkeit, den Schmelz- und Wiedererstarungsprozess zeitaufgelöst zu überwachen. Gundrum *et al.* fanden heraus, dass bereits nach einer Pikosekunde eine vollständige Schmelze im überwachten Volumen vorliegt. Darüber hinaus ergaben die Messungen, dass das Signal der dritten Harmonischen nach zwei Nanosekunden wieder in seinen Ursprungszustand zurückkehrt. Sie leiteten aus diesem Ergebnis ab, dass das überwachte Volumen bereits nach zwei Nanosekunden wieder



**Abbildung 3.3:** Zeitskala nach Sundaram und Mazur [50] der verschiedenen Elektronen- und Gitterprozesse in einem durch Laserbestrahlung angeregten Feststoff. Die eingefügten roten Streifen repräsentieren eine ungefähre Angabe über die zeitlichen Bereiche für Ladungsträgerdichten von  $10^{17}$  bis  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . Die vertikale gelbe Linie kennzeichnet den zeitlichen Bereich eines Femtosekunden-Laserpulses, wie er in dieser Doktorarbeit verwendet wird.

im festen Aggregatzustand vorliegt. Von Grigsby und Ditmire [52] wird der Zusammenhang zwischen der Erzeugung der dritten Harmonischen und dem Vorliegen einer Schmelze kontrovers diskutiert. Laut Grigsby und Ditmire können die Änderungen des THG-Signals eher auf elektronische Effekte und nicht unbedingt auf einen Schmelzprozess zurückgeführt werden. Es wird jedoch ebenfalls das Vorliegen einer Schmelze – durch Reflektionsmessungen – nach weniger als einer Pikosekunde ermittelt. Dieses sogenannte „ultraschnelle Schmelzen“ innerhalb einer Pikosekunde bestätigt auch eine weitere Untersuchung von Ionin *et al.* [53]. Anregungs-Abfrage-Experimente mit Röntgen-Laserpuls kamen ebenfalls zum Ergebnis, dass die Gitterordnung bei monokristallinem Germanium [54] und Indiumantimonid [55] bereits innerhalb weniger Pikosekunden nach Laserbestrahlung stark verändert ist. Dies lässt ebenfalls auf ein „ultraschnelles Schmelzen“ schließen.

Da Silicium durch den Übergang von fest zu flüssig seine optischen Eigenschaften stark ändert, ist es für den LIT-Prozess von Vorteil, eine möglichst kurze Laserpulsdauer zu verwenden ( $\ll 1 \text{ ps}$ ). Somit können lokal veränderte Absorptionseigenschaften des Siliciums im Zeitraum des Eintreffens des Laserpulses minimiert werden.

Ungeachtet dessen ist es möglich, mit Nanosekunden-Laserpuls sphärische Partikel mittels LIT-Prozess zu erzeugen [56]. Jedoch führt die thermische Diffusion in diesem Fall zu einer Vergrößerung des aufgeschmolzenen Volumens. Das heißt, dass bei einem LIT-Prozess mit Nanosekunden-Laserpuls der minimale Durchmesser der transferierten Nanopartikel größer ist, als unter denselben physikalischen Bedingungen mit Femtosekunden-Laserpuls.

### 3.2.3 Klassifizierung der LIT-Methode

Die in Abschnitt 3.1 aufgeführten Methoden zur Herstellung von Nanopartikeln zeichnen sich durch eine Vielzahl unterschiedlicher Merkmale aus. Jede Methode erfordert spezifische Prozessbedingungen und weist unterschiedliche Ergebnisse bezüglich der Eigenschaften der hergestellten Nanopartikel auf. Aus diesem Grund wird im Folgenden auf die Merkmale, sowohl in Bezug auf die Prozessanforderungen als auch auf die Nanopartikeleigenschaften, des in dieser Arbeit verwendeten LIT-Prozesses eingegangen.

Grundsätzlich konnten bisher mit dem LIT-Prozess sphärische Partikel in einer Größe von knapp unter 100 nm [40] bis hin zu wenigen Mikrometern [32] realisiert werden. Dabei bietet die LIT-Methode folgende Vorteile:

- Der Transferprozess kann unter Umgebungsdruck ohne Schutzgasatmosphäre stattfinden.
- Es sind keine weiteren Stoffe (wie z. B. Präkursor) für die Herstellung der Nanopartikel nötig.
- Die Nanopartikel können im Gegensatz zu konventionellen chemischen Herstellungsmethoden präzise auf einem Empfängersubstrat positioniert und angeordnet werden.
- Die erzeugten Nanopartikel weisen eine minimale Größenverteilung auf.
- Der Durchmesser der Nanopartikel kann durch verschiedene Parameter (Pulsenergie des Lasers, numerische Apertur der Laserstrahlfokussierung sowie der Schichtdicke des Ausgangsstoffs) gezielt beeinflusst werden.
- Die erzeugten Nanopartikel haben eine sehr gute Oberflächenqualität (s. Abbildung 3.2 (a)).

Gleichzeitig müssen einige Bedingungen für einen erfolgreichen Transfer erfüllt sein:

- Die Schmelztemperatur des Substratmaterials sollte größer sein als die des Ausgangsmaterials.
- Entweder muss das Spender- oder das Empfängersubstrat transparent sein.
- Der Abstand zwischen Spender- und Empfängersubstrat darf nicht zu groß sein, da sonst die Positioniergenauigkeit der Nanopartikel minimiert ist.
- Das Ausgangsmaterial sollte Absorption im Bereich der verwendeten Laserwellenlänge aufweisen.

Der LIT-Prozess, wie er in dieser Arbeit verwendet wird, ist in Bezug auf die Produktivität im Vergleich zu konventionellen chemischen Methoden unterlegen. Jedoch können mit

Hilfe dieser Methode insbesondere qualitativ hochwertige Nanopartikel aus unterschiedlichsten Materialien hergestellt werden. Damit eignet sich der LIT-Prozess speziell für die Erforschung der optischen Eigenschaften von sphärischen Nanopartikeln [57].

### 3.2.4 Materialien

In den vorangegangenen Ausführungen wurde bereits erwähnt, dass sich der LIT-Prozess für die Herstellung von Nanopartikeln aus unterschiedlichen Materialien eignet. Hierbei ist es von Vorteil, wenn das Material Absorption im Bereich der Laserwellenlänge aufweist. Abbildung 3.4 zeigt Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen vom LIT-Prozess für unterschiedliche Materialien. Die vier Bilder auf der linken Seite stellen jeweils das Spendersubstrat nach der Bestrahlung mit einzelnen Femtosekunden-Laserpulsen dar. Von links nach rechts steigt die verwendete Laserpulsenergie. Das vierte Bild zeigt jeweils das Spendersubstrat nach erfolgreichem Transfer von Nanopartikeln. Auf der rechten Seite sind die transferierten Nanopartikel auf dem Empfängersubstrat abgebildet. Wie bereits in Abschnitt 3.2.3 erwähnt, muss die Schmelztemperatur des Substratmaterials größer sein als die des Ausgangsmaterials. Dies wird insbesondere am Beispiel von Titanitrid deutlich. Titanitrid (TiN) weist laut Literatur einen Schmelzpunkt von 2930 °C auf [58]. Der Versuch, aus einer dünnen Schicht TiN (80 nm) auf einem Saphirsubstrat ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Nanopartikel mit der LIT-Methode zu transferieren, führt zu keinem Erfolg. Der Schmelzpunkt von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist mit 2030 °C wesentlich geringer als der von TiN [59]. Abbildung 3.5 zeigt Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen des Spendersubstrats nach Bestrahlung von einzelnen Femtosekunden-Laserpulsen mit niedriger (links) und hoher (rechts) Pulsenergie. Es wird deutlich, dass die Bestrahlung nicht zu einer kontrollierten lokalen Aufschmelzung führt. Der hohe Druck des erhitzten Substratmaterials führt zu einem Aufbrechen der Titanitridschicht. Demzufolge ist der Transfer eines einzelnen TiN-Nanopartikels auf ein Empfängersubstrat unter den beschriebenen Voraussetzungen nicht möglich. Die Darstellung in Abbildung 3.4 macht deutlich, dass die Bestrahlung der verschiedenen Materialien unterschiedliche strukturverändernde Auswirkungen hat. Somit liegt dem Transfer der Nanopartikel für jedes Material eine unterschiedliche Dynamik der Schmelze zu Grunde.

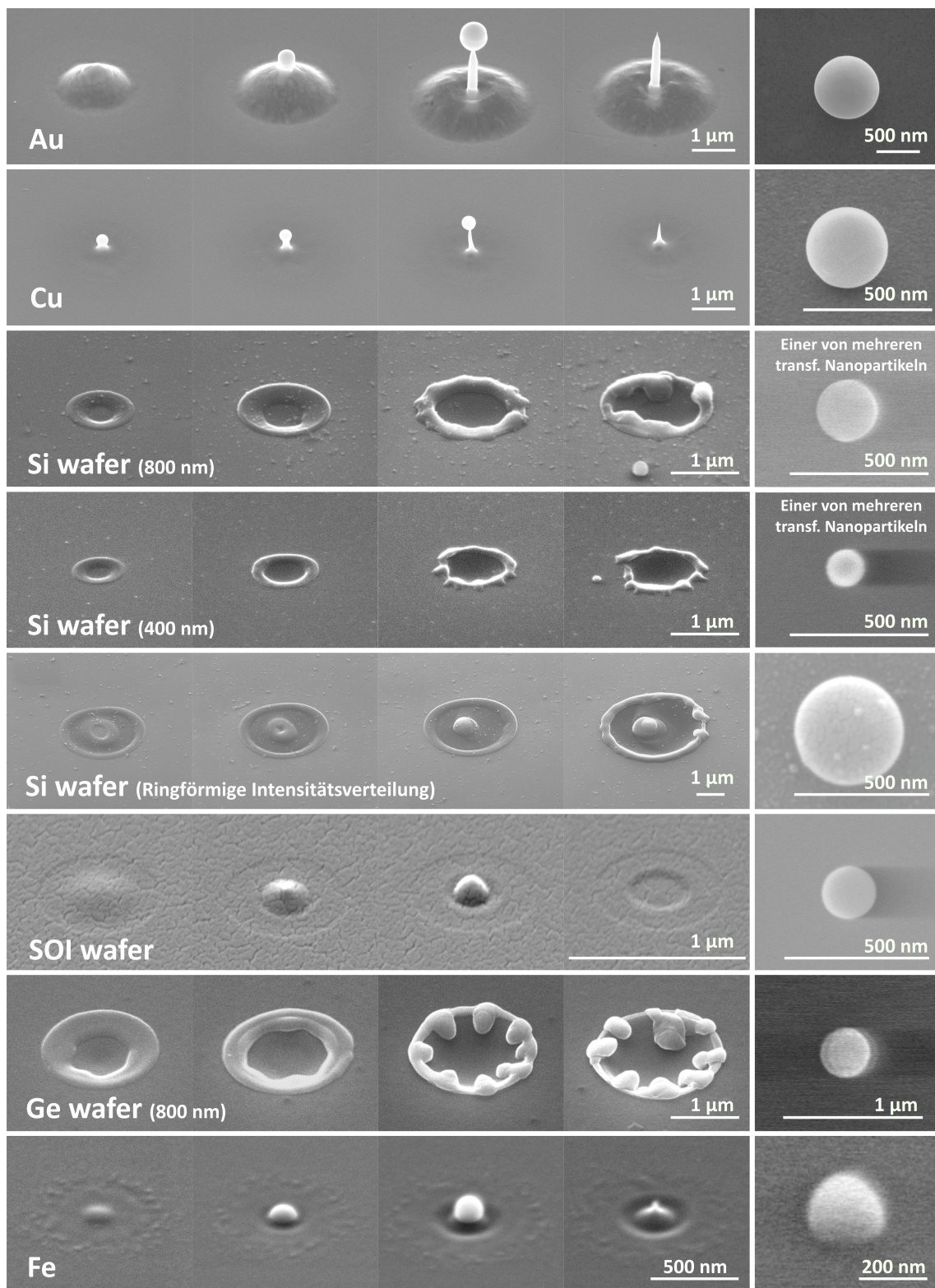
Im Folgenden wird näher auf die Dynamik der Schmelze im Falle von Silicium eingegangen.

### 3.2.5 LIT von Silicium

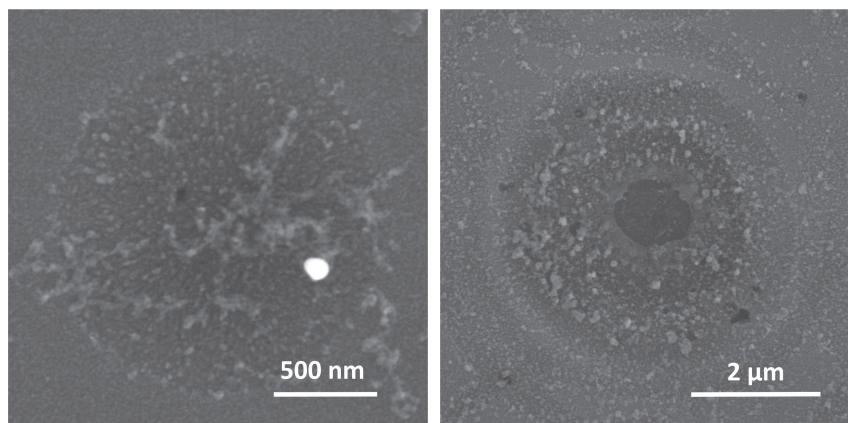
Ein wesentlicher Schwerpunkt innerhalb dieser Doktorarbeit wurde auf die Herstellung von Silicium-Nanopartikeln mit Hilfe der LIT-Methode gesetzt. Das ist unter anderem mit den einzigartigen optischen Eigenschaften dieser Nanopartikel begründet (s. Abschnitt 2.4). Speziell sind Silicium-Nanopartikel gegenüber metallischen Nanopartikeln durch wesentlich geringere Verluste charakterisiert. Darüber hinaus ist das Material Silicium durch die relativ niedrigen Kosten und den niedrigen Imaginärteil des Brechungsindex das meist verwendete Dielektrikum im optischen und Infrarotbereich [2].

Die Herstellung von Silicium-Nanopartikeln mit ausgeprägten Mie-Resonanzen hat sich





**Abbildung 3.4:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen des LIT-Prozesses für verschiedene Materialien. Die ersten vier Spalten zeigen das Spendersubstrat nach der Bestrahlung mit einem einzelnen Femtosekunden-Laserpuls. Von links nach rechts wird die eingebrachte Pulsenergie größer. Das vierte Bild zeigt das Spendersubstrat nach erfolgreichem Nanopartikeltransfer. Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der transferierten Nanopartikel sind in der rechten Spalte dargestellt.

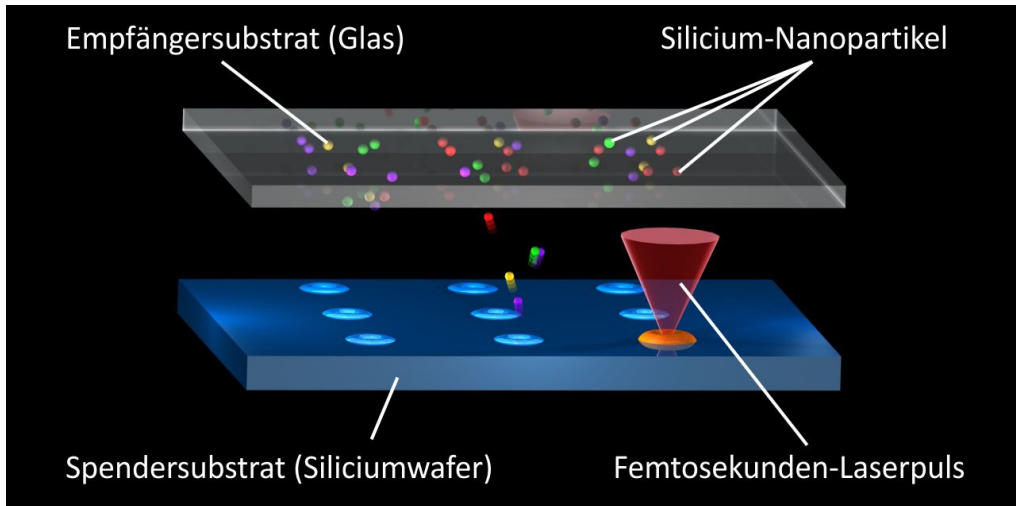


**Abbildung 3.5:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer Titannitridschicht auf einem Saphirsubstrat nach Bestrahlung mit einem einzelnen Femtosekunden-Laserpuls mit niedriger (links) und hoher (rechts) Pulsenergie.

allerdings erst in letzten Jahren rasant entwickelt. Dabei wurden verschiedene chemische [60, 61, 62] und physikalische [63, 64, 11, 44, 43] Methoden mit unterschiedlichen Resultaten realisiert.

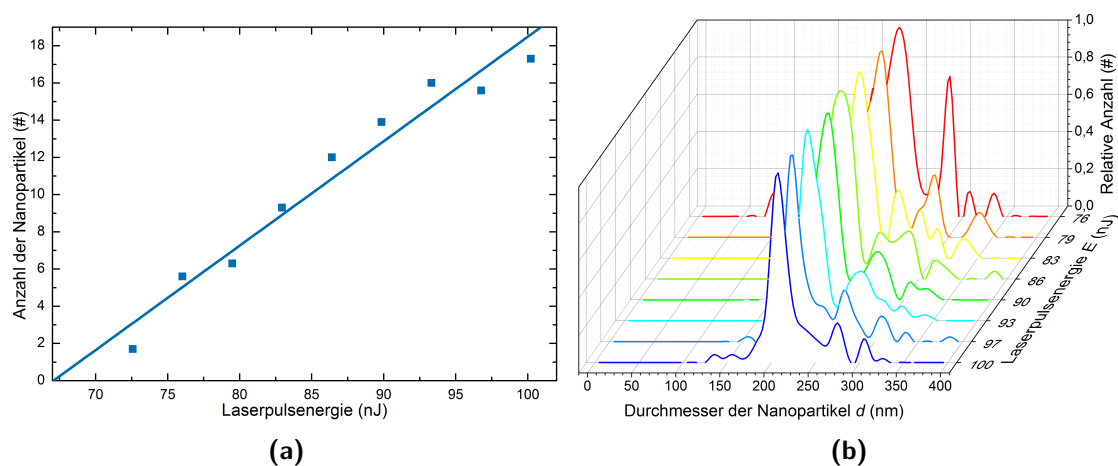
Unter anderem konnte man auch in sogenannten Nanodisks oder Nanozylindern die Anregung von magnetischen und elektrischen Dipolmoden im sichtbaren Spektralbereich im Silicium beobachten [65, 66, 67, 68]. Derartige Strukturen wurden mittels einer Kombination aus Elektronenstrahlolithographie und reaktivem Ionenätzen hergestellt. Diese Methode erlaubt zwar eine besonders präzise Anordnung der Nanopartikel, sie ist jedoch sowohl teuer als auch zeitaufwändig, da sie im Gegensatz zum LIT-Prozess mit einer Reihe von Prozessschritten verbunden ist.

Um einen direkten Transfer von Silicium-Nanopartikeln mittels LIT zu realisieren, wurde in dieser Arbeit zunächst die polierte Oberfläche eines Siliciumwafers mit einzelnen Femtosekunden-Laserpulsen bestrahlt. Diese Bestrahlung führt zu den in Abbildung 3.4 (Zeile 4) gezeigten Strukturveränderungen. Silicium ist eines der wenigen Elemente, dessen Dichte beim Phasenübergang (fest-flüssig) zunimmt. Das bedeutet, dass das durch den Laserpuls geschmolzene Material ein kleineres Volumen einnimmt, wodurch die Oberfläche der Schmelze relativ zur Oberfläche des Wafers absinkt. Dieses Absinken ist gefolgt von einer radialen Bewegung des geschmolzenen Siliciums in Richtung niedrigerer Laserintensität und somit zum Rand des Fokusbereichs. Da das stärker erhitzte Silicium im Zentrum des Fokusbereichs eine niedrigere Oberflächenspannung aufweist, findet diese Bewegung aufgrund der temperaturabhängigen Oberflächenspannung des flüssigen Siliciums statt [69]. Es bildet sich, wie in Abbildung 3.4 (Zeile 4) zu sehen, ein flüssiger Ring am Rand des Fokusbereichs. Für höhere Laserpuls-Energien bricht dieser Flüssigkeitsring in mehrere sphärische Nanopartikel auf, welche in Richtung des Empfängersubstrats geschleudert werden. Dieses Aufbrechen findet aufgrund der sogenannten Plateau-Rayleigh-Instabilität statt und wird am Ende dieses Abschnitts im Detail erklärt. Hierbei ist die Oberflächenspannung des flüssigen Siliciums die treibende Kraft [70].



**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung des Laser induced transfer (LIT)-Prozesses mit einem Siliciumwafer als Spendersubstrat. Ein Gaußsches Strahlprofil im Laserfokus führt zu einem Transfer von mehreren Silicium-Nanopartikeln zum Empfängersubstrat.

Wie in Abbildung 3.1 dargestellt, ist es möglich, mit einzelnen Femtosekunden-Laserpulsen einzelne Gold-Nanopartikel aus einer dünnen Goldschicht zu transferieren. Es ist es jedoch nicht möglich, unter denselben physikalischen Bedingungen kontrolliert einzelne Silicium-Nanopartikel aus einem Wafer zu transferieren. Dies ist durch die zuvor beschriebene Dynamik der Schmelze von Silicium unter Bestrahlung mit Femtosekunden-Laserpulsen begründet. Jeder einzelne Laserpuls führt zum Transfer einer bestimmten Anzahl von Nanopartikeln auf das Empfängersubstrat (s. Abbildung 3.6). Diese Anzahl ist statistisch um einen Mittelwert verteilt und hängt von der verwendeten Laserpulsenergie ab (s. Abbildung 3.7 (a)).



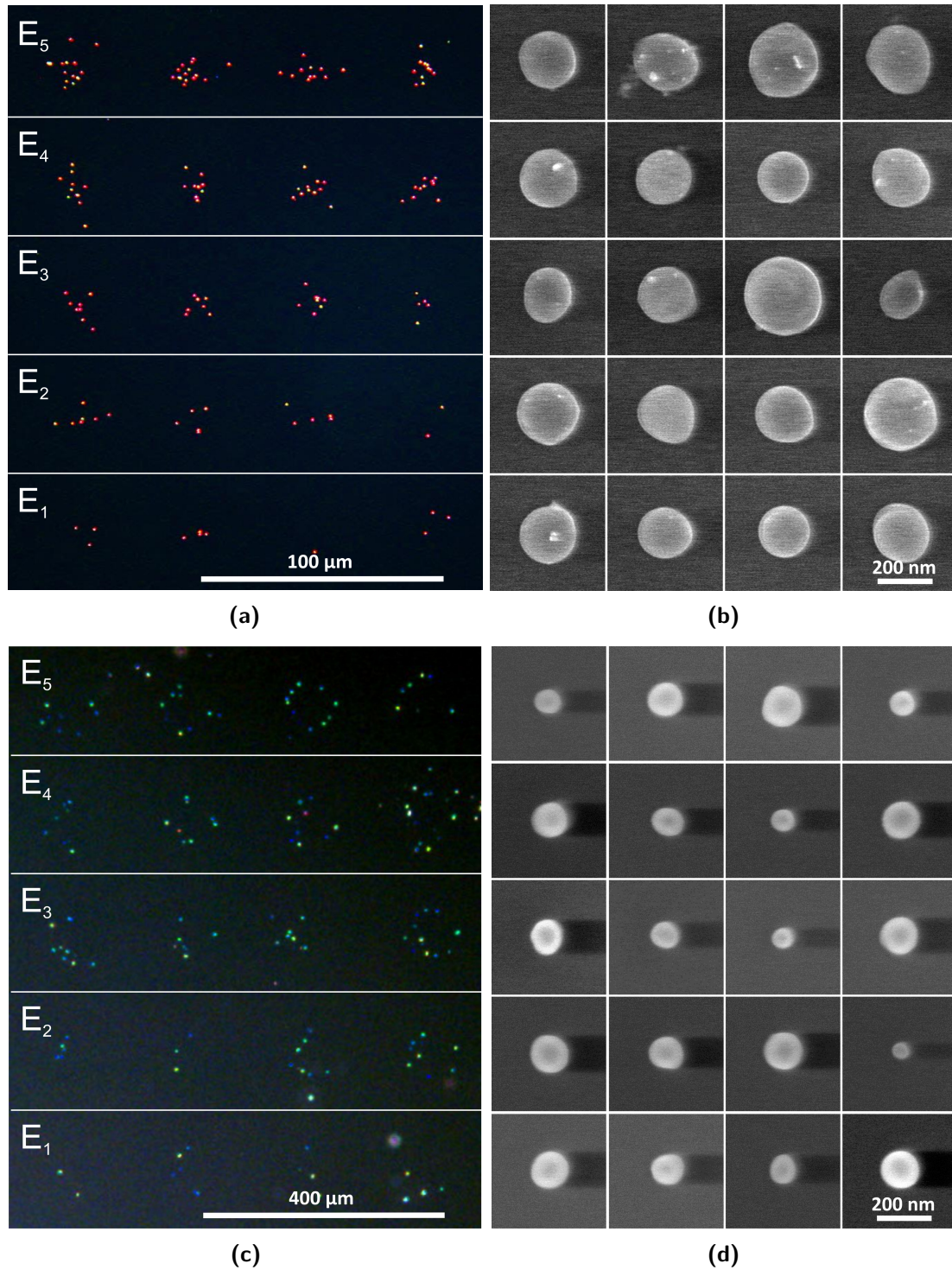
**Abbildung 3.7:** (a) Durchschnittliche Anzahl transferierter Silicium-Nanopartikel in Abhängigkeit von der verwendeten Laserpulsenergie. Im Gegensatz zu der Anzahl ist die Größenverteilung (normalisiert) der Nanopartikel nahezu unabhängig von der verwendeten Laserpulsenergie (b).

Abbildung 3.8 (a) zeigt eine Dunkelfeldmikroskop-Aufnahme von Silicium-Nanopartikeln, welche auf die beschriebene Weise auf ein Glassubstrat transferiert wurden.

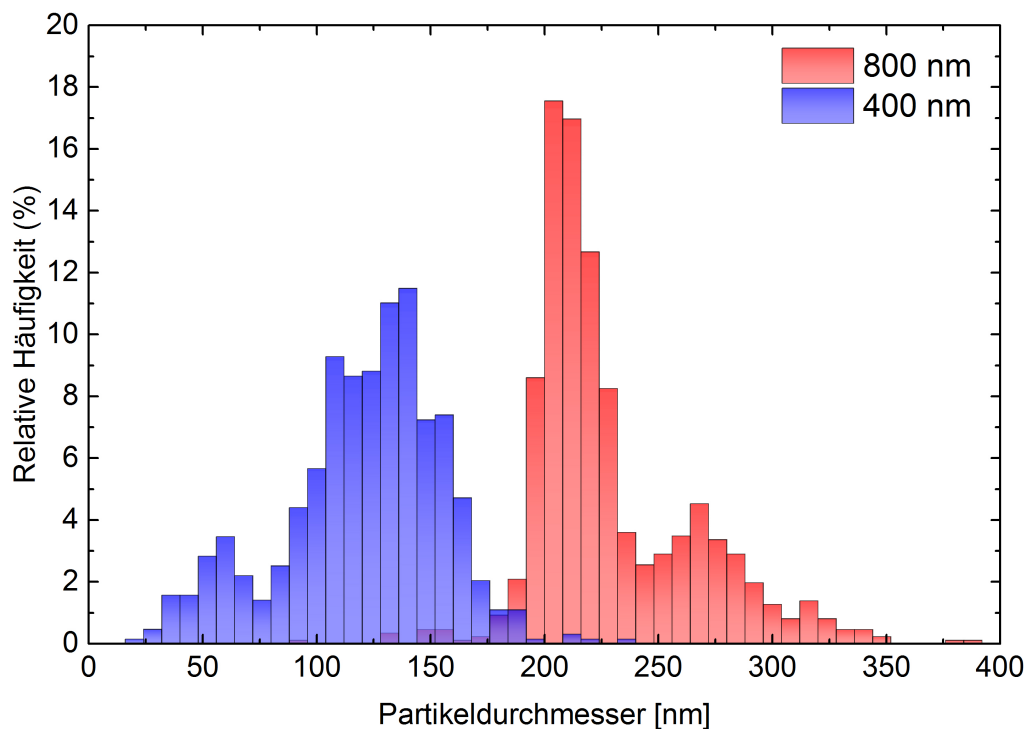
Die unterschiedliche Größe der Nanopartikel führt zu unterschiedlichen Streueigenschaften und damit zu einem verschiedenfarbigen Erscheinungsbild im Dunkelfeldmikroskop (s. Abbildung 3.8 (a)). Ebenso wie die Anzahl der transferierten Nanopartikel ist auch ihre Größe statistisch verteilt. Jedoch ist die Größenverteilung (innerhalb des gemessenen Bereichs), im Gegensatz zur Anzahl, unabhängig von der verwendeten Laserpuls-Energie (s. Abbildung 3.7 (b)). Für die Ermittlung der Größenverteilung wurden Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von mehr als 800 transferierten Nanopartikeln erstellt (s. Abbildung 3.8 (b)). Aus diesen Aufnahmen wurde mit Hilfe eines Bildbearbeitungsprogramms (*ImageJ*) der Durchmesser bestimmt und die Ergebnisse anschließend in einem Graphen zusammengetragen (s. Abbildung 3.7 (b)). In der Größenverteilung ist ein deutliches Maximum des Durchmessers der hergestellten Nanopartikel bei 205 nm zu erkennen. Darüber hinaus sind weitere Nebenmaxima bei größeren Durchmessern vorhanden.

Um weitere Anhaltspunkte für den Ursprung dieser einzigartigen Größenverteilung zu ermitteln, wurde dasselbe Experiment mit einer Laserwellenlänge von 400 nm durchgeführt. Dabei wurde die kürzere Wellenlänge mit Hilfe eines Bariumborat (BBO) Kristalls (Dicke  $d = 100 \mu\text{m}$ ) zur Frequenzverdopplung der 800 nm Grundwelle realisiert. Die Analyse der transferierten Nanopartikel im Dunkelfeldmikroskop (s. Abbildung 3.8 c), lässt auf eine deutlich veränderte Größenverteilung schließen. Während die zuvor transferierten Nanopartikel vermehrt Streuung im roten Bereich des Lichtspektrums aufweisen (s. Abbildung 3.8 a), zeigen die mit einer Laserwellenlänge von 400 nm transferierten Nanopartikel vermehrt Streuung im blauen Bereich. Auch für diese Laserwellenlänge wurde mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops eine Größenverteilung der Nanopartikel ermittelt. Der Vergleich der beiden Größenverteilungen ist in Abbildung 3.9 gezeigt. Es wird deutlich, dass der Transfer mit 400 nm Laserwellenlänge zu einem wesentlich kleineren durchschnittlichen Durchmesser der Nanopartikel führt. Beide Größenverteilungen weisen zudem Hauptmaxima sowie weitere Nebenmaxima auf.

Eine mögliche Erklärung für diese Verteilung liegt in der Schmelzdynamik, wie sie in Abbildung 3.4 für den Siliciumwafer gezeigt ist. Der aufgeschmolzene Bereich für die zwei Laserwellenlängen 400 nm und 800 nm hat dabei einen unterschiedlichen Durchmesser. Anhand der Gleichung  $d = \frac{\lambda}{2\text{NA}}$  ergibt sich für die kürzere Wellenlänge ein kleinerer Laserfokus (FWHM) und damit ein kleinerer aufgeschmolzener Bereich. Während des Transferprozesses bildet sich ein Ring aus flüssigem Silicium auf der Oberfläche des Wafers. Dieser Ring zerteilt sich infolge der Oberflächenspannung für größere Pulsenergien in einzelne Nanopartikel, welche auf das Empfängersubstrat transferiert werden. Da sich die Nanopartikel während des Transfers in der flüssigen Phase befinden, lässt sich dieser Prozess mit Hilfe der Plateau-Rayleigh-Instabilität annähern [71]. Diese beschreibt den Zerfall eines Flüssigkeitszylinders infolge der Oberflächenspannung in kleinere Tropfen. Bei diesem Zerfall kann es zur Entstehung von sekundären Tropfen – sogenannten Satelliten – kommen [72]. Diese Tropfen haben ein kleineres Volumen als die primär entstehenden Tropfen.



**Abbildung 3.8:** Transferierte Silicium-Nanopartikel auf einem Glassubstrat. Für den Transfer wurden sowohl 800 nm (a,b) als auch 400 nm (c,d) Laserwellenlänge verwendet. Die Dunkelfeldmikroskop-Aufnahmen (a,c) zeigen die unterschiedliche Lichtstreuung der Nanopartikel. Für den Transfer wurden verschiedene Laserpuls-Energien ( $E_i$ ) verwendet. Die unterschiedliche Größenverteilung wird in den Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (b,d) deutlich.



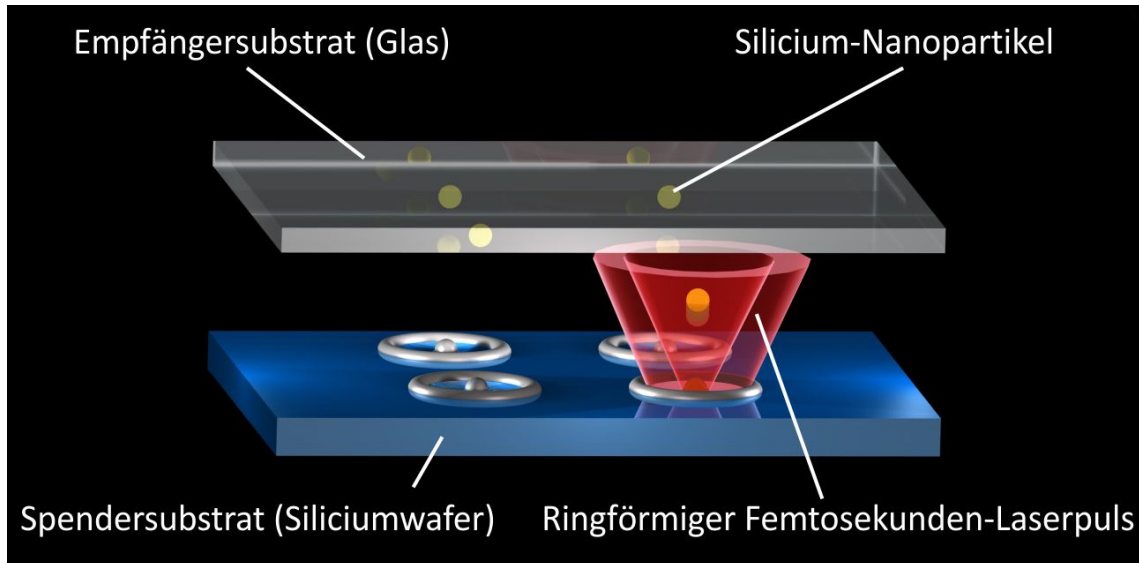
**Abbildung 3.9:** Größenverteilung von Silicium-Nanopartikeln, welche mit unterschiedlichen Laserwellenlängen aus einem Siliciumwafer transferiert wurden.

Die zugrunde liegende Theorie ist damit eine mögliche Erklärung für die vorliegende Größenverteilung der transferierten Nanopartikel.

### 3.2.6 Modifikation des Laserstrahlprofils

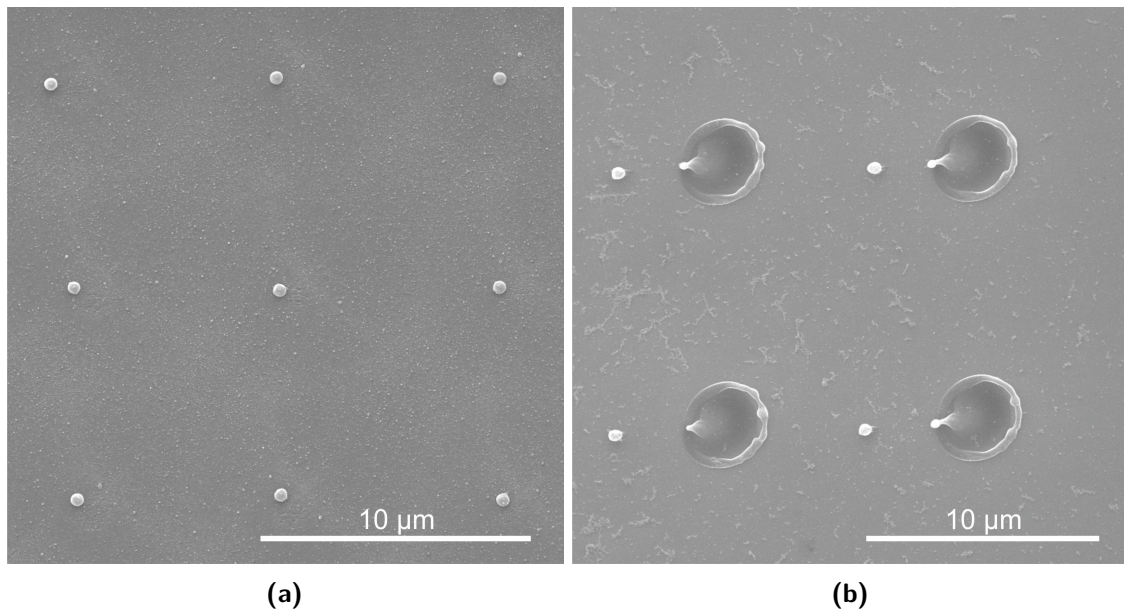
Abgesehen von einer groben Einstellung der Partikelgröße mit Hilfe unterschiedlicher Laserwellenlängen lässt sich im Allgemeinen die Größe sowie die Anzahl als auch die Position der transferierten Silicium-Nanopartikel mit der im letzten Abschnitt beschriebenen Methode nicht beliebig beeinflussen. Deshalb ist sie für eine kontrollierte Herstellung von Nanopartikeln nur begrenzt geeignet.

Für den Transfer eines einzelnen Nanopartikels pro Laserpuls ist es nötig, das flüssige Silicium im Zentrum des bestrahlten Bereichs zu konzentrieren und nicht – wie im beschriebenen Fall – am Rand. Aus der Analyse der Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen des bestrahlten Siliciumwafers (s. Abbildung 3.4, Zeile 4), geht hervor, dass sich das geschmolzene Silicium von Bereichen hoher Temperatur wegbewegt. Aus diesem Grund ist im Rahmen dieser Arbeit erstmals ein ringförmiges Laserstrahlprofil für den Transfer von Silicium-Nanopartikeln verwendet worden [43]. Diese Modifikation des Laserstrahlprofils führt zur benötigten Konzentration des geschmolzenen Siliciums im Zentrum des Fokusbereichs. Unter Verwendung einer bestimmten Pulsenergie ist es auf diese Weise möglich, einzelne Nanopartikel direkt aus dem Siliciumwafer zu transferieren. Eine schematische Darstellung dieses Prozesses ist in Abbildung 3.10 gezeigt. Die Schmelzdynamik sowie



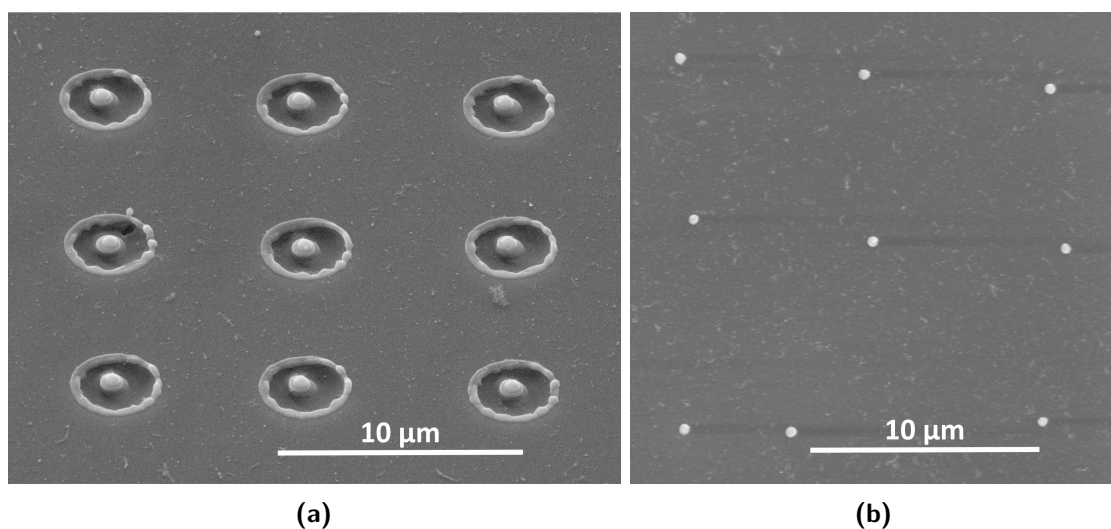
**Abbildung 3.10:** Schematische Darstellung des Laser induced transfer (LIT)-Prozesses mit einem Siliciumwafer als Spendersubstrat. Ein ringförmiges Strahlprofil im Laserfokus ermöglicht den Transfer von einzelnen Silicium-Nanopartikeln zum Empfängersubstrat.

ein resultierender Silicium-Nanopartikel sind in Abbildung 3.4 (Zeile 5) zu sehen. Mit dieser Methode konnten bisher Nanopartikel mit einem Durchmesser von minimal 400 nm kontrolliert hergestellt und auf ein Empfängersubstrat transferiert werden (s. Abbildung 3.11 (a)). In den hierzu durchgeführten Experimenten wird das ringförmige Strahlprofil mit Hilfe einer abbildenden Optik realisiert. Diese Optik besteht aus einer Photomaske mit einer strukturierten Chromschicht sowie einer Plankonvexlinse ( $f = 20$  cm) und einem Mikroskopobjektiv. Die Abbildung der Photomaske wird mit Hilfe der Linse und dem Mikroskopobjektiv auf die Oberfläche des Siliciumwafers projiziert. Der Außen- sowie der Innendurchmesser des Rings auf der Photomaske betragen  $150\ \mu\text{m}$  beziehungsweise  $50\ \mu\text{m}$ . Das Mikroskopobjektiv bewirkt eine 50-fache Verkleinerung dieses Profils. Das resultierende Strahlprofil induziert die in Abbildung 3.4 (Zeile 5) gezeigten Strukturveränderungen im Silicium und somit den Transfer eines einzelnen Nanopartikels. Eine Veranschaulichung des Transferprozesses bietet die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme in Abbildung 3.11 (b). Sie zeigt die Siliciumoberfläche nach Bestrahlung mit einem unsymmetrischen Ringstrahlprofil. Da die abbildenden Optiken in diesem Fall nicht optimal justiert waren, wird die Photomaske unsymmetrisch auf dem Siliciumwafer abgebildet. Hierbei ist der zentrale Punkt mit der niedrigsten Laserintensität nach links verschoben. Diese Verschiebung führt dazu, dass die Nanopartikel nicht senkrecht zur Waferoberfläche ausgestoßen werden, sondern auf dem Spendersubstrat verbleiben. Der Transferprozess von einzelnen Nanopartikeln mit Hilfe eines modifizierten Laserstrahls lässt sich auch am Beispiel von Germanium realisieren. Dabei führt das Ringstrahlprofil des Laserfokus zu vergleichbaren Strukturveränderungen, wie sie auf der Oberfläche von Silicium induziert wurden. In Abbildung 3.12 sind Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen des Spender- sowie des Empfängersubstrats von Germanium nach dem Transferprozess gezeigt.



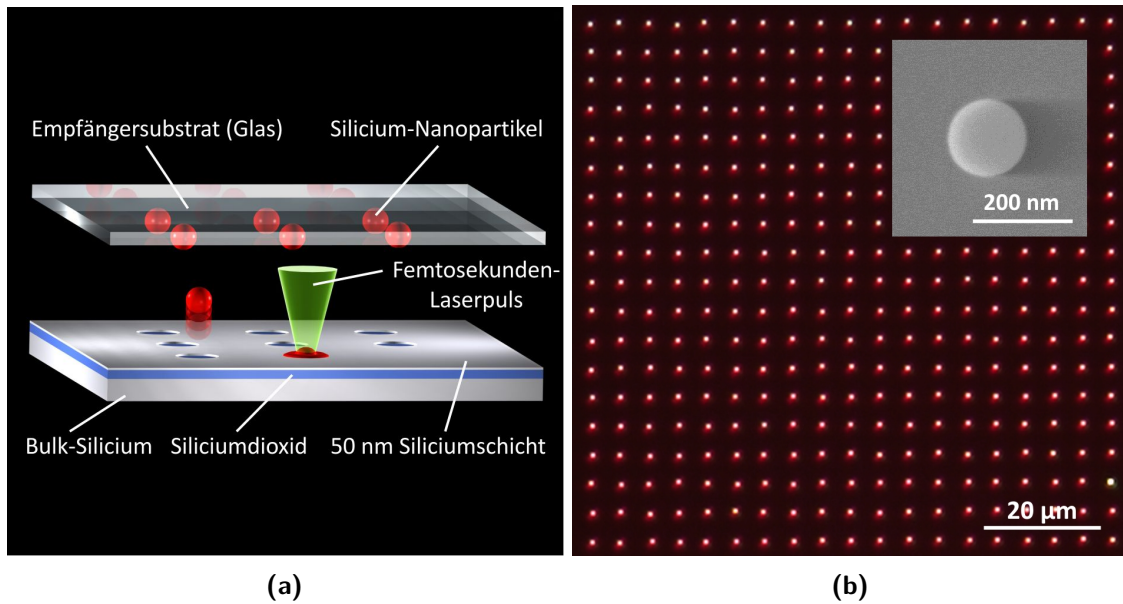
**Abbildung 3.11:** (a) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von Silicium-Nanopartikeln, welche durch den LIT-Prozess mit einem ringförmigen Laserstrahlprofil hergestellt wurden. (b) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme des Spendersubstrats (Siliciumwafer) nach der Bestrahlung mit einer asymmetrischen, ringförmigen Intensitätsverteilung.

Die besondere Eigenschaft der Silicium-Nanopartikel ist, dass sie im sichtbaren Spektralbereich eine magnetische Dipolresonanz aufweisen. Das heißt, dass der magnetische Anteil einer einfallenden elektromagnetischen Welle von einem Silicium-Nanopartikel stark gestreut wird. Diese Resonanz tritt jedoch nur dann im sichtbaren Spektrum auf, wenn der Silicium-Nanopartikel einen Durchmesser von 100 – 200 nm aufweist.



**Abbildung 3.12:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme des Spender- (a) und des Empfängersubstrats (b) nach dem Transferprozess mit Hilfe eines ringförmigen Laserstrahlprofils. Als Spendersubstrat dient in diesem Fall ein Germaniumwafer.





**Abbildung 3.13:** (a) Schematische Darstellung des LIT-Prozesses mit einem Silicon-on-Insulator-Wafer als Spendersubstrat. (b) Dunkelfeldmikroskop-Aufnahme von regelmäßig angeordneten Silicium-Nanopartikeln auf einem Glassubstrat. Das eingefügte Bild zeigt eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines einzelnen Nanopartikels.

Die beschriebene Methode des LITs unter Verwendung einer ringförmigen Intensitätsverteilung ermöglicht zwar den kontrollierten Transfer von einzelnen Silicium-Nanopartikeln, jedoch beträgt der minimale Durchmesser der hergestellten Nanopartikel 400 nm.

Eine weitere Möglichkeit zur kontrollierten Herstellung von Silicium-Nanopartikeln mit einer Größe im Bereich von 100 – 200 nm ergibt sich aus der Verwendung eines SOI (Silicon-on-Insulator)-Wafers als Spendersubstrat. Ein SOI-Wafer setzt sich aus folgenden drei Schichten zusammen: Die Oberfläche bildet eine dünne monokristalline Siliciumschicht (Device Layer). Darunter befindet sich eine elektrisch isolierende Siliciumdioxidschicht (Buried Oxide Layer), welche sich auf dem Bulk-Silicium-Unterstützungs-Wafer (Handle Layer) befindet.

Unter Verwendung eines SOI-Wafers als Spendersubstrat ist es möglich, einzelne Nanopartikel mit einer einfachen Gaußschen Intensitätsverteilung auf ein Glassubstrat zu transferieren. In Abbildung 3.13 (a) ist der LIT-Prozess mit einem SOI-Wafer als Spendersubstrat schematisch dargestellt. Die resultierenden Nanopartikel, welche auf ein Glassubstrat transferiert wurden, sind in der Dunkelfeldmikroskop-Aufnahme in Abbildung 3.13 (b) zu sehen. Diese Aufnahme macht deutlich, wie präzise die Silicium-Nanopartikel mit diesem Prozess angeordnet werden können. Aus der eingefügten Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme lässt sich die sehr gute Oberflächenqualität erkennen und ein Nanopartikeldurchmesser von 160 nm bestimmen.

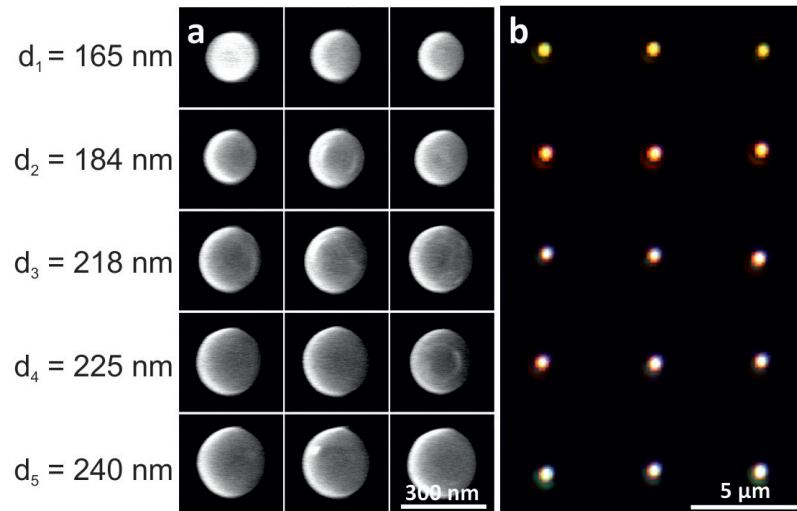
Der Ablauf des Transferprozesses von einem SOI-Wafer kann wie folgt beschrieben werden: Zunächst wird die monokristalline Silicium-Device-Schicht von einem einzelnen Femtosekunden-Laserpuls stark lokalisiert aufgeschmolzen. Es bildet sich ein dünnes zy-

linderförmiges Volumen aufgeschmolzenen Siliciums. Die Dicke des Zylinders ergibt sich aus der Dicke der Device-Schicht, während der Durchmesser weitestgehend durch die Laserpulsenergie bestimmt wird. Die Oxidschicht unterhalb des Siliciums bleibt unter der Bestrahlung nahezu unbeeinflusst, da sie einen wesentlich höheren Schmelzpunkt aufweist. Durch die Oberflächenspannung des Siliciums kontrahiert der flüssige Siliciumzylinder zu einer Kugel (s. Abbildung 3.4 Zeile 6). Diese Kontraktion ist begleitet von einer Anhebung des Schwerpunkts des Flüssigkeitsvolumens. Dadurch erfährt die Kugel eine Beschleunigung senkrecht zur Substratoberfläche und wird in Richtung des Empfängersubstrats geschleudert.

In [73] wird ein vergleichbarer Prozess experimentell analysiert. Habenicht *et al.* bestrahlen flache Gold-Nanostrukturen auf einer Graphitoberfläche mit einzelnen ultrakurzen Laserpulsen. Ihre Untersuchungen ergeben, dass sich die einzelnen Nanostrukturen innerhalb weniger Nanosekunden verflüssigen und zu Kugeln kontrahieren. Wie im Falle der transferierten Silicium-Nanopartikel ist diese Kontraktion begleitet von einer Anhebung des Schwerpunkts, welche zum Ablösen der Kugeln von der Substratoberfläche führt. Es wird dabei so viel Oberflächenenergie in kinetische Energie übertragen, dass die vertikale Geschwindigkeit der Gold-Nanopartikel im Bereich von 10 m/s liegt.

Die Silicium-Nanopartikel, welche vom SOI-Wafer transferiert werden, erstarren beim Erreichen der Oberfläche des Empfängersubstrats. Der Abstand zwischen Spender- und Empfängersubstrat bei den hierzu durchgeführten Experimenten beträgt dabei ca. 5  $\mu\text{m}$ . In Abbildung 3.4 (Zeile 6) ist die verbleibende Lücke in der Device-Schicht nach erfolgreichem Transfer zu sehen. Sie weist einen Durchmesser von ca. 250 nm auf. Unter Berücksichtigung der Device-Schichtdicke (50 nm), ergibt sich ein resultierender Nanopartikeldurchmesser von 160 nm. Das bedeutet, dass insbesondere die Dicke der Device-Schicht Einfluss auf den Nanopartikeldurchmesser hat.

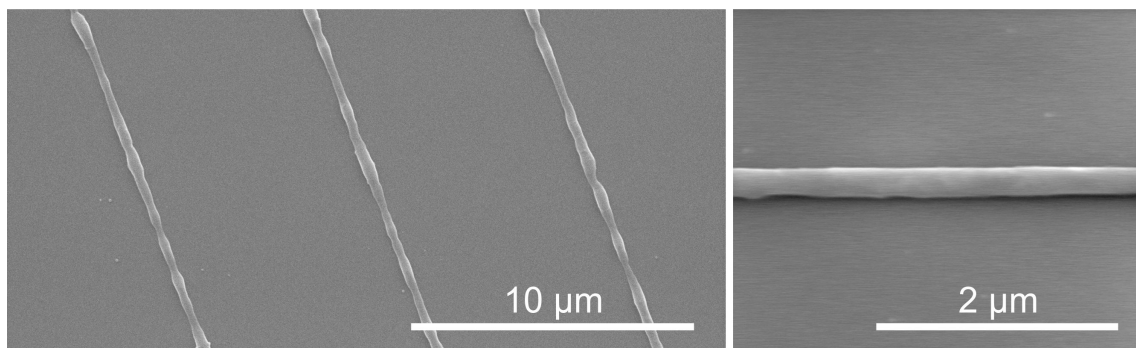
Ein weiterer Parameter, welcher Einfluss auf den Durchmesser hat, ist die verwendete Pulsenergie. Es lässt sich ein Energiefenster ermitteln, welches zu einem erfolgreichen Transfer eines Nanopartikels führt. Ist die Pulsenergie zu niedrig gewählt, verbleibt das geschmolzene Material auf dem Spendersubstrat und es findet kein Transfer statt. Wird eine zu große Energie gewählt, kommt es zu einer Fragmentierung des transferierten Nanopartikels auf dem Empfängersubstrat. In dieser Arbeit konnten einzelne Silicium-Nanopartikel mit einem Durchmesser im Bereich von 165 – 240 nm hergestellt werden. In Abbildung 3.14 sind Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen sowie Dunkelfeldmikroskop-Aufnahmen dieser Silicium-Nanopartikel auf dem Empfängersubstrat abgebildet. Der Durchmesser konnte dabei durch Vergrößerung der Pulsenergie in Schritten von 0,1 nJ beginnend mit 5 nJ variiert werden. Aus der Dunkelfeldmikroskop-Aufnahme wird deutlich, dass lediglich die ersten beiden Reihen der Nanopartikel ausgeprägte Dipolresonanzen im sichtbaren Bereich aufweisen. An Nanopartikeln, welche einen größeren Durchmesser als 200 nm haben, wird das Licht nur durch höhere Multipolordnungen gestreut. Diese höheren Ordnungen sind dabei gleichmäßiger über das sichtbare Spektrum verteilt, wodurch diese Nanopartikel weiß im Dunkelfeldmikroskop erscheinen.



**Abbildung 3.14:** (a) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von Silicium-Nanopartikeln, welche mit unterschiedlich großen Laserpulsenergien (beginnend bei 5 nJ) erzeugt worden sind. Jede Zeile von oben nach unten entspricht einer Vergrößerung der Pulsenergie um 0,1 nJ. (b) Die Veränderungen der Lichtstreuung an den Nanopartikeln, abhängig von ihrer Größe, wird in der Dunkelfeldmikroskop-Aufnahme deutlich. Die dargestellten Durchmesser repräsentieren den durchschnittlichen Wert mit einer Abweichung von  $\pm 5 \text{ nm}$ .

Auch unter Verwendung eines SOI-Wafers als Spendersubstrat lässt sich durch Modifikation des Laserstrahlprofils die Schmelzdynamik und damit die Geometrie der transferierten Schmelze beeinflussen. Unter Verwendung eines linienförmigen Strahlprofils ist es möglich, ein zylinderförmiges Volumen zu transferieren. Ein Beispiel einer solchen Struktur ist in Abbildung 3.15 gezeigt.

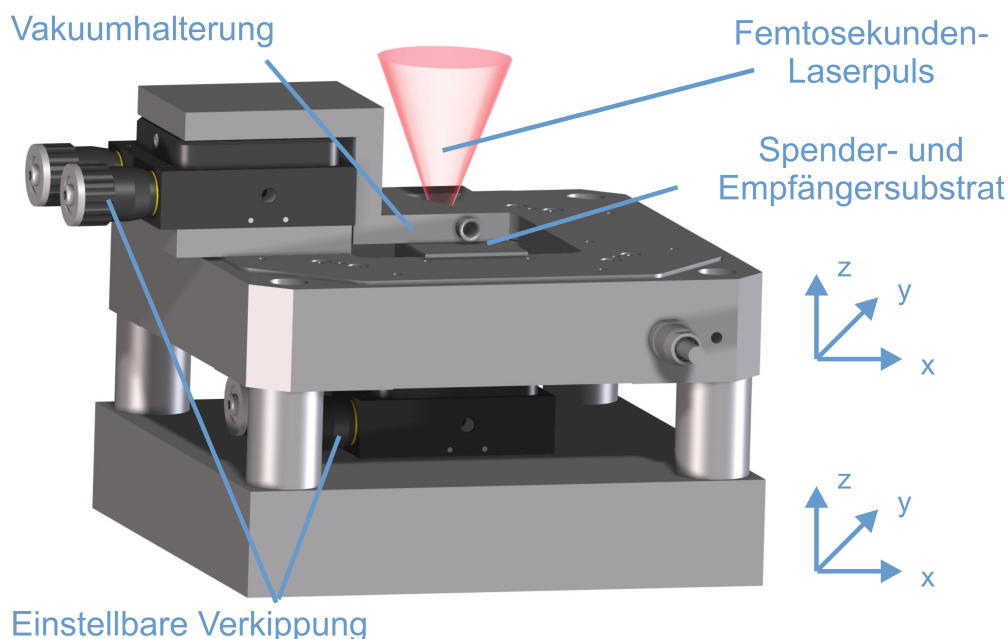
Somit konnte demonstriert werden, dass es in einem gewissen Rahmen möglich ist, von einer Kugelform abweichende, intakte Strukturen in der flüssigen Phase zu transferieren. Dabei ist jedoch ein sehr geringer Abstand von Spender- und Empfängersubstrat nötig ( $< 5 \mu\text{m}$ ). Ein größerer Abstand führt in Folge der Oberflächenspannung (Plateau-Rayleigh-Instabilität) zur Fragmentierung des Materials während des Transfers.



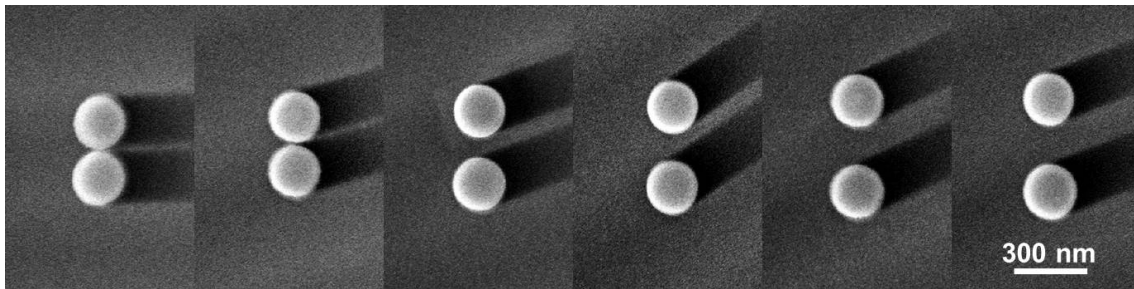
**Abbildung 3.15:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von transferierten Silicium-Strukturen. Unter Verwendung eines linienförmigen Laserstrahlprofils konnten intakte Linien von einem SOI-Wafer auf ein Glassubstrat transferiert werden.

### 3.2.7 Unabhängige Positionierung von Spender- und Empfängersubstrat

Für die bisherigen Experimente wurde für den Transfer der Nanopartikel das Spendersubstrat direkt auf das Empfängersubstrat gelegt. Da das Spendersubstrat an einer bereits bestrahlten Positionen nicht mehr für einen weiteren Transfer geeignet ist, lässt sich mit dieser Methode ein minimaler Abstand der Nanopartikel auf dem Empfängersubstrat nicht ohne Weiteres unterschreiten. Zu diesem Zweck wurde ein experimenteller Aufbau entwickelt, durch welchen es möglich ist, das Spender- und das Empfängersubstrat unabhängig voneinander zu positionieren. Innerhalb dieses Aufbaus wird das Spendersubstrat mit einer Vakuumanströmung über dem Empfängersubstrat gehalten. Beide Substrate können mit Hilfe von kinematischen Spiegelhaltern parallelisiert werden. Darüber hinaus lässt sich der Abstand der Substrate gezielt einstellen. Eine schematische Darstellung des entwickelten Aufbaus ist in Abbildung 3.16 gezeigt. Für die Experimente wird dieser Aufbau auf die bereits beschriebenen Hochpräzisions-Linearversteller montiert. Bei dem zweiten Positioniersystem, mit welchem das Spendersubstrat positioniert wird, handelt es sich um die „P-563 PIMars Nanopositioning Stage“ von *Physik Instrumente*. Dieses hat eine angegebene Wiederholgenauigkeit von 2 nm. Auf diese Weise können die hergestellten Nanopartikel besonders dicht nebeneinander positioniert werden. Ein Beispiel von Dimer-Strukturen auf Basis von Silicium-Nanopartikeln, welche in dieser Konfiguration transferiert wurden, ist in Abbildung 3.17 gezeigt. Eine detaillierte Analyse dieser Dimer-Strukturen ist in Abschnitt 4.3.3 erläutert. Darüber hinaus ist es mit dieser Konfiguration möglich, dreidimensionale Strukturen aus einzelnen Nanopartikeln anzufertigen. Auf diese Weise konnten – durch wiederholte horizontale Translation des Spendersubstrats – Strukturen aus vielen tausend



**Abbildung 3.16:** Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur unabhängigen Positionierung von Spender- und Empfängersubstrat.

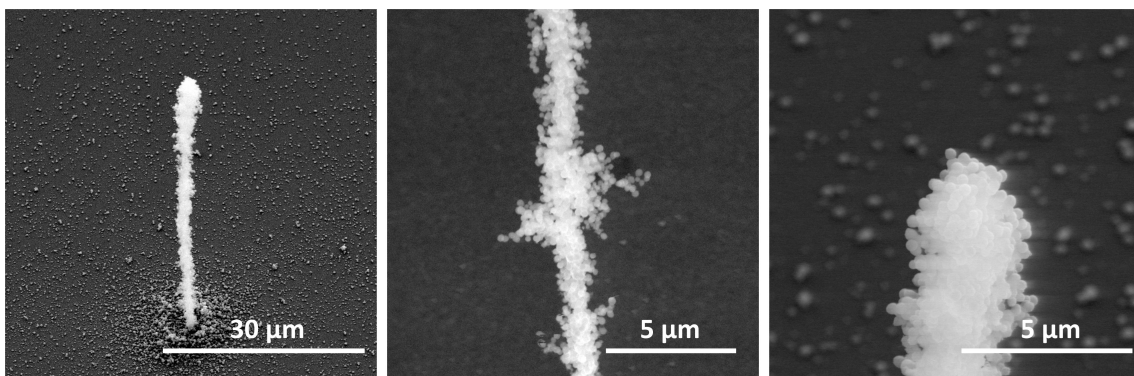


**Abbildung 3.17:** Dimer-Strukturen auf Basis von Silicium-Nanopartikeln. Durch eine unabhängige Positionierung von Spender- und Empfängersubstrat konnte ein besonders kleiner Abstand zwischen den einzelnen Nanopartikeln erzielt werden.

einzelnen Partikeln mit einem Aspektverhältnis  $>20(:1)$  erzeugt werden. Ein Beispiel einer solchen Struktur ist in Abbildung 3.18 gezeigt. Die abgebildete Struktur besteht aus ca. 5000 Silicium-Nanopartikeln auf einem Glassubstrat.

### 3.2.8 LIT mit vorstrukturiertem Ausgangsmaterial

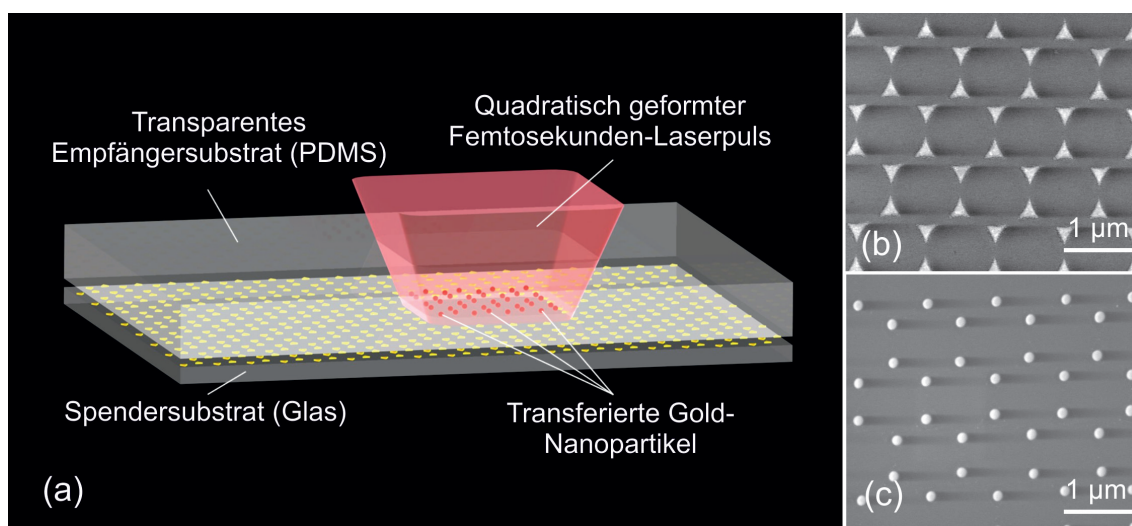
Beim LIT-Prozess – wie er in Abbildung 3.1 gezeigt ist – unterliegen die exakte Position sowie die Anordnung der Nanopartikel auf einem Empfängersubstrat bestimmten Limitierungen. Jeder einzelne Laserpuls führt gerade zum Transfer eines einzelnen Nanopartikels und kann nur so präzise platziert werden, wie es das verwendete Positioniersystem ermöglicht. Darüber hinaus unterliegt die Hydrodynamik der einzelnen Transferprozesse geringfügigen Schwankungen, welche zu einer nicht exakt senkrechten Repulsion der Nanopartikel führt. Das resultiert insbesondere bei einem großen Abstand zwischen Spender- und Empfängersubstrat in einer inhärenten Streuung der Nanopartikel auf dem Empfängersubstrat. Eine Möglichkeit, diesen Einfluss zu umgehen, besteht darin, das Ausgangsmaterial vor dem Transferprozess zu strukturieren und unter Direktkontakt mit einem Silikon zu transferieren. Hierzu können zum Beispiel mit einer Kombination aus Lithographie und einem anschließenden Lift-off-Prozess Strukturen mit definierter Geometrie und Anordnung auf dem Spendersubstrat erzeugt werden. Diese Strukturen können anschließend mit



**Abbildung 3.18:** Dreidimensionale Struktur aus Silicium-Nanopartikeln, welche durch wiederholte horizontale Translation des Spendersubstrats hergestellt wurde.

Femtosekunden-Laserpulsen auf ein Empfängersubstrat transferiert werden.

Für die Herstellung der Strukturen auf dem Spendersubstrat wurde bereits die sogenannte Nanosphere-Lithographie angewandt [40]. Hierzu wird eine Monolage dicht gepackter Polystyren-Kugeln auf der Oberfläche des Spendersubstrat als Schattenmaske verwendet. Durch Aufdampfen einer dünnen Schicht Gold und dem anschließenden Entfernen der Polystyren-Kugeln werden auf der Oberfläche hexagonal angeordnete Gold-Tetraeder erzeugt. Ein Transfer der Gold-Tetraeder auf das Empfängersubstrat erfolgt durch ein zeilenweises Abrastern der Substratoberfläche mit einem rechteckigen Laserstrahlprofil (Flat-Top). In [40] wird hierbei das Silikon Polydimethylsiloxan (PDMS) als Empfängersubstrat verwendet. Das flexible Silikon erlaubt es, das Spender- und das Empfängersubstrat vollständig und homogen in Kontakt zu bringen und damit die Anordnung der Gold-Tetraeder auf dem Spendersubstrat exakt auf dem Empfängersubstrat zu reproduzieren. Die Gold-Tetraeder werden durch die Laserbestrahlung aufgeschmolzen und in Folge der Oberflächenspannung in sphärische Nanopartikel transformiert. Durch die Transformation kommt es zu einer Anhebung ihres Schwerpunkts und damit zu einer Beschleunigung senkrecht zum Spendersubstrat. Die transferierten Nanopartikel werden auf Grund ihrer kinetischen Energie und Temperatur teilweise in das Empfängersubstrat (PDMS) eingebettet. Eine schematische Darstellung dieses Prozesses ist in Abbildung 3.19 dargestellt. Die auf diese Weise hergestellten Nanopartikel sind hexagonal angeordnet und eignen sich für sensorische Anwendungen. Eine Variation der Anordnung der Nanopartikel auf dem Empfängersubstrat ist mit diesem Verfahren nicht möglich. Durch die Verwendung der Nanosphere-Lithographie ist das Verfahren auf eine hexagonale Anordnung beschränkt. Während der Forschung für diese Arbeit wurde ein Verfahren entwickelt, welches es er-



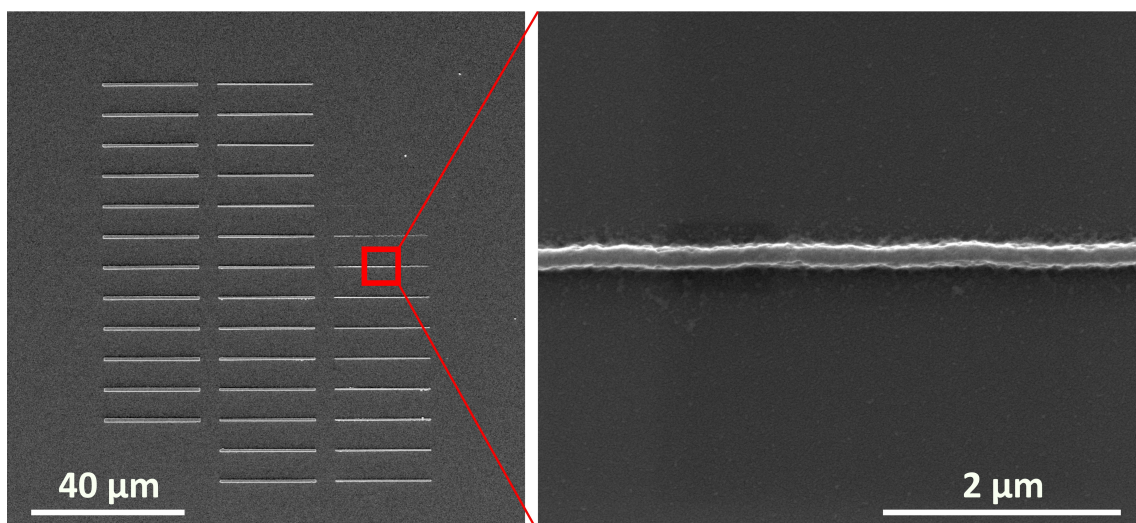
**Abbildung 3.19:** (a) Schematische Darstellung des Laser induced transfer (LIT)-Prozesses für die Herstellung von Gold-Nanopartikeln mit Hilfe der Nanosphere-Lithographie. (b) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der mit Nanosphere-Lithographie hergestellten Gold-Tetraeder. (c) Transferierte Gold-Nanopartikel im PDMS-Substrat. In Folge der Oberflächenspannung ändert sich die Form der Partikel während des Transferprozesses von tetragonal zu sphärisch [74].

laubt, nahezu jede beliebige Anordnung der Nanopartikel auf dem Empfängersubstrat zu realisieren. Hierfür wird die im folgenden Abschnitt beschriebene Mikroskop-Projektions-Photolithographie verwendet.

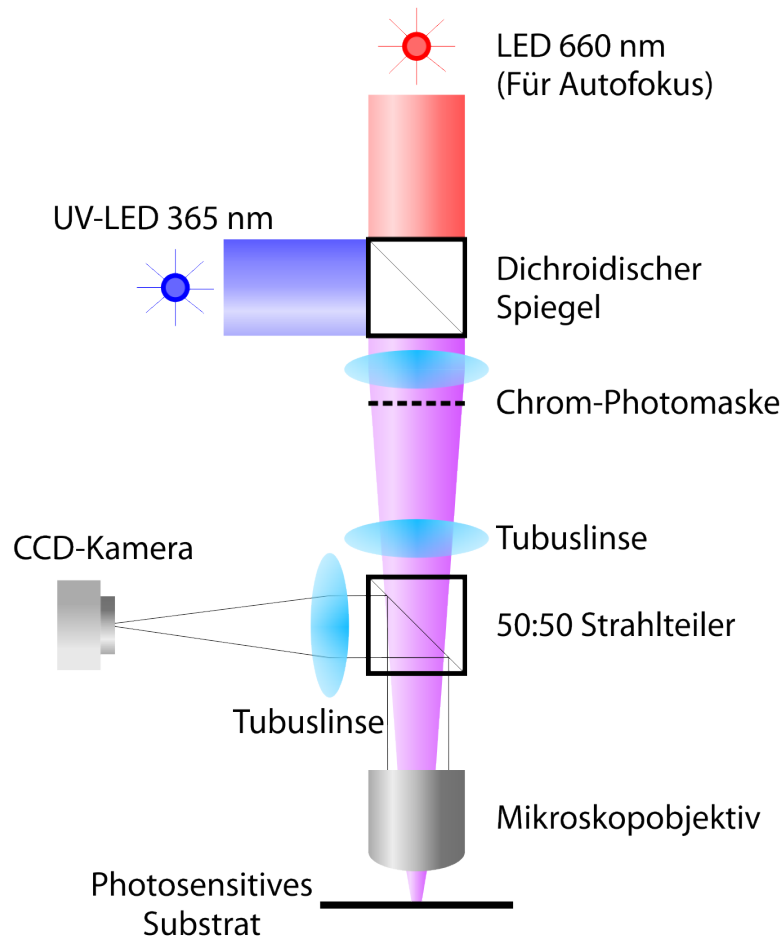
### 3.3 Mikroskop-Projektions-Photolithographie (MPP)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein System zur unkomplizierten und schnellen Herstellung von zweidimensionalen Mikro- und Nanostrukturen entwickelt. Das System basiert auf Projektions-Photolithographie unter Verwendung von kommerziellen Lichtmikroskop-Komponenten. Eine transparente Photomaske wird in die Bildebene des Mikroskopaufbaus eingefügt und über eine Tubuslinse sowie ein Mikroskopobjektiv auf ein photosensitives Substrat projiziert. Dabei erfolgt eine Verkleinerung des Bilds der Photomaske mit der angegebenen Vergrößerung des Mikroskopobjektivs. Mit dieser sogenannten Mikroskop-Projektions-Photolithographie (MPP) wurden bereits Strukturgrößen von minimal 200 nm erreicht [75, 76]. Diese Präzision konnte durch Optimierung der Beleuchtung und der optischen Abbildung weiter verbessert werden. So war es möglich, Linienstrukturen in einem photopolymerisierbaren Monomer mit einer Dicke  $d < 150$  nm zu erzeugen. Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen dieser Strukturen sind in Abbildung 3.20 gezeigt. Durch diese große Präzision konnte die MPP-Methode auch erfolgreich für die Vorstrukturierung des Spendersubstrats beim LIT-Prozess eingesetzt werden.

In Abbildung 3.21 ist der Aufbau der MPP schematisch dargestellt. Im ersten Schritt wird das kollimierte Licht einer High-Power UV-LED ( $\lambda = 365$  nm,  $\Phi_e = 690$  mW optische Strahlungsleistung) durch eine, in der Bildebene des Mikroskopaufbaus installierte, Photomaske transmittiert. In 16,45 cm Entfernung zur Photomaske befindet sich eine *Zeiss*-Tubuslinse, welche die Information der Abbildung in den sogenannten Unendlich-Raum projiziert.



**Abbildung 3.20:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von Linienstrukturen, welche mit Hilfe der Mikroskop-Projektions-Photolithographie hergestellt wurden. Der minimale Durchmesser der Linien beträgt 150 nm.



**Abbildung 3.21:** Schematische Darstellung der Mikroskop-Projektions-Photolithographie (MPP). Eine transparente Photomaske in der Bildebene des Mikroskopaufbaus wird über eine Tubuslinse und ein Mikroskopobjektiv auf ein photosensitives Substrat projiziert. Dabei wird das Bild der Photomaske mit der angegebenen Vergrößerung des Mikroskopobjektivs verkleinert.

Das bedeutet, dass die Strahlen in diesem Bereich parallel verlaufen. Im letzten Schritt erfolgt eine Abbildung dieser Informationen über ein *Zeiss*-Mikroskopobjektiv auf das photosensitive Substrat. Die Bildfehler werden dabei durch die Kombination der Tubuslinse und dem Mikroskopobjektiv korrigiert.

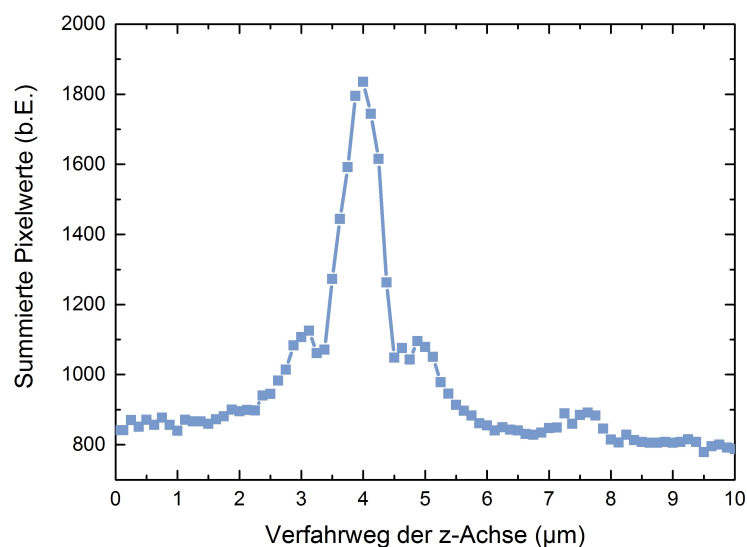
Ein im Unendlich-Raum integrierter Strahlteilerwürfel erzeugt mit Hilfe einer weiteren Tubuslinse eine Abbildung der Substratoberfläche auf einer Charged-coupled Device- (CCD-) Kamera. Somit kann die auf der Substratoberfläche reflektierte Abbildung der Photomaske auf einem Computer analysiert werden. Für die Fokussierung des Substrats wird eine langwellige High power LED ( $\lambda = 650 \text{ nm}$ ) verwendet, welche über einen Strahlteilerwürfel eingekoppelt wird und denselben Strahlengang durchläuft, wie die UV-LED. Diese zweite Beleuchtung ist nötig, um eine durch die Fokussierung induzierte Photoreaktion im Substrat zu vermeiden. Die Fokussierung erfolgt dabei automatisiert durch die Variation der z-Position des Mikroskopobjektivs mittels eines computergesteuerten Schrittmotors. Die mit der CCD-Kamera aufgenommenen Bilder können mit einer in der



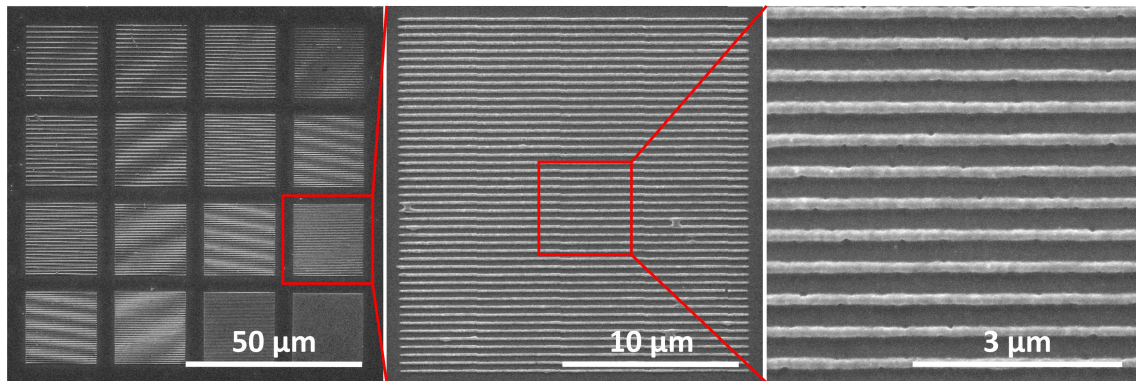
Programmiersprache C programmierten Software analysiert werden. Diese Konfiguration erlaubt es, den Fokus automatisch über die Bildinformationen und die motorgesteuerte z-Achse einzustellen. Um den korrekten Fokus zu ermitteln, werden die Bildinformationen mit Hilfe des sogenannten Canny-Algorithmus verarbeitet [77]. Dieser Algorithmus dient der Kantendetektion innerhalb eines aufgenommenen Kamerabildes (Details siehe Anhang, Abschnitt A.2). Er unterteilt sich in die folgenden vier Schritte:

1. Um das Bildrauschen zu minimieren, wird ein Gauß-Filter auf das Bild angewendet.
2. Die Kanten innerhalb des gefilterten Bildes werden mit Hilfe der partiellen Ableitungen der Pixel in x- und y- Richtung ermittelt.
3. Der euklidische Betrag der beiden partiellen Ableitungen ergibt die absolute Kantestärke.
4. Um jede Kante auf die Breite von nur einem einzelnen Pixel zu minimieren, wird das resultierende Bild aus Schritt drei nach lokalen Maxima durchsucht. Die benachbarten Pixel werden jeweils auf 0 gesetzt.

Für den Autofokus muss nun unter Variation der z-Achse ein globales Maximum aus den summierten Pixelwerten aus Schritt vier ermittelt werden. Das Ergebnis einer solchen Variation zeigt der Graph in Abbildung 3.22. Das globale Maximum entspricht der z-Position des Fokus. Mit dieser Methode ist es möglich, die Fokusposition mit einer Präzision von  $\pm 125$  nm innerhalb von weniger als einer Sekunde automatisch zu bestimmen. Diese Methode der Autofokussierung der Substratoberfläche erlaubt es auch, die Verkipfung des Substrats automatisch zu ermitteln und zu korrigieren. Bei der Belichtung eines photosensitiven Substrats ist darauf zu achten, dass in Folge der chromatischen



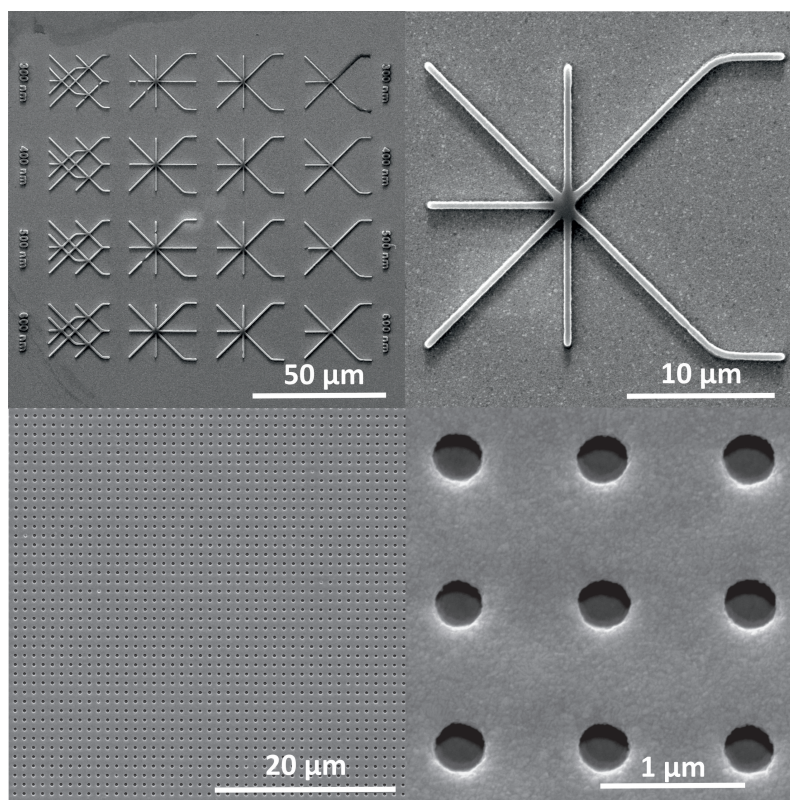
**Abbildung 3.22:** Summe der Pixelwerte (Canny-Algorithmus) in Abhängigkeit der z-Position. Das globale Maximum zeigt die Position des Fokus.



**Abbildung 3.23:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von Gitterstrukturen. 16 Gitter mit unterschiedlichen geometrischen Parametern sind mit einer einzelnen Belichtung erzeugt worden. Die Linienbreite in den Nahaufnahmen beträgt 150 nm bei einem Abstand von 300 nm.

Aberration die UV-LED eine andere Fokusposition aufweist als die langwellige LED für die Autofokussierung. Dieser Unterschied wird aber nach einmaligem Einstellen bei jeder Belichtung automatisch korrigiert.

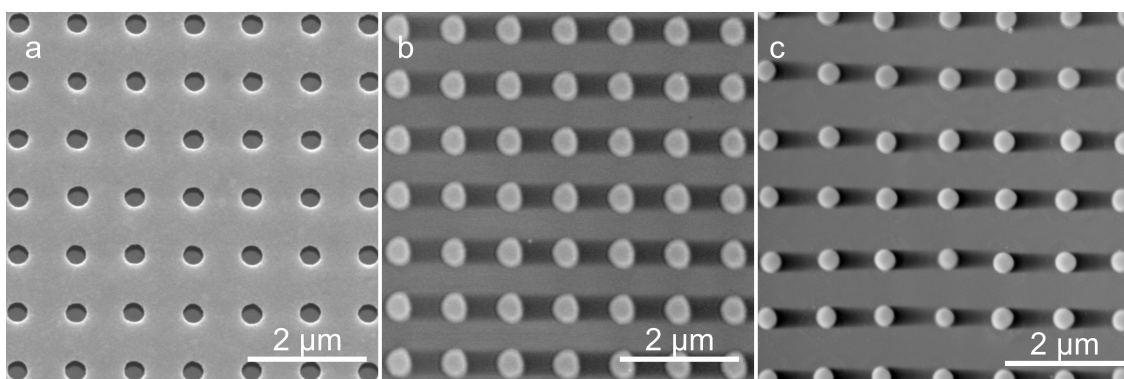
In Abbildung 3.23 und 3.24 sind Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von Strukturen abgebildet, welche mit der MPP erzeugt wurden. Abbildung 3.23 zeigt Gitterstrukturen mit unterschiedlichen geometrischen Parametern, welche mit einer einzigen Belichtung



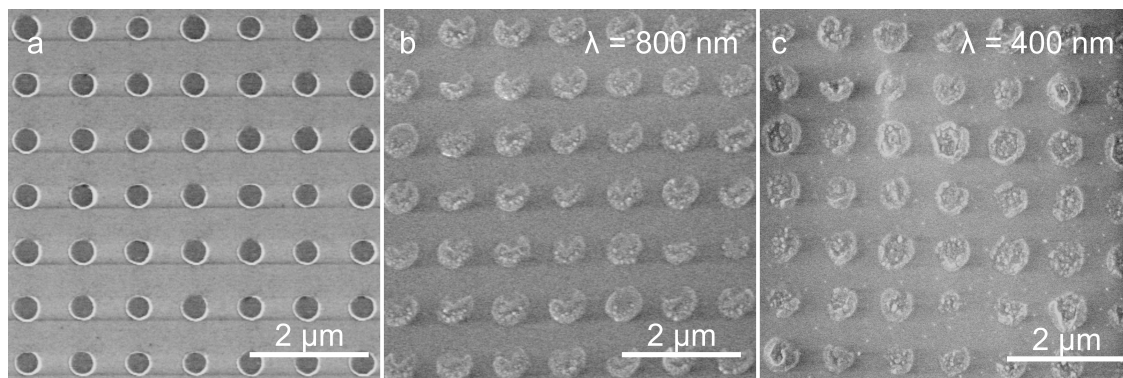
**Abbildung 3.24:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von Nanostrukturen, welche mit Hilfe der MPP hergestellt wurden.

erzeugt wurden. Aus den Nahaufnahmen lässt sich eine Linienbreite von 150 nm und ein Linienabstand von 300 nm ermitteln. Die oberen zwei Bilder in Abbildung 3.24 zeigen jeweils plasmonische Wellenleiterstrukturen, welche als logische Gatter verwendet wurden [78]. Die unteren Bilder zeigen ein in einem Photoresist erzeugtes Lochraster mit einem Lochabstand von einem Mikrometer und einer Lochgröße von 300 nm. Mit Hilfe eines solchen Lochrasters kann die Vorstrukturierung eines Spendersubstrats für die Erzeugung von Nanopartikeln erfolgen. Zu diesem Zweck wird der strukturierte Photoresist als Schattenmaske verwendet. Eine Beschichtung mit dem gewünschten Nanopartikelmaterial und ein anschließender Lift-off erzeugen Materialinseln auf dem Substrat mit einer definierten und einheitlichen Geometrie. Diese Inselstrukturen können anschließend mit Hilfe von Femtosekunden-Laserpulsen auf ein anderes Empfängersubstrat übertragen werden. Hierbei nehmen die Strukturen in Folge des Aufschmelzens und der Oberflächenspannung eine sphärische Form an.

Ein Beispiel für die Umsetzung dieses Prozesses ist in Abbildung 3.25 gezeigt. Zunächst wurde der Photoresist S1805 von *Microposit* mit Hilfe der MPP und einer Lochmaske vorstrukturiert (s. Abbildung 3.25a). Auf der Maske befinden sich quadratisch angeordnet 100 x 100 Löcher mit einem Abstand von 100  $\mu\text{m}$  und einem Durchmesser von 30  $\mu\text{m}$ . Durch ein *Zeiss*-Immersions-Mikroskopobjektiv mit einer numerischen Apertur von  $NA = 1,4$  wird das Bild der Maske 100-mal verkleinert in den Photoresist abgebildet. Anschließend an die Belichtung wird das Substrat mit dem Photoresist entwickelt und mit einer 50 nm dicken Goldschicht bedampft. Dies geschieht durch thermisches Verdampfen in einem Vakuumverdampfer (*Auto 306* von *Edwards*). Ein Lift-off-Schritt resultiert in präzise angeordneten und voneinander getrennten Goldinseln (s. Abbildung 3.25b). Gleichermaßen wie bei der Herstellung der Nanopartikel mit Hilfe der Nanosphere-Lithographie wurden die Goldinseln in das transparente Silikon PDMS durch Bestrahlung mit Femtosekunden-Laserpulsen



**Abbildung 3.25:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von Gold-Inselstrukturen, welche mit Femtosekunden-Laserpulsen verkugelt und in das Silikon Polydimethylsiloxan (PDMS) transferiert wurden. Zunächst wurde mit Hilfe der Mikroskop-Projektions-Photolithographie (MPP) ein Lochraster in einen photosensitiven Photolack (S1805) übertragen und anschließend mit Gold bedampft (a). Ein Lift-off-Schritt resultierte in präzise auf der Substratoberfläche angeordneten Inselstrukturen (b). Diese Strukturen wurden anschließend mit Femtosekunden-Laserpulsen in PDMS transferiert (c).



**Abbildung 3.26:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von Silicium-Inselstrukturen, welche mit Femtosekunden-Laserpulsen verkugelt und in das Silikon Polydimethylsiloxan (PDMS) transferiert werden sollten. (a) zeigt die Strukturen nach dem Lift-off auf dem Spendersubstrat. Für den anschließenden Transfer wurde sowohl 800 nm (b) Laserwellenlänge verwendet als auch 400 nm (c). Jedoch resultierte der Transfer in einer Fragmentierung der Inselstrukturen auf dem Empfängersubstrat.

transferiert. Dabei wurde ebenfalls ein quadratisches Strahlprofil – wie in Abbildung 3.19 gezeigt – verwendet. Da jeder Laserpuls eine Fläche von  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  abdeckt, werden pro Puls etwa 20 Nanopartikel gleichzeitig transferiert. In Folge der Oberflächenspannung entstehen präzise angeordnete sphärische Nanopartikel an der Oberfläche des Silikons (Abbildung 3.25 (c)).

Als zweites Material für die Herstellung von Nanopartikeln mit diesem Verfahren wurde neben Gold auch Silicium verwendet. Dazu wurde nach dem Strukturieren des Photoresists mittels Elektronenstrahlverdampfung amorphes Silicium aufgebracht. Eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der verbleibenden Silicium-Inseln nach dem Lift-off ist in Abbildung 3.26 (a) gezeigt. Auch in diesem Prozess entstehen nahezu identische Inselstrukturen auf der Oberfläche des Glassubstrats. Eine Bestrahlung mit Femtosekunden-Laserpulsen führte jedoch weder zu einer Verkuglung noch zu einem kontrollierten Transfer. Die Bestrahlung resultierte in einer Fragmentierung der Silicium-Inseln auf dem Empfängersubstrat (PDMS) (s. Abbildung 3.26 (b)). Um die bei 800 nm Wellenlänge niedrige Absorption von Silicium (Extinktionskoeffizient  $k_{Si}(800\ \text{nm}) = 0,0065$ ) als Ursache für die Fragmentierung auszuschließen, wurde das Experiment mit 400 nm ( $k_{Si}(400\ \text{nm}) = 0,3861$ ) Laserwellenlänge wiederholt. Auch diese Wellenlänge führte zu einer Fragmentierung des Silicium. Das Ergebnis ist in den Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen in Abbildung 3.26 (c) zu sehen.

Zusammenfassend bietet die Herstellung von Nanopartikelstrukturen mittels MPP neue Möglichkeiten in der Entwicklung von Sensoroberflächen, wie sie bereits in [40] mittels Nanosphere-Lithographie demonstriert wurde. Beliebige Anordnungen der Nanopartikel auf dem Empfängersubstrat können mit dieser neuen Methode realisiert werden. Darüber hinaus kann die Größe einzelner Nanopartikel innerhalb eines Rasters gezielt beeinflusst werden.

---

# Optische Charakterisierung von sphärischen Nanopartikeln

Neben der Bestimmung der geometrischen Parameter mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie wurden innerhalb dieser Arbeit die hergestellten Nanopartikel auch hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften untersucht. Erste Ansätze zur optischen Charakterisierung von kolloidalen Goldpartikeln in wässriger Lösung wurden 1898 von Zsigmondy durchgeführt [79]. Um die Streuung von elektromagnetischer Strahlung an einzelnen Nanopartikeln zu messen, ist es nötig, einen minimalen Abstand zwischen den Nanopartikeln einzuhalten und damit verbunden nur das gestreute Licht eines einzelnen Nanopartikels zu messen.

In diesem Kapitel wird zunächst dargestellt, wie mit Hilfe der Dunkelfeld-Mikroskopie einzelne Nanopartikel „sichtbar“ gemacht werden können. Darauffolgend wird im Detail beschrieben, wie das von einzelnen Nanopartikeln im Dunkelfeld-Mikroskop gestreute Licht spektral analysiert werden kann.

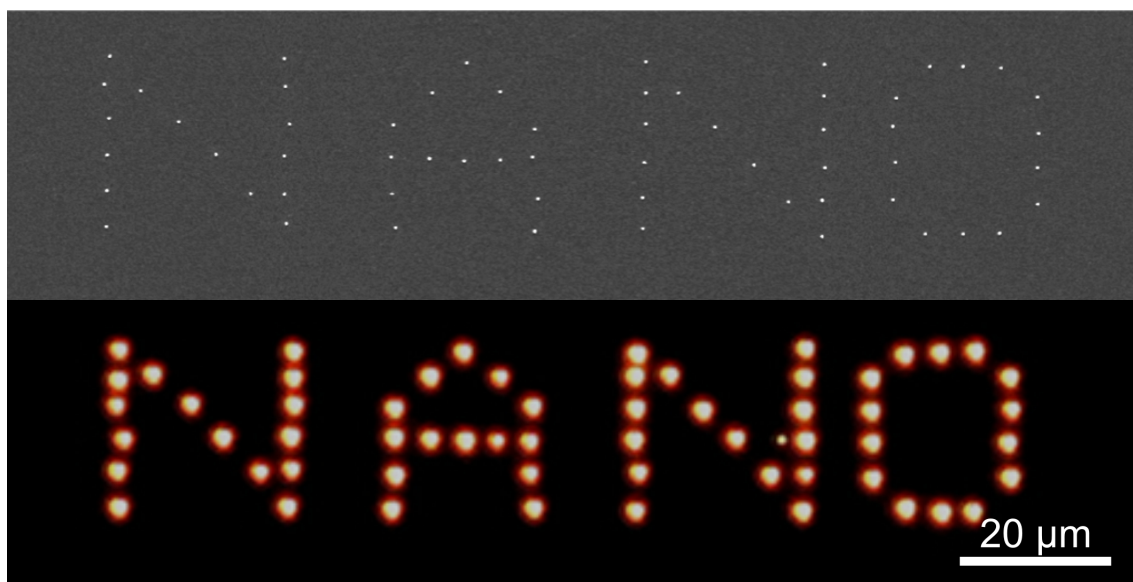
## 4.1 Dunkelfeld-Mikroskopie

Eine sehr effiziente und aussagekräftige Methode für die Untersuchung von Nanopartikeln ist die sogenannte Dunkelfeld-Mikroskopie. Bei dieser Variante der Lichtmikroskopie trägt nur das an der Probe abgelenkte Licht zur Bildgebung bei. Das eingestrahlte Licht wird an der bildgebenden Optik vorbeigeführt. Insbesondere Objekte, welche eine starke Streuung aufweisen (z. B. Nanopartikel), können auf diese Weise „sichtbar“ gemacht werden. Im Gegensatz dazu sind saubere und glatte Oberflächen schwarz in ihrer Abbildung. Für die Dunkelfeldmikroskopie kann sowohl die Durchlichtbeleuchtung als auch die Auflichtbeleuchtung verwendet werden. Bei Durchlichtbeleuchtung wird das zu untersuchende Objekt über einen Dunkelfeldkondensator beleuchtet. Der Dunkelfeldkondensator verfügt über eine größere numerische Apertur als das verwendete Mikroskopobjektiv. Dementsprechend wird bei ringförmiger Beleuchtung das eingestrahlte Licht nicht vom Objektiv detektiert. Bei Auflichtbeleuchtung wird das zu untersuchende Objekt aus Richtung des Mikroskopobjektivs beleuchtet. Hierbei muss der Winkel des eingestrahnten Lichts ebenfalls größer sein als die entsprechende numerische Apertur des Mikroskopobjektivs.

Die Auflösungsgrenze eines optischen Mikroskops liegt in etwa in der Größenordnung der

verwendeten Lichtwellenlänge. Ein großer Vorteil der Dunkelfeld-Mikroskopie ist es, dass auch Objekte, die wesentlich kleiner als die Lichtwellenlänge sind, mit großem Kontrast zu ihrer Umgebung abgebildet werden können. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Abbildung 4.1 (oben) zeigt eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von Gold-Nanopartikeln auf einem mit Gold beschichteten Deckgläschen. Im Vergleich dazu ist in Abbildung 4.1 (unten) eine Dunkelfeldmikroskop-Aufnahme derselben Probe abgebildet. Die große Streueffizienz der Nanopartikel sorgt in diesem Fall für ein besonders kontrastreiches Bild. Es ist zu beachten, dass die Nanopartikel im Dunkelfeldmikroskop durch die begrenzte Auflösung wesentlich größer erscheinen als sie in der Realität sind.

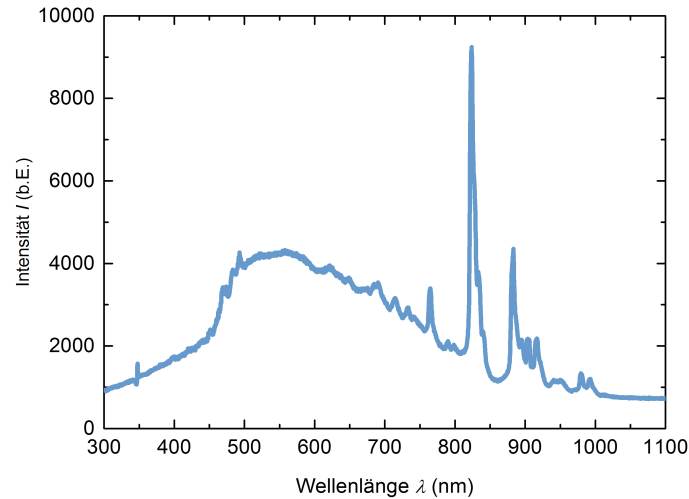
Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, ist die Streuung der in dieser Arbeit untersuchten Nanopartikel wellenlängenabhängig. Die Dunkelfeldmikroskopie erlaubt es, diese Dispersion in einem gewissen Rahmen zu quantifizieren. Im folgenden Abschnitt wird diese Methode näher erläutert.



**Abbildung 4.1:** (oben) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von Gold-Nanopartikeln auf einem mit Gold beschichteten Deckgläschen. (unten) Dunkelfeldmikroskop-Aufnahme derselben Probe.

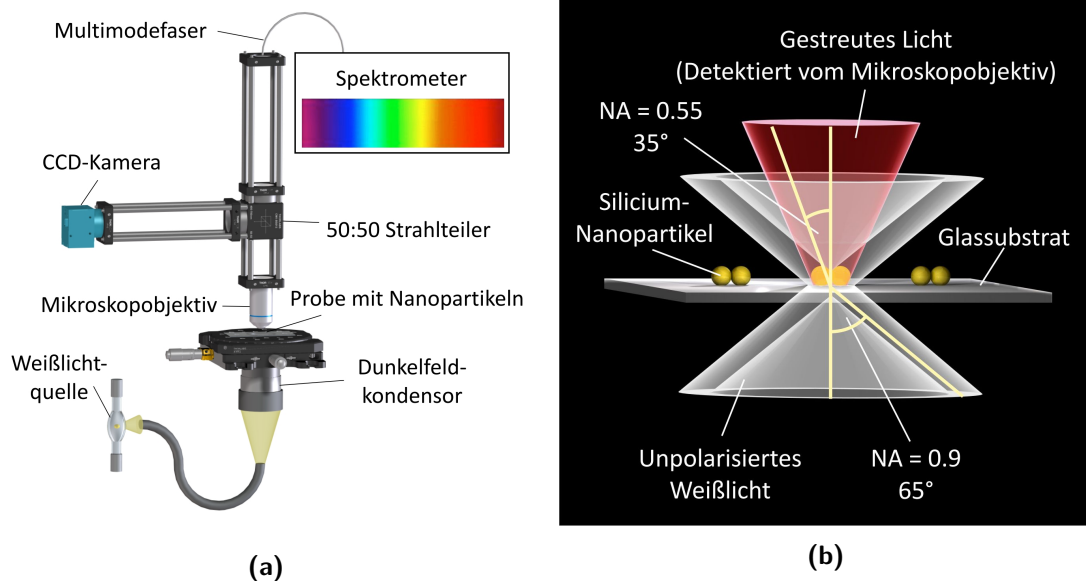
## 4.2 Einzelpartikelspektrometer

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde ein experimenteller Aufbau geplant und realisiert, der es ermöglicht, die erzeugten Nanopartikel hinsichtlich ihres optischen Streuverhaltens spektral zu charakterisieren. Aus den Simulationen in Abschnitt 2.3 geht hervor, dass z. B. Silicium-Nanopartikel mit einer Größe von  $d = 100 - 200$  nm ausgeprägte Mie-Resonanzen im sichtbaren Bereich aufweisen. Infolgedessen wurde der Aufbau dahin gehend geplant, dass eine Vermessung in einem Wellenlängenbereich von 400 bis 800 nm ermöglicht wird. Hierbei kann sowohl die spektrale Position als auch die relative Intensität des gestreuten Lichts im Fernfeld bestimmt werden. Als Lichtquelle wird eine 75 W Xenon-Kurzbogenlampe



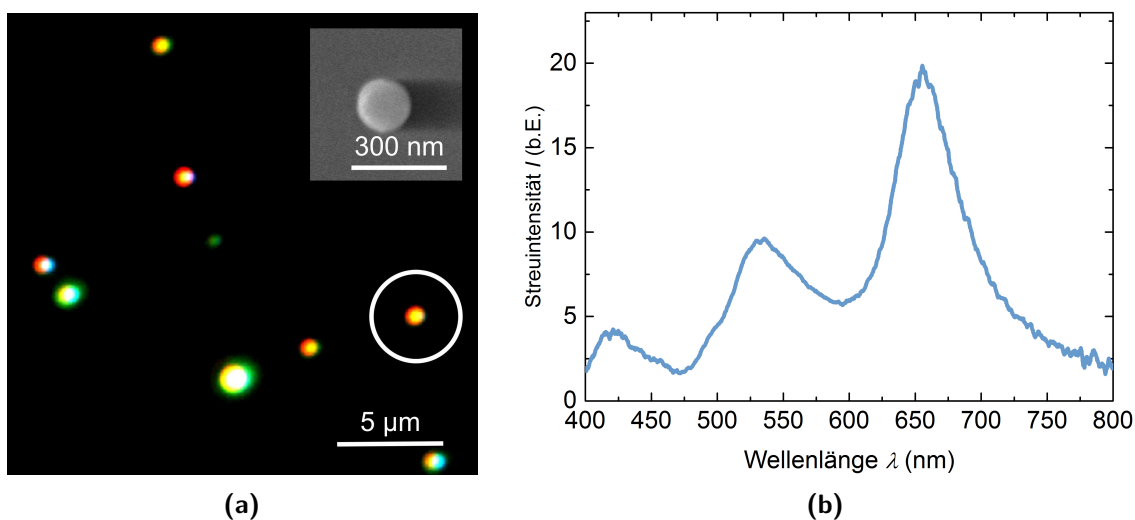
**Abbildung 4.2:** Emissionsspektrum der Xenon-Kurzbogenlampe.

mit ca. 1000 lm Lichtstrom von *Osram* verwendet. Diese Lichtquelle weist eine sehr hohe und verhältnismäßig homogene Lichtleistung über das gesamte sichtbare Spektrum auf (s. Abbildung 4.2). Für die spektrale Analyse des von den Nanopartikeln gestreuten Lichts wird das *Ocean Optics HR2000* Spektrometer verwendet. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 4.3 skizziert und wird im Folgenden erläutert. Der Messaufbau wird, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, in Transmission betrieben. Die Nanopartikel, welche sich auf einem Glasträger befinden, werden über einen Dunkelfeldkondensator mit dem Weißlicht der Xenon-Kurzbogenlampe bestrahlt. Der Dunkelfeldkondensator bewirkt, dass das eingestrahelte Licht das Mikroskopobjektiv nicht passieren kann. Es kann dementsprechend nur das an



**Abbildung 4.3:** (a) Schematische Darstellung des Einzelpartikelspektrometers. (b) Strahlenverlauf innerhalb des Einzelpartikelspektrometers im Transmissionsmodus.

den Nanopartikeln gestreute und somit von seiner ursprünglichen Bahn abgelenkte Licht vom Mikroskopobjektiv detektiert werden. Die optische Abbildung der zu untersuchenden Nanopartikel wird vergrößert und sowohl auf den charged coupled device (CCD)-Chip einer Kamera (Imaging Source) als auch auf die Endfacette einer Multimodefaser (200  $\mu\text{m}$  Kerndurchmesser) projiziert. Dies geschieht mit Hilfe eines 50x Mikroskopobjektivs (*Zeiss*,  $\text{NA} = 0,55$ ) und einer Tubuslinse (*Zeiss*,  $f = 16,45 \text{ cm}$ ) sowie eines 50:50-Strahlteiler-Würfels. Diese Konfiguration ermöglicht es, gleichzeitig die zu vermessenden Nanopartikel auf einem vergrößerten Bild am Computer zu beobachten sowie das gestreute Licht der Nanopartikel über die Faser in das Spektrometer einzukoppeln und zu analysieren (s. Abbildung 4.4). Die Endfacette der Faser dient hierbei als räumlicher Filter, durch den nur ein definierter Bereich der projizierten optischen Abbildung transmittiert wird. Je nach Vergrößerung des verwendeten Mikroskopobjektivs ändert sich der Durchmesser des analysierten Bereichs auf der Probe. Für das verwendete 50x Objektiv beträgt der Durchmesser des analysierten Bereichs  $d = 4 \mu\text{m}$ . Das gesamte Licht, welches innerhalb dieses Bereichs gestreut wird und das Mikroskopobjektiv passiert, trägt zur spektralen Vermessung bei. Für die Vermessung einzelner Nanopartikel muss also eine minimale Partikeldichte auf der Probenoberfläche gewährleistet sein. Die numerische Apertur des Mikroskopobjektivs sowie des Dunkelfeldkondensators grenzen die Messung der Lichtstreuung auf einen bestimmten Raumwinkel ein. Dies wird anhand der schematischen Darstellung in Abbildung 4.3 (b) verdeutlicht.



**Abbildung 4.4:** (a) Dunkelfeldmikroskop-Aufnahme von Silicium-Nanopartikeln auf einem Glasträger. Die eingefügte Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme zeigt den Nanopartikel innerhalb des markierten Bereichs. Der markierte Bereich wird mit Hilfe des Einzelpartikelspektrometers analysiert und das gemessene Streuspektrum ausgegeben (b).



Jedes ermittelte Streuspektrum (s. z. B. Abbildung 4.4 (b)) setzt sich aus drei gemessenen Spektren zusammen:

1. **Referenzspektrum des auf den Nanopartikel treffenden Lichts**  $H_\lambda$ . Für die Messung dieses Spektrums wird (im Transmissionsmodus) die Dunkelfeldblende aus dem Dunkelfeldkondensor entfernt. Das Spektrum beinhaltet die relativen spektralen Intensitäten des auf den Partikel treffenden Lichts.
2. **Dunkelspektrum**  $D_\lambda$ . Dieses Spektrum wird bei eingeschalteter Lampe und eingebauter Dunkelfeldblende auf der Oberfläche der Probe in einem Bereich ohne Partikel gemessen.
3. **Gemessenes Spektrum**  $I_\lambda$ . Für dieses Spektrum wird ein einzelner Nanopartikel bei eingeschalteter Lampe und eingebauter Dunkelfeldblende im Detektionsbereich der Faser platziert.

Das Spektrum  $I_{sca}$  des am Nanopartikel gestreuten Lichts setzt sich aus diesen drei Spektren durch

$$I_{sca} = \frac{I_\lambda - D_\lambda}{H_\lambda} \quad (4.1)$$

zusammen.

#### 4.2.1 Fehlerabschätzung der gemessenen Streuspektren

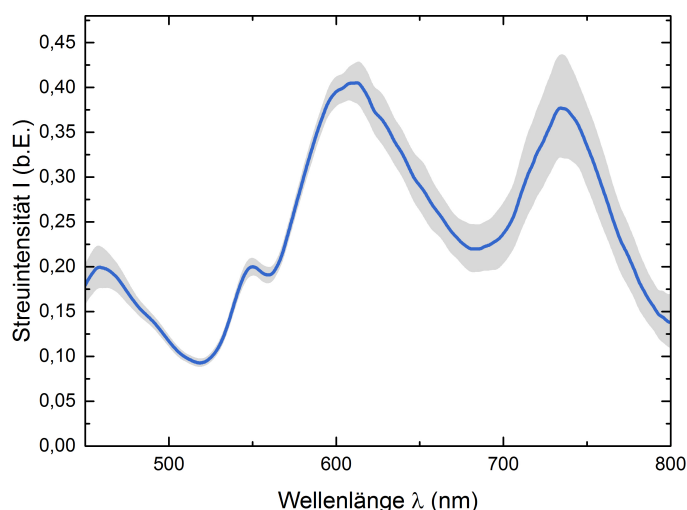
Streuspektren von einzelnen Nanopartikeln, welche mit dem in Abschnitt 4.2 beschriebenen Messaufbau bestimmt werden, unterliegen einer Reihe von Messfehlern. Diese Messfehler sind sowohl systematischer als auch statistischer Natur und beeinflussen das Messergebnis in unterschiedlich starkem Umfang. Im Folgenden werden die während einer Messung auftretenden Fehler nacheinander aufgeführt und ihr Einfluss auf das Ergebnis der Messung diskutiert.

Statistische Fehler, welche die Messungen der Spektren auf zufällige Weise beeinflussen, sind auf die folgenden Punkte zurückzuführen:

- Die korrekte (manuelle) Fokussierung der Nanopartikel
- Das Signal-Rausch-Verhältnis des Spektrometers  
Dieses Verhältnis beträgt laut Hersteller *Ocean Optics* 1:250 bei maximalem Signal.
- Die Auflösung des Spektrometers  
Diese beträgt laut Hersteller 1,5 nm (FWHM).
- Das Streulicht innerhalb des Spektrometers  
Dieses Streulicht führt dazu, dass die Intensitätsverteilung auf dem CCD-Chip des Spektrometers bei einer Messung nicht der „realen“ Verteilung entspricht. Dieses wird vom Hersteller mit  $<0,1\%$  quantifiziert.

Insbesondere die korrekte Fokussierung hat Einfluss auf das Messergebnis. Innerhalb des Messaufbaus wird die vergrößerte Abbildung des zu vermessenden Nanopartikels auf die Endfacette einer Faser projiziert. Die z-Position der Endfacette wurde dabei so eingestellt, dass für unterschiedliche Streukörper mit starker Streuung (Staubkörner etc.) ein maximales Messsignal erzielt wurde. Ungeachtet der guten Korrektur der abbildenden Optiken (*Zeiss*-Mikroskopobjektiv 50x,  $NA = 0,55$  und *Zeiss*-Tubuslinse,  $f = 16,45$  cm) kommt es zu chromatischen Aberrationen innerhalb des Systems. Diese führen dazu, dass die z-Position der Projektion des an einem Nanopartikel gestreuten Lichts wellenlängenabhängig ist. Somit liegt der Fokus nicht für alle Wellenlängen gleichzeitig auf der Endfacette der Faser. Zusammenfassend beeinflusst die eingestellte Fokussierung jeder Messung die resultierende relative Intensität unterschiedlicher Wellenlängen. Um diesen statistischen Einfluss der manuellen Fokussierung abschätzen zu können, wurde das Spektrum  $I_\lambda$  eines einzelnen Nanopartikels hundert Mal mit jeweils neu eingestellter Fokussierung aufgenommen. Aus der Standardabweichung dieser Messungen ergibt sich eine wellenlängenabhängige Unsicherheit  $u_{\text{Fokus}}$ .

Da sich das Streuspektrum  $I_{\text{sca}}$  wie in Gleichung 4.1 aus  $I_\lambda$ ,  $D_\lambda$  und  $H_\lambda$  zusammensetzt, muss die Messunsicherheit  $u_{\text{sca}}$  mit Hilfe der Gleichungen für die Fehlerfortpflanzung berechnet werden. In der Berechnung wird sowohl die Unsicherheit  $u_{\text{Fokus}}$  sowie die Unsicherheit  $u_{\text{SRV}}$ , die sich aus dem Signal-Rausch-Verhältnis ergibt, berücksichtigt. Der Einfluss des Streulichts innerhalb des Spektrometers ist mit  $<0,1$  % nicht relevant für das Messergebnis und findet deshalb keine Berücksichtigung. Im Detail sind die Berechnungen im Anhang in Abschnitt A.3 aufgeführt. Das Ergebnis wird in Abbildung 4.5 am Beispiel eines Silicium-Nanopartikels demonstriert. Hierbei gibt die blaue Kurve das mit Gleichung 4.1 berechnete Streuspektrum wieder, während der graue Bereich die aus Gleichung A.3 berechnete Unsicherheit kennzeichnet.



**Abbildung 4.5:** Fehlerabschätzung einer Messung der Lichtstreuung an einem Silicium-Nanopartikel. Die Unsicherheit (grau) beinhaltet die statischen Fehler, welche durch manuelle Fokussierung sowie das Signal-Rausch-Verhältnis entstehen.

Zusätzlich zu den hier diskutierten statistischen Fehlern ergeben sich aus dem Vergleich der experimentellen Messung mit der in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Berechnung der Mie-Streuung die folgenden systematischen Fehler:

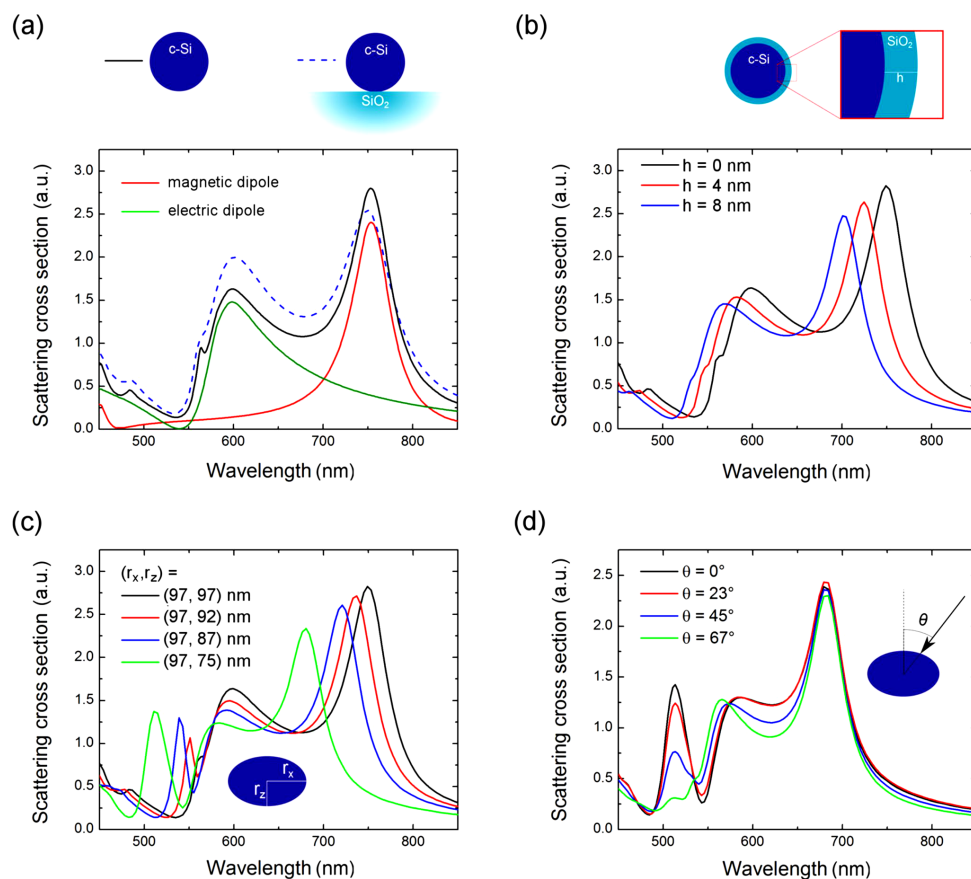
- Die Nanopartikel sind während der Messung auf einem Glassubstrat lokalisiert. Dies wird bei der Berechnung der Mie-Streuung nicht berücksichtigt.
- Bei der Berechnung findet das natürliche Oxid, welches sich auf der Oberfläche von z. B. Silicium-Nanopartikeln bildet, keine Berücksichtigung.
- Innerhalb der Berechnung wird eine sphärische Form der Nanopartikel angenommen, während die Nanopartikel in Folge des Transferprozesses auch eine ellipsoide Form annehmen können.
- Der Bestrahlungswinkel im Experiment weicht von dem in der Simulation angenommenen Winkel ab.

Der Einfluss dieser Abweichungen wurde in [80] mit Hilfe von numerischen Simulationen am Beispiel eines Silicium-Nanopartikels ermittelt und ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass die magnetischen und die elektrischen Dipolresonanzen relativ unempfindlich auf die Gegenwart des Glassubstrats reagieren (s. Abbildung 4.6a). Unter Einbeziehung des natürlichen Oxids kommt es je nach Oxidschichtdicke zu einer Verschiebung der Resonanzen in Richtung kürzerer Wellenlängen (s. Abbildung 4.6b). Das liegt an dem erheblich kleineren Brechungsindex des Siliciumoxids. Die Verformung des Silicium-Nanopartikels führt sowohl zu einer Verschiebung der Dipolresonanzen als auch zu einer ausgeprägteren magnetischen Quadrupolresonanz (s. Abbildung 4.6c). Der Bestrahlungswinkel jedoch hat nur Einfluss auf die Stärke der Quadrupolresonanz (s. Abbildung 4.6c).

Die Diskussion der auftretenden statistischen und systematischen Fehler soll an dieser Stelle einen Einblick auf die jeder Messung zugrunde liegenden Fehlerquellen geben. Abgesehen davon wird im Allgemeinen innerhalb wissenschaftlicher Veröffentlichungen die Betrachtung statistischer Fehler – wenn diese nicht relevant für die Interpretation der Ergebnisse sind – bei der Darstellung von (Streu-)Spektren aus Gründen der Übersichtlichkeit vernachlässigt. Daher beinhalten auch die in dieser Arbeit dargestellten Streuspektren lediglich die mit Gleichung 4.1 aus  $I_\lambda, D_\lambda$  und  $H_\lambda$  berechneten Intensitäten. Die auftretenden statistischen Fehler müssen für den Einzelfall diskutiert werden.

### 4.3 Lichtstreuung an sphärischen Silicium-Nanopartikeln

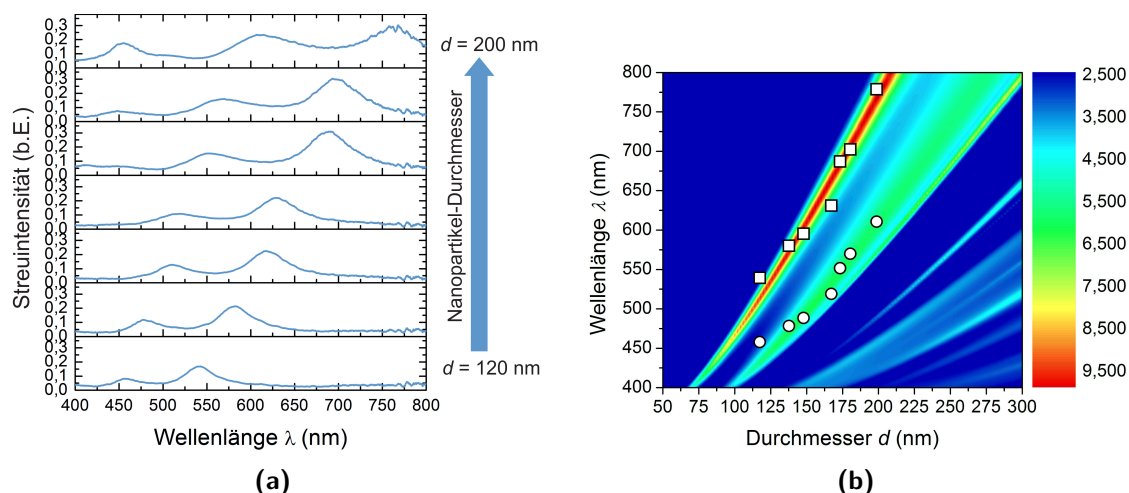
Silicium-Nanopartikel mit einem Durchmesser  $d = 100 - 200$  nm verfügen über einzigartige optische Eigenschaften. Neben der Streuung des elektrischen Anteils einer elektromagnetischen Welle weisen Silicium-Nanopartikel dieser Größenordnung auch starke Streuung des magnetischen Anteils auf (s. Abschnitt 2.4). Diese resonante Streuung ist



**Abbildung 4.6:** Berechnungen des Streuquerschnitts eines Silicium-Nanopartikels (Durchmesser  $d = 97$  nm) auf Basis numerischer Simulationen [80]. In (a) ist der Streuquerschnitt in Gegenwart eines Glassubstrats gezeigt. Der Einfluss einer Oxidschicht an der Oberfläche des Nanopartikels ist in (b) verdeutlicht. Durch den Aufprall auf das Empfängersubstrat kann es zu einer lateralen Verformung der Nanopartikel kommen. Diese führt zu einer Blauverschiebung der Streuresonanzen (c). Unter Variation des Bestrahlungswinkels kommt es zu einer verstärkten Ausprägung der Quadrupolresonanz (d).

zum Beispiel bei metallischen Nanopartikeln wesentlich schwächer ausgeprägt und ist daher im Streuspektrum nicht zu identifizieren. Experimentell kann das Auftreten der elektrischen und magnetischen Resonanzen bei Silicium-Nanopartikeln mit dem in Abschnitt 4.2 beschriebenen Einzelpartikelspektrometer nachgewiesen werden. Je nach Durchmesser eines Silicium-Nanopartikels werden einzelne Wellenlängenbereiche des einfallenden Lichts unterschiedlich stark gestreut. Ein Beispiel für eine Messung der Streuintensität von Silicium-Nanopartikeln unterschiedlicher Größe ( $d = 110 - 150$  nm) ist in Abbildung 4.7 (a) dargestellt. Die spektralen Positionen der Streuresonanzen sind in Abbildung 4.7 (b) in den dreidimensionalen Graphen der berechneten Streueffizienz von Silicium eingetragen. Dabei sind die magnetischen und elektrischen Dipolresonanzen durch Quadrate und Kreise gekennzeichnet. Die gemessenen und die berechneten Positionen zeigen dabei eine sehr gute Übereinstimmung.

Die beiden Graphen in Abbildung 4.7 machen deutlich: Je größer der Durchmesser der Silicium-Nanopartikel ist, desto weiter verschieben sich die gemessenen Resonanzen in



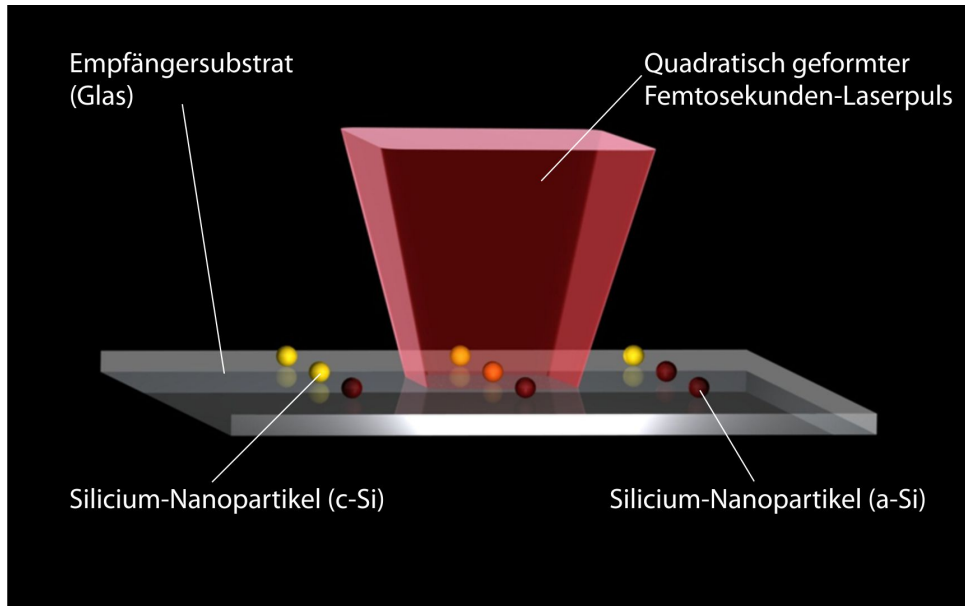
**Abbildung 4.7:** (a) Gemessene Streuintensitäten von Silicium-Nanopartikeln mit unterschiedlichem Durchmesser. (b) Berechnete Streueffizienz von Silicium-Nanopartikeln in Abhängigkeit des Durchmessers und der Wellenlänge. Die eingefügten Punkte entsprechen den gemessenen spektralen Positionen der magnetischen (Quadrate) und elektrischen Dipolresonanzen (Kreise) aus (a).

Richtung größerer Wellenlängen. Zusätzlich nimmt die berechnete Streueffizienz und damit auch die gemessene Streuintensität für größere Nanopartikel zu.

#### 4.3.1 Laserinduzierte Kristallisation von Silicium-Nanopartikeln

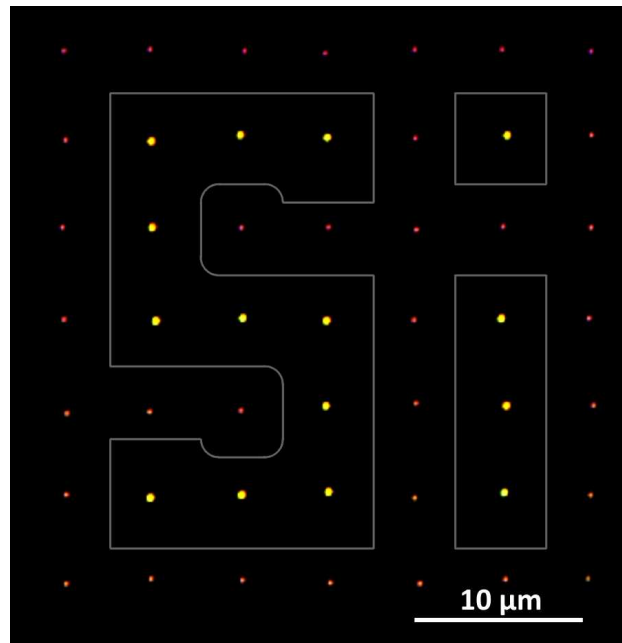
Nach der Herstellung und dem Transfer von Silicium-Nanopartikeln von einem SOI-Wafer liegen diese zunächst in amorpher Phase vor. Amorphe Silicium-Nanopartikel weisen eine wesentlich geringere Streueffizienz auf als kristalline Silicium-Nanopartikel (s. Abschnitt 2.5). Um in Silicium einen Übergang von der amorphen zur kristallinen Phase zu induzieren, gibt es verschiedene Methoden. Eine davon beinhaltet die Bestrahlung des Siliciums mit ultrakurzen Laserpuls [81, 82]. Diese Methode findet in dieser Arbeit Verwendung, um die hergestellten Silicium-Nanopartikel einzeln zu rekristallisieren. Die Nanopartikel werden dabei mit einzelnen Femtosekunden-Laserpuls mit einem Flat-Top-Intensitätsprofil bestrahlt. Dieses Intensitätsprofil wird durch Abbildung einer quadratischen Apertur ( $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$ ) auf die Probenoberfläche realisiert. Nach einer 50-fachen Verkleinerung durch ein Mikroskopobjektiv beträgt die Größe des quadratischen Strahlprofils  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ . Durch dieses Verfahren erreicht man eine homogene Bestrahlung einzelner Nanopartikel. Schematisch ist diese Bestrahlung in Abbildung 4.8 dargestellt. Für diese Experimente wurde dasselbe Lasersystem verwendet, welches bei der Herstellung der Nanopartikel Verwendung fand. Die auf diese Weise induzierte Kristallisation ist unmittelbar durch eine veränderte Farbgebung der bestrahlten Nanopartikel im Dunkelfeldmikroskop sichtbar.

Ein Beispiel für diese sichtbare Veränderung des Streuverhaltens ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Die Abbildung zeigt eine Dunkelfeldmikroskopie-Aufnahme eines „Arrays“ von Silicium-Nanopartikeln auf einem Glassubstrat. Die Silicium-Nanopartikel innerhalb des eingerahmten Bereichs wurden mit einzelnen Femtosekunden-Laserpuls gezielt kristal-



**Abbildung 4.8:** Laserinduzierte Kristallisation von amorphen Silicium-Nanopartikeln mit quadratisch geformten Femtosekunden-Laserpuls.

liert und erscheinen infolgedessen in einer anderen Farbe. Die veränderte Farbgebung hängt direkt mit dem resonanten Streuverhalten der Nanopartikel zusammen und lässt sich mit dem in Abschnitt 4.2 vorgestellten Einzelpartikelspektrometer charakterisieren.



**Abbildung 4.9:** Dunkelfeldmikroskopie-Aufnahme von Silicium-Nanopartikeln auf einem Glassubstrat. Die Silicium-Nanopartikel innerhalb des eingerahmten Bereichs wurden mit Hilfe einzelner Laserpulse kristallisiert und haben infolgedessen eine veränderte Farbe.

### 4.3.2 Lichtstreuung an amorphen und kristallinen Silicium-Nanopartikeln

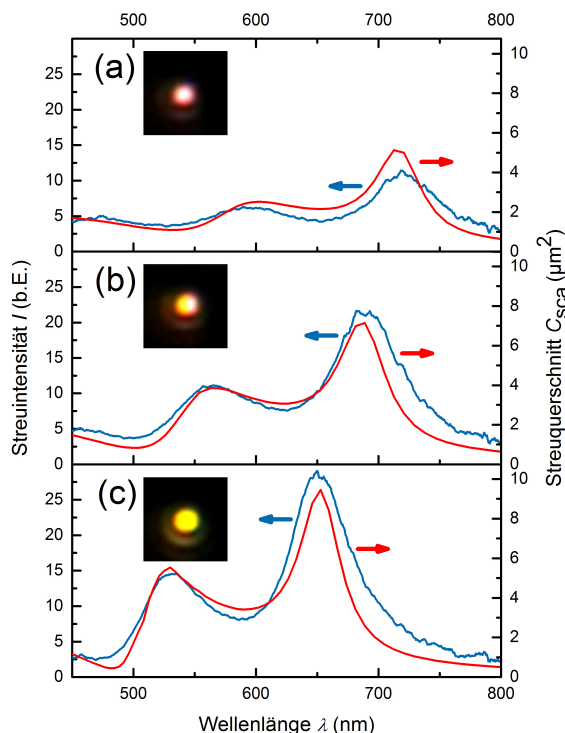
In Abschnitt 2.5 wird mit Hilfe der Mie-Theorie das Streuverhalten von amorphen und kristallinen Silicium-Nanopartikeln berechnet. Hierbei ergibt sich für kristallines Silicium ein mitunter dreimal größerer Streuquerschnitt als für amorphes Silicium. Darüber hinaus ist die spektrale Position der magnetischen und elektrischen Dipolresonanzen für kristallines Silicium blauverschoben. Dies kann auf den wesentlich geringeren Extinktionskoeffizienten von kristallinem Silicium im sichtbaren Spektralbereich zurückgeführt werden (s. Abbildung 2.8). Dieser ist nahezu im gesamten sichtbaren Spektralbereich (450 – 800 nm) mindestens zehnmal kleiner als der von amorphem Silicium.

Wie im letzten Abschnitt beschrieben, können mit Hilfe einzelner Laserpulse amorphe Silicium-Nanopartikel kristallisiert werden. Die daraus resultierende Änderung des Streuverhaltens wurde mit Hilfe des in Abschnitt 4.2 beschriebenen Einzelpartikelspektrometers gemessen. Je nach verwendeter Laserpulsenergie für die Rekristallisation kann auch eine durchmischte Phase im Nanopartikel erzeugt werden.

Abbildung 4.10 zeigt die gemessenen Streuspektren von drei Silicium-Nanopartikeln (Durchmesser  $d = 165 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$ ), welche in verschiedener kristallographischer Phase vorliegen. Der Graph in Abbildung 4.10 (a) demonstriert das Streuspektrum eines unbestrahlten amorphen Silicium-Nanopartikels direkt nach dem Transfer mittels LIT. Abbildung 4.10 (b) zeigt das Streuspektrum eines Nanopartikels, der mit moderater Laserpulsenergie bestrahlt wurde. Dies führte zu einer teilweisen Kristallisation. Abbildung 4.10 (c) zeigt das Streuspektrum eines Nanopartikels, welcher mit hoher Pulsenergie bestrahlt und dadurch vollständig kristallisiert wurde. Neben den gemessenen Streuspektren enthalten die Graphen die mit Hilfe der Mie-Theorie ermittelten Werte des Streuquerschnitts. Die Messungen und die Simulationen weisen dabei die anfangs erwähnte Blauverschiebung sowie die Verstärkung der Streuresonanzen auf.

### 4.3.3 Lichtstreuung an Dimerstrukturen auf Basis von Silicium-Nanopartikeln

Die bisherigen Untersuchungen in dieser Arbeit beschränkten sich auf die Charakterisierung einzelner sphärischer Nanopartikel. Werden diese Nanopartikel auf einem Substrat dicht nebeneinander platziert, kommt es zu einer Wechselwirkung der unter Bestrahlung auftretenden Schwingungsmoden. Eine paarweise Anordnung identischer Nanopartikel bezeichnet man auch als Dimer. Die Wechselwirkung der Schwingungsmoden innerhalb eines Dimers führt zu einer messbaren Veränderung der Streuintensität und wird auch als Hybridisierung bezeichnet. Eingehende Untersuchungen dieses Verhaltens erfolgten bereits für plasmonische Nanopartikel [84, 85, 86, 87]. Es wurde gezeigt, dass die plasmonischen Resonanzen der Dimerstrukturen als bindende und antibindende Linearkombination der individuellen Nanopartikelplasmonen gesehen werden können. Die exakte spektrale Position dieser sogenannten Hybridmoden hängt dabei von Abstand und Größe der beitragenden Nanopartikel ab.

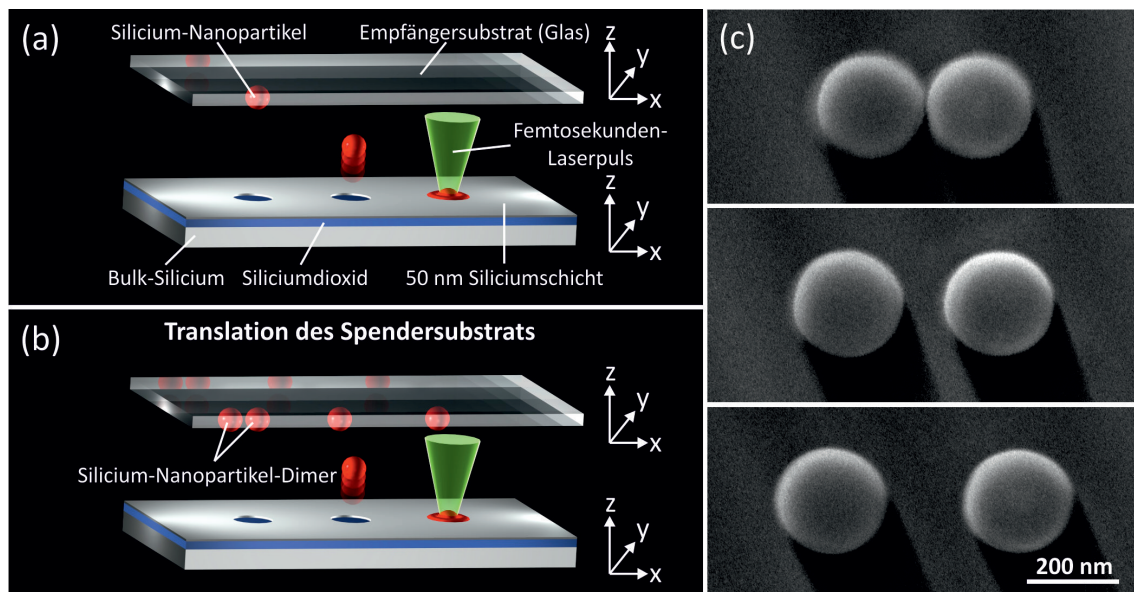


**Abbildung 4.10:** Experimentelle (blaue Kurve) und theoretische (rote Kurve) Streuspektren von sphärischen Silicium-Nanopartikeln. (a) Experimentell ermitteltes Streuspektrum eines Silicium-Nanopartikels direkt nach dem Transfer von einem SOI-Wafer. Das theoretische Spektrum wurde unter Annahme eines vollständig amorphen Silicium-Nanopartikels mit einem Durchmesser von 161 nm berechnet. Der zu (b) gehörige Nanopartikel wurde nach dem Transfer mit einem einzelnen Laserpuls mit moderater Laserpulsenergie bestrahlt. Das theoretische Spektrum wurde für einen 70% kristallinen Silicium-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 166 nm berechnet. (c) Unter Bestrahlung mit größerer Laserpulsenergie dieser Nanopartikel fand eine vollständige Rekristallisation statt. Das Streuspektrum wurde deshalb für einen rein kristallinen Nanopartikel mit einer Größe von 163 nm berechnet. Die dielektrischen Funktionen, auf denen die Berechnungen basieren, wurden aus [83] entnommen. (Dieser Graph wurde in [44] veröffentlicht.)

Im Vergleich zu plasmonischen Nanopartikeln weisen dielektrische Nanopartikel mit großem Brechungsindex wesentlich geringere ohmsche Verluste auf. So wird das resonante Verhalten von zum Beispiel Silicium-Nanopartikeln nicht durch Oszillationen des freien Elektronenplasmas erzeugt, sondern durch Verschiebungsströme innerhalb des Nanopartikels. Untersuchungen an Silicium-Dimerstrukturen fanden bisher aus Mangel an geeigneten Herstellungsmethoden nicht statt. Die in dieser Arbeit verwendete LIT-Methode konnte in diesem Zusammenhang erfolgreich für die Herstellung dieser Strukturen eingesetzt werden. Im Gegensatz zu anderen Methoden ist es mit LIT möglich, nahezu identische, sphärische Nanopartikel herzustellen.

Für die Herstellung der Dimere werden zunächst einzelne Silicium-Nanopartikel – wie in Abschnitt 3.2.5 beschrieben – von einem Silicon-on-Insulator-Wafer auf ein Glassubstrat transferiert (s. Abbildung 4.11). Im nächsten Schritt erfolgt eine Translation des SOI-Wafers relativ zum Empfängersubstrat in horizontaler Ebene. Durch den wiederholten





**Abbildung 4.11:** Schematische Darstellung des LIT-Prozesses für die Herstellung von Dimerstrukturen auf Basis von Silicium-Nanopartikeln. Es wird ein Silicon-on-Insulator-Wafer (SOI) verwendet, um Silicium-Nanopartikel aus einer 50 nm dünnen, kristallinen Siliciumschicht auf ein Glassubstrat zu transferieren. Für die Herstellung der Dimerstrukturen ist es möglich, sowohl das Spender- als auch das Empfängersubstrat unabhängig voneinander zu translatieren (b). (c) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von Silicium-Dimerstrukturen auf einem Glassubstrat.

Transferprozess können Silicium-Nanopartikel-Dimere mit variierendem Abstand realisiert werden. Wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, liegen auch die Nanopartikel-Dimere nach dem Transferprozess in der amorphen Phase vor. Durch gezielte Bestrahlung mit einzelnen Femtosekunden-Laserpulsen (s. Abschnitt 4.3.1) können diese rekristallisiert werden. Die experimentell ermittelten Streuspektren der Dimere vor und nach der Bestrahlung sind in den Graphen in Abbildung 4.12 abgebildet. Die Kristallisation macht sich, wie bei den einzelnen Nanopartikeln in Abschnitt 2.5, durch eine Blauverschiebung und Verstärkung der Streuresonanzen bemerkbar.

Nach der Kristallisation werden an den Dimerstrukturen Messungen des Streuspektrums in Abhängigkeit der Polarisation des eingestrahnten Lichts durchgeführt. Dazu werden die Streuspektren von zwei Nanopartikel-Dimeren mit unterschiedlichem Nanopartikelabstand unter Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4.13 gezeigt. Der Abstand der Nanopartikeloberflächen beträgt dabei 375 nm (a,b) sowie 5 nm (c,d) und wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop ermittelt. Für die Messung der Streuspektren wurde die Polarisation der Beleuchtung mit Hilfe eines Polarisationsfilters sowohl senkrecht (a,c) als auch parallel (b,d) zur Hauptachse der Dimere eingestellt.

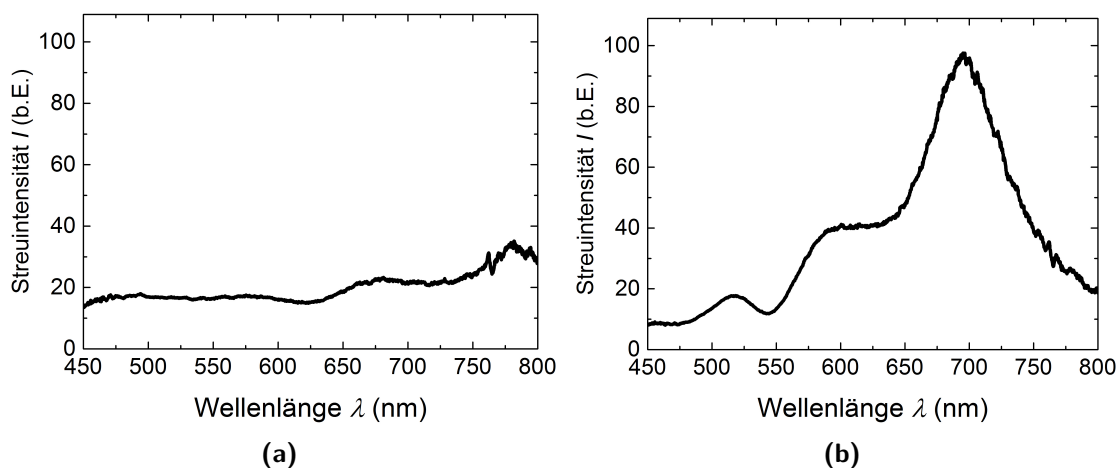
Um die gemessenen Streuspektren aus Abbildung 4.13 erklären zu können, wurden FDTD-Simulationen durchgeführt, welche die Beträge der einzelnen auftretenden Schwingungsmoden kenntlich machen (s. Abbildung 4.14) [88, 80]. Die Graphen beinhalten dabei

die experimentellen Ergebnisse aus Abbildung 4.13 (schwarze Linie) und die Ergebnisse der Simulation des Streuquerschnitts (rote Linie). Die gestrichelten Linien kennzeichnen die beitragenden Schwingungsmoden und werden im Folgenden unter Berücksichtigung der Messergebnisse erläutert.

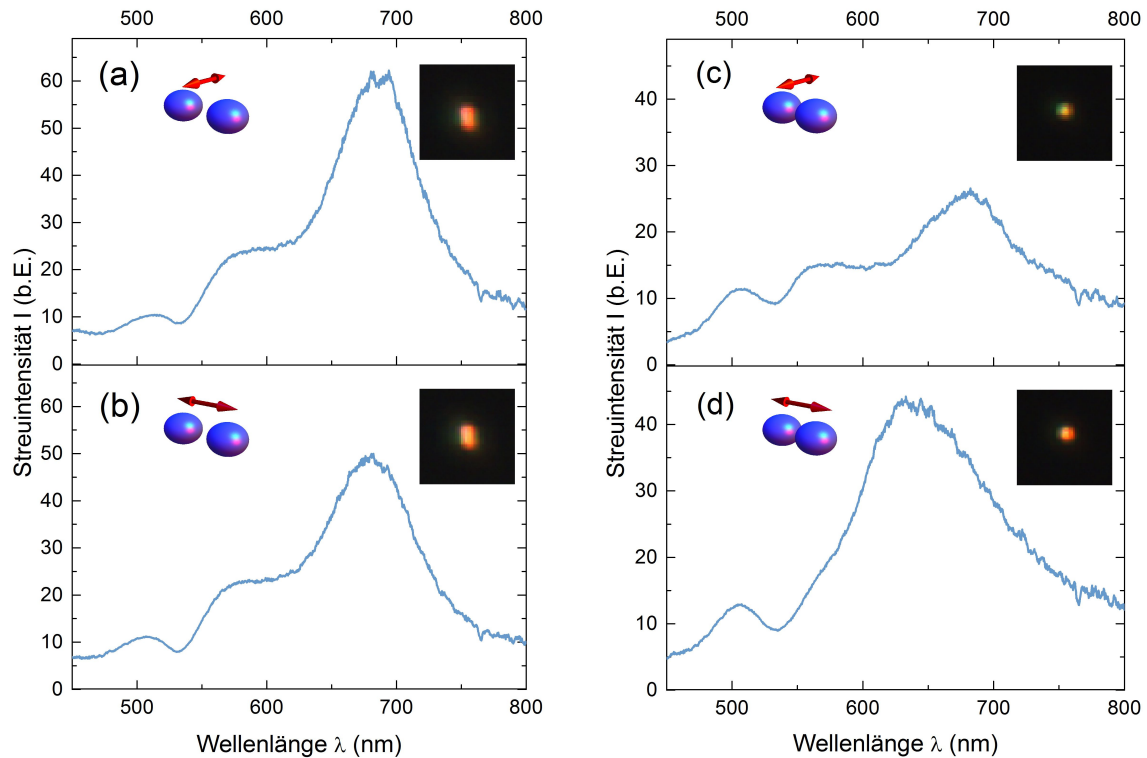
Die Messungen an der Dimerstruktur mit einem Abstand von 375 nm zeigen keinen signifikanten Unterschied in den spektralen Positionen der Streuresonanzen für unterschiedliche Polarisierungen. Dies deutet auf eine schwache elektromagnetische Wechselwirkung zwischen den einzelnen Nanopartikeln hin. Im Gegensatz dazu zeigen die Messungen der Streuintensität im Falle des kleinen Abstands (5 nm) einen signifikanten Unterschied zwischen den zwei unterschiedlichen Polarisierungen. Wenn das Licht parallel zu der Hauptachse polarisiert ist, bildet sich eine einzelne breite Streuresonanz zwischen der elektrischen und der magnetischen Dipolresonanz aus.

Die Wechselwirkung zwischen den Nanopartikeln hat ihren Ursprung in der Wechselwirkung der einzelnen Dipolmoden untereinander. Bei paralleler Polarisation führt die gleichzeitige Anregung der elektrischen Dipolmoden durch die entstehenden Nahfelder in beiden Nanopartikeln zu einer effektiven elektrischen Dipolresonanz des Dimers [85]. Diese Resonanz ist gegenüber der elektrischen Dipolresonanz im einzelnen Nanopartikel rotverschoben, während die effektive magnetische Dipolresonanz des Dimers gegenüber der magnetischen Dipolresonanz im einzelnen Nanopartikel blauverschoben ist. Darüber hinaus findet eine indirekte Anregung der magnetischen Dipolmode des einen Nanopartikels durch die elektrischen Dipolmode des anderen Nanopartikels sowie der inverse Vorgang statt. In Abbildung 4.14 sind die Beiträge der effektiven elektrischen Dipole sowie der effektiven magnetischen Dipole durch die grüne sowie die orange gestrichelte Linie dargestellt. Die sogenannten Hybridmoden, welche durch die indirekte Anregung der Dipolmoden auftreten, sind durch die blau gestrichelte Linie gekennzeichnet.

Insbesondere das signifikant veränderte Streuspektrum für den Fall der parallelen Polari-



**Abbildung 4.12:** Streuspektren einer amorphen (a) und einer kristallinen (b) Silicium-Dimerstruktur. Die Messungen wurden mit unpolarisiertem Licht durchgeführt.

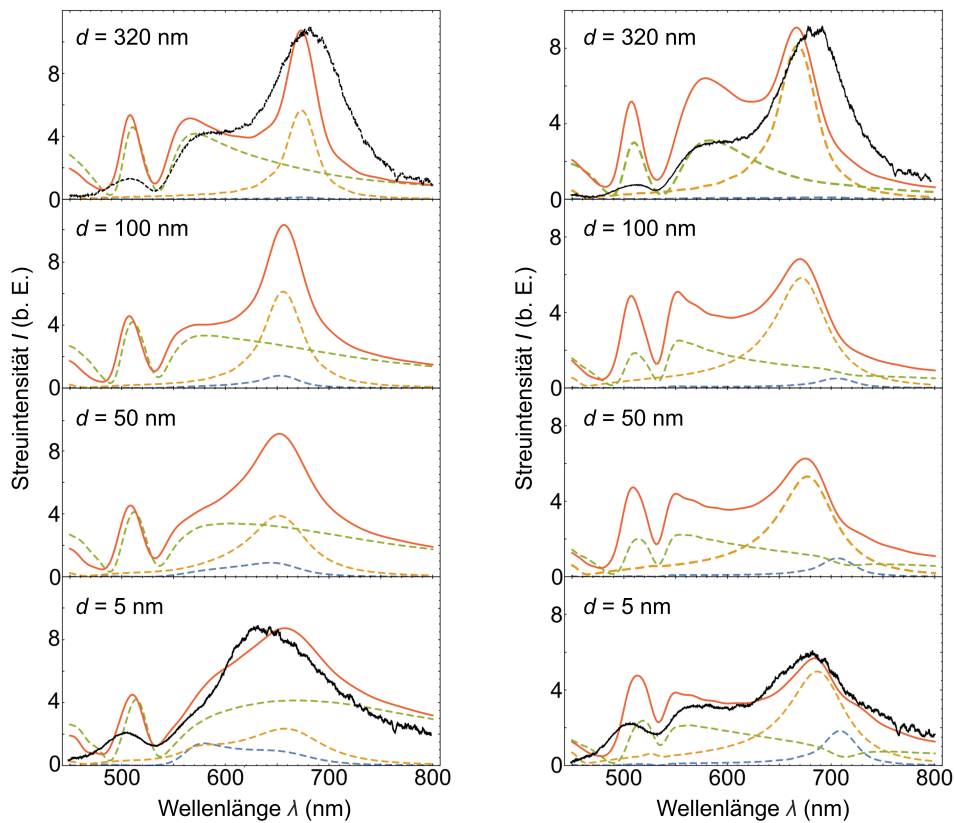


**Abbildung 4.13:** Streuspektren von kristallinen Dimerstrukturen auf Basis von Silicium-Nanopartikeln. Die Polarisation der Beleuchtung ist senkrecht (a,c) und parallel (b,d) zu der Hauptachse der Dimere eingestellt. Die Entfernung der Nanopartikeloberflächen beträgt 375 nm (a,b) sowie 5 nm (c,d) und wurde mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops ermittelt. Die eingefügten Bilder zeigen die Dunkelfeldmikroskopie-Aufnahmen der zugehörigen Dimerstrukturen.

sation lässt sich mit Hilfe einer solchen Zerlegung in die beitragenden Schwingungsmoden erklären.

Die Ergebnisse der Messungen der Streuintensität sowie die Berechnungen des Streuquerschnitts stimmen gut überein und zeigen, dass für kleine Nanopartikelabstände eine deutlich erkennbare elektromagnetische Wechselwirkung zwischen den Silicium-Nanopartikeln stattfindet. Diese Wechselwirkung ist stark vom Abstand abhängig und ist bereits bei einem Abstand von etwa 100 nm kaum noch in den Simulationen zu erkennen.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen über die Wechselwirkung wird deutlich, dass eine exakte Positionierung von Silicium-Nanopartikeln innerhalb einer Metaoberfläche oder einem Metamaterial eine entscheidende Rolle in Bezug auf deren optische Eigenschaften spielt.



**Abbildung 4.14:** Streuung von parallel (links) und senkrecht (rechts) zur Dimerachse polarisiertem Licht. Die Graphen zeigen die experimentell ermittelten Streuintensitäten sowie die mit Hilfe von FDTD-Simulationen berechneten Streuquerschnitte. Der Streuquerschnitt wurde jeweils für vier verschiedene Abstände ( $d = 320, 100, 50$  und  $5$  nm) der Nanopartikel berechnet. Die Beiträge durch die effektiven elektrischen Dipole sowie die effektiven magnetischen Dipole sind durch die grüne sowie die orange gestrichelte Linie dargestellt. Die blau gestrichelte Linie zeigt die indirekt angeregten Schwingungsmoden.

---

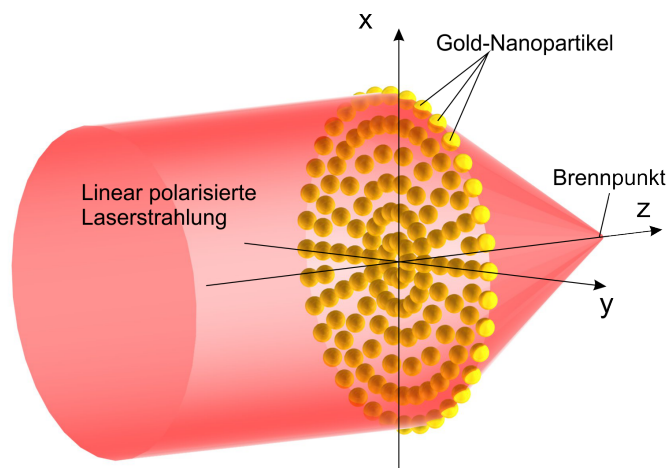
# Mie-Fokussierung auf Basis einer Metaoberfläche

Im folgenden Kapitel wird ein erstes Beispiel für ein funktionales Element zur Kontrolle von Licht auf Basis von sphärischen, plasmonischen Nanopartikeln demonstriert (s. Abbildung 5.1). Das Element besteht aus Gold-Nanopartikeln, welche konzentrisch auf der Oberfläche eines Substrats angeordnet sind und die Fokussierung eines linear polarisierten Laserstrahls induzieren. Die Größe sowie die Position der Nanopartikel bestimmen dabei maßgeblich die Eigenschaften dieser sogenannten Meta-Linse.

Wie in der Einleitung dieser Arbeit bereits erwähnt, basieren konventionelle optische Bauelemente wie z. B. Linsen oder Wellenplatten in ihrer Funktion auf der Propagation von Strahlungsfeldern durch ein ausgedehntes Medium. Im Gegensatz dazu kann z. B. ein Gitter aus sphärischen Nanopartikeln dazu verwendet werden, um eine abrupte Modifikation einer eintreffenden elektromagnetischen Welle herbeizuführen. Durch gezielte Anordnung einer solchen, auch als Metaoberfläche bezeichneten Struktur, kann eine Fokussierung der eintreffenden Strahlung erreicht werden. Dabei trägt jeder einzelne Baustein – also jeder Nanopartikel innerhalb der Metaoberfläche – zu einer Maximierung des Felds im Fokus bei.

Das Prinzip einer ultradünnen fokussierenden Optik wurde in den letzten Jahren vermehrt auch durch die Entwicklung neuer und präziserer Herstellungsmethoden von unterschiedlichen Forschungsgruppen weltweit studiert [89, 90, 91, 92].

Dabei wählte man sehr unterschiedliche Ansätze für die Realisierung. Unter anderem konnte durch die gezielte Anordnung von stäbchenförmigen Gold-Nanoantennen eine polarisationsabhängige Fokussierung bzw. Defokussierung demonstriert werden [89]. Andere Forschungsarbeiten zeigen, dass auch durch invertierte Strukturen eine Fokussierung erreicht werden kann. Zu diesem Zweck erzeugte man z. B. parallele Schlitze mittels Focused Ion Beam (FIB) in optisch dicken Goldschichten [90]. Eine wellenlängenabhängige Fokussierung konnte durch konzentrisch angeordnete, invertierte und v-förmige Nanoantennen in einer 30 nm dicken Goldschicht gezeigt werden [91]. Gleichzeitig ist es aber auch möglich, die wellenlängenabhängige Brennweite durch spezielle Oberflächenstrukturen zu korrigieren. So demonstrierten Aieta *et al.* [92] eine Korrektur von drei unterschiedlichen Wellenlängen. Sie nutzten dazu das resonante Verhalten von amorphen Siliciumstrukturen auf einem Glassubstrat.



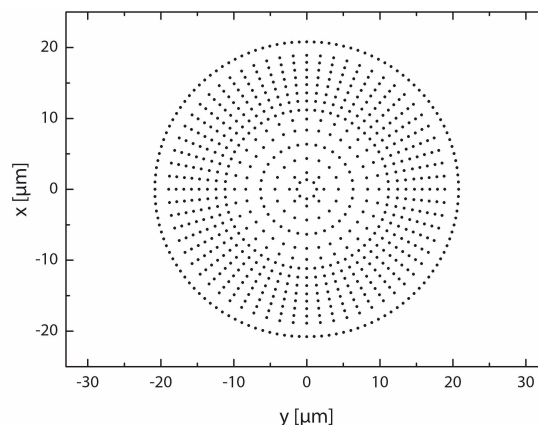
**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung einer Meta-Linse mit eintreffender, linear polarisierter Laserstrahlung.

Sphärische Nanopartikel mit ihren einzigartigen, mit Hilfe der Mie-Theorie berechenbaren Streueigenschaften, sind noch nicht als Bausteine eines solchen optischen Elements verwendet worden. Gerade der stark dispersive Charakter der Nanopartikel sowie dessen Größenabhängigkeit können für die optischen Eigenschaften einer solchen Meta-Linse gezielt eingesetzt werden.

## 5.1 Design einer Meta-Linse

Die Theorie der Streuung elektromagnetischer Strahlung an sphärischen Nanopartikeln wurde in Kapitel 2 mit Hilfe der Mie-Theorie im Detail beschrieben. Die Berechnung des gestreuten Felds kann nun für die Anfertigung des Designs eines aus Nanopartikeln bestehenden, fokussierenden Elements genutzt werden. Zunächst müssen dazu die Randbedingungen definiert werden, welche sich aus Gründen der experimentellen Realisierbarkeit ergeben. Die ermittelten Randbedingungen sind in der Tabelle in Abbildung 5.2 angegeben. Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen erfolgt durch Variation der Nanopartikelpositionen innerhalb der Meta-Linse eine Optimierung der Intensitätsüberhöhung im Fokus. Dazu wird mit Hilfe der Mie-Theorie das resultierende Feld im Brennpunkt berechnet. Für diese Berechnung werden alle Nanopartikel innerhalb der Meta-Linse auf konzentrischen Kreisen angeordnet, deren Radius unter Berücksichtigung der Randbedingungen variiert wird. Aus Symmetriegründen ist für die Anzahl der Nanopartikel innerhalb eines Kreises jeweils nur eine Verdoppelung von einem Kreis zum nächsten erlaubt. Die Maximierung der Intensitätsüberhöhung ergibt die in Abbildung 5.2 (b) dargestellte Anordnung der Nanopartikel innerhalb der Meta-Linse. Es ist zu beachten, dass der minimale Abstand von  $1\ \mu\text{m}$  zwischen den Nanopartikeln eine Wechselwirkung der Nahfelder unterdrückt. Somit kann diese Wechselwirkung in der Berechnung der Intensität im Fokus vernachlässigt werden. Eine schematische Darstellung der Meta-Linse ist in Abbildung 5.1 gezeigt.

Designwellenlänge	$\lambda = 780 \text{ nm}$
Polarisation	Linear in $x$ -Richtung
Brennweite	$f = 14,6 \text{ }\mu\text{m}$
Anzahl Kreisringe	$N = 15$
Minimaler Partikelabstand	$d_{\min} = 1 \text{ }\mu\text{m}$
Maximaler Partikelabstand	$d_{\max} = 2 \text{ }\mu\text{m}$
Partikelmaterial	Gold
Partikelgröße	$d_{\text{sphere}} = 200 \text{ nm}$



(a)

(b)

**Abbildung 5.2:** (a) Randbedingungen für das Design einer Meta-Linse. Aus einer Optimierungsrechnung für die Intensitätsüberhöhung im Brennpunkt ergibt sich unter Berücksichtigung dieser Randbedingungen das in (b) dargestellte Design.

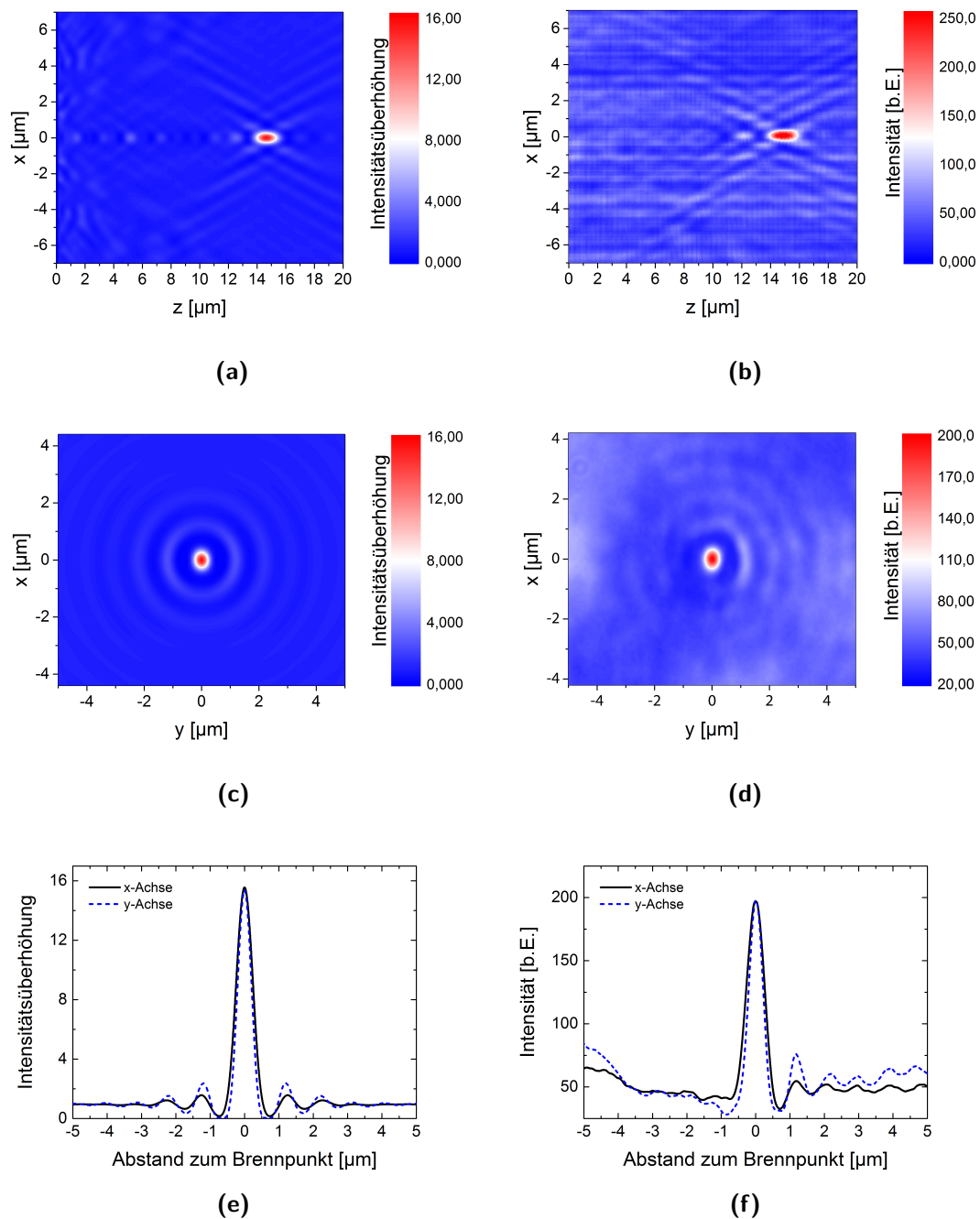
Die Nanopartikel sind dabei in der  $xy$ -Ebene angeordnet, während sich der Brennpunkt und somit auch die optische Achse auf der  $z$ -Achse befinden.

## 5.2 Simulation der optischen Eigenschaften

Da die Optimierungsrechnung lediglich die Intensität im festgelegten Brennpunkt der Linse maximiert, kann aus ihr noch keine Aussage über mögliche weitere Brennpunkte sowie über die Ausdehnung des Brennpunkts abgeleitet werden. Zu diesem Zweck wird die Intensitätsverteilung im Querschnitt der Meta-Linse ( $xz$ -Ebene) sowie in der  $xy$ -Ebene des Brennpunkts berechnet. Diese ergibt sich aus der Überlagerung der einzelnen Streufelder aller Nanopartikel. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abbildung 5.3 (a,c) dargestellt.

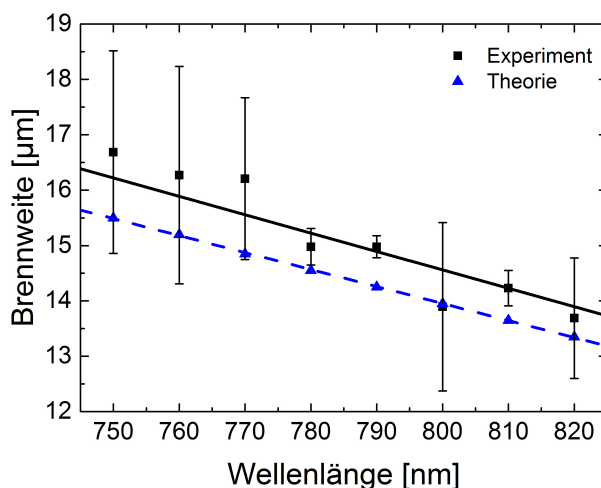
Eine detaillierte Aussage über die Ausdehnung des Fokus in  $xy$ -Richtung kann mittels der in Abbildung 5.3 (e) dargestellten Intensitätsverteilung getroffen werden. Aus den drei Berechnungen (a,c,e) wird deutlich, dass es sich um einen einzelnen Fokus handelt. Dieser hat in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung eine Ausdehnung (FWHM) von  $495 \text{ nm}$ ,  $395 \text{ nm}$  sowie  $1250 \text{ nm}$ . Die unterschiedliche Ausdehnung in  $x$ - und  $y$ -Richtung ist mit der in  $x$ -Richtung angenommenen linearen Polarisation der Laserstrahlung begründet.

Um Aussagen über die Wellenlängenabhängigkeit der Brennweite der Meta-Linse treffen zu können, wird diese für einen Wellenlängenbereich von  $750 - 820 \text{ nm}$  berechnet (s. Abbildung 5.4). In diesem Bereich ergibt sich ein nahezu linearer Verlauf der Brennweite. Dabei nimmt mit zunehmender Wellenlänge die Brennweite der Meta-Linse ab. Die Variation der Wellenlänge erlaubt es, die Brennweite im Bereich  $13,4 - 15 \text{ }\mu\text{m}$  einzustellen.



**Abbildung 5.3:** Vergleich von berechneten und gemessenen Intensitätsverteilungen als Funktionen des Orts bei Bestrahlung mit Laserlicht der Wellenlänge 780 nm. (a) Theoretisch berechnete Intensitätsüberhöhung in der  $xz$ -Ebene. Die Position der Goldpartikellinse ist bei  $z = 0 \mu\text{m}$ . (b) Gemessene Intensitätsverteilung in der  $xz$ -Ebene hinter einer hergestellten Meta-Linse. (c) Berechnete Überhöhung in der Fokalebene. (d) Gemessene Intensität in der Fokalebene. (e) Berechnete Verteilungen entlang der  $x$ - bzw.  $y$ -Achse in der Fokalebene. (f) Gemessene Verteilungen entlang der  $x$ - bzw.  $y$ -Achse in der Fokalebene.





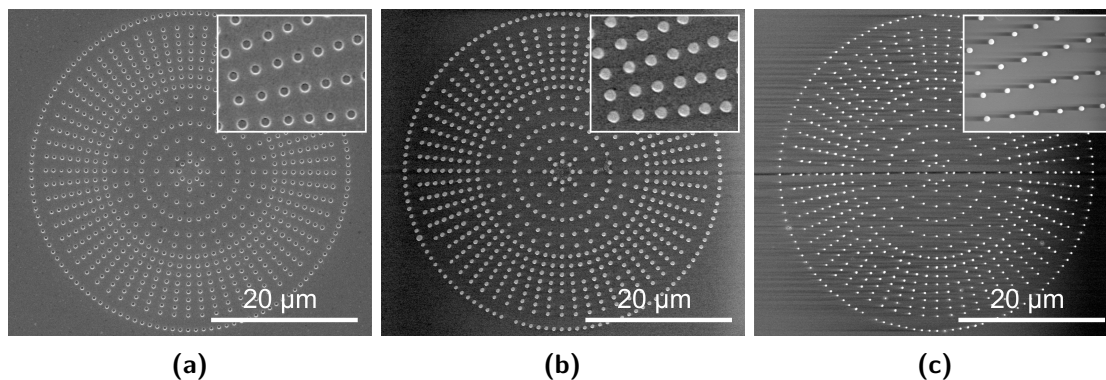
**Abbildung 5.4:** Theoretisch berechnete und experimentell ermittelte Brennweite der Meta-Linse in Abhängigkeit der Laserwellenlänge.

### 5.3 Experimentelle Herstellung

Die Herstellung der Meta-Linse erfolgt unter Verwendung des in Abbildung 5.2 (b) gezeigten Designs in einem mehrstufigen Prozess. Zunächst findet eine Übertragung des Designs auf eine chrombeschichtete Photomaske in einem Maßstab von 1:100 statt. Diese Photomaske wird mittels der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Mikroskop-Projektions-Photolithographie 100-fach verkleinert in ein photosensitives Substrat übertragen. Es handelt sich dabei um ein Mikroskopie-Deckglas, auf welches der Positiv-Photolack ma-P1205 (*micro resist technology*) mittels Schleuderbeschichtung aufgebracht wurde. Durch eine Belichtung von der Unterseite des Deckglases entstehen in dem Photolack Löcher mit einer unterschrittenen Struktur. Diesen Unterschnitt benötigt man für das anschließende Lift-off-Verfahren. Dazu wird das strukturierte Substrat mittels thermischen Verdampfens mit einer 50 nm dicken Goldschicht beschichtet. Anschließend erfolgt der Lift-off in einem Aceton-Bad. Dadurch entstehen an der Substratoberfläche Inselstrukturen mit einer Dicke von 50 nm (vgl. Abschnitt 3.3). Der Durchmesser dieser Goldinseln ist in diesem Zusammenhang bereits durch die Größe der Löcher in der Chromschicht der Photomaske definiert. Er wurde so gewählt, dass das Volumen einer Goldinsel gerade dem Volumen eines Nanopartikels mit 200 nm Durchmesser entspricht.

Im letzten Schritt findet eine Übertragung der Goldinseln durch das in Abschnitt 3.2.8 beschriebene Verfahren in das Silikon Polydimethylsiloxan (PDMS) statt. Durch die Bestrahlung mit dem Laser erfolgt ein kurzzeitiges Aufschmelzen der Goldinseln. In Folge der Oberflächenspannung werden die Goldinseln auf dem Glassubstrat in eine Kugelform transformiert und in das Silikon übertragen.

So entsteht das in Abbildung 5.2 (b) gezeigte Design der Meta-Linse mit sphärischen Gold-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 200 nm an der Oberfläche des Silikons. In



**Abbildung 5.5:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen des mehrstufigen Prozesses zur Herstellung einer Meta-Linse aus sphärischen Gold-Nanopartikeln. Nach der Strukturierung des Photolacks erfolgt eine Beschichtung des Substrats mit 50 nm Gold (a). Der anschließende Lift-off resultiert in Goldinseln auf dem Glassubstrat (b). Durch den LIFT-Prozess mit einem quadratischen Intensitätsprofil werden die Goldinseln aufgeschmolzen und in das PDMS übertragen (c).

Abbildung 5.5 sind Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der einzelnen Prozessschritte dargestellt. Abbildung 5.5 (a) zeigt den strukturierten Photolack nach der Beschichtung mit Gold. Nach dem Lift-off bleiben auf dem Substrat Goldinseln mit einer Dicke von 50 nm. Abbildung 5.5 (b) zeigt die Goldinseln nach dem Lift-off und Abbildung 5.5 (c) die transferierten Gold-Nanopartikel im PDMS.

## 5.4 Optische Charakterisierung

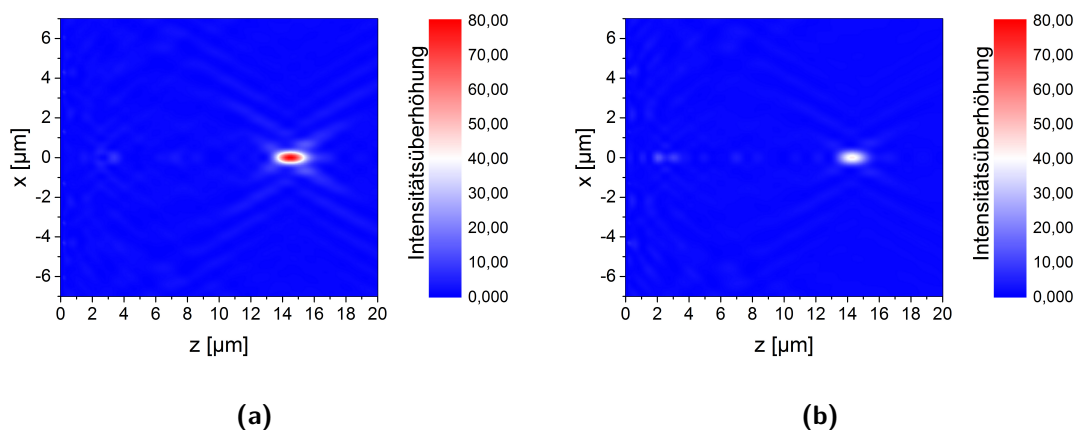
Für die optische Charakterisierung wird das Substrat mit der Meta-Linse in einem Mikroskopieaufbau von der Unterseite großflächig mit einem linear polarisierten und kollimierten Laser mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 780 \text{ nm}$  bestrahlt. Für die Experimente wird ein Titan:Saphir-Lasersystem (Kapteyn Murnane Labs) verwendet, welches im Dauerstrichmodus betrieben wird. Die Laserwellenlänge lässt sich in einem Bereich von 750 – 820 nm kontinuierlich einstellen. Über ein Mikroskopobjektiv (*Zeiss*) mit einer 100-fachen Vergrößerung und einer numerischen Apertur (NA) von 0,75 sowie einer *Zeiss*-Tubuslinse wird das Substrat auf den Chip einer CCD-Kamera abgebildet. Die Fokussierung erfolgt durch die Variation der z-Position des Mikroskopobjektivs mittels eines computergesteuerten Schrittmotors und einer Schrittweite von 125 nm. Beginnend von der Oberfläche der Meta-Linse wird das Mikroskopobjektiv schrittweise aufwärts bewegt und bei jedem Schritt ein Bild gespeichert. Die gemessenen Pixelwerte spiegeln die Intensitätsverteilung dreidimensional oberhalb der Meta-Linse wieder. Aus diesen Daten kann die Intensitätsverteilung im Querschnitt (xz-Ebene) der Meta-Linse, welche theoretisch in Abbildung 5.3 (a) gezeigt ist, extrahiert werden. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 5.3 (b) dargestellt. Darüber hinaus kann aus der Messung die Intensitätsverteilung in der xy-Ebene des Brennpunkts ermittelt werden (s. Abbildung 5.3 (d)). Experimentell ergibt sich eine Ausdehnung des Fokus in x-, y- und z-Richtung (FWHM) von  $495 \pm 40 \text{ nm}$ ,  $394 \pm 40 \text{ nm}$

und  $1\,250 \pm 80$  nm. Die Brennweite, also die Entfernung zwischen maximaler gemessener Intensität und der Ebene der Meta-Linse beträgt  $14,9 \pm 0,1\mu\text{m}$ . Die theoretisch berechneten und die experimentell ermittelten Charakteristika der Meta-Linse zeigen somit eine sehr gute Übereinstimmung.

Durch eine Variation der Laserwellenlänge lässt sich die Brennweite in einem gewissen Bereich gezielt einstellen. Die experimentell ermittelten Werte der Brennweite sind zusammen mit den in der Theorie vorausgesagten Werten in einem Graph in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Fehlerbalken in den experimentell ermittelten Datenwerten ergeben sich dabei aus der Standardabweichung von drei vermessenen Meta-Linsen. Der Offset der theoretischen und experimentellen Graphen kann mit der limitierten Präzision des Positioniersystems ( $\pm 0,5\mu\text{m}$ ) begründet werden.

## 5.5 Verwendung von Silicium-Nanopartikeln

Durch die ausgeprägten Resonanzen der Silicium-Nanopartikel kann eine stark wellenlängenabhängige Intensität im Brennpunkt erreicht werden. Speziell die Anregung der magnetischen Quadrupolmode innerhalb einer Meta-Linse aus Silicium-Nanopartikeln bewirkt eine stark dispersive Intensität im Brennpunkt. Simulationen auf Basis der Mie-Theorie, wie sie in Abbildung 5.3 für Gold-Nanopartikel berechnet wurden, sind entsprechend für Silicium-Nanopartikel und zwei unterschiedliche Laserwellenlängen in Abbildung 5.6 gezeigt. Sie machen deutlich, dass bereits die Verschiebung von 10 nm Laserwellenlänge in einer um 60 % verringerten Intensität resultiert. In zukünftigen Experimenten kann das Potential von Metaoberflächen zur gezielten Kontrolle von Licht durch die Verwendung von Silicium-Nanopartikeln und Nanopartikeln aus anderen Materialien weiter ausgeschöpft werden.



**Abbildung 5.6:** Theoretisch berechnete Intensitätsüberhöhung in der  $xz$ -Ebene einer Meta-Linse aus Silicium-Nanopartikeln. Die Intensitätsüberhöhung im Fokus ist unter Verwendung von 780 nm Laserwellenlänge (a) deutlich ausgeprägter als bei 790 nm (b).



---

## Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der sogenannte Laserinduzierte Transfer (LIT) zur Herstellung von metallischen, dielektrischen sowie halbleitenden Nanopartikeln untersucht. Mit dieser Methode ist es möglich, sphärische Nanopartikel auf einem Spendersubstrat herzustellen und präzise auf einem Empfängersubstrat anzuordnen. Die Untersuchungen beinhalten dabei sowohl die verschiedenen Parameter (wie z. B. Strahlform, Pulsenergie, Laserwellenlänge etc.), welche Einfluss auf den Transferprozess haben als auch die Erweiterung der Methode auf neue Materialien und Substrate (wie z. B. Eisen, Titan, Titannitrid, SOI etc.).

Weiterhin wurde eine laserbasierte Methode zur gezielten Kristallisierung einzelner, amorpher Silicium-Nanopartikel entwickelt. Diese Kristallisierung geht einher mit einer starken Veränderung der optischen Streueigenschaften der Silicium-Nanopartikel, welche in dieser Arbeit theoretisch sowie experimentell untersucht wurden. Die experimentelle Untersuchung derartiger Effekte erfolgte in einem eigens entwickelten Aufbau, der es ermöglicht, die Streueigenschaften einzelner Nanopartikel im Fernfeld zu charakterisieren. Das gestreute Licht von Nanopartikeln unterschiedlicher Größe und Material wurde mit Hilfe dieses Aufbaus spektral vermessen. Verglichen wurden diese Messungen mit auf der Mie-Theorie basierenden Berechnungen des Streuquerschnitts.

Ein besonderes Augenmerk in dieser Arbeit lag auf der Untersuchung der Streueigenschaften von Silicium-Nanopartikeln. Diese weisen bei einer Größe von 100 – 200 nm im Vergleich zu anderen Materialien stark ausgeprägte Resonanzen im sichtbaren Spektralbereich auf. Durch einen besonders großen Realteil sowie einen besonders niedrigen Imaginärteil des Brechungsindex lässt sich bei diesen Nanopartikeln die magnetische Dipolresonanz im sichtbaren Spektralbereich beobachten. Dies konnte erstmals im Rahmen der Arbeit experimentell nachgewiesen werden.

Zusätzlich zu den Untersuchungen der Streuprozesse an einzelnen Nanopartikeln wurde in dieser Arbeit die elektromagnetische Wechselwirkung von dicht nebeneinander positionierten Silicium-Nanopartikeln experimentell und theoretisch erforscht.

Die gewonnenen Ergebnisse fanden Verwendung, um sphärische Nanopartikel als Bausteine von neuartigen optischen Elementen einzusetzen. Dies wurde anhand einer aus Nanopartikeln bestehenden sogenannten Meta-Linse demonstriert. Dazu wurde die Position der einzelnen Nanopartikel durch Optimierungsrechnungen auf Basis der Mie-Theorie definiert und anschließend das resultierende Design durch einen mehrstufigen Herstellungs-

prozess realisiert. Die theoretischen sowie experimentellen Ergebnisse zeigen eine 16-fache Feldüberhöhung im Fokus bei einer Brennweite von 14,6  $\mu\text{m}$ .

Die Ergebnisse dieser Arbeit verdeutlichen, dass die Verwendung ultrakurzer Laserpulse zur Herstellung sphärischer Nanopartikel großes Potential bietet. In Bezug auf die Qualität der Nanopartikel existiert meines Wissens nach kein vergleichbarer Prozess. Zukünftig kann das Potential auch durch die gezielte Verwendung unterschiedlicher Materialien weiter ausgeschöpft werden. Beispielhaft sei hier die Verwendung von Silicium-Nanopartikeln innerhalb der in Kapitel 5 vorgestellten Meta-Linse erwähnt.

Ferner lässt sich die LIT-Methode in Bezug auf die Herstellungsgeschwindigkeit zum Beispiel durch den Einsatz strahlformender Optiken stark verbessern. Durch einen Spatial Light Modulator (SLM) könnte die Anzahl der Fokuspunkte auf mehrere Tausend erhöht werden. Diese Technologie wurde bereits erfolgreich für die Erzeugung mehrerer paralleler Wellenleiter [93] sowie die Strukturierung von photosensitiven Substraten mittels Zwei-Photonen-Polymerisation [94, 95] eingesetzt. Auf diese Weise wäre es möglich, innerhalb des Laserinduzierten Transfers mehrere Tausend Nanopartikel gleichzeitig durch einen einzigen Laserpuls vom Spendersubstrat auf ein Empfängersubstrat zu übertragen.

Zukünftig könnte die LIT-Methode auch im Bereich additiver Fertigung eingesetzt werden. Erste Ansätze dazu wurden bereits in dieser Arbeit demonstriert (s. Abschnitt 3.16).

# Literaturverzeichnis

---

- [1] N. Yu and F. Capasso, “Flat optics with designer metasurfaces,” *Nature materials*, vol. 13, no. 2, pp. 139–150, 2014.
- [2] A. Krasnok, S. Makarov, M. Petrov, R. Savelev, P. Belov, and Y. Kivshar, “Towards all-dielectric metamaterials and nanophotonics,” in *Proc. SPIE9502, Metamaterials X*, pp. 950203–950203, International Society for Optics and Photonics, 2015.
- [3] M. Faraday, “The bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 147, pp. 145–181, 1857.
- [4] G. Mie, “Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen,” *Annalen der physik*, vol. 330, no. 3, pp. 377–445, 1908.
- [5] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, and C. Higgitt, “The lycurgus cup - a roman nanotechnology,” *Gold Bulletin*, vol. 40, no. 4, pp. 270–277, 2007.
- [6] D. Pines, “Electrons and plasmons,” *Il Nuovo Cimento (1955-1965)*, vol. 7, no. 2, pp. 329–352, 1958.
- [7] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley-Vch, 1983.
- [8] H. C. Hulst and H. Van De Hulst, *Light scattering by small particles*. Courier Dover Publications, 1957.
- [9] M. Kerker, D.-S. Wang, and C. Giles, “Electromagnetic scattering by magnetic spheres,” *JOSA*, vol. 73, no. 6, pp. 765–767, 1983.
- [10] B. García-Cámara, J. F. Algorri, V. Urruchi, and J. M. Sánchez-Pena, “Directional scattering of semiconductor nanoparticles embedded in a liquid crystal,” *Materials*, vol. 7, no. 4, pp. 2784–2794, 2014.
- [11] A. B. Evlyukhin, S. M. Novikov, U. Zywiets, R. L. Eriksen, C. Reinhardt, S. I. Bozhevolnyi, and B. N. Chichkov, “Demonstration of magnetic dipole resonances of dielectric nanospheres in the visible region,” *Nano letters*, vol. 12, no. 1, pp. 3749–3755, 2012.
- [12] M. Burresti, D. Van Oosten, T. Kampfrath, H. Schoenmaker, R. Heideman, A. Leinse,

- and L. Kuipers, "Probing the magnetic field of light at optical frequencies," *Science*, vol. 326, no. 5952, pp. 550–553, 2009.
- [13] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, J. B. Sykes, J. S. Bell, M. Kearsley, and L. P. Pitaevskii, *Electrodynamics of continuous media*, vol. 364, Pergamon press Oxford, 1960.
- [14] W. Hardy and L. Whitehead, "Split-ring resonator for use in magnetic resonance from 200–2000 MHz," *Review of Scientific Instruments*, vol. 52, no. 2, pp. 213–216, 1981.
- [15] D. R. Smith, W. J. Padilla, D. Vier, S. C. Nemat-Nasser, and S. Schultz, "Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity," *Physical review letters*, vol. 84, no. 18, p. 4184, 2000.
- [16] P. Gay-Balmaz and O. J. F. Martin, "Electromagnetic resonances in individual and coupled split-ring resonators," *Journal of applied physics*, vol. 92, no. 5, pp. 2929–2936, 2002.
- [17] C. M. Soukoulis, S. Linden, and M. Wegener, "Negative refractive index at optical wavelengths," *Science*, vol. 315, no. 5808, pp. 47–49, 2007.
- [18] M. Decker, N. Feth, C. M. Soukoulis, S. Linden, and M. Wegener, "Retarded long-range interaction in split-ring-resonator square arrays," *Physical Review B*, vol. 84, no. 8, p. 085416, 2011.
- [19] R. A. Shelby, D. R. Smith, and S. Schultz, "Experimental verification of a negative index of refraction," *science*, vol. 292, no. 5514, pp. 77–79, 2001.
- [20] I. Sersic, M. Frimmer, E. Verhagen, and A. F. Koenderink, "Electric and magnetic dipole coupling in near-infrared split-ring metamaterial arrays," *Physical review letters*, vol. 103, no. 21, p. 213902, 2009.
- [21] M. C. Gwinner, E. Koroknay, L. Fu, P. Patoka, W. Kandulski, M. Giersig, and H. Gieszen, "Periodic large-area metallic split-ring resonator metamaterial fabrication based on shadow nanosphere lithography," *Small*, vol. 5, no. 3, pp. 400–406, 2009.
- [22] G. Cao, *Synthesis, properties and applications*. World Scientific, 2004.
- [23] Z. Li, J. Gao, X. Xing, S. Wu, S. Shuang, C. Dong, M. C. Paau, and M. M. Choi, "Synthesis and characterization of n-alkylamine-stabilized palladium nanoparticles for electrochemical oxidation of methane," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 2, pp. 723–733, 2009.
- [24] R. Mueller, L. Mädler, and S. E. Pratsinis, "Nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis," *Chemical Engineering Science*, vol. 58, no. 10, pp. 1969–1976, 2003.
- [25] L. de Vreede, K. Goeken, R. Gill, A. van den Berg, and J. Eijkel, "Fabrication of gold-nanoparticle arrays using photolithography and thermal dewetting," in *17th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences*, pp. 1418–1420, The Printing House, 2013.



- [26] C. Lam, Y. Zhang, Y. Tang, C. Lee, I. Bello, and S. Lee, "Large-scale synthesis of ultrafine si nanoparticles by ball milling," *Journal of crystal growth*, vol. 220, no. 4, pp. 466–470, 2000.
- [27] H. Zeng, X.-W. Du, S. C. Singh, S. A. Kulinich, S. Yang, J. He, and W. Cai, "Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: a review," *Advanced Functional Materials*, vol. 22, no. 7, pp. 1333–1353, 2012.
- [28] R. Braudy, "Laser writing," *Proceedings of the IEEE*, vol. 57, no. 10, pp. 1771–1772, 1969.
- [29] J. Bohandy, B. Kim, and F. Adrian, "Metal deposition from a supported metal film using an excimer laser," *Journal of Applied Physics*, vol. 60, no. 4, pp. 1538–1539, 1986.
- [30] I. Zergioti, S. Mailis, N. Vainos, P. Papakonstantinou, C. Kalpouzos, C. Grigoropoulos, and C. Fotakis, "Microdeposition of metal and oxide structures using ultrashort laser pulses," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 66, no. 5, pp. 579–582, 1998.
- [31] F. Korte, J. Koch, and B. N. Chichkov, "Formation of microbumps and nanojets on gold targets by femtosecond laser pulses," *Applied Physics A*, vol. 79, no. 4-6, pp. 879–881, 2004.
- [32] D. A. Willis and V. Grosu, "Microdroplet deposition by laser-induced forward transfer," in *Lasers and Applications in Science and Engineering*, pp. 90–96, International Society for Optics and Photonics, 2005.
- [33] D. P. Banks, C. Grivas, J. D. Mills, R. W. Eason, and I. Zergioti, "Nanodroplets deposited in microarrays by femtosecond ti: sapphire laser-induced forward transfer," *Applied physics letters*, vol. 89, pp. 193107–193107, 2006.
- [34] L. Yang, C.-y. Wang, X.-c. Ni, Z.-j. Wang, W. Jia, and L. Chai, "Microdroplet deposition of copper film by femtosecond laser-induced forward transfer," *Applied physics letters*, vol. 89, no. 16, pp. 161110–161110, 2006.
- [35] J. Koch, F. Korte, T. Bauer, C. Fallnich, A. Ostendorf, and B. N. Chichkov, "Nanotexturing of gold films by femtosecond laser-induced melt dynamics," *Applied Physics A*, vol. 81, no. 2, pp. 325–328, 2005.
- [36] A. Kuznetsov, J. Koch, and B. N. Chichkov, "Nanostructuring of thin gold films by femtosecond lasers," *Applied Physics A*, vol. 94, no. 2, pp. 221–230, 2009.
- [37] A. I. Kuznetsov, A. B. Evlyukhin, C. Reinhardt, A. Seidel, R. Kiyon, W. Cheng, A. Ovsianikov, and B. N. Chichkov, "Laser-induced transfer of metallic nanodroplets for plasmonics and metamaterial applications," *JOSA B*, vol. 26, pp. B130–B138, 2009.
- [38] A. Kuznetsov, J. Koch, and B. N. Chichkov, "Laser-induced backward transfer of gold nanodroplets," *Optics express*, vol. 17, no. 21, pp. 18820–18825, 2009.

- 
- [39] A. Kuznetsov, R. Kiyam, and B. N. Chichkov, "Laser fabrication of 2D and 3D metal nanoparticle structures and arrays," *Optics express*, vol. 18, no. 20, pp. 21198–21203, 2010.
- [40] A. I. Kuznetsov, A. B. Evlyukhin, M. R. Gonçalves, C. Reinhardt, A. Koroleva, M. L. Arnedillo, R. Kiyam, O. Marti, and B. N. Chichkov, "Laser fabrication of large-scale nanoparticle arrays for sensing applications," *Acs Nano*, vol. 5, no. 6, pp. 4843–4849, 2011.
- [41] N. Inogamov and V. V. Zhakhovskii, "Formation of nanojets and nanodroplets by an ultrashort laser pulse at focusing in the diffraction limit," *JETP Letters*, vol. 100, no. 1, pp. 4–10, 2014.
- [42] N. Inogamov, V. Zhakhovskii, and V. Khokhlov, "Jet formation in spallation of metal film from substrate under action of femtosecond laser pulse," *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 120, no. 1, pp. 15–48, 2015.
- [43] U. Zywietz, C. Reinhardt, A. B. Evlyukhin, T. Birr, and B. N. Chichkov, "Generation and patterning of Si nanoparticles by femtosecond laser pulses," *Applied Physics A*, vol. 114, no. 1, pp. 45–50, 2014.
- [44] U. Zywietz, A. B. Evlyukhin, C. Reinhardt, and B. N. Chichkov, "Laser printing of silicon nanoparticles with resonant optical electric and magnetic responses," *Nature communications*, vol. 5, 2014.
- [45] P. Serra, J. M. Fernández-Pradas, M. Colina, M. Duocastella, J. Dominguez, and J. L. Morenza, "Laser-induced forward transfer: a direct-writing technique for biosensors preparation," *J. Laser Micro/Nanoeng*, vol. 1, no. 3, pp. 236–242, 2006.
- [46] B. Hopp, T. Smausz, G. Szabó, L. Kolozsvári, D. Kafetzopoulos, C. Fotakis, and A. Nógrádi, "Femtosecond laser printing of living cells using absorbing film-assisted laser-induced forward transfer," *Optical Engineering*, vol. 51, no. 1, pp. 014302–1, 2012.
- [47] R. Fardel, M. Nagel, F. Nüesch, T. Lippert, and A. Wokaun, "Fabrication of organic light-emitting diode pixels by laser-assisted forward transfer," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 6, p. 061103, 2007.
- [48] C. Sones, K. Kaur, P. Ganguly, D. Banks, Y. Ying, R. Eason, and S. Mailis, "Laser-induced-forward-transfer: a rapid prototyping tool for fabrication of photonic devices," *Applied Physics A*, vol. 101, no. 2, pp. 333–338, 2010.
- [49] A. I. Kuznetsov, C. Unger, J. Koch, and B. N. Chichkov, "Laser-induced jet formation and droplet ejection from thin metal films," *Applied Physics A*, vol. 106, pp. 479–487, 2012.
- [50] S. Sundaram and E. Mazur, "Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses," *Nature materials*, vol. 1, pp. 217–224, 2002.

- [51] B. C. Gundrum, R. S. Averback, and D. G. Cahill, "Time resolved measurements of melting and solidification in Si using third harmonic generation of light," *Applied physics letters*, vol. 91, no. 1, pp. 011906–011906, 2007.
- [52] W. Grigsby and T. Ditmire, "Characterization of third-harmonic generation from femtosecond laser-excited silicon," *Applied Physics B*, vol. 94, no. 3, pp. 389–392, 2009.
- [53] A. Ionin, S. Kudryashov, L. Seleznev, D. Sinitsyn, A. Bunkin, V. Lednev, and S. Pershin, "Thermal melting and ablation of silicon by femtosecond laser radiation," *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 116, no. 3, pp. 347–362, 2013.
- [54] C. W. Siders, A. Cavalleri, K. Sokolowski-Tinten, C. Tóth, T. Guo, M. Kammler, M. H. Von Hoegen, K. R. Wilson, D. von der Linde, and C. P. Barty, "Detection of nonthermal melting by ultrafast x-ray diffraction," *Science*, vol. 286, no. 5443, pp. 1340–1342, 1999.
- [55] A. Rousse, C. Rischel, S. Fourmaux, I. Uschmann, S. Sebban, G. Grillon, P. Balcou, E. Förster, J.-P. Geindre, P. Audebert, *et al.*, "Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution," *Nature*, vol. 410, no. 6824, pp. 65–68, 2001.
- [56] A. Narazaki, T. Sato, R. Kurosaki, Y. Kawaguchi, and H. Niino, "Nano-and microdot array formation by laser-induced dot transfer," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 24, pp. 9703–9706, 2009.
- [57] E. De Ranieri, "Silicon nanoparticles: Made to measure," *Nature Nanotechnology*, 2014.
- [58] C.-Y. Ting, "TiN formed by evaporation as a diffusion barrier between Al and Si," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 21, no. 1, pp. 14–18, 1982.
- [59] T. Elsmann, E. Lindner, M. Becker, W. Ecke, M. Rothhardt, and H. Bartelt, "Erzeugung von Faser-Bragg-Gittern (FBGs) in Saphirfasern für die Hochtemperatursensoren," 2011.
- [60] L. Shi, T. U. Tuzer, R. Fenollosa, and F. Meseguer, "A new dielectric metamaterial building block with a strong magnetic response in the sub-1.5-micrometer region: Silicon colloid nanocavities," *Advanced Materials*, vol. 24, pp. 5934–5938, 2012.
- [61] L. Shi, J. T. Harris, R. Fenollosa, I. Rodriguez, X. Lu, B. A. Korgel, and F. Meseguer, "Monodisperse silicon nanocavities and photonic crystals with magnetic response in the optical region," *Nature communications*, vol. 4, p. 1904, 2013.
- [62] M. Abbarchi, M. Naffouti, B. Vial, A. Benkouider, L. Lermusiaux, L. Favre, A. Ronda, S. Bidault, I. Berbezier, and N. Bonod, "Wafer scale formation of monocrystalline silicon-based Mie resonators via silicon-on-insulator dewetting," *ACS nano*, vol. 8, no. 11, pp. 11181–11190, 2014.

- [63] A. I. Kuznetsov, A. E. Miroshnichenko, Y. H. Fu, J. Zhang, and B. Luk'yanchuk, "Magnetic light," *Scientific reports*, vol. 2, no. 492, 2012.
- [64] Y. H. Fu, A. I. Kuznetsov, A. E. Miroshnichenko, Y. F. Yu, and B. Luk'yanchuk, "Directional visible light scattering by silicon nanoparticles," *Nature Communications*, vol. 4, p. 1527, 2013.
- [65] I. Staude, A. E. Miroshnichenko, M. Decker, N. T. Fofang, S. Liu, E. Gonzales, J. Dominguez, T. S. Luk, D. N. Neshev, I. Brener, *et al.*, "Tailoring directional scattering through magnetic and electric resonances in subwavelength silicon nanodisks," *ACS nano*, vol. 7, no. 9, pp. 7824–7832, 2013.
- [66] M. R. Shcherbakov, D. N. Neshev, B. Hopkins, A. S. Shorokhov, I. Staude, E. V. Melik-Gaykazyan, M. Decker, A. A. Ezhov, A. E. Miroshnichenko, I. Brener, *et al.*, "Enhanced third-harmonic generation in silicon nanoparticles driven by magnetic response," *Nano letters*, vol. 14, no. 11, pp. 6488–6492, 2014.
- [67] P. Spinelli, M. Verschuuren, and A. Polman, "Broadband omnidirectional antireflection coating based on subwavelength surface Mie resonators," *Nature communications*, vol. 3, p. 692, 2012.
- [68] S. Person, M. Jain, Z. Lapin, J. J. Saenz, G. Wicks, and L. Novotny, "Demonstration of zero optical backscattering from single nanoparticles," *Nano letters*, vol. 13, no. 4, pp. 1806–1809, 2013.
- [69] S. Hardy, "The surface tension of liquid silicon," *Journal of crystal growth*, vol. 69, no. 2, pp. 456–460, 1984.
- [70] D. T. Papageorgiou, "On the breakup of viscous liquid threads," *Physics of Fluids*, vol. 7, no. 7, pp. 1529–1544, 1995.
- [71] J. W. Strutt and L. Rayleigh, "On the instability of jets," *Proc. London Math. Soc.*, vol. 10, pp. 4–13, 1878.
- [72] D. M. Henderson, W. G. Pritchard, and L. B. Smolka, "On the pinch-off of a pendant drop of viscous fluid," *Physics of Fluids*, vol. 9, no. 11, pp. 3188–3200, 1997.
- [73] A. Habenicht, M. Olapinski, F. Burmeister, P. Leiderer, and J. Boneberg, "Jumping nanodroplets," *Science*, vol. 309, no. 5743, pp. 2043–2045, 2005.
- [74] A. I. Aristov, U. Zywiets, A. B. Evlyukhin, C. Reinhardt, B. N. Chichkov, and A. V. Kabashin, "Laser-ablative engineering of phase singularities in plasmonic metamaterial arrays for biosensing applications," *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 7, p. 071101, 2014.
- [75] M. D. Feuer and D. E. Prober, "Projection photolithography-liftoff techniques for production of 0.2-mm metal patterns," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 28, pp. 1375–1378, 1981.
- [76] J. C. Love, D. B. Wolfe, H. O. Jacobs, and G. M. Whitesides, "Microscope projection

- photolithography for rapid prototyping of masters with micron-scale features for use in soft lithography,” *Langmuir*, vol. 17, no. 19, pp. 6005–6012, 2001.
- [77] J. Canny, “A computational approach to edge detection,” *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, vol. 8, no. 6, pp. 679–698, 1986.
- [78] T. Birr, U. Zywietz, P. Chhantyal, B. N. Chichkov, and C. Reinhardt, “Ultrafast surface plasmon-polariton logic gates and half-adder,” *Optics express*, vol. 23, no. 25, pp. 31755–31765, 2015.
- [79] R. Zsigmondy, “Über wässrige Lösungen metallischen Goldes,” *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, vol. 301, no. 1, pp. 29–54, 1898.
- [80] U. Zywietz, M. K. Schmidt, A. B. Evlyukhin, C. Reinhardt, J. Aizpurua, and B. N. Chichkov, “Electromagnetic resonances of silicon nanoparticle dimers in the visible,” *ACS Photonics*, vol. 2, no. 7, pp. 913–920, 2015.
- [81] T. Y. Choi, D. J. Hwang, and C. P. Grigoropoulos, “Ultrafast laser-induced crystallization of amorphous silicon films,” *Optical Engineering*, vol. 42, pp. 3383–3388, 2003.
- [82] J.-M. Shieh, Z.-H. Chen, B.-T. Dai, Y.-C. Wang, A. Zaitsev, and C.-L. Pan, “Near-infrared femtosecond laser-induced crystallization of amorphous silicon,” *Applied physics letters*, vol. 85, pp. 1232–1234, 2004.
- [83] M. Polanskiy, “Refractive index database,” *www.refractiveindex.info*, 2008-2013.
- [84] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li, and M. Stockman, “Plasmon hybridization in nanoparticle dimers,” *Nano Letters*, vol. 4, no. 5, pp. 899–903, 2004.
- [85] I. Romero, J. Aizpurua, G. W. Bryant, and F. J. García De Abajo, “Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles: singular response in the limit of touching dimers,” *Optics express*, vol. 14, no. 21, pp. 9988–9999, 2006.
- [86] B. Hopkins, A. N. Poddubny, A. E. Miroshnichenko, and Y. S. Kivshar, “Revisiting the physics of fano resonances for nanoparticle oligomers,” *Physical Review A*, vol. 88, no. 5, p. 053819, 2013.
- [87] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, and P. Nordlander, “A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures,” *Science*, vol. 302, no. 5644, pp. 419–422, 2003.
- [88] A. Taflove, “Application of the finite-difference time-domain method to sinusoidal steady-state electromagnetic-penetration problems,” *Electromagnetic Compatibility, IEEE Transactions on*, no. 3, pp. 191–202, 1980.
- [89] X. Chen, L. Huang, H. Mühlenbernd, G. Li, B. Bai, Q. Tan, G. Jin, C.-W. Qiu, S. Zhang, and T. Zentgraf, “Dual-polarity plasmonic metalens for visible light,” *Nature communications*, vol. 3, p. 1198, 2012.

- 
- [90] L. Verslegers, P. B. Catrysse, Z. Yu, J. S. White, E. S. Barnard, M. L. Brongersma, and S. Fan, “Planar lenses based on nanoscale slit arrays in a metallic film,” *Nano letters*, vol. 9, no. 1, pp. 235–238, 2008.
- [91] X. Ni, S. Ishii, A. V. Kildishev, and V. M. Shalaev, “Ultra-thin, planar, babinet-inverted plasmonic metalenses,” *Light: Science & Applications*, vol. 2, no. 4, p. e72, 2013.
- [92] F. Aieta, M. A. Kats, P. Genevet, and F. Capasso, “Multiwavelength achromatic metasurfaces by dispersive phase compensation,” *Science*, vol. 347, no. 6228, pp. 1342–1345, 2015.
- [93] M. Pospiech, M. Emons, A. Steinmann, G. Palmer, R. Osellame, N. Bellini, G. Cerullo, and U. Morgner, “Double waveguide couplers produced by simultaneous femtosecond writing,” *Optics express*, vol. 17, no. 5, pp. 3555–3563, 2009.
- [94] L. Kelemen, P. Ormos, and G. Vitznyiczai, “Two-photon polymerization with optimized spatial light modulator,” *Journal of the European Optical Society-Rapid publications*, vol. 6, 2011.
- [95] L. Yang, J. Li, Y. Hu, C. Zhang, Z. Lao, W. Huang, and J. Chu, “Projection two-photon polymerization using a spatial light modulator,” *Optics Communications*, vol. 331, pp. 82–86, 2014.

# Anhang

## A.1 Berechnung der Streueffizienzen mit Hilfe der Skriptsprache *GNU Octave*

Auf Basis der Mie-Theorie wird mit Hilfe des folgenden Skripts die wellenlängenabhängige Streueffizienz von Nanopartikeln berechnet. Dabei kann durch Eingabe des Brechungsindex die Streueffizienz von Nanopartikeln unterschiedlicher Materialien berechnet werden. Zusätzlich ist es möglich, den Brechungsindex des Umgebungsmedium sowie die Partikelgröße zu variieren. Im vorliegenden Beispiel wird die Streueffizienz von Silber-Nanopartikeln mit einem Radius von 1-300 nm berechnet und in der Variablen *Qscaeff* gespeichert.

```

1  for lambda=200:2:800
2  for r0=1:1:300
3
4  epsilon= 4*(1-1/(282^2*(1/(lambda^2)+i/(17000*lambda))));
5
6  n_Ag=sqrt(epsilon);
7
8  n_m=1;      %%Brechungsindex des Umgebungsmediums
9
10 m=n_Ag./n_m;
11 k=2.*pi.*n_m./lambda;
12
13 v=k.*r0;
14 w=m.*v;
15 Qsca=0;
16 Qext=0;
17 S1=0;
18 S2=0;
19 for j=1:1:10
20
21  sqr=sqrt(pi.*v/2);
22  sqr1=sqrt(pi.*w/2);
23
24  psiv=sqr.*besselj(j+0.5,v);
25  psivp=sqr.*besselj(j-0.5,v)-j./v.*sqr.*besselj(j+0.5,v);
26
27  psiw=sqr1.*besselj(j+0.5,w);
28  psiwp=sqr1.*besselj(j-0.5,w)-j./w.*sqr1.*besselj(j+0.5,w);
29
30  xiv=sqr.*(besselj(j+0.5,v)+i.*bessely(j+0.5,v));
31  xivp=sqr.*(besselj(j-0.5,v)+i.*bessely(j-0.5,v))-j./v.*sqr.*(besselj(j+0.5,v)+i.*

```

```

    bessely(j+0.5,v));
32
33 aj= (m.*psiw.*psivp-psiv.*psiwp)/(m.*psiw.*xivp-xiv.*psiwp);
34 bj= (psiw.*psivp-m.*psiv.*psiwp)/(psiw.*xivp-m.*xiv.*psiwp);
35
36 Qsca=Qsca+ ((2*j+1).*(abs(aj).*abs(aj)+abs(bj).*abs(bj))) ;
37 Qext=Qext+ ((2*j+1).*(real(aj)+real(bj)));
38
39 Qsca1=Qsca.*2.*pi/(k.*k);
40 Qext1=Qext.*2.*pi/(k.*k);
41
42 Qext_eff=Qext.*2./(v.*v);
43 Qsca_eff=Qsca.*2./(v.*v);
44
45 end
46
47 fid=fopen("Qsca_eff.txt",'a');
48
49 fprintf(fid,"%f %f %f\r\n",r0,lambda,Qsca_eff)
50
51 fclose(fid);
52
53 end
54 end

```

## A.2 MPP Autofokussierung - Quelltext zum Canny-Algorithmus

Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, wird für die Autofokussierung der Substratoberfläche innerhalb des MPP-Systems der sogenannte Canny-Algorithmus verwendet. Dabei werden die Pixelinformationen, welche die CCD-Kamera aufnimmt, mit Hilfe einer Software verarbeitet. Die Pixelwerte sind in einer Matrix ( $PIMG[x][y]$ ) gespeichert und werden wie folgt im Programm verarbeitet:

1. Zur Minimierung des Bildrauschens wird ein Gaußfilter auf die Pixelmatrix angewendet.

Dabei wird jeder Pixel  $PIMG[x][y]$  mit der Matrix  $\begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 2 & 4 & 2 \\ 1 & 2 & 1 \end{pmatrix}$  multipliziert.

```

1 //Gauss-Filter
2 for (x=1;x<=200;x++)
3 {
4     for (y=1;y<=200;y++)
5     {
6         Glaettung[x][y]= (1*PIMG[x-1][y-1] + 2*PIMG[x][y-1] + 1*PIMG[x+1][y-1] +
7             2*PIMG[x-1][y] + 4*PIMG[x][y] + 2*PIMG[x+1][y] +
8             1*PIMG[x-1][y+1] + 2*PIMG[x][y+1] + 1*PIMG[x+1][y+1])/16 ;
9     }
10 }

```

2. Die Kanten innerhalb des gefilterten Bilds werden mit Hilfe der partiellen Ableitungen der Pixel in x- und y- Richtung ermittelt.



Die Pixel werden mit den sogenannten Sobeloperatoren in x-Richtung  $\begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 2 & 0 & -2 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}$  und in y-Richtung  $\begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & -2 & -1 \end{pmatrix}$  multipliziert und jeweils das Betragsquadrat angewendet.

```

1 //Sobel X
2 for (x=1;x<=200;x++)
3 {
4     for (y=1;y<=200;y++)
5     {
6         SobelX[x][y]=
7         sqrt((1*Glaettung[x-1][y-1]+0*Glaettung[x][y-1]-1*Glaettung[x+1][y-1]+
8         2*Glaettung[x-1][y]+0*Glaettung[x][y]-2*Glaettung[x+1][y]+
9         1*Glaettung[x-1][y+1]+0*Glaettung[x][y+1]-1*Glaettung[x+1][y+1])*
10        (1*Glaettung[x-1][y-1]+0*Glaettung[x][y-1]-1*Glaettung[x+1][y-1]+
11        2*Glaettung[x-1][y]+0*Glaettung[x][y]-2*Glaettung[x+1][y]+
12        1*Glaettung[x-1][y+1]+0*Glaettung[x][y+1]-1*Glaettung[x+1][y+1])
13        )/2 ;
14     }
15 }
16
17 //Sobel Y
18 for (x=1;x<=200;x++)
19 {
20     for (y=1;y<=200;y++)
21     {
22         SobelY[x][y]=
23         sqrt((1*Glaettung[x-1][y-1]+2*Glaettung[x][y-1]+1*Glaettung[x+1][y-1]+
24         0*Glaettung[x-1][y]+0*Glaettung[x][y]+0*Glaettung[x+1][y]-
25         1*Glaettung[x-1][y+1]-2*Glaettung[x][y+1]-1*Glaettung[x+1][y+1])*
26         (1*Glaettung[x-1][y-1]+2*Glaettung[x][y-1]+1*Glaettung[x+1][y-1]+
27         0*Glaettung[x-1][y]+0*Glaettung[x][y]+0*Glaettung[x+1][y]-
28         1*Glaettung[x-1][y+1]-2*Glaettung[x][y+1]-1*Glaettung[x+1][y+1])
29         )/2;
30     }
31 }

```

3. Im dritten Schritt wird die absolute Kantenstärke aus dem euklidischen Betrag der beiden partiellen Ableitungen gebildet.

```

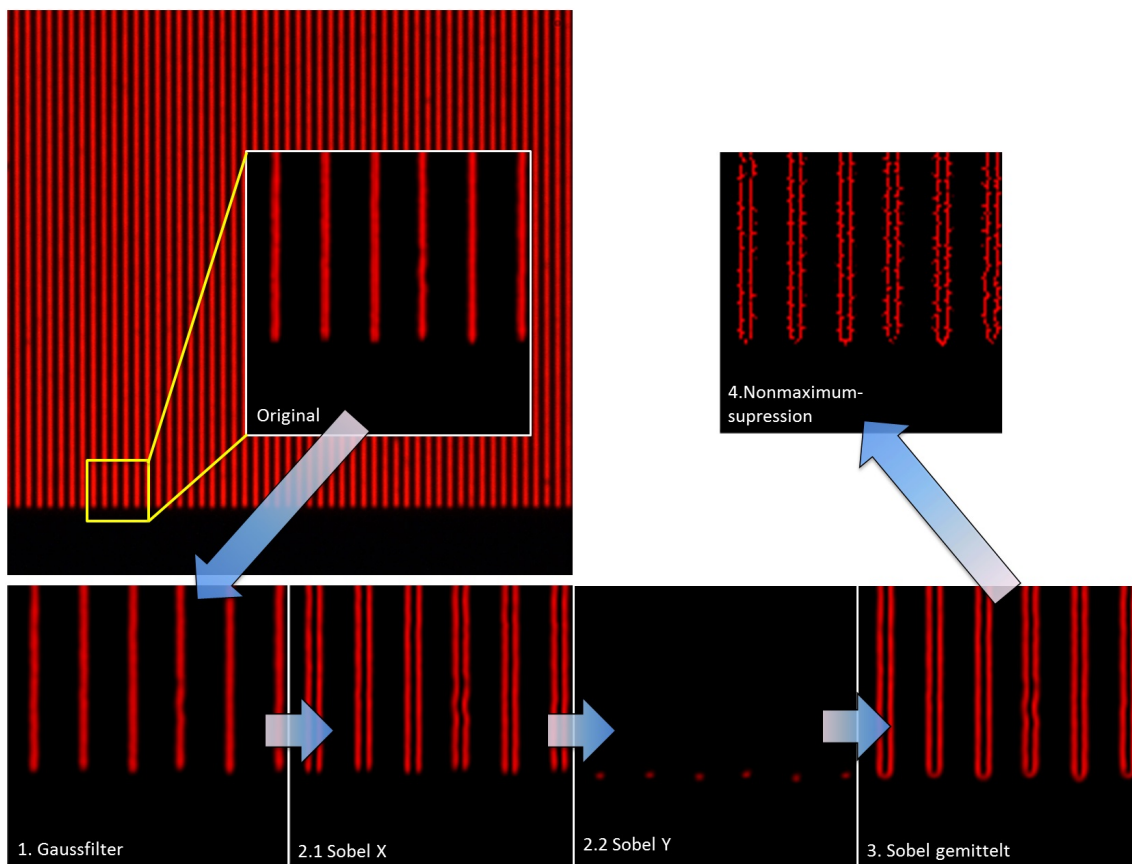
1 //Absolute Kantenstaerke
2 for (x=1;x<=200;x++)
3 {
4     for (y=1;y<=200;y++)
5     {
6         AbsoluteKantenstaerke[x][y]=
7         sqrt(SobelX[x][y]*SobelX[x][y]+SobelY[x][y]*SobelY[x][y])/2;
8     }
9 }

```

4. Um jede Kante auf die Breite von nur einem einzelnen Pixel zu bringen, wird das resultierende Bild aus Schritt drei nach lokalen Maxima durchsucht. Die benachbarten Pixel werden jeweils auf 0 gesetzt.

```
1 //Nonmaximum Supression in X
2 for (x=1;x<=200;x++)
3 {
4     for (y=1;y<=200;y++)
5     {
6         if (AbsoluteKantenstaerke[x][y]<AbsoluteKantenstaerke[x+1][y] ||
7             AbsoluteKantenstaerke[x][y]<AbsoluteKantenstaerke[x-1][y])
8         {
9             NonMaximumSupressionX[x][y]=0;
10        }
11        else
12        {
13            NonMaximumSupressionX[x][y]=AbsoluteKantenstaerke[x][y];
14        }
15    }
16
17 //Nonmaximum Supression in Y
18 for (x=1;x<=200;x++)
19 {
20     for (y=1;y<=200;y++)
21     {
22         if (AbsoluteKantenstaerke[x][y]<AbsoluteKantenstaerke[x][y+1] ||
23             AbsoluteKantenstaerke[x][y]<AbsoluteKantenstaerke[x][y-1])
24         {
25             NonMaximumSupressionY[x][y]=0;
26         }
27         else
28         {
29             NonMaximumSupressionY[x][y]=AbsoluteKantenstaerke[x][y];
30         }
31     }
32
33 //Nonmaximum Supression Summe
34 for (x=1;x<=200;x++)
35 {
36     for (y=1;y<=200;y++)
37     {
38         NonMaximumSupression[x][y]=
39         NonMaximumSupressionX[x][y]+NonMaximumSupressionY[x][y];
40     }
41 }
```

Ein Beispiel für die resultierenden Bilder dieser Bearbeitung ist in Abbildung A.1 gezeigt.



**Abbildung A.1:** Beispiel für ein, mit dem Canny Algorithmus verarbeitetes Bild. Die einzelnen Bilder verdeutlichen die Wirkung der schrittweisen Verarbeitung innerhalb des Algorithmus.

### A.3 Fehlerabschätzung der gemessenen Streuspektren

Jedes Streuspektrum  $I_{sca}$  berechnet sich mit Gleichung 4.1 aus den Eingangsgrößen  $I_\lambda$ ,  $D_\lambda$  und  $H_\lambda$ . Die Unsicherheit  $u_{sca}$  von  $I_{sca}$  lässt sich mit Hilfe der Gleichungen für die Fehlerfortpflanzung berechnen. Da die Eingangsgrößen voneinander unabhängige Größen sind, berechnet sich die Unsicherheit mit:

$$u_{sca} = \sqrt{\left(\frac{\partial I_{sca}}{\partial I_\lambda} * u_{I_\lambda}\right)^2 + \left(\frac{\partial I_{sca}}{\partial D_\lambda} * u_{D_\lambda}\right)^2 + \left(\frac{\partial I_{sca}}{\partial H_\lambda} * u_{H_\lambda}\right)^2} \quad (\text{A.1})$$

Durch das Einsetzen von 4.1 erhält man:

$$u_{sca} = \sqrt{\left(\frac{1}{H_\lambda} * u_{I_\lambda}\right)^2 + \left(\frac{1}{H_\lambda} * u_{D_\lambda}\right)^2 + \left(\frac{D_\lambda - I_\lambda}{H_\lambda^2} * u_{H_\lambda}\right)^2} \quad (\text{A.2})$$

Die Unsicherheiten  $u_{D_\lambda}$  und  $u_{H_\lambda}$  beinhalten das Signal-Rausch-Verhältnis  $u_{SRV}$  (angegeben mit 1:250), während  $u_{I_\lambda}$  zusätzlich die Unsicherheit aus der manuellen Fokussierung  $u_{Fokus}$  beinhaltet. Damit ergibt sich für eine relative Unsicherheit  $\frac{u_{sca}}{I_{sca}}$ :

$$\frac{u_{sca}}{I_{sca}} = \sqrt{\left(\frac{I_\lambda}{I_\lambda - D_\lambda} * (u_{SRV} + u_{Fokus})\right)^2 + \left(\frac{D_\lambda}{I_\lambda - D_\lambda} * u_{SRV}\right)^2 + u_{SRV}^2} \quad (\text{A.3})$$

Durch Einsetzen der drei Eingangsgrößen  $I_\lambda$ ,  $D_\lambda$  und  $H_\lambda$  sowie der Unsicherheiten  $u_{SRV}$  und  $u_{Fokus}$  erhält man für jede Wellenlänge die relative Unsicherheit der Streuintensität. Zusätzlich ergibt sich aus der Auflösung des Spektrometers (<1,5 nm) eine Unsicherheit auf der x-Achse jedes Streuspektrums. Unter Einbeziehung aller Unsicherheiten ergibt sich ein Spektrum, wie es in Abbildung 4.5 gezeigt wird.

## Liste der Publikationen

Im Rahmen dieser Arbeit entstandene Publikationen:

### Geprüfte Publikationen als Erstautor

- U. Zywietz, A. B. Evlyukhin, C. Reinhardt, and B. N. Chichkov, „Laser printing of silicon nanoparticles with resonant optical electric and magnetic responses,“ *Nature communications*, vol. 5, 2014.
- U. Zywietz, M. K. Schmidt, A. B. Evlyukhin, C. Reinhardt, J. Aizpurua, and B. N. Chichkov, „Electromagnetic resonances of silicon nanoparticle dimers in the visible,“ *ACS Photonics*, vol. 2, no. 7, pp. 913-920, 2015.
- U. Zywietz, C. Reinhardt, A. B. Evlyukhin, T. Birr, and B. N. Chichkov, „Generation and patterning of si nanoparticles by femtosecond laser pulses,“ *Applied Physics A*, vol. 114, no. 1, pp. 45-50, 2014.

### Geprüfte Publikationen als Koautor

- T. Birr, U. Zywietz, T. Fischer, P. Chhantyal, A. B. Evlyukhin, B. N. Chichkov, and C. Reinhardt, „Ultrafast surface plasmon-polariton logic gates and half-adder,“ *Applied Physics B*, vol. 122, no. 6, pp. 1-9, 2016.
- T. Birr, U. Zywietz, P. Chhantyal, B. N. Chichkov, and C. Reinhardt, „Ultrafast surface plasmon-polariton logic gates and half-adder,“ *Optics express*, vol. 23, no. 25, pp. 31755-31765, 2015.
- A. I. Aristov, U. Zywietz, A. B. Evlyukhin, C. Reinhardt, B. N. Chichkov, and A. V. Kabashin, „Laser-ablative engineering of phase singularities in plasmonic metamaterial arrays for biosensing applications,“ *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 7, p. 071101, 2014.
- V. K. Valev, W. Libaers, U. Zywietz, X. Zheng, M. Centini, N. Pfullmann, L. O. Herrmann, C. Reinhardt, V. Volskiy, A. V. Silhanek, et al., „Nanostripe length dependence of plasmon-induced material deformations,“ *Optics letters*, vol. 38, no. 13, pp. 2256-2258, 2013.

- M. Ernst, U. Zywietz, and R. Brendel, „Point contact openings in surface passivated macroporous silicon layers,“ *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 105, pp. 113-118, 2012.
- A. B. Evlyukhin, S. M. Novikov, U. Zywietz, R. L. Eriksen, C. Reinhardt, S. I. Bozhevolnyi, and B. N. Chichkov, „Demonstration of magnetic dipole resonances of dielectric nanospheres in the visible region,“ *Nano letters*, vol. 12, no. 1, pp. 3749-3755, 2012.
- A. B. Evlyukhin, C. Reinhardt, U. Zywietz, and B. N. Chichkov, „Collective resonances in metal nanoparticle arrays with dipole-quadrupole interactions,“ *Physical Review B*, vol. 85, no. 24, p. 245411, 2012.
- C. Reinhardt, A. Evlyukhin, W. Cheng, A. Gaidukeviciute, A. Kuznetsov, U. Zywietz, and B. N. Chichkov, „Optical sensing elements based on ordered semiconductor and metal nanoparticle arrays and surface plasmons,“ *SPIE Smart Structures and Materials+ Nondestructive Evaluation and Health Monitoring*, pp. 83460O-83460O, International Society for Optics and Photonics, 2012.

### **Nicht geprüfte Publikationen als Koautor**

- E. Pichler, K. Bethmann, U. Zywietz, C. Spad, U. Gleissner, C. Kelb, B. Roth, C. Reinhardt, U. Willer, and W. Schade, „Ring resonators in polymer foils for sensing of gaseous species,“ in *SPIE Sensing Technology+ Applications*, pp. 948613-948613, *International Society for Optics and Photonics*, 2015.
- K. Bethmann, R. Orghici, E. Pichler, U. Zywietz, T. Schimdt, U. Gleissner, C. Kelb, B. Roth, C. Reinhardt, U. Willer, et al., „New design for a wavelength demultiplexing device,“ in *SPIE Sensing Technology+ Applications*, pp. 948010-948010, *International Society for Optics and Photonics*, 2015.
- B. N. Chichkov, U. Zywietz, and L. Koch, „Laser printing of silicon nanoparticles and living cells,“ *SPIE News Room* 2015.

### **Buchkapitel**

- C. Reinhardt, V. F. Paz, L. Zheng, K. Kurselis, T. Birr, U. Zywietz, B. N. Chichkov, K. Frenner, and W. Osten, „4 design and fabrication of near-to far-field transformers by sub-100 nm two-photon polymerization,“ *Optically Induced Nanostructures: Biomedical and Technical Applications*, p. 73, 2015.
- A. Barchanski, A. Evlyukhin, A. Koroleva, C. Reinhardt, C. Sajti, U. Zywietz, and B. N. Chichkov, „Laser generation and printing of nanoparticles,“ *Fundamentals of Laser-Assisted Micro-and Nanotechnologies*, pp. 103-123, Springer, 2014.

# Auszeichnungen

---

- „Beste Veröffentlichung 2014“

Vergeben durch das Laser Zentrum Hannover e. V. für die Veröffentlichung: „Laser printing of silicon nanoparticles with resonant optical electric and magnetic responses,“ *Nature communications*, vol. 5, No. 3402, 2014.

# Curriculum vitae

## Persönliche Daten

---

NAME Urs Zywietz  
ANSCHRIFT Rehbergstraße 3  
30173 Hannover  
GEBURTSDATUM 12.02.1986  
NATIONALITÄT Deutsch

## Schulbildung

---

2005 Abitur, Carl-Friedrich-Gauß-Schule in Hemmingen

## Universitätsausbildung

---

10/2005 - 12/2010 Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
Studium der Allgemeinen Physik  
Diplomprüfung im Dezember 2010  
12/2009 - 12/2010 Diplomarbeit mit dem Titel „Ladungsträgerlebensdauern  
in makroporösen Siliciumschichten mit Kontaktflächen“  
Institut für Solarenergieforschung in Hameln/Emmerthal

## Promotion

---

SEIT 05/2011 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Laser Zentrum Hannover e. V.



# Danksagung

---

Abschließend möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die auf unterschiedlichste Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Prof. Dr. Boris N. Chichkov für die Bereitstellung dieses äußerst vielseitigen und spannenden Themas sowie die hervorragende wissenschaftliche Betreuung.
- Prof. Dr. Rolf J. Haug für die Übernahme des Korreferats.
- Priv. Doz. Dr. Carsten Reinhardt für seine motivierende Innovativität, das stets offene Ohr sowie die Unterstützung während der gesamten Promotionszeit.
- Tobias Birr für die erfrischenden wissenschaftlichen und nicht-wissenschaftlichen Diskussionen und die unterhaltsamen Mittagessen.
- Arune Gaidukeviciute für die inspirierenden Gespräche sowie ihren Beitrag zu meinen Englischkenntnissen.
- Dr. Andrey B. Evlyukhin für die Bemühungen, mir das komplexe Thema der Mie-Streuung näher zu bringen.
- Tim Fischer für seine experimentellen und theoretischen Untersuchungen während seiner Masterarbeit, welche auch zum Inhalt dieser Arbeit beigetragen haben.
- Kęstutis Kuršelis und Dr. Roman Kiyani für die technische Unterstützung am Spitfire-Laser.
- Dr. Ulf Hinze für den guten Kaffee und die morgendlichen Gespräche.

Auch möchte ich meiner Mutter Ulrike Schneider-Zywietz und meiner Freundin Christine Beckmann für den Rückhalt während meiner gesamten Studienzzeit danken.