



Optische Untersuchung von Nanostrukturen zur gesteigerten Lichtabsorption in Solarzellen

Im Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

angefertigt am: Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie
Nanooptische Konzepte für die PV

eingereicht von: Patrick Andrä

eingereicht am: 29. Oktober 2015

Erste Gutachterin: Frau Prof. Dr. Martina Schmid
Zweiter Gutachter: Herr Prof. Dr. Paul Fumagalli
Tag der Verteidigung: 20.01.2016

Der eigentliche Entdecker ist der, der den neuen Gedanken gehabt hat. Experimente sind zwar auch nötig, doch ist es leichter, diese anzustellen als den Gedanken zu finden, und Experimente kann auch ein anderer anstellen.

Hermann L. F. von Helmholtz

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	VI
Abkürzungsverzeichnis	VIII
Symbolverzeichnis	XI
1. Einleitung	1
2. Grundlagen der Nah- und Fernfeldoptik	5
2.1. Die Messung optischer Eigenschaften	7
2.1.1. Fernfeld - Ausbreitung einer ebenen Welle	8
2.1.2. Nahfeld - Auflösungsgrenzen überwinden	9
2.1.3. Plasmonik von Nanoteilchen	12
2.2. Licht-Materie Wechselwirkung	15
2.2.1. Berechnungen nach Mie	15
2.2.2. Finite-Elemente-Methode	17
2.3. Einführung in die Messtechniken	19
2.3.1. Winkelaufgelöste Streuspektrenmessung	19
2.3.2. Optische Rasternahfeldmikroskopie	21
2.4. Anforderungen für Nanostrukturen in Solarzellen	25
3. Systematische Darstellung von Silberteilchen	31
3.1. Mie Berechnung	32
3.2. Entnetzungsverhalten von dünnen Silberfilmen	35
3.3. Statistische Bewertung der Teilchenverteilungen	36
3.4. Zusammenfassung der Teilchenuntersuchung	43
4. Streuverhalten von Nanoteilchen	45
4.1. Analyse des Streuverhaltens von Nanoteilchen auf Substraten	47
4.2. Systematische ARS Studien für dielektrische und metallische Teilchen	49
4.3. Simulation der Streuung von Nanoteilchen	55
4.4. Diskussion in Bezug auf Fragen der Anwendung	59
4.4.1. Mehrfachstreuung durch Teilchensystem mit Reflektor	59
4.4.2. Abhängigkeit der Streuspektren vom Einfallswinkel des Lichts	64
4.4.3. Abhängigkeit der Streuspektren von Teilchenparametern	66
4.5. Ursache der Streuung	67
5. Nahfeldmessungen mit unterschiedlichen SNOM Messmodi	69
5.1. SNOM Aufbau für mehrere Messmodi	70
5.2. Messung einer Probe mit vier unterschiedlichen Messmethoden	73

Inhaltsverzeichnis

5.3. Diskussion und Auswertung	77
5.3.1. Quantitative Untersuchung	78
5.3.2. Vergleichsstudie an unterschiedlichen Teilchensituationen	80
5.3.3. Messungen und Artefakte	83
6. Simulation einer SNOM Messung	89
6.1. Aufbau der Simulationsumgebung für realistische SNOM Messungen	90
6.2. Berechnung der Nahfelderhöhung in FEM Simulationen	93
6.3. Bedeutung der Simulationsparameter	96
6.3.1. Effekte unterschiedlicher Messmodi	98
6.3.2. Kritische Parameter für eine SNOM Messung	100
6.3.3. Teilchen-Spitzen Wechselwirkung	102
7. Das Nahfeld in Experiment und Simulation	109
Zusammenfassung	115
Ausblick	119
Literaturverzeichnis	121
A. Begleitmaterial	131
A.1. Gleichungen	131
A.2. Einstellungen für Messungen/Simulationen	133
A.3. Auswertungen und Detailinformationen	139
A.4. Programmierung	146
B. Anhang	161
B.1. Kurzfassung	163
B.2. Abstract	165
B.3. Liste der Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge	167
B.4. Lebenslauf	167
B.5. Danksagung	169
B.6. Eidesstattliche Erklärung	171

Abbildungsverzeichnis

2.1. Hertz'scher Dipol	8
2.2. Prinzip Nahfeld	10
2.3. Oberflächenplasmon	13
2.4. Teilchenplasmon	14
2.5. FEM Elementierung	18
2.6. ARS Aufbau	20
2.7. ARS Projektionsverzerrung	20
2.8. SNOM Aufbau	22
2.9. SNOM Modi	23
2.10. Sonnenspektrum	25
2.11. Solarzelle: einfaches Schema	26
2.12. Kennlinie einer Solarzelle	26
2.13. CIGSe Solarzelle	27
2.14. Teilchen in einer Solarzelle	28
3.1. Mie-Streuung Silberteilchen im Vakuum	32
3.2. Absorptionsquerschnitt Silberteilchen im Vakuum	33
3.3. Mie-Streuung Silberteilchen im Glas	34
3.4. Streuung eines 100 nm Silberteilchens	34
3.5. Thermische Entnetzung: Schema	35
3.6. Analyse der Teilchenverteilung	37
3.7. Kreisförmigkeit	37
3.8. Teilchenanalyse: Ausgangsschichtdicke 15 nm	38
3.9. Teilchenanalyse: Ausgangsschichtdicke 45 nm	39
3.10. Typen von Teilchenverteilungen	40
3.11. Thermische Entnetzung: Prozessvariation	41
3.12. Thermische Entnetzung: Filmvariation	41
3.13. Thermische Entnetzung: Zusammenfassung	42
4.1. ARS: Probenübersicht	46
4.2. ARS: Messgerät	47
4.3. ARS: Schematische Darstellung	48
4.4. ARS: Stochastisch verteilte Nanoteilchen	50
4.5. ARS: Stochastisch verteilte Nanoteilchen, Detailmessung	51
4.6. ARS: Vergleich diffuse Reflexion von Silber- und Glasteilchen	52
4.7. ARS: 600 nm Glasteilchen	53
4.8. ARS: Größenvariation von Glasteilchen	54
4.9. ARS: Regelmäßige Silberteilchen	55
4.10. ARS: Simulationsgeometrie	56
4.11. ARS: Simulation in 2D und 3D	56
4.12. ARS: Simulation einer Durchmesservariation von Silber	57
4.13. ARS: Vergleich Messung und Simulation	58

Abbildungsverzeichnis

4.14. ARS: Vergleich von Silber- und Glasteilchen in Messung und Simulation . . .	58
4.15. Mehrfachstreuung am Rückreflektor	60
4.16. Vergleich von ARS Messungen mit und ohne Rückreflektor	61
4.17. Herleitung der Formel für die Mehrfachreflektion	61
4.18. Vergleich von Messung und Berechnung eines Rückreflektors	63
4.19. ARS: Variation des Einfallswinkel	64
4.20. Streuspektren unter 45° Lichteinfall	65
4.21. Streuspektren: Einfallswinkelvariation	65
4.22. Summierte Streuintensitäten für Silber- und Glasteilchen	67
5.1. SNOM: Sammel- und Beleuchtungsmodus	69
5.2. SNOM: Strahlengang Sammelmodus	70
5.3. SNOM: Strahlengang Beleuchtungsmodus	72
5.4. SNOM: Skizze Messeinflüsse	72
5.5. SNOM Messung: Alle Modi	74
5.6. SNOM Messung: Topographie Messsicherheit	77
5.7. Nahfeldmessung regelmäßige Silberteilchen, Beleuchtungsmodus	79
5.8. Nahfeldmessung regelmäßige Silberteilchen, Sammelmodus	80
5.9. SNOM Messung: Normalisierte Nahfeldstreuung zufälliger Silberteilchen . .	81
5.10. SNOM Messung: Nahfeld Transmission versus Reflexion	82
5.11. SNOM Messung: Beispiel 1	84
5.12. SNOM Messung: Beispiel 2	84
5.13. SNOM Messung: Beispiel 3	85
5.14. SNOM Messung: Beispiel 4	85
5.15. SNOM Messung: Beispiel 5	86
5.16. SNOM Messung: Beispiel 6	86
5.17. SNOM Messung: Beispiel 7	87
5.18. SNOM Messung: Beispiel 8	87
5.19. SNOM Messung: Beispiel 9	88
6.1. Simulationsgeometrie SNOM	90
6.2. 2D Simulationsgeometrie.	92
6.3. 3D Simulationsgeometrie.	92
6.4. Nahfeld 2D	93
6.5. Nahfeld 3D	93
6.6. Normalisierung der Simulationsergebnisse	94
6.7. Beschränkungen der Detektionsebene	95
6.8. Simulation Nahfeldmessung von einem Silberteilchen	96
6.9. Erläuterung zum Abweichungsparameter Y	97
6.10. SNOM Simulation: konstanter Abstand versus konstante Höhe	99
6.11. SNOM Simulationsvariationen: kritische Spitzenparameter	100
6.12. SNOM Simulation: Wellenlängenvariation	102
6.13. SNOM Simulation: Teilchenradiusvariation	104
6.14. SNOM Simulation: Teilchenreihe	104
6.15. SNOM Simulation: Abstandsvariation von zwei Teilchen	106
6.16. SNOM Simulation: Defekte Spitze	106
6.17. SNOM Simulation: Simulation mit deformierter Spitze	107
7.1. Simulation einer komplexen Teilchensituation	110

7.2. Auswahl von SNOM Messungen in allen Modi	111
7.3. Vergleich Nahfeldmessung und Nahfeldsimulation in Transmission	112
7.4. Optimierung der Simulation der Nahfeldmessung	113
7.5. Spitzenbewertung	114
7.6. Zusammenfassung: Übersichtsgrafik	116
A.1. SNOM Kalibrierung	135
A.2. Spitzenanalyse: Lichtmikroskopaufnahme	140
A.3. Spitzenanalyse: FIB	140
A.4. Spitzenanalyse: REM Großaufnahme	141
A.5. Spitzenanalyse: REM Aperturaufnahme	141
A.6. Spitzenanalyse: REM beschädigte Spitze	142
A.7. Auflösungswerte für das SNOM	142
A.8. ARS: Einfallswinkelvariation komplett	145
A.9. LabVIEW: Spektrometerinitialisierung	157
A.10.LabVIEW: externer Trigger	158
A.11.LabVIEW: interner Trigger	158
A.12.LabVIEW: Speichern der Daten	159

Tabellenverzeichnis

3.1. Übersicht: Teilchenparameter	38
4.1. ARS Messauswertung	66
6.1. Bewertung der Änderungen der Simulation bei verschiedenen Geometrien .	103
A.1. Bauteile SNOM	136
A.2. Parameter für SNOM Messung	137
A.3. COMSOL Vernetzungsparameter	139

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung	Englischer Begriff
2D	zweidimensional	
3D	dreidimensional	
AFM	Rasterkraftmikroskop	<i>atomic force microscope</i>
AM	Luftmasse	<i>air mass</i>
ARS	winkelaufgelöstes Streuspektrum	<i>angle resolved scattering</i>
a.u.	willkürliche Einheiten	
BG	Rückreflektor	<i>back reflector</i>
Bsp.	Beispiel	
bspw.	beispielsweise	
ca.	circa	
d.h.	das heißt	
et al.	und andere	
FE	Forschung und Entwicklung	
FEM	Finite Elemente Methode	
FF	Füllfaktor	
FIB	Ionenfeinstrahlanlage	<i>focused ion beam</i>
ggf.	gegebenenfalls	
GF	Grenzfläche	
i-	intrinsisch	
i.d.R.	in der Regel	
LED	Licht emittierende Diode	<i>light emitting diode</i>
ND Filter	Neutraldichtefilter	
NSL	Nanokugel-Lithographie	<i>nanosphere lithography</i>
MPP	Punkt der maximalen Leistung	<i>maximum power point</i>
PML	optimal abgestimmte Schicht	<i>perfectly matched layer</i>
PMT	Photoelektronenvervielfacher	<i>photomultiplier tube</i>
PV	Photovoltaik	
ran.	zufällig	
reg.	regelmäßig	
REM	Rasterelektronenmikroskop	
RLZ	Raumladungszone	
SNOM	optisches Rasternahfeldmikroskop	<i>scanning near-field optical microscopy</i>
sSNOM	streu-typ optisches Rasternahfeldmikroskop	<i>scattering-type scanning near-field optical microscopy</i>
SMA	Sub-Miniature-A	

Abkürzungsverzeichnis

SMF	Monomode-Glasfaser	<i>single-mode optical fiber</i>
TEN	thermische Entnetzung	
u.U.	unter Umständen	
UK	United Kingdom	
UV	ultraviolett	
Vis	sichtbar	<i>visible</i>
v.l.n.r.	von links nach rechts	
vgl.	vergleiche	
z.B.	zum Beispiel	

Symbolverzeichnis

Formelzeichen	Einheit	Beschreibung
d_a	m	Auflösung
d	m	Länge
λ	m	Wellenlänge
α	°	Öffnungswinkel
n		Brechungsindex
\vec{D}	As/m ²	dielektrische Verschiebung
\vec{E}	V/m	elektrisches Feld
\vec{B}	T	magnetische Flussdichte
\vec{H}	A/m	magnetisches Feld
\vec{j}	C	Stromladungsdichte
ρ	As/m ³	elektrische Raumladungsdichte
ϵ	F/m	Permittivität
ϵ_0	F/m	elektrische Feldkonstante
μ	H/m	Permeabilität
μ_0	H/m	magnetische Feldkonstante
\vec{r}	m	Abstandsvektor
t	s	Zeit
v	m/s	Geschwindigkeit
\vec{k}	1/m	Wellenvektor
ω	1/s	Kreisfrequenz
φ_0	°	Phasenverschiebung
c	m/s	Lichtgeschwindigkeit
\vec{A}	Tm	Vektorpotential
\vec{p}	D	Dipolmoment
\vec{d}	m	Abstand
τ	s	Zeitverzögerung
θ	°	Abstrahlwinkel
\vec{S}	W/m ²	Energiestromdichte
L	m	Spaltöffnung (Doppelspalt)
l	m	Spaltöffnung (Messspalt)
x	m	Position
$C(x, a, b)$		Rechteckfunktion
n_e	1/m ³	Elektronendichte
m_e	g	Elektronenmasse
e	C	Elementarladung
γ	1/s	Relaxationsrate
σ_{abs}	m ²	Absorptionsquerschnitt
σ_{str}	m ²	Streuquerschnitt
α	Cm ² /V	Polarisierbarkeit

Symbolverzeichnis

a_l		Mie-Koeffizient der Streuwelle
b_l		Mie-Koeffizient der Streuwelle
c_l		Mie-Koeffizient im Inneren
d_l		Mie-Koeffizient im Inneren
P		Punkt im Raum
ϕ	°	Azimutwinkel
θ	°	Polarwinkel
T	K	Temperatur
θ	°C	Temperatur
η		Wirkungsgrad
P	W	Leistung
I	A	Strom
U	V	Spannung
A	m ²	Fläche
u	m	Umfang
r	m	Radius
a	m	große Halbachse (Ellipse)
b	m	kleine Halbachse (Ellipse)
A_{BG}		Bedeckungsgrad
C		Kreisförmigkeit
NND	m	Abstand zum nächstgelegenen Nachbarn
B	m	Breite der Öffnung
h	m	Höhe der Öffnung
F		Faktor
ϕ	°	Streuwinkel
R_{ARS}	m	Abstand Probe-Spalt
α	°	Winkel zwischen Spalt-Probe-Spalt
I_S	a.u.	Streuungsfunktion
I_{Gesamt}	a.u.	Gesamtstreuintensität
I_D	a.u.	direkte Lichtintensität
I_{ES}	a.u.	einmalige Streulichtintensität
I_{MD}	a.u.	mehrfach gestreute Lichtintensität
n		Anzahl der Mehrfachreflexionen
κ	°	Einfallswinkel
I_{norm}		normalisierte Intensität
$d_{Glasfaser}$	m	Durchmesser der Glasfaser
d_{PML}	m	Schichtstärke der PML
r_{Al}	m	Schichtstärke der Beschichtung
r_{NP}	m	Radius des Nanoteilchens
w_{BOX}	m	Simulationsboxbreite
Abs		Absorption
R		Reflexion
T		Transmission
Y		Differenz von Werten einer Funktion

1. Einleitung

Innovative Konzepte für erneuerbare Energien [1] werden in Zukunft [2] eine genauso große Rolle einnehmen wie die Erhöhung der Geschwindigkeit von Rechenleistung von Computern und die Verkleinerung der Schaltkreise in den letzten Jahrzehnten [3, 4]. Solarzellen müssen für zukünftige Anwendungen höhere Effizienz bei geringerem Materialverbrauch zeigen [5–7]. Gerade die Dünnschichttechnologie mit Chalkopyrit-Absorbern (Kupfer, Indium, Gallium, Selen) ist auf teure und seltene Rohstoffe (Indium und Gallium) angewiesen, zeigt aber besonders hohes Potential für Effizienzsteigerungen [8, 9]. Eine Materialeinsparung kann durch Verringerung der Absorberschichtdicke erreicht werden. Dies resultiert in einer höheren Transmission von Licht durch den Absorber und damit vorerst in einem Verlust an Effizienz, welchem teilweise durch Prozessparameter entgegengewirkt werden kann [10]. Um diesen Verlust ganz auszugleichen, muss die Weglänge des Lichts im Absorber erhöht oder die Absorptionsfähigkeit desselben gesteigert werden. Dies kann über Lichtstreuung entweder an der Vorderseite, durch Rückstreuung an der Rückseite der Solarzelle oder durch Verstärkung von elektrischen Feldern im Absorber erfolgen. Für diese Prozesse eignen sich besonders Nanoteilchen, da diese in der Lage sind Licht zu streuen oder zu konzentrieren. Dabei beschränkt sich die Anwendung von Nanostrukturen mit ihren Effekten nicht allein auf Dünnschichtsolarzellen, sondern ist in jeder Anwendung, bei der Streueigenschaften und Feldverstärkungen wünschenswert sind, von Vorteil [11, 12].

Elektromagnetische Wellen sind in der Lage das freie Elektronengas in metallischen Nanoteilchen zum kollektiven Schwingen anzuregen [13–15]. Dabei werden die elektrischen Felder um das Teilchen erhöht. Dieser zur Lichtstreuung zusätzliche Effekt bildet eine Grundlage für die Entwicklung von neuen nano-optischen Konzepten [16–18]. Sie vereinen beide Möglichkeiten die Wechselwirkung zwischen Licht und funktionaler Materialien zu verstärken [19]. Sie basieren zum einen auf der Streuung von kleinen Teilchen, die mit der Mie Theorie [20] beschrieben werden kann. Und zum anderen auf der Plasmonenresonanz, die eine elektrische Felderhöhung darstellt, welche in der Lage ist durch nicht strahlenden Zerfall der Plasmonen Exzitons im Halbleiter zu erzeugen [21, 22].

In dieser Arbeit werden Nanostrukturen optisch untersucht, um das Potential für eine gesteigerte Lichtabsorption in Solarzellen zu bewerten. Als Nanostrukturen werden regelmäßige Siliziumoxidteilchen, regelmäßige Silberteilchen und unregelmäßige Silberteilchen verwendet. Dabei sollen die optischen Eigenschaften im Fernfeld (Streueigenschaften) und im Nahfeld (elektrische Feldverstärkung) gemessen und theoretisch betrachtet werden. Die Charakterisierung von Siliziumoxidteilchen dient zur Einschätzung des Streupotentials im Fernfeld. Diese werden im Gegensatz zu den Silberteilchen nicht auf ihre plasmonischen Eigenschaften untersucht.

Die Untersuchung von optischen Effekten kleiner Teilchen erfordert eine Auswahl von optischen Messsystemen. Diese werden in dieser Arbeit in Fern- und Nahfelduntersuchung getrennt. Dabei sollen optische Messungen im Energiebereich des Lichts durchgeführt

1. Einleitung

werden, der von der Solarzelle in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Dazu muss die Energie des Photons über der Bandlücken-Energie des Halbleiters liegen. In den Fernfelduntersuchungen wurde der Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 1000 nm gewählt. Die Teilchen wurden im Fernfeld in Transmission und Reflexion vermessen und mit einem winkelaufgelösten Streuspektrometer untersucht. Die Untersuchung im Nahfeld muss auch in diesem Wellenlängenbereich erfolgen und so können keine klassischen Mikroskope zum Einsatz kommen. In der Nahfelduntersuchung beschränkt sich die Arbeit auf 532 nm. Die erzielbare Auflösung d ist durch das Abbe-Limit mit Gleichung 1.1 beschränkt [23, 24]:

$$d = \frac{\lambda}{2n \cdot \sin(\alpha)}. \quad (1.1)$$

Um die Auflösungsgrenze zu verkleinern, wäre es naheliegend die Wellenlänge λ zu verändern, welches z.B. bei Elektronenstrahlmikroskopen (REM) Anwendung findet, oder ein Umgebungsmedium mit einem höheren Brechungsindex n als Luft einzusetzen, z.B. durch ein Immersionsmedium. Der Öffnungswinkel α ist durch das Objektiv gegeben. Beide Varianten sind für die spätere Anwendung nicht interessant und die vergleichbaren Immersionsmedien würden ggf. Licht absorbieren. Um die Nahfeldverstärkung von Nanoteilchen untersuchen zu können, muss propagierendes Licht in eine evaneszente Welle umgewandelt werden. Dazu wird Licht durch einen Spalt kleiner als die Wellenlänge geleitet. Dies kann eine mit Aluminium beschichtete Glasfaserspitze sein. Da die elektrische Feldstärke stark mit der Entfernung von dieser Apertur abfällt, muss die Probe direkt an den Austrittsort des Lichts geführt werden. Mittels der optischen Rasternahfeldmikroskopie wird das Abbe-Limit unterschritten und das Nahfeld von Nanoteilchen kann topographisch und optisch charakterisiert werden [25].

In **Kapitel 2** werden die Grundlagen für die Nah- und Fernfeldoptik gelegt. Dabei wird gezeigt, wie die Messung optischer Eigenschaften im Fernfeld und Nahfeld vorgenommen werden können. Der Stand der Technik für die winkelaufgelösten Streumessungen wird dargestellt und ein klassischer Aufbau mit Messmethoden für die optische Rasternahfeldmikroskopie erläutert. Aus den aktuellen Messtechniken können Maßnahmen zur Verbesserung oder zur Messmethode selbst abgeleitet werden, um das Potential der Nanoteilchen für die Verbesserung von Solarzellen einschätzen zu können. Die Streuung der untersuchten Teilchen kann mit der Mie Theorie beschrieben werden. Da diese Berechnungen aber durch homogene Umgebungsmaterialien begrenzt sind, wird zusätzlich die Finite-Elemente Methode vorgestellt (FEM) [26, 27]. Dabei handelt es sich um ein numerisches Verfahren zur Lösung von partiellen Differentialgleichungen. Durch die Gliederung der Simulationsgeometrie in abgeschlossene Elemente und der Lösung von Gleichungssystemen an deren Knotenpunkten lassen sich auch Nanoteilchen an Grenzflächen darstellen. Im letzten Abschnitt wird die allgemeine Wirkungsweise von Solarzellen vorgestellt und die Herausforderungen für die Ultradünnschichtabsorber zur Materialeinsparung aufgezeigt. Ausgehend von immer kleineren Absorberdicken, müssen nano-optische Konzepte mit Teilchen dazu beitragen verlustfrei die Weglänge des Lichts zu erhöhen und die Effizienz des Absorbers zu steigern.

Anschließend wird in **Kapitel 3** die Darstellung von Silbernanoteilchenverteilungen durch die thermische Entnetzung eines Silberfilms auf einem Glassubstrat diskutiert. Ein theoretisches Modell für die Entnetzung wird vorgestellt und anhand experimenteller Daten

überprüft. Die Proben wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop topographisch charakterisiert und anschließend statistisch analysiert, um Parameter der Teilchenverteilung zu ermitteln. Da diese Silberteilchen eine spezifische Plasmonenresonanz in Abhängigkeit des Durchmessers und Materials zeigen, können durch Reflexions- und Transmissionsmessungen von Silberteilchen auf einem Glassubstrat bereits erste Erkenntnisse über das optische Verhalten gewonnen werden. Allerdings lässt sich mit der Messung der summierten diffusen Streuung kein Rückschluss auf das winkelspezifische Streuverhalten ziehen. Dies ist aber notwendig, da der bevorzugte Streuwinkel direkten Einfluss auf die Weglänge im Absorber hat. So wäre es besonders günstig, wenn unabhängig von der Wellenlänge des Lichts, breite Winkel erreicht werden, die zu einer Totalreflexion an der Absorber-Luft-Grenzfläche führen können.

Kapitel 4 untersucht genau dieses winkelaufgelöste Streuverhalten von Teilchen auf Glassubstraten. Die Untersuchung von zufällig verteilten Nanoteilchen zeigt dabei nur schwache Streuintensitäten. Deshalb werden zusätzlich zum Rückreflektor (für die Verstärkung der Streuintensität) auch größere regelmäßige dielektrische Teilchen untersucht. Dabei konnte die Gesamtstreuintensität gesteigert werden. Um zu prüfen, ob dies auf die Regelmäßigkeit der Teilchenanordnung zurückzuführen ist, wurden auch regelmäßige Silberteilchen untersucht. Die Ergebnisse werden anschließend mit Mie-Berechnungen von Teilchen auf einem Glassubstrat ohne Berücksichtigung der Luft-Glas Grenzfläche und FEM Simulationen mit Berücksichtigung der Luft-Glas Grenzfläche abgeglichen. Damit kann die Streuung und die Fernfeldwirkung der Teilchen eingeschätzt werden.

Um nach der Fernfeldcharakterisierung die Nahfeldverstärkung von Silbernanteilchen zu analysieren, wird in **Kapitel 5** die optische Rasternahfeldmikroskopie vorgestellt. Diese zeichnet sich durch eine hohe optische Auflösung, aber auch durch die Anfälligkeit von Artefakten aus. So kann es sein, dass durch die Messspitze optische Verstärkungen hervorgerufen werden. In der Literatur ist dieses Problem bekannt und wird meist durch Abschätzungen gelöst. In dieser Arbeit soll ein Weg vorgestellt werden, die Informationstiefe mittels mehrerer unterschiedlicher optischer Messungen an einer Position zu erhöhen. Das Messgerät wird dabei so flexibel umgebaut, dass eine Messung in Reflexion und Transmission gleichzeitig möglich wird. Dadurch lassen sich quantitative Aussagen über die Nahfeldverstärkung treffen und überprüfen. Durch die Messung mit einer Messsonde wird auch immer das Gesamtsystem beeinflusst und so bleibt eine Messung immer ein Gesamtbild von Sonde, Probe und Substrat. Die Messung von Nahfeldverstärkungen von Teilchen wird durch die Messung selbst beeinflusst.

Dieser Effekt der gegenseitigen Beeinflussung von Messmethode und Messung wird in **Kapitel 6** theoretisch betrachtet, da anhand von reinen Messungen die reale Spitzengeometrie nicht einzuschätzen ist, sondern die durch die Spitze hervorgerufenen Artefakte bewertet werden müssen. Dabei wird eine Simulationsumgebung geschaffen, die es ermöglicht eine realistische Messung eines SNOMs von Nanoteilchen auf einem Glassubstrat zu berechnen. Die Messmodi des konstanten Abstandes und der konstanten Höhe werden dabei in Bezug auf die topographischen Artefakte untersucht. Zusätzlich werden die Einflussfaktoren der Spitze eingeordnet und die kritischen Parameter für eine SNOM Messung bewertet. Dabei wird eine Möglichkeit vorgestellt, die Kurven nach ihrem unterschiedlichen Verlauf und ihrer unterschiedlichen Lage zu bewerten. Anhand dieser soll es möglich wer-

1. Einleitung

den, eine realistische Einschätzung der Abweichung zu treffen.

Abschließend wird in **Kapitel 7** eine experimentelle Messung mit einer Simulation direkt verglichen. Die Herausforderungen für die Interpretation von komplexen wechselwirkenden Teilchensituationen werden vorgestellt. Zusammenfassend kann aus den Kapiteln 5 und 6 ein Entscheidungspfad für die Prüfung von Messungen abgeleitet werden. Als Hauptkriterium steht dabei die Sonde im Mittelpunkt. Ist diese durch eine Verformung topographisch hochauflösend, kann der Abstand der Sondenöffnung zur Probe den optischen Kontrast negativ beeinflussen. Misst allerdings der gesamte Sondenkopf die Probe, so ist i.d.R. die Spitze wesentlich größer als die Nanoteilchen selber und es kommt zur Abbildung der Spitze und nicht zur Darstellung der Teilchensituation. Dieses finale Kapitel soll dabei eine Zusammenfassung der Arbeit bieten und abschließend einschätzen, welche Auswirkungen Teilchen auf Dünnschichtszellzellen haben können.

Nach Kapitel 7 folgt eine **Zusammenfassung** der Arbeit sowie ein **Ausblick** auf zukünftige Forschungsfragen. Im **Anhang** finden sich zusätzlich die verwendeten Messparameter und Simulationsdaten sowie Auswertungen für einzelne Einflussfaktoren.

2. Grundlagen der Nah- und Fernfeldoptik

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen für die optische Charakterisierung von Nanostrukturen gelegt werden. Während früh in der Geschichte vor allem große Himmelskörper interessant waren und dabei Teleskope entwickelt wurden, erschlossen sich die Menschen auch durch sehr leistungsfähige Mikroskope den Zugang zu immer kleineren Objekten. Dabei wurde mit optischen Mikroskopen die Grenze der räumlichen Auflösung erreicht [28, 29]. Es war durch die Gesetze der Physik nicht mehr möglich zwei kleine Teilchen voneinander zu unterscheiden. Die Abbildungen der Teilchensituationen von einem bzw. zwei Teilchen waren identisch. Abbe schrieb 1904 [30]:

Vielleicht, dass es in der Zukunft dem menschlichen Geist gelingt, sich noch Prozesse und Kräfte dienstbar zu machen, welche auf ganz anderen Wegen die Schranken der Auflösung überschreiten lassen, welche uns jetzt als unübersteiglich erscheinen ... Nur glaube ich, dass diejenigen Werkzeuge, welche dereinst vielleicht unsere Sinne ... wirksamer als die heutigen Mikroskope unterstützen, mit diesen kaum etwas anderes als den Namen gemeinsam haben werden.

Er deutet damit schon auf die Herausforderung hin, kleinere Strukturen als die von ihm beschriebene Beschränkung, sich aus der Auflösungsformel (Gleichung 1.1) ergebend, zu untersuchen.

Die Messung der optischen Eigenschaften von Nanoteilchen, soll hier dazu dienen das Potential von Nanoteilchen für die Verstärkung der Lichtabsorption einzuschätzen. Damit geht es nicht nur um die Fernfeldwirkung der Teilchenverteilungen als Messung über einen großen Bereich, sondern auch darum die Nahfeldverteilung und -verstärkung zu verstehen. Dafür müssen nicht-integrierende Untersuchungsmethoden verwendet werden. In dieser Arbeit findet die optische Rasternahfeldmikroskopie Anwendung [28, 29, 31, 32]. Damit ist es möglich nicht nur die Topographie zu ermitteln, sondern die Teilchen auch optisch zu charakterisieren. Da diese plasmonischen Effekte die Abbildung von metallischen Nanostrukturen dominieren werden, ist die optische Rasternahfeldmikroskopie im hier vorgestellten Zweck für die Detektion der elektrischen Feldverstärkung eingesetzt. Auf dem Weg zur Beschreibung des optischen Rasternahfeldmikroskops werden in diesem Kapitel zunächst die theoretischen Grundlagen für das Vorkommen von elektromagnetischen Wellen in Materie gelegt. Anschließend werden die Mie-Theorie zur Beschreibung der Fernfeldstreuung und die Winkelabhängigkeit des Streulichts vorgestellt. Diese Berechnungsmethoden stoßen aber gerade bei komplexeren Simulationsgeometrien an ihre Grenzen und so wird auf die Methode der finiten Elemente zurückgegriffen. Diese wird in den darauf folgenden Abschnitten dargestellt. Abschließend werden die Eigenschaften der Fern- und Nahfelder im möglichen Einsatzgebiet der Dünnschichtphotovoltaik diskutiert. Im Anhang A.2 finden sich

2. Grundlagen der Nah- und Fernfeldoptik

die verwendeten Messparameter für alle Messmethoden, auf die hier nicht explizit eingegangen werden soll. Darunter befinden sich die Standardintegrationszeiten, Schrittweiten der Messungen und Einstellungen der jeweiligen computergestützten Messprogramme der Messgeräte.

In diesem ersten Abschnitt soll noch die Herleitung der Wellengleichung nachvollzogen werden [22, 33, 34]. Sie ist der Ausgangspunkt für spätere Betrachtungen der Licht-Materie-Wechselwirkung. Ausgangspunkt hierfür stellen die Maxwell Gleichungen in Materie (lineares, isotropes Medium) dar. Die makroskopischen Maxwell Gleichungen in der Differentialform lauten:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_{frei}, \quad (2.1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (2.2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}, \quad (2.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j}_{frei} + \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}. \quad (2.4)$$

Die Feldstärken des elektrischen und magnetischen Feldes sind mit \vec{E} bzw. \vec{H} angegeben. Die dielektrische Verschiebung

$$\vec{D} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E} \quad (2.5)$$

und die magnetische Flussdichte

$$\vec{B} = \mu_r \mu_0 \vec{H} \quad (2.6)$$

werden in den Gleichungen verwendet. Zwischen ihnen vermitteln die bereits angegebenen Materialgleichungen, wobei μ_0 und ϵ_0 die magnetische bzw. elektrische Feldkonstante ist (μ - Permeabilität, μ_r - relative Permeabilität, ϵ - Permittivität, ϵ_r - relative Permittivität). Die elektrische Raumladungsdichte ρ ist die Ladung des Objektes pro Volumen und die Leitungsstromdichte \vec{j} entspricht der Stromstärke pro Querschnittfläche eines Leiters.

Die Maxwell Gleichungen sagen aus, dass die Quellen des elektrischen Feldes Ladungen sind. Das magnetische Feld ist aber quellfrei und es existieren somit keine isolierten magnetischen Pole. Jede Änderung des magnetischen Feldes bewirkt ein elektrisches Gegenfeld. Sich zeitlich ändernde elektrische Felder erzeugen wiederum ein Magnetfeld und Ströme. Bei der Betrachtung im Vakuum (ohne freie Ladungen) ergeben sich mit $\rho_{frei} = 0$, $\vec{j}_{frei} = 0$ und $\epsilon_r = 1$, $\mu_r = 1$:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= 0, \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} &= \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Anschließend erfolgt die Rotation (Anhang A.1.1) der beiden Seiten von Gleichung 2.3, unter Verwendung von 2.7 und 2.5:

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) &= -\Delta \vec{E}, \\ \vec{\nabla} \times \left(-\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}\right) &= -\mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E}.\end{aligned}\tag{2.8}$$

Durch Gleichsetzen der beiden Terme 2.8 der Gleichung 2.3 ergibt sich die Wellengleichung 2.9 für das elektrische Feld im Vakuum in allgemeiner Form.

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E}(\vec{r}, t)\tag{2.9}$$

Werden die Änderungen auf eine Dimension beschränkt, lässt sich der Laplace-Operator ersetzen und die übliche Wellengleichung für den Spezialfall einer ebenen elektromagnetischen Welle wird erhalten. Die Geschwindigkeit einer Welle ist dabei mit $v = \sqrt{\frac{1}{\epsilon_0 \mu_0}}$ gegeben. Die Lösung wurde hier für das elektrische Feld gezeigt. Das magnetische Feld kann in selber Form berechnet werden. Die mögliche Lösung dieser Gleichung 2.9 ist die Wellenfunktion für harmonische Wellen in Gleichung 2.10:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{r}, t) \cdot \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega t + \varphi_0).\tag{2.10}$$

Dabei ergibt sich die momentane Amplitude $\vec{E}(\vec{r}, t)$ am Ort \vec{r} zum Zeitpunkt t aus der maximalen Amplitude $\vec{E}_0(\vec{r}, t)$ und der Phase bestimmt durch den Wellenvektor \vec{k} und der Kreisfrequenz ω unter Berücksichtigung einer Phasenverschiebung φ_0 . Anstelle zur Kosinus-Funktion in Gleichung 2.10 kann auch die komplexe Exponentialfunktion verwendet werden:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{r}, t) \cdot e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)},\tag{2.11}$$

der Betrag des Wellenvektors \vec{k} ist gegeben durch:

$$|\vec{k}| = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = \frac{\omega}{c}.\tag{2.12}$$

Mit den Maxwell Gleichungen wurde gezeigt, dass sich Wellengleichungen für das elektrische und magnetische Feld herleiten lassen und sich diese mit Lichtgeschwindigkeit c im Vakuum ausbreiten. Daraus folgt, dass es sich bei Licht um eine elektromagnetische Welle handelt.

2.1. Die Messung optischer Eigenschaften

Mit dieser Grundlage können die elektromagnetischen Wellen genauer betrachtet werden. Ausgehend von einem Hertz'schen Dipol zur Erzeugung von elektromagnetischer Strahlung, sollen die Anteile von Nahfeld und Fernfeld bei einer sich ausbreitenden Welle betrachtet werden. Dabei soll eine theoretische Möglichkeit erläutert werden, wobei sich unter Einfügung einer schmalen Apertur eine Ausbreitung von evaneszenten Wellen ermöglichen lässt.

2.1.1. Fernfeld - Ausbreitung einer ebenen Welle

Ausgehend von einem Leiter mit der Ladungsdichte ρ soll in diesem Kapitel die Theorie des Hertz'schen Dipols gezeigt werden [35, 36]. Im Allgemeinen wird dabei die zeitabhängige Strom- und Ladungsverteilung ermittelt. Mit dem Vektorpotential als Funktion von Ort und Zeit lässt sich anschließend das elektrische Feld berechnen. Die Gleichung 2.13 [37] zeigt das Biot-Savart-Gesetz (hier für das Vektorpotential):

$$\vec{A}(\vec{r}_1, t) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\vec{j}(\vec{r}_2, t - r_{12}/c)}{r_{12}} dV. \quad (2.13)$$

Dabei berücksichtigt der Ausdruck $t - \vec{r}_{12}/c$, dass eine zeitliche Änderung in der Stromdichte am Punkt P sich erst nach einer Zeit \vec{r}_{12}/c bemerkbar macht (Ausbreitung mit Lichtgeschwindigkeit c). Bei großen Entfernungen ist \vec{r}_{12} ungefähr \vec{r} , außerdem ist die Geschwindigkeit, mit der die Ladungen schwingen, viel kleiner als die Lichtgeschwindigkeit.

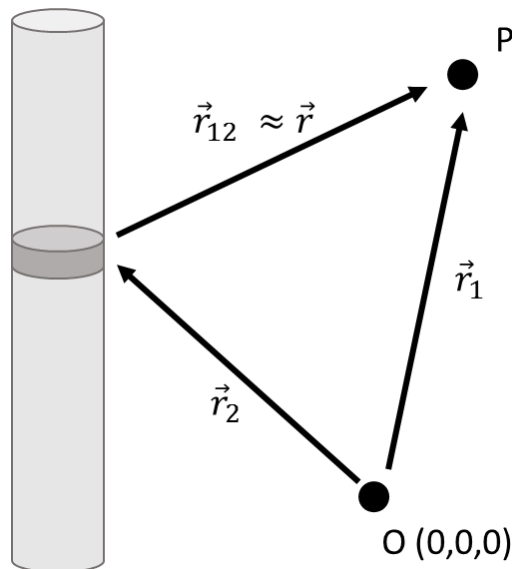


Abbildung 2.1.: Schema zur Berechnung der räumlichen Ausbreitung des elektrischen Feldes mit Hilfe der Theorie des Hertz'schen Dipols

In Abbildung 2.1 ist ein Stableiter dargestellt. Bei der Betrachtung der stationären Stromdichte vom Punkt P aus, kann erkannt werden, dass bei einem großen Abstand die infinitesimalen Elemente des Stabes etwa gleich weit $\vec{r}_{12} \approx \vec{r}$ entfernt sind. Alle Wellen, die an verschiedenen Orten erzeugt wurden, kommen praktisch in Phase an:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) \propto \frac{\mu_0}{4\pi r} \int \vec{v}(t - r/c) dV. \quad (2.14)$$

Dabei ist \vec{v} , die Geschwindigkeit mit der Ladungen schwingen. Geht man davon aus, dass für den Abstand der Ladungsschwerpunkte gilt:

$$\vec{d}(t) = d_0 \vec{e}_z \sin(\omega_0 t), \quad (2.15)$$

ist es möglich den Dipol durch eine klassische Schwingungsgleichung auszudrücken. Durch weiteres Umformen der Gleichung des Vektorpotentials und Einsetzen des elektrischen Dipolmoments kann eine Gleichung erhalten werden, die das Feld einer Kugelwelle

beschreibt, welches sich mit Lichtgeschwindigkeit vom Mittelpunkt des Dipols ausbreitet. Das elektrische Feld soll dabei wie folgt berechnet werden:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi - \frac{\partial\vec{A}}{\partial t}. \quad (2.16)$$

Hierfür wird noch das elektrische Potential ϕ benötigt, welches über die Verwendung der Lorentz-Eichung $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \phi$ errechnet werden soll. Zunächst:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \frac{\partial A_z}{\partial z} \propto -\frac{\vec{r} \cdot (\dot{\vec{p}} + (r/c)\ddot{\vec{p}})}{r^3}, \quad (2.17)$$

wobei $\vec{p} = \vec{p}(t - \vec{r}/c)$ ist. Mittels Zeitintegration der Gleichung und durch Umformungen lässt sich das elektrische Feld \vec{E} bestimmen:

$$\vec{E}_{(\vec{r},t)} \propto \left[-\frac{\vec{p}^* + 3(\vec{p}^* \cdot \vec{e}_r)\vec{e}_r}{r^3} + \frac{1}{c^2} \frac{(\ddot{\vec{p}} \times \vec{r}) \times \vec{r}}{r^3} \right]. \quad (2.18)$$

Die Zeitverzögerung ist mit $\tau = t - \vec{r}/c$ und der korrigierte Dipol mit $\vec{p}^* = \vec{p}\tau + \frac{r}{c}\dot{\vec{p}}\tau$ angegeben. Es wird aber deutlich, dass bei sehr großen Abständen der Betrachtung \vec{r} , also im Fernfeld, der zweite Term dominiert. Hier ist das elektrische Feld proportional zur Beschleunigung der Ladung und steht senkrecht zu \vec{r} . Es ergibt sich im Betrag des elektrischen Fernfeldes eine Abhängigkeit vom Abstrahlungswinkels θ :

$$|\vec{E}_{Fernfeld}| \propto \frac{\ddot{p}}{r} \sin\theta. \quad (2.19)$$

Wird jetzt die Energiestromdichte \vec{S} betrachtet, die durch den Energiefluss durch eine Einheitsfläche pro Zeiteinheit definiert wird:

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{E} \times \vec{B}, \quad (2.20)$$

ist der Betrag der mittleren Dichte proportional zu:

$$\langle \vec{S} \rangle \propto p_0^2 \omega^4 \frac{\sin^2\theta}{r^2}. \quad (2.21)$$

Aus dieser Gleichung 2.21 ergeben sich drei Schlussfolgerungen.

- Der Dipol hat keine Abstrahlung in Richtung der Dipolachse, allerdings ein Maximum senkrecht zur Dipolachse (Grund ist die Abhängigkeit von $\sin^2\theta$).
- Die Energiestromdichte ist frequenzabhängig mit ω^4 .
- Es gilt die Energieerhaltung durch das Entfernungsgesetz $S \propto 1/r^2$.

Da aber im Fernfeld die Intensität der evaneszente Information stark in Ausbreitungsrichtung abfällt, wird zur Überwindung der Auflösungsgrenze eine Apertur benötigt.

2.1.2. Nahfeld - Auflösungsgrenzen überwinden

In diesem Abschnitt sollen deshalb Systeme vorgestellt werden, die theoretisch in der Lage sind Nahfeldinformationen zu propagieren [25, 38]. Als Ausgang stellt man sich zwei

2. Grundlagen der Nah- und Fernfeldoptik

Objekte als Spalte in einem Blech vor. Diese werden in Abbildung 2.2 in der Ebene $z = 0$ gezeigt. Anschließend lässt sich die Beugung an dem Doppelspalt auf den weit entfernten Schirm $z = Z$ projizieren. Dabei ist die Spaltöffnung mit einer Größe von $2L$ festgelegt und der Abstand der Spalte ist $2d$, sodass jeder Spalt von der $x = 0$ Position d entfernt ist. Wird dieser Abstand immer geringer, lassen sich die Spalte gemäß des Auflösungslimits nicht mehr lateral auflösen, sie erscheinen als ein Spalt.

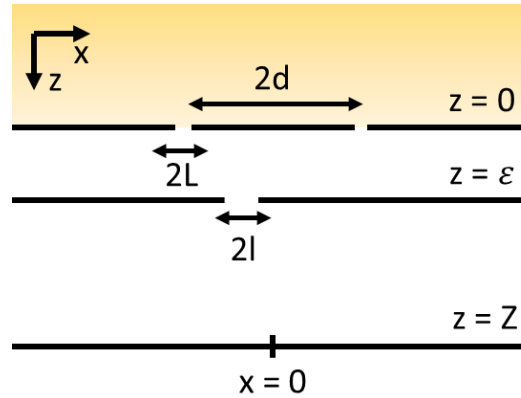


Abbildung 2.2.: Schematische Zeichnung der Abbildung des Nahfeldes von zwei Objekten in der Ebene $z = 0$ mit Hilfe einer Nahfeldapertur in $z = \epsilon$ auf dem Schirm im Fernfeld $z = Z$.

In einem zweiten Schritt wird, wie in Abbildung 2.2 zu sehen, eine weitere Lochblende mit der Öffnung $2l$ eingefügt. Diese liegt sehr nah am Doppelspalt mit der Position $z = \epsilon$. Wird das Feld auf einen entfernten Schirm projiziert kann eine Propagation des Nahfeldes in das Fernfeld erreicht werden. Dabei soll von einer ebenen monochromatischen elektrischen Welle ausgegangen werden. Ihr Feld wird mit $E_0(x)$ beschrieben und sie breitet sich in z -Richtung aus. In $z = 0$ trifft sie auf beide Löcher in einer Blende. Diese Löcher sind in der Position $x = \pm d$. Wird nun eine der beiden Öffnungen in der Position $+d$ betrachtet, wird deutlich, dass das Licht zwischen $d - L$ und $d + L$ durch die Blende gebeugt werden kann. Damit ergibt sich für das Feld $E_1(x, z = 0)$ direkt hinter beiden Spalten:

$$E_1(x, z = 0) = E_0(x, z = 0) \cdot [C(x, d - L, d + L) + C(x, -d - L, -d + L)]. \quad (2.22)$$

$C(x, a, b)$ entspricht einer Rechteckfunktion, die entweder den Wert 0 oder 1 annimmt. In den Grenzen a und b ist die Funktion gleich 1. Liegt der Wert x also zwischen den Grenzen der Blende ist $C = 1$. Mit der Fourier-Transformation der Gleichung 2.22 ergibt sich das elektrische Feld direkt an der Position $z = 0$, wie folgt:

$$E_1(k_x, z = 0) = 4 \cdot E_0 \cdot \cos k_x d \frac{\sin k_x L}{k_x}. \quad (2.23)$$

Damit bildet E_1 das Ausgangsfeld des zu untersuchenden Objektes (hier auf den Doppelspalt beschränkt). Mit dieser Formel ergibt sich für das Feld, direkt auf den Schirm abgebildet, ohne die Verwendung einer Apertur:

$$E_{Nahfeld}(x, z = Z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_x e^{-ik_x x} E_1(k_x, z = 0) e^{-i\sqrt{k^2 - k_x^2} \cdot Z}. \quad (2.24)$$

2.1. Die Messung optischer Eigenschaften

Dabei ist $k = \omega/c$ und k_x kann alle positiven realen Werte annehmen. In einem Bereich von $+\infty$ und $-\infty$ nimmt der Ausdruck $\sqrt{k^2 - k_x^2}$ in Gleichung 2.24 entweder positive reelle Werte an oder negative imaginäre Zahlenwerte. Dies ist abhängig von der Ungleichung ($k_x^2 < \omega^2/c^2$). Da bei einem Zahlenwert von ($k_x^2 > \omega^2/c^2$) evaneszente Wellen entstehen und diese im vorliegenden Fall exponentiell abfallen, werden sie nicht ins Fernfeld transportiert. Die Gleichung 2.22 vereinfacht sich somit auf:

$$E_{\text{Fernfeld}}(x, z = Z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\frac{\omega}{c}}^{+\frac{\omega}{c}} dk_x e^{-ik_x x} E_1(k_x, z = 0) e^{-i\sqrt{k^2 - k_x^2} \cdot Z}. \quad (2.25)$$

Wird nun eine kleine Lochblende zwischen Objekt und Abbildungsschirm eingefügt. Ist der Abstand ϵ viel kleiner als eine Wellenlänge, ergibt sich eine Feldverteilung an der Apertur von:

$$E_{\text{vor Apertur}}(x, z = \epsilon) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_x e^{-ik_x x} E_1(k_x, z = 0) e^{-i\sqrt{k^2 - k_x^2} \cdot \epsilon}. \quad (2.26)$$

Dieses Feld wird nun durch die Apertur begrenzt. Dies führt dazu, dass eine weitere Rechteckfunktion das Bild beeinflusst. Sie wird dargestellt mit folgender Gleichung:

$$E_{\text{nach Apertur}}(x, z = \epsilon) = E_{\text{vor Apertur}}(x, z = \epsilon) \cdot C(x, X - l, X + l). \quad (2.27)$$

Dabei ist die Lage der Apertur abhängig von der x Position und rastert die Spalte ab. Die Lage des Mittelpunktes des Spalts ist dabei gegeben mit X . Erfolgt wiederum eine Fourier-Transformation nach dem Spalt, ergibt sich das elektrische Feld wie folgt:

$$E_{\text{nach Apertur}}(x, z = \epsilon) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk'_x E_1(k'_x, z = 0) e^{-i\sqrt{k^2 - k_x'^2} \cdot \epsilon} \times \frac{2 \cdot \sin(k_x - k'_x)l}{(k_x - k'_x)} e^{i(k_x - k'_x)X}. \quad (2.28)$$

Wird diese Welle weiter propagiert zum Detektor ($z=Z$), ergibt sich das Fernfeld:

$$E_{\text{Fernfeld-SNOM}}(x, z = Z) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\frac{\omega}{c}}^{+\frac{\omega}{c}} dk_x e^{-ik_x x} e^{-i\sqrt{k^2 - k_x^2} \cdot (Z - \epsilon)} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dk'_x 4E_0 \cos k'_x d \frac{\sin k'_x L}{k'_x} e^{-i\sqrt{k^2 - k_x'^2} \cdot \epsilon} \cdot \frac{2 \cdot \sin(k_x - k'_x)l}{(k_x - k'_x)} e^{i(k_x - k'_x)X}. \quad (2.29)$$

Ausgehend vom Vergleich der Gleichungen 2.25 und 2.29 wird deutlich, dass durch die Einführung einer weiteren Blende ein neuer Faktor entsteht. Dieser ermöglicht es, dass Komponenten des Nahfeldes auch in das Fernfeld propagiert werden. Dies kann aber nur bei kleinem l geschehen, ansonsten sind in einer Grenzfallbetrachtung für $l \rightarrow +\infty$ die Gleichungen 2.25 und 2.29 identisch. Bereits im Abschnitt zuvor wurde gezeigt, dass durch die Intensitätsabnahme der Nahfeldinformationen, eine Detektion im Fernfeld nicht möglich ist. Dies ist nur möglich, wenn möglichst nah an den Entstehungsort des Nahfeldes eine kleine Apertur geführt wird. Dies kann zum Beispiel, wie in dieser Arbeit, durch eine beschichtete Glasfaserspitze bewerkstelligt werden, die als Spaltblende fungiert. Mit dieser ist es dann

2. Grundlagen der Nah- und Fernfeldoptik

möglich die Nahfeldeigenschaften, also auch die Plasmonen, der metallischen Teilchen zu detektieren.

2.1.3. Plasmonik von Nanoteilchen

Durch die Wechselwirkung von Licht und Materie kommt es zu Ladungsdichtefluktuationen an Oberflächen oder im Volumen eines Körpers [15, 18, 39]. In Metallen liegen die Elektronen als freies Elektronengas vor, dass mit der Eigenfrequenz der Elektronenoszillation beschrieben werden kann:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*}}. \quad (2.30)$$

Dabei ist n die Elektronendichte, e die Elementarladung, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und m^* die effektive Elektronenmasse. In einem Volumen ist die Anregung von plasmischen Resonanzen mit sichtbarem Licht sehr gering, da sich die Wahrscheinlichkeit proportional zum Quadrat des Wellenvektors der Photonen verhält. Eine einfache Möglichkeit die Schwingung eines Elektronengases in einem Metall zu beschreiben, wenn diese mit einer Lichtwelle interagiert, ist das Drude Modell [40]. Die dielektrische Funktion ϵ der freien Elektronen in einem Metall ist dann [41]:

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (2.31)$$

γ stellt das Reziproke der Relaxationszeit der Elektronen dar. An der Oberfläche kommt es aber zur Ausprägung von Oberflächenplasmonen, also einer kollektiven elektronischen Oszillation entlang der Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum. Das elektrische Feld \vec{E} lässt sich dabei mit einer elektromagnetischen Wellenform bezeichnen:

$$\vec{E} = \vec{E}_0^\pm e^{i(\omega t - k_x x \mp k_z z)}. \quad (2.32)$$

Für den Bereich im Dielektrikum bzw. im Metall wurde ein \pm in der Gleichung angegeben und der Brechungsindex mit Real- n und Imaginärteil κ verwendet. In Abbildung 2.3 ist die Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum gezeigt. Eine anregende elektromagnetische Welle propagiert von links nach rechts über die Metalloberfläche. Durch die Ausprägung von Ladungsunterschieden bilden sich elektrische Feldlinien zwischen den unterschiedlichen Ladungsdichten aus. Senkrecht zur Grenzfläche fällt das resultierende elektrische Feld in der Intensität ab.

Aus den Maxwell'schen Gleichungen und unter Berücksichtigung der Übergangsbedingung an der Grenzfläche erhält man:

$$\mu\tilde{\epsilon} = \tilde{n}^2 = (n - i\kappa)^2. \quad (2.33)$$

Dabei entspricht $\tilde{\epsilon}$ der dielektrischen Funktion des entsprechenden Mediums. Aus:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 - i\epsilon_2, \quad (2.34)$$

und $\mu = 1$ folgt für die Gleichung 2.33:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= n^2 - \kappa^2, \\ \epsilon_2 &= 2n\kappa. \end{aligned} \quad (2.35)$$

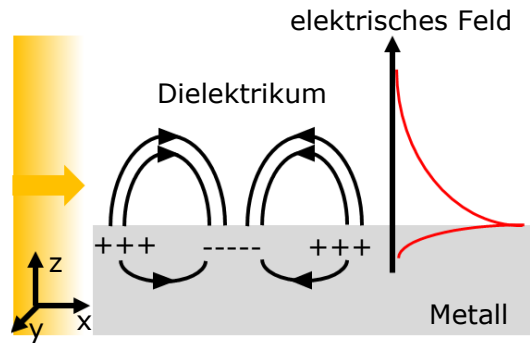


Abbildung 2.3.: Plasmonische Resonanz an der Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum.

Der Gesamtwellenvektor setzt sich aus einer x- und einer z-Komponente zusammen (y ist dabei senkrecht zur Grenzfläche) und x stellt die Ausbreitungsrichtung der Welle dar:

$$k^2 = k_x^2 + k_z^2 \quad (2.36)$$

Ist der Wellenvektor k_z in z-Richtung außerhalb der Grenzfläche imaginär, werden nicht-strahlende Oberflächenplasmonen erzeugt. Die Felderhöhung kann sich entlang der Grenzfläche bei Edelmetallen bis zu einigen 10 μm ausbreiten. Um die Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen zu erhalten, wird ausgehend von den Maxwell Gleichungen die Grenzfläche zwischen dem Medium (m) und dem Metall (metall) (später als $\epsilon(\omega)$ dargestellt) betrachtet.

$$\begin{aligned} \epsilon_m / k_{z_m} &= \epsilon_{\text{metall}} / k_{z_{\text{metall}}} \\ k_x(\omega) &= \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon(\omega)\epsilon_m}{\epsilon(\omega) + \epsilon_m}} \end{aligned} \quad (2.37)$$

Mit der Lichtgeschwindigkeit c und der dielektrischen Funktion des Mediums ϵ_m , lassen sich unter Annahme von realen Werten für ω und ϵ_m sowie $\epsilon_m(\omega) < |\epsilon(\omega)|$, folgende Bedingungen für die Bildung von Oberflächenplasmonen ableiten:

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) &< 0, \\ |\epsilon(\omega)| &> \epsilon_m. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Darüber hinaus können sich zusätzlich zu Oberflächenplasmonen auch Plasmonen in metallischen Nanoteilchen ausprägen [42]. Diese Plasmonen werden als lokalisierte Oberflächenplasmonen bezeichnet. Für die Polarisierbarkeit α gilt folgender Ansatz unter Berücksichtigung des Teilchenradius R :

$$\alpha(\omega) = 4\pi R^3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m}. \quad (2.39)$$

Die dielektrische Funktion des Metalls ist dabei $\epsilon(\omega)$, die dielektrische Funktion des Umgebungsmaterials ϵ_m und R der Teilchenradius. Dabei kann erkannt werden, dass das Ma-

2. Grundlagen der Nah- und Fernfeldoptik

ximum der Polarisierbarkeit bei $\epsilon(\omega) = -2\epsilon_m$ liegt. Auf das Volumen bezogen lässt sich damit die Abhängigkeit darstellen:

$$\alpha(\omega) = 3V\epsilon_0 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m}. \quad (2.40)$$

In Abbildung 2.4 ist die Wechselwirkung von Metallteilchen mit einer elektromagnetischen Welle graphisch dargestellt. Dabei regt eine von links kommende elektromagnetische Welle das freie Elektronengas der Metallnanoteilchen zum Schwingen an und verschiebt Ladungsträger. Die freien Ladungsträger, hier die Elektronen, bilden einen negativen Ladungsschwerpunkt auf einer Seite des Teilchens aus. Auf der anderen Seite bleiben die positiven Metallionen zurück, es kommt zur Ausprägung eines positiven Ladungsschwerpunktes. Durch die Ausprägung zweier Ladungsschwerpunkte entsteht ein elektrisches Feld zwischen diesen. Im zeitlichen Verlauf dieser Betrachtung kehren sich die Ladungsschwerpunkte periodisch um.

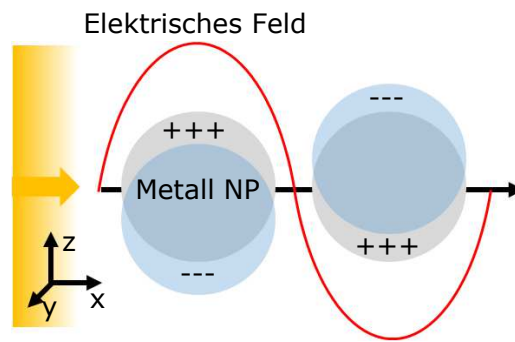


Abbildung 2.4.: Plasmonische Resonanz eines metallischen Nanoteilchens.

Die elektrische Feldstärken innerhalb und außerhalb der Kugel ergeben sich aus folgenden Gleichungen [43]:

$$E_{innen} = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} E_0, \quad (2.41)$$

$$E_{ausseren} = E_0 + \frac{3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \frac{1}{r^3}. \quad (2.42)$$

Dabei ist der Vektor \vec{n} der Einheitsvektor in Richtung eines Punktes der Betrachtung, r der Abstand von Teilchen und Betrachtungspunkt. Die Stärke des Nahfeldes fällt also mit zunehmendem Abstand zur Teilchenoberfläche um $1/r^3$ ab und ist daher stark lokalisiert. \vec{p} stellt dabei das Dipolmoment des Teilchens dar. Dieses ist abhängig von der Polarisierbarkeit.

Die Polarisierbarkeit beeinflusst dazu auch die Wirkungsquerschnitte σ des optischen Fernfeldes wie Absorptionsquerschnitt (abs) und Streuquerschnitt (str). Dabei ist ξ die Ortsvariable der Polarisierbarkeit.

$$\sigma_{abs}(\omega) = \frac{\omega}{c} \xi[\alpha(\omega)] \quad (2.43)$$

$$\sigma_{str}(\omega) = \frac{\omega^2}{6\pi c^4} |\alpha|^2 \quad (2.44)$$

Damit kann die Analyse der Nahfelder potentiell dazu dienen, Aussagen über das Verhalten im Fernfeld zu treffen. Das entstandene Teilchenplasmon kann auf zwei Arten und Weisen zerfallen. Zum einen kann ein strahlender Zerfall eintreten und ein Photon emittiert werden. Zum anderen kann es aber auch zur direkten Anregung eines Elektronen-Loch Paares im Umgebungsmaterial (z.B. beim Einsatz von Halbleitern) kommen. Dieser nicht strahlende Zerfall [44] soll, genau wie die Streuung selbst, die Lichtabsorption in Solarzellen durch Teilchen verstärken.

2.2. Licht-Materie Wechselwirkung

Wie im vorherigen Abschnitt erläutert, stellen der Streu- und Absorptionsquerschnitt wichtige Kenngrößen von Nanoteilchen dar. Deshalb wird hier die analytische Berechnung der Streuung nach Mie vorgestellt. Diese wird vor allem für die Abschätzung von Nanoteilchengrößen für bestimmte Umgebungsmaterialien benötigt. So ist es wichtig zu wissen, für welchen Wellenlängenbereich, welcher Nanoteilchengrößen, aus welchem Material für eine hohe Streuintensität geeignet sind. Nicht zuletzt lässt sich damit schlussfolgern, wie eine Nanostruktur in einer Solarzelle für eine hohe Lichtstreuung gefertigt werden muss. Im ersten Schritt wird eine bekannte Variante für die Berechnung von Wirkungsquerschnitten nach Mie vorgestellt und im zweiten Schritt das Wesen der Methode der finiten Elemente (FEM) erläutert. Die FE Methode wird benötigt, um auch Streuquerschnitte an einer Grenzfläche zu berechnen und mögliche Nahfeldverstärkungen vorauszusagen. Auch hier gilt, dass vor der Darstellung von Teilchen und deren Untersuchung mit einem Nahfeldmikroskop eine Abschätzung möglich ist, welche Teilchen bei welchen Wellenlängen gut für diese Messungen geeignet sind.

2.2.1. Berechnungen nach Mie

Die Mie Theorie findet Anwendung bei Nanoteilchen, deren Durchmesser kleiner ist als die Wellenlänge des Lichts, mit dem diese wechselwirken [20, 45, 46]. Diese analytischen Lösungen können die genauen Streueigenschaften der Teilchen berechnen. In einer isotropen und homogenen Umgebung ist das zeit-harmonische elektrische Feld an folgende Wellenfunktionen gebunden:

$$\nabla^2 E + k^2 E = 0, \quad (2.45)$$

$$\nabla^2 H + k^2 H = 0, \quad (2.46)$$

wobei $k = |\vec{k}| = \frac{\omega \hat{n}}{c}$ ist. Der komplexe Brechungsindex ergibt sich aus Gleichung 2.33. Wird die Grenzfläche zwischen Teilchen und umgebendem Medium betrachtet, kommt es zu einem schlagartigen Wechsel zwischen der Permeabilität und Permittivität. Beide Felder innerhalb und außerhalb des Teilchens müssen tangentielle Feldkomponenten besitzen, die senkrecht auf der Oberfläche stetig ineinander übergehen:

$$[\vec{E}_m(x) - \vec{E}_p(x)] \times \hat{n} = 0, \quad (2.47)$$

$$[\vec{H}_m(x) - \vec{H}_p(x)] \times \hat{n} = 0. \quad (2.48)$$

Dabei entspricht \hat{n} einem nach außen gerichteten Normalenvektor auf der Oberfläche und \vec{H} und \vec{E} dem magnetischen bzw. elektrischen Feldern im Teilchen (p) oder im Um-

2. Grundlagen der Nah- und Fernfeldoptik

gebungsmedium (m). Da sich jedes System, welches die Stetigkeitsbedingungen 2.47 und 2.48 erfüllt und gleichzeitig Lösung der Wellengleichungen ist, durch eine Linearkombination zwischen unabhängigen Systemen beschreiben lässt, kann das System durch eine transversal magnetische und transversal elektrische Welle dargestellt werden.

In dieser Abhängigkeit werden die Streufelder und internen Felder gegeben als:

$$\vec{E}_{Streu} = \frac{k_m}{\omega^2 \epsilon_m \mu} \sum (A_{l,m} a_l \vec{M}_{l,m} + B_{l,m} b_l \vec{N}_{l,m}), \quad (2.49)$$

$$\vec{H}_{Streu} = -\frac{ik_m}{\omega \mu} \sum (A_{l,m} a_l \vec{N}_{l,m} + B_{l,m} b_l \vec{M}_{l,m}), \quad (2.50)$$

$$\vec{E}_{intern} = \frac{k_m}{\omega^2 \epsilon_m \mu} \sum (A_{l,m} c_l \vec{M}_{l,m} + B_{l,m} d_l \vec{N}_{l,m}), \quad (2.51)$$

$$\vec{H}_{intern} = -\frac{ik_m}{\omega^2 \mu} \sum (A_{l,m} c_l \vec{M}_{l,m} + B_{l,m} d_l \vec{N}_{l,m}). \quad (2.52)$$

Dabei sind die Streukoeffizienten a_l und b_l und die Koeffizienten des internen Feldes c_l und d_l . Die Permittivität des umgebenden Materials ist durch ϵ_m gegeben. Zusätzlich werden die Ausdehnungskoeffizienten $A_{l,m}$ und $B_{l,m}$ benötigt, die Charakteristika für den einfallenden Strahl sind. Die Funktionen $N_{l,m}$ und $M_{l,m}$ sind Normierungen der Kugelflächenfunktion. Um diese Gleichungen zu berechnen, müssen die Mie Koeffizienten mit Hilfe der Grenzbedingungen ermittelt werden. Zwischen dem Medium und dem Teilchen ändern sich die Permeabilität und die Permittivität schlagartig. An solchen Grenzflächen können die folgenden Bedingungen angenommen werden:

$$(\vec{E}_{einfall} + \vec{E}_{Streu} - \vec{E}_{Intern}) \times \vec{r} = 0, \quad (2.53)$$

$$(\vec{H}_{einfall} + \vec{H}_{Streu} - \vec{H}_{Intern}) \times \vec{r} = 0. \quad (2.54)$$

Mit Hilfe des Kugelflächenvektors und dem Lösen der Gleichung erhält man die Mie Koeffizienten a, b, c, d für beliebige Ordnungen l :

$$a_l = \frac{N^2 j_l(N\chi) [\chi j_l(\chi)]' - j_l(\chi) [N\chi j_l(N\chi)]'}{N^2 j_l(N\chi) [\chi h_l(\chi)]' - h_l(\chi) [N\chi j_l(N\chi)]'}, \quad (2.55)$$

$$b_l = \frac{j_l(N\chi) [\chi j_l(\chi)]' - j_l(\chi) [N\chi j_l(N\chi)]'}{j_l(N\chi) [\chi h_l(\chi)]' - h_l(\chi) [N\chi j_l(N\chi)]'}, \quad (2.56)$$

$$c_l = \frac{j_l(\chi) [\chi h_l(\chi)]' - h_l(\chi) [\chi j_l(\chi)]'}{j_l(N\chi) [\chi h_l(\chi)]' - h_l(\chi) [N\chi j_l(N\chi)]'}, \quad (2.57)$$

$$d_l = \frac{N j_l(\chi) [\chi h_l(\chi)]' - N h_l(\chi) [\chi j_l(\chi)]'}{N^2 j_l(N\chi) [\chi h_l(\chi)]' - h_l(\chi) [N\chi j_l(N\chi)]'}. \quad (2.58)$$

Wobei $\chi = kr$ der Größenparameter ist und von Wellenlänge und Teilchengröße abhängig ist, N entspricht dem Verhältnis der Brechungsindizes von Medium und Teilchen, j_l und h_l sind die sphärischen Bessel-Funktionen 1. bzw. 3. Gattung. Der Streuquerschnitt ergibt sich aus der Relation von Streuenergie und der einfallenden Intensität nach:

$$C_{\text{Streuung}} = \frac{W_{\text{Streuung}}}{I_{\text{Einfall}}}. \quad (2.59)$$

Für eine ebene Welle kann der Streuquerschnitt mit:

$$C_{\text{Streuung}} = \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_{l=1}^{\infty} ((2l+1)(|a_l|^2 + |b_l|^2)) \quad (2.60)$$

berechnet werden, mit k_m der Wellenvektorzahl im Umgebungsmaterial. Bei der Berechnung der Streueffizienz Q wird der Wirkungsquerschnitt noch mit dem geometrischen Querschnitt πr^2 der Kugel normalisiert. Unter Verwendung dieser Formeln wurde das in Anhang A.4.1 geschriebene MatLab Programm weiter optimiert und zu einer Parameterstudie entwickelt. Es zerlegt auch die Streuung in die einzelnen Moden l .

2.2.2. Finite-Elemente-Methode

Für die vorliegende Problemstellung von elektromagnetischen Wellen in Metallen und Dielektrika gibt es zwei bedeutsame Methoden: Finite-Differenzen-Verfahren (FDM) und das Finite-Elemente-Verfahren (FEM).

Die älteste Methode ist das Finite-Differenzen-Verfahren. Dabei wird eine algebraische Gleichung für jeden Netzpunkt erzeugt, in der die gesuchte Variable an diesem und einer bestimmten Anzahl von benachbarten Punkten als Unbekannte auftaucht. Für die Approximation einer ersten und zweiten Ableitung der Variablen wird eine Taylorreihenentwicklung eingesetzt. Diese Methode ist allerdings nicht konservativ, d.h. das Ergebnis ist abhängig von den Zwischenschritten, die zum Ergebnis geführt haben.

Im Gegensatz dazu benutzt die FEM exakte Operatoren, aber nähert die Basisfunktionen an. Anstatt die numerischen Probleme an den Knotenpunkten zu lösen, werden die Innenflächen der Elemente berechnet (möglicherweise auch inklusive den Knotenpunkten).

Die in der Arbeit verwendete Methode der finiten Elemente stellt ein numerisches Berechnungsverfahren dar, mit dem es möglich ist, Sachverhalte der Physik, Chemie und Ingenieurwissenschaften zu lösen. Dabei werden Differenzialgleichungssysteme gelöst, die gewissen Randbedingungen genügen. Um ein System aus partiellen Differentialgleichungen zu lösen, müssen diese numerisch gelöst werden. Dabei muss ein numerisches Verfahren verwendet werden, das eine Diskretisierung des Gleichungssystems durchführt und iterativ oder direkt löst [27, 47, 48]. Obgleich für einige Probleme in der Physik eine analytische Lösung, wie im Fall der Mie Berechnungen, möglich sind, ist dies nicht immer der Fall. So kann nur auf ein Näherungsverfahren zurückgegriffen werden, wozu auch die FEM gehört. Ausgehend von einem Teilchen auf einem Substrat müssen endliche Elemente, wie in Abbildung 2.5 dargestellt, gebildet werden.

Dieser Prozess wird Elementierung genannt und unterteilt die gesamte Simulation in ein Gittersystem. Je nach Anzahl der gewählten Elemente verlängert oder verkürzt sich die Berechnungsdauer. Dabei ist das Gitternetz auch von der Geometrie abhängig. So ist es zum Beispiel möglich für große Substratflächen eine Elementierung in große Teilflächen und geometrische Formen vorzunehmen. In der Abbildung sind dazu Vierecke gezeigt. Im feineren Bereich des Teilchens soll die runde Geometrie erhalten bleiben und so werden feinere Dreiecke gewählt. In der flexiblen Anpassung der einzelnen Elementgeometrie liegt der Vorteil der FEM im Gegensatz zu Finite-Differenzen-Verfahren. Innerhalb der Elemente wird dabei ein problemgerechter Näherungsansatz verwendet. In einer FEM Simulation wird immer zwischen drei Schritten unterschieden:

2. Grundlagen der Nah- und Fernfeldoptik

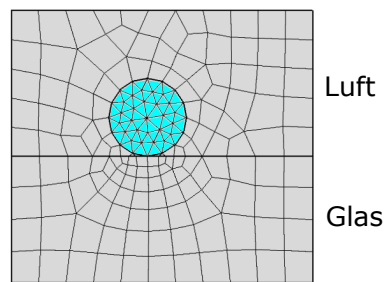


Abbildung 2.5.: Verdeutlichung der Elementierung einer Simulationsgeometrie.

- **Eingabe:** Die reale Geometrie und Physik wird in ein Berechnungsmodell überführt. Dazu wird die Geometrie auf der Simulationsoberfläche abgebildet, die Materialwahl erfolgt und die Definition von Rand- und Zwangsbedingung muss erfolgen. Im letzten Schritt wird unter Berücksichtigung der Physik, Geometrie und Materialzuweisungen eine Vernetzung erstellt. Es entsteht eine vollständige Modelldatenbank.
- **Verarbeitung:** Der Löser berechnet iterativ oder linear die Lösung der Gleichungssysteme und sucht nach der Konvergenz der Parameter.
- **Ausgabe:** Im letzten Schritt erfolgt die Visualisierung der Simulation. Die Ergebnisparameter werden entweder tabellarisch oder graphisch dargestellt und exportiert. In den meisten Fällen erfolgen dazu noch weitere Berechnungen um aus den Simulationsparametern physikalisch aussagekräftige Lösungen zu erhalten. So muss aus verschiedenen Poyntingvektoren z.B. der Streuquerschnitt berechnet werden.

Um ein Problem mit der FEM zu lösen, bedarf es fünf Schritte [26]:

1. Volumenintegral aufstellen,
2. Integration für Teilstücke entwerfen,
3. Annäherung vornehmen,
4. Ansatzfunktion aussuchen,
5. Lösen.

Ein eindimensionales Problem wird im Anhang A.1.2 mathematisch dargestellt.

2.3. Einführung in die Messtechniken

Grundlegend für diese Arbeit sind die Messmethoden zum Detektieren des Fernfeldes und Nahfeldes. Auf die detaillierte Vorstellung der Arbeitsweise eines UV/Vis Spektrometers soll im Rahmen der Arbeit verzichtet werden. Es wurde dabei mit einer Ulbrichtkugel die gesamte Reflexion und Transmission von Proben mit Teilchen bestimmt. Für die Messung der diffusen Reflexion bzw. Transmission wurde der Weißstandard, der die Kugel schließt, in einem Bereich entfernt um den Austritt des Lichts aus direkter Transmission bzw. Reflexion zu ermöglichen. Der Aufbau des UV/Vis Spektrometers ohne Ulbrichtkugel wurde für die winkelaufgelösten Streumessungen benutzt. Dabei werden in diesem Kapitel die Messmethoden vorgestellt und die Zielsetzung für die Messung bestimmt. Zusätzlich zur Fernfeldanalyse wurde auch die optische Rasternahfeldmikroskopie (SNOM) genutzt um das Nahfeld der Silbernanoteilchen zu bestimmen. Da es verschiedenste Aufbauten und Messmethoden gibt, wird im Folgenden kurz auf die unterschiedlichen Messsysteme eingegangen und begründet, warum eine Messung mit einem Apertur SNOM durchgeführt wurde.

2.3.1. Winkelaufgelöste Streuspektrenmessung

Die Streulichtanalyse wird üblicherweise zur Strukturaufklärung von Dünnschichtbeschichtungen oder der Rauigkeitsanalyse eingesetzt [49]. Dabei trifft ein Lichtstrahl auf eine streuende Probenoberfläche. Die Ursache für die Streuung spielt dabei keine Rolle (Rauigkeit, Teilchen, Beschichtung). Für die Analyse der Streuspektren von Nanoteilchen sollten die Effekte aber nicht überlagernd sein. Deswegen werden die Teilchen auf einem glatten Glassubstrat aufgebracht. Anschließend wird das Licht, welches in der Abbildung 2.6 in z-Richtung senkrecht zur xy-Ebene eintritt, durch die Probe in alle Raumrichtungen unterschiedlich stark gestreut. Wird dabei ein Detektor mit einer Spaltöffnung in den kugelförmigen Raum gebracht, kann am Punkt $P(r_{\text{Abstand}}, \phi, \theta)$ die Streuintensität gemessen werden. Dabei entspricht der Abstand r_{Abstand} der Länge von Probenmitte zur Mitte der Detektoröffnung, ϕ dem Winkel in der yz-Ebene der Probe und θ dem Winkel zwischen der Projektion von P auf die yz-Ebene und der z-Achse. Durch die Verwendung eines UV/VIS Spektrometers als Lichtquelle ist die zu erwartende Intensität geringer als bei Lasermessungen. Dies lässt sich nur teilweise mit längeren Integrationszeiten kompensieren. Die genauen Messparameter sind im Kapitel 4 und im Anhang A angegeben. Auch durch den kommerziellen unflexiblen Aufbau ist die Messung auf die Ebene für $\theta = 0$ beschränkt. Gleichzeitig bietet sich aber die Möglichkeit nicht nur einzelne Wellenlängen zu messen, sondern die Streucharakteristik für die Teilchen über einen Wellenlängenbereich zu untersuchen. Gerade für die Auswertung der optischen Eigenschaften von Teilchen in Bezug auf die gesteigerte Lichtabsorption in Solarzellen bietet dies den Vorteil, bereits für ein breitbandiges Spektrum Aussagen zu treffen. In Abbildung 2.6 ist der Messaufbau dargestellt.

Durch das Messen der Streuung mit einem Detektor mit nicht zu vernachlässigender Öffnungsfläche wird über ein Raumwinkel die Streulichtintensität integriert. Zeitgleich wird die Streuung in unterschiedlichen Winkeln θ der Ebene unterschiedlich in die Öffnung des Detektors gestreut. Deswegen wird die Einführung eines Projektionsfaktors notwendig. Die ARS Messung $I(\theta)$ muss also wie folgt berechnet werden:

$$I(\theta) = \cos \theta \cdot I_0(\theta), \quad (2.61)$$

2. Grundlagen der Nah- und Fernfeldoptik

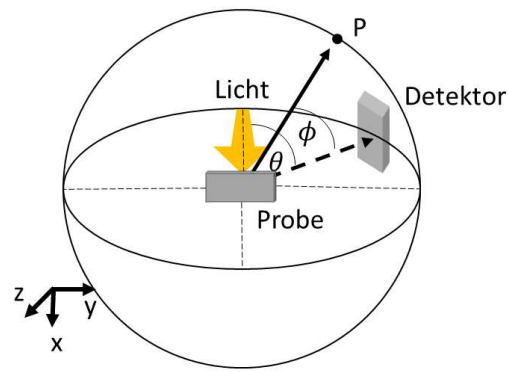


Abbildung 2.6.: Theoretischer Messaufbau für die Messung von winkelabhängigen Streuverhalten einer Probe. Beleuchtung der Probe aus z-Richtung und Streuung in einen beliebigen Punkt P.

wenn $I_0(\theta)$ der ursprünglichen Intensität entspricht. Dies ist bedingt durch die Messung einer Oberfläche unter einem bestimmten Winkel. In Abbildung 2.7 ist die Projektionsverzerrung gezeigt. Nach dem Einfall einer ebenen Welle auf die Substratoberfläche erfolgt eine Reflexion. Die Fläche verkleinert sich jedoch. Somit sind die Intensitäten, die gemessen werden, in hohen Winkeln größer als erwartet.

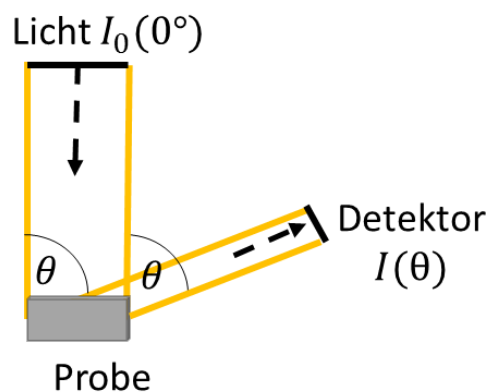


Abbildung 2.7.: Herleitung des Projektionsfaktors für eine ARS Messung.

Zusätzlich zur Rotation des Detektors in dem Messaufbau kann die Probe gedreht werden. Somit lassen sich nicht nur unterschiedliche Streuspektren aufnehmen, sondern auch der Einfallswinkel variieren. Dabei bleibt die Haupttransmission bei 180° (wenn die Probe im Koordinatensystem mit einem senkrechten Einfallswinkel (0°) betrachtet wird) und der Einfallswinkel gleich nur die direkte Reflexion verändern sich. Mit Hilfe dieser Messmethode ist es möglich, Streueigenschaften von Proben genauer zu untersuchen, da die Messung von diffuser Streuung nicht immer ausreichend ist, um Aussagen über die Wirkung in beliebigen Bauteilen zu treffen. Für die theoretische Betrachtung beschränkt sich die Arbeit auf einen Einfallswinkel von 0° . Allerdings werden auch die Messungen für andere Einfallswinkel im experimentellen Teil gezeigt.

2.3.2. Optische Rasternahfeldmikroskopie

Die Möglichkeiten zur Messung des optischen Nahfeldes sind vielseitig [28, 32, 50]. Diese lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Methoden, die Auswirkungen von Nahfeldern messen und Methoden, die das Nahfeld direkt charakterisieren.

Methoden die Auswirkungen messen, basieren häufig auf spektroskopischen Messprinzipien. Die Raman Streuung ist als inelastische Streuung schwer zu detektieren [51]. In einem großen Volumen streuen die Moleküle das Licht mit einer Effizienz von 10^{-9} . Somit gibt nur ein Photon pro eine Milliarde Photonen ein inelastisch gestreutes Photon zurück, welches für die Charakterisierung von Bindungen zwischen Atomen bzw. Molekülen notwendig ist. Soll zukünftig die Spektroskopie an einzelnen Molekülen erfolgen, muss die Raman Streuung verstärkt werden. Eine Verstärkung über Oberflächen- oder Teilchenplasmonen findet Anwendung. Mit Hilfe von Teilchen kann dabei nicht nur der Raman Effekt verstärkt werden, sondern die Charakterisierung auch lokal begrenzt erfolgen [52]. Damit wird eine Messung für bestimmte Bereiche einer Probe oder Moleküle möglich. Die Intensitätsmessung der Streuung kann aber auch genutzt werden, um die zu Grunde liegenden Verstärkungseffekte zu analysieren und damit eine indirekte Nahfeldmessung durchzuführen. Durch Variation von Oberflächenrauheiten, der Teilchen und anderen Indikationsmolekülen können verschiedene Einflussfaktoren untersucht werden.

Aber nicht nur spektroskopische Methoden eignen sich, auch Polymerisationsreaktionen können durch das Nahfeld verstärkt werden. Werden licht-aushärtende Monomere auf eine Oberfläche mit Nanoteilchen gebracht und unter dem Schwellwert der Polymerisationsreaktion beleuchtet, so bilden sich an den erhöhten Nahfeldern ausgehärtete Polymere. Die Folge: die Teilchen wachsen um eine Polymerschicht, der Unterschied zwischen Teilchen und Teilchen-Polymerschicht kann zur Messung des Nahfeldes genutzt werden [53, 54].

In dieser Arbeit wird eine Methode zur direkten Messung des Nahfeldes verwendet. Die optische Rasternahfeldmikroskopie (SNOM) ist eine Kombination von Lichtmikroskopie und Rastermikroskopie [31]. Wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt, kann mit einem gewöhnlichen Lichtmikroskop keine Auflösung erreicht werden, die in der Lage ist Nanostrukturen mit hoher räumlicher Auflösung zu analysieren. Die Begrenzung der Auflösung durch das Abbe Limit verlangt nach dem Einsatz einer mehreren Nanometer großen Apertur. Dabei wird das Licht durch eine kleine Öffnung geleitet, um eine evaneszente Welle zu erzeugen, die mit einer Teilchenstruktur wechselwirken kann. Da diese Öffnung im Verhältnis zur Wellenlänge des Lichts klein ist, kann die Sonde mit der Öffnung nicht nur zur Beleuchtung genutzt werden, sondern auch die Nanomaterialien topographisch charakterisieren [55]. Um Informationen über einen bestimmten Bereich der Probe zu erhalten, ist es notwendig diese abzurastern.

Dabei wird die Sonde in x- und y-Richtung über die Probe bewegt und die Messung an jedem Punkt $P(x, y, z + g)$ durchgeführt. Für die Höhe h der Sonde über dem Punkt P auf der Probe kann eine Konstante gewählt werden (Modus der konstanten Höhe) oder der Abstand g von Sonde zu Teilchen kann konstant gehalten werden (Modus des konstanten Abstandes). Der Abstand zur Probenoberfläche muss über die gesamte Messung nachgeregelt werden. In dieser Arbeit wird eine Regelung über die Scherkraft verwendet [56, 57]. Die Sonde wird an einer kleinen Stimmgabel befestigt, die mit einem Piezo verbunden ist. Dieser regt die Stimmgabel mit Spitze zum Schwingen an. Ist die Spitze nicht im Kontakt mit der Oberfläche, schwingt sie frei. Die Amplitude der Schwingungsresonanz wird gemessen und beim Annähern an die Probenoberfläche verfolgt. Die Schwingung wird durch die Wechselwirkung zwischen Probe und Sonde gedämpft. Durch diese Dämpfung wird die

2. Grundlagen der Nah- und Fernfeldoptik

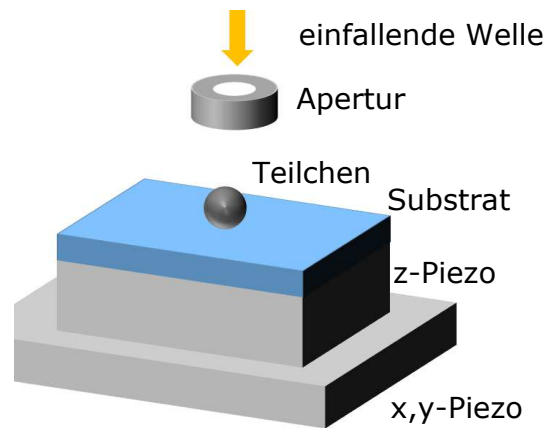


Abbildung 2.8.: Vereinfachter Messaufbau für die Nahfeldmessung mittels optischer Rasternahfeldmikroskopie.

Resonanz verschoben. Bei Messung an einer bestimmten Frequenzposition ändert sich die Amplitude. Weicht der Wert der Amplitude an der Resonanzposition von dem Zielwert der gewünschten Dämpfung ab, wird mit Hilfe des z-Piezos, der am Probenhalter befestigt wird, die Spitzenposition $z + g$ nachgeregelt.

Zusätzlich ist die Probe auf einem x,y-Piezo Tisch befestigt, um die Abrasterung zu ermöglichen. Damit ergibt sich durch den Modus des konstanten Abstandes ein topographisches Bild mit Höheninformationen über die Oberfläche (aus der Abstandsregelung) für einen bestimmten Probenbereich (Verfahren durch den x,y Tisch, bspw. $3.5 \mu\text{m} \times 3.5 \mu\text{m}$). In Abbildung 2.8 ist der Messaufbau wie beschrieben dargestellt. Dabei wird ein Nanoteilchen auf einem Glassubstrat mit einer Welle, welche durch eine kleine Apertur geleitet wird, beleuchtet. Zur Abstandsregelung und Abrasterung ist am Substrat ein z- bzw. x,y-Piezo angebracht.

Für die SNOM Messung in dieser Arbeit wird als Lichtquelle ein Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm verwendet. Nach Wechselwirkung der elektromagnetischen Welle mit der Probe wird das im Fernfeld propagierende Nahfeld durch ein Spektrometer analysiert. Die genauen Details für die in der Arbeit verwendeten Einstellungen und Geräte sind in Kapitel 5 und im Anhang A.2.4 aufgeführt. In Abbildung 2.9 ist der Sammel- und der Beleuchtungsmodus des Nahfeldmikroskops schematisch dargestellt.

Die Beleuchtung der Probe durch den Laser kann direkt erfolgen. Das Nahfeld wird vom Teilchen ausgebildet und von der Sonde detektiert. Dieser Sammelmodus lässt sich in Reflexion und Transmission einsetzen. Wie hier gezeigt, kann dabei die Probe von der Vorderseite (also der Seite mit Teilchen) beleuchtet werden und die Sonde misst die Reflexion des Nahfeldes. Die Probe kann auch von der Rückseite beleuchtet werden (Transmission). Werden Beleuchtungs- und Detektorposition vertauscht, ist es möglich das Nahfeld aus der Sonde auszukoppeln. Die Messsonde bildet ein Nahfeld aus, wie im Beleuchtungsmodus der Abbildung gezeigt. Anschließend wird das Teilchen als Antenne genutzt, um in Reflexions- und Transmissionsrichtung zu propagieren.

Bereits in dieser Abbildung 2.9 wird deutlich, dass die Nanoteilchen wesentlich kleiner sein können als die Spitze. Diese ist durch die Transmissionsverluste beschränkt [58–60]. Zwar wird in der Theorie angenommen, dass das Nahfeld umso besser detektiert werden kann, je kleiner die Apertur ist, dies schränkt aber auch die Transmission des Feldes ein.

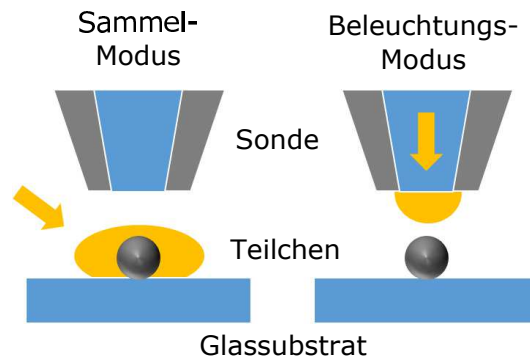


Abbildung 2.9.: Sammel- und Beleuchtungsmodus bei Vermessung eines Teilchens auf einem Glassubstrat.

Eine sehr kleine Apertur von wenigen Nanometern würde fast keine messbare Intensität für das Spektrometer mehr zeigen. Das begrenzende Element für die Auflösung ist deshalb die Spitze (unter der Voraussetzung, dass die Piezo-Aktoren eine feinere Einstellung erlauben, was i.d.R. der Fall ist). Um diese Herausforderung zu lösen, sind unterschiedlichste Formen von Nahfeldmikroskopen entwickelt worden. Ein wesentlicher Meilenstein konnte mit dem aperturlosen SNOM (sSNOM) erreicht werden [61]. Dabei wird mit einer viel kleineren Spitze das Teilchen abgerastert (vgl. AFM Spitze mit Gold oder Silber beschichtet). Durch eine intensive Beleuchtung dieser Teilchen-Sonde Geometrie kann ein Feld durch die Schwingung der Spitze moduliert werden. Die Spitze schwingt dabei mit einer großen Amplitude von mehreren Nanometern in der Proben-Sonden Achse und moduliert das Nahfeld in der Fernfeldmessung. Durch Filterung der harmonischen Schwingungen in Bezug auf die modulierende Frequenz lassen sich die Fernfeldeinflüsse filtern.

Für diese Arbeit bietet das optische Rasternahfeldmikroskop mit Apertur Vorteile, im Folgenden sind einige exemplarisch aufgeführt.

- Da die Messung auf transparenten Glassubstraten durchgeführt wird, kann der Modus der Messung frei gewählt werden. Alle Modi: Beleuchtungs- und Sammelmodus in Transmission und Reflexion sind denkbar und werden durchgeführt, um die Informationstiefe zu steigern.
- Da die Messung im sichtbaren Bereichen des Lichts erfolgt, muss der Nachteil von Cutoff Frequenzen nicht beachtet werden. Die verwendeten Intensitäten können geringer sein, als bei einer Messung mit sSNOM. Durch hohe Laserleistungen können Teilchen verformt oder entfernt werden.
- Durch den Beleuchtungsmodus wird die Probe selektiv beleuchtet. Effekte der Fernfeldinteraktion mit anderen Teilchen auf der Probe können weitestgehend ausgeschlossen werden.
- Die Messungen kann auch als Vorbereitung für Messungen an Solarzellen verstanden werden. In dieser Arbeit soll sich auf die Effekte von Teilchen auf einem Glassubstrat fokussiert werden, allerdings bildet sie die Grundlage für Analysen von komplexen Systemen. So ist es denkbar diese Messungen auch an Teilchen mit Absorbermaterial durchzuführen und so lokal das Nahfeld anzuregen. Das Apertur SNOM schafft damit die Möglichkeit der Analyse von Solarzellen mit lokaler Anregung.

2. Grundlagen der Nah- und Fernfeldoptik

Dabei weist die gewählte Messmethode auch Nachteile auf [31, 62]. Diese liegen im wesentlichen in der Bauweise der Sonde. Dadurch, dass das Licht durch einen Wellenleiter geleitet werden muss und dieser am Ende mit einem metallischen Film beschichtet ist, treten hohe Leitungsverluste auf. Die Sonde ist an ihrer Öffnung teilweise dicker als die zu untersuchenden Nanostrukturen, die dann nicht mehr topographisch aufgelöst werden können. Dabei ist auch die Spitzenbeschichtung und Spitzenöffnung unbestimmt und kann sich im Verlauf der Messung durch Kollisionen mit Teilchen verändern.

Um diese Nachteile zu analysieren und auszugleichen, werden in dieser Arbeit vorwiegend Nanoteilchen hergestellt, die der Größe der Apertur entsprechen. Gleichzeitig wird für eine Entfernung der Nanoteilchen untereinander gesorgt, sodass diese in der Topographie erkennbar bleiben (also die Spitze zwischen den Nanoteilchen auf das Glassubstrat aufsetzen kann). Durch die Gesamtgröße der Sonde, welche im Vergleich zu den Teilchen immer noch größer ist, wird vorwiegend die Spitzegeometrie abgebildet (Faltung). Diese wird zusammen mit REM Aufnahmen genutzt, um in den Simulationen realistische Messbedingungen nachzubilden. Die Simulationen helfen bei dem Verständnis, Auswirkungen auf die Messung durch die Veränderung der Messsonde zu erkennen [63, 64].

2.4. Anforderungen für Nanostrukturen in Solarzellen

Solarzellen sind aus dem heutigen Energieversorgungsmix nicht mehr wegzudenken. Spätestens seit Deutschland die Energiewende beschlossen hat und die Unterstützung und Forschung an erneuerbaren Energien größer wurden, sind neue Forschungsprojekte für die Nutzung von solarer Energie entstanden. Das wichtigste Ausgangsmaterial für die Nutzung dieser Energie stellt Licht dar, welches von der Sonne emittiert wird. In Abbildung 2.10 ist das Spektrum des extraterrestrischen Lichts in schwarz dargestellt. Durch den Neigungswinkel der Erde und die Atmosphäre erreicht die Solarzelle das veränderte AM 1.5 Spektrum. Durch Absorptionen von Ozon, Kohlenstoffdioxid und Wasser weist es zahlreiche Absorptionsbanden auf [65, 66].

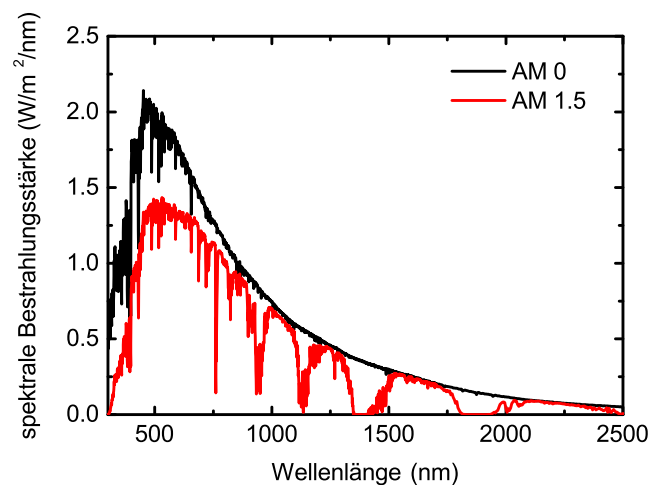


Abbildung 2.10.: Spektrale Bestrahlungsstärke in Abhängigkeit der Wellenlänge für das Sonnenspektrum außerhalb der Atmosphäre AM 0 und innerhalb als AM 1.5 Spektrum.

Die Sonne kann als Schwarzer Strahler bei einer Temperatur von 5800 K beschrieben werden. Für die Berechnung der Abstrahlungsenergie kann das Planck'sche Strahlungsgesetz verwendet werden [67]. Es ist in Gleichung 2.62 angegeben, dabei entspricht h dem Planck'schen Wirkungsquantum, ν der Frequenz der elektromagnetischen Wellen, k der Boltzmann-Konstante, T der Temperatur des Körpers und c der Lichtgeschwindigkeit.

$$\rho(T, \nu) d\nu = 8\pi \frac{(h\nu)^3}{h^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu \quad (2.62)$$

Das Maximum der Strahlung liegt bei einer Wellenlänge von ca. 500 nm. Für die Nutzung der Sonnenenergie muss diese in elektrische Energie umgewandelt werden. In Abbildung 2.11 wird der prinzipielle Aufbau einer Solarzelle schematisch gezeigt [68, 69]. Auf die Vorderseite der Solarzelle trifft die Lichtwelle auf und wird in das Innere des Schichtsystems transmittiert. Dort wechselwirkt sie in der Raumladungszone mit dem Halbleiter. In der oberen Schicht befindet sich n-dotiertes Halbleitermaterial, in dem sich mehr Elektronen befinden als im undotierten Halbleiter. Diese Schicht grenzt an ein p-dotiertes Halbleitermaterial. In der Grenzfläche kommt es zu Konzentrationsgradienten. Die Majoritätsladungsträger des einen Halbleitermaterials diffundieren in die jeweils andere Region. Es entsteht eine Raumladungszone (RLZ), die arm an beweglichen Ladungsträgern ist. Trifft jetzt Licht

2. Grundlagen der Nah- und Fernfeldoptik

auf den Festkörper werden freie Ladungsträger erzeugt. Durch die anfangs neutral wirkende Raumladungszone und das ausgeprägte umgebende elektrische Feld, werden diese entgegengesetzten Seiten des p-n-Übergangs hin beschleunigt und voneinander getrennt. Elektronen bewegen sich hier auf den Vorderkontakt zu und reichern sich dort an. Auf der gegenüberliegenden Seite, am Rückkontakt, entsteht eine positive Ladung. Werden Vorder- und Rückkontakte mit einem Verbraucher verbunden, kann ein elektrischer Strom fließen.

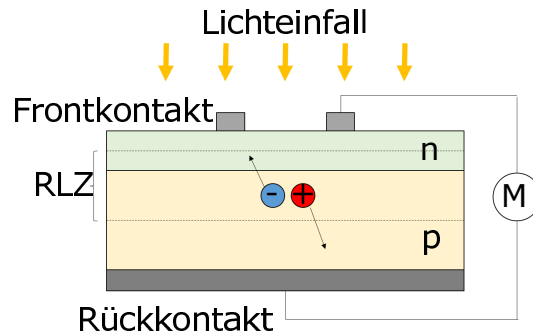


Abbildung 2.11.: Schematische Darstellung einer vereinfachten Solarzelle mit Elektronen-Loch-Paar Erzeugung. Ladungsträger sind farblich in der Raumladungszone (RLZ) gekennzeichnet.

Um möglichst viel Sonnenlicht zu absorbieren, muss die Absorberschicht eine ausreichende Dicke besitzen [9]. Wird dann eine Spannung angelegt und variiert, kann durch Messen des Stromes ein Strom-Spannungsdiagramm ermittelt werden. Unter Beleuchtung zeigt eine Solarzelle das in Abbildung 2.12 dargestellte Verhalten.

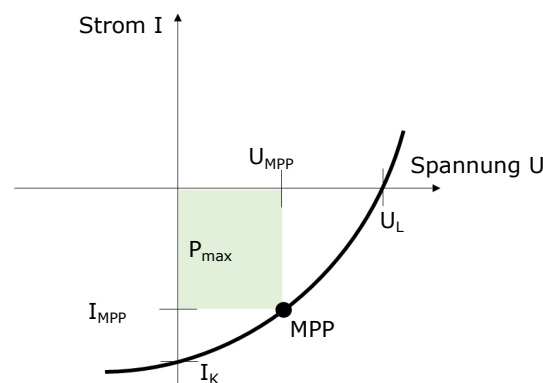


Abbildung 2.12.: Strom-Spannungs Kennlinie für eine Solarzelle unter Beleuchtung. Dabei gibt das grüne Quadrat die maximale Leistung am maximalen Leistungspunkt (MPP) an. Die Schnittpunkte mit Ordinate und Abszisse werden als Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung bezeichnet.

Dabei entspricht die maximale Leistung P_{max} dem Produkt aus der Spannung U_{MPP} und der Stromstärke I_{MPP} im Punkt des stärksten Anstieges. Weiterhin sind die Leerlaufspannung mit U_L und der Kurzschlussstrom mit I_K gekennzeichnet. Mit diesen Kennwerten lässt sich der Füllfaktor (FF) für die Solarzelle berechnen. Er ergibt sich aus dem Verhältnis der elektrischen Leistung P_{max} zur maximalen chemischen Leistung $U_L \cdot I_K$. Dabei werden ein hoher Füllfaktor und allgemeine hohe Werte für U_L und I_K bevorzugt, um einen hohen Wirkungsgrad zu erhalten (Gleichung 2.63).

2.4. Anforderungen für Nanostrukturen in Solarzellen

$$\eta = \frac{P_{\text{elektrisch}}}{P_{\text{Licht}}} = \frac{U_{MPP} I_{MPP}}{A \cdot E} = \frac{FF \cdot U_{LIK}}{A \cdot E} \quad (2.63)$$

Die Strahlungsleistung P_{Licht} ist dabei von der Fläche A und der Bestrahlungsstärke E abhängig. Gelingt es das eingestrahlte Licht optimal zu nutzen, also vollständig in elektrische Energie umzuwandeln, wird ein Wirkungsgrad von 1 erreicht.

Als Absorbermaterial können in Solarzellen neben dem klassischen Siliziumdotierungen, Chalkopyrite [8, 70, 71] genutzt werden. Chalkopyrit ist ein Mineral mit Bestandteilen Kupfer, Indium, Gallium und Selen. In dieser Arbeit soll vor allem die Verwendung von Nanostrukturen in Ultra-Dünnschicht solarzellen bewertet werden [10, 72], die eine geringe Absorption aufweisen. Die Vorteile liegen darin, dass sie zum einen direkte Halbleiter sind, welches Verluste minimiert, und in der Vergangenheit eine größere Effizienzpotentialsteigerung aufgezeigt haben als andere Technologien [73]. Die Systeme sind bereits gut bekannt und trotz bereits dünner Absorberdicken von 2 μm ist eine weitere Verringerung bis unter 500 nm möglich. In Abbildung 2.13 ist der schematische Aufbau einer I-III-VI Verbindungshalbleiter Solarzelle gezeigt. Durch die Anpassung des Verhältnisses von Indium zu Gallium in Chalkopyriten ist eine Einstellung der Bandlücke möglich, diese kann von 1.05 eV (CuInSe_2) bis 2.50 eV (CuGaS_2) variiert werden.

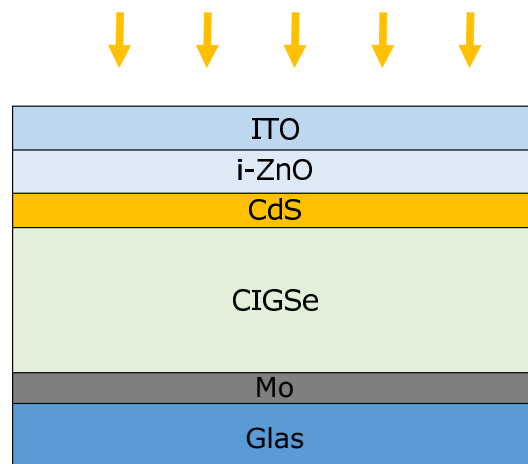


Abbildung 2.13.: Schematische Darstellung einer CIGSe Dünnschicht solarzelle.

Ausgehend von einem Glassubstrat als Trägermaterial, wird zuerst ein Rückkontakt aufgebracht. Diese Molybdänschicht muss anschließend kontaktiert werden. Sie besitzt einen hohen ohmschen Kontakt zum Absorber und bildet mit dem als nächsten aufgewachsenen CIGSe Absorber nur eine minimale MoSe_x Grenzschicht aus. Der darauf aufgebraute p-leitende Absorber (CIGSe) wird mit einer CdS Pufferschicht abgeschlossen. Die Fensterschicht besteht aus ZnO und wird zunächst ohne Dotierung als intrinsisches ZnO (i-ZnO) aufgebracht. Darüber befindet sich eine mit Aluminium dotierte ZnO Schicht, die stark n-dotiert ist. Es bildet sich ein Heterokontakt aus, der aufgrund der verschiedenen Bandlückenenergien und Elektronenaffinitäten zur Diskontinuität im Valenz- und Leistungsband führt.

Ausgehend vom Zinkoxid und einer hohen Bandlücke wird die Pufferschicht gebildet. Die Gestaltung dieses eigentlichen pn-Übergangs von Pufferschicht und Absorber hat Einfluss auf den Transport der generierten Ladungsträger. Es bildet sich hier die Raumladungszone aus (RLZ). In einem ausreichend dicken Absorber von 1 μm - 2 μm wird eine quasi neutrale Zone aufgebaut. In dieser bewegen sich die Minoritätsträger nur durch Diffusion. Vor dem

2. Grundlagen der Nah- und Fernfeldoptik

Rückkontakt erfolgt durch Ausbildung einer $MoSe_x$ Grenzfläche eine Bandlückenbeeinflussung.

Mit den Nanostrukturen sollen weniger die Bandlücken als viel mehr das Lichtmanagement in der Solarzelle beeinflusst werden. Die Anordnung und die Anforderung der Teilchen oder Strukturen lassen sich auf unterschiedlichste Funktionalitäten modifizieren. Wie bereits in diesem Kapitel beschrieben, sollen Fernfeld- und Nahfeldeffekte untersucht werden. Die Streuung von Licht im Fernfeld erhöht die Weglänge des Lichts in der Solarzelle. Speziell im Absorber wird so die Ladungstrennung und Photonen-Effizienz gesteigert. Die Nahfelderhöhung der Teilchen, kann das Feld im Absorber zusätzlich erhöhen. Die Ladungstrennung wird hier unterstützt, wenn, die durch das Nahfeld erzeugten, Elektronen-Loch-Paare den pn-Übergang oder den Absorber erreicht [16].

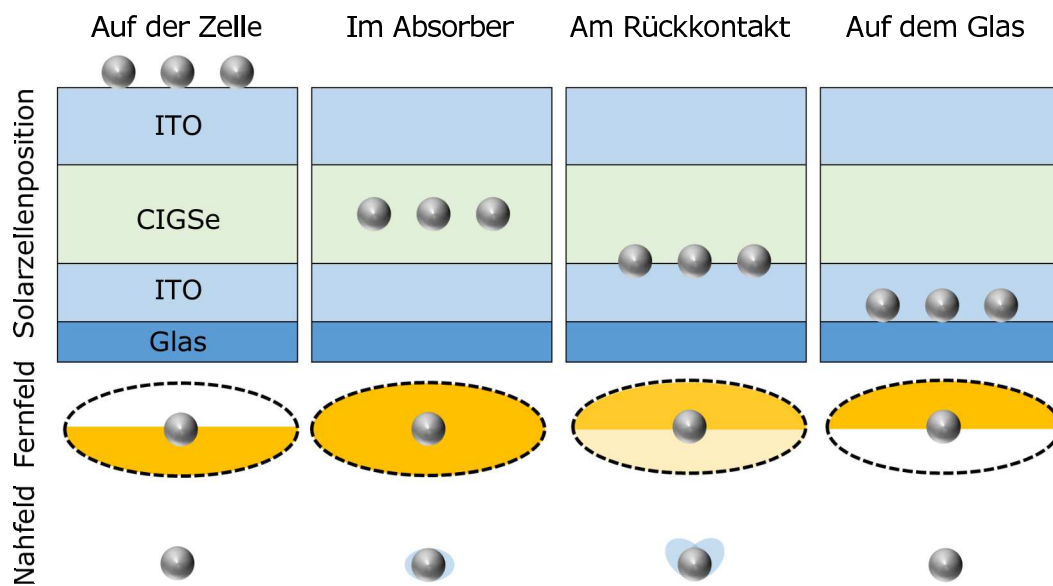


Abbildung 2.14.: Übersicht zur Teilchenanordnung in Ultradünnschicht-Solarzellen. Dabei werden verschiedene Positionen und günstige Streuwinkelverteilungen (ARS) bzw. bevorzugte plasmonische Resonanzen gezeigt.

In Abbildung 2.14 sind vier Anordnungsvarianten von Nanoteilchen in einer Solarzelle horizontal angegeben. Zunächst wäre es denkbar die Nanoteilchen auf der Vorderseite der Zelle zu platzieren, da dies im letzten Prozessschritt bei der Fertigung von Solarzellen erfolgen kann. Auch kommt das Metall nur mit der Antireflexionsschicht in Berührung und die elektrischen Eigenschaften der Grenzflächen werden nicht verändert. Dabei ist es wichtig, dass die Teilchen Streuspektren (ARS) besitzen [7, 11, 74–76], die vorwiegend in hohe Winkel der Vorwärtsrichtung streuen. Verdeutlicht wird dies in der Abbildung 2.14 in der Zeile des Fernfeldes unter der Solarzellenposition durch die Einfärbung der Streurichtung (gelb). Die bevorzugte Richtung ist dabei gelb hinterlegt. Nahfeldeffekte können in dieser Position die Solarzelle nicht unterstützen, da gewöhnlich die Fensterschicht mehr als 400 nm dick ist. Werden die Teilchen hingegen im Absorber platziert, hilft eine Streuung in alle Raumrichtungen die Weglänge des Lichts im Absorber zu erhöhen. Auch eine Felderhöhung um das Teilchen hätte positive Auswirkungen auf die Lichtabsorption im Absorber. Die Herausforderung bei dieser und auch bei der nächsten Konfiguration liegt in der Isolierung der metallischen Strukturen begründet. Da hier die Plasmonik unterstützend wirkt, auch wenn die Teilchen am Rückkontakt eingebettet sind, muss der Absorber vor dem direkten Kontakt mit den Teilchen geschützt werden. Um dies zu umgehen, können die Teilchen auch hinter

2.4. Anforderungen für Nanostrukturen in Solarzellen

einem transparenten Rückkontakt positioniert werden. Dabei muss vor allem die Rückstreuung verstärkt werden. Bei einem hinreichend dünnen Rückkontakt, könnte auch die Nahfeldverstärkung der Teilchen genutzt werden [21, 46, 77–79]. Die Absorption der Teilchen selbst ist dabei, bei der Positionierung hinter dem Absorber, weniger kritisch als in anderen Positionen der Solarzelle. Das einfallende Licht wurde bereits teilweise vom Absorber absorbiert und die Nanoteilchen müssen weniger breitbandig (in Bezug auf die Wellenlänge) eingestellt werden.

3. Systematische Darstellung von Silberteilchen

In dieser Arbeit sollen Nanostrukturen gezeigt werden, die eine Charakterisierung im Nahfeld und Fernfeld ermöglichen. Metallische Nanoteilchen weisen ein hohes Potential für die Verwendung in Solarzellen zur Steigerung der Lichtabsorption auf [79, 80]. Diese sind durch skalierbare Methoden herstellbar und können sich gemäß der Anforderungen für beliebige Anwendungen anpassen lassen [81]. Stochastisch verteilte Silbernanoteilchen lassen sich über die thermische Entnetzung von dünnen Silberfilmen darstellen [82]. Ausgehend von diesen Silberteilchen soll in diesem Kapitel eine Fernfeldcharakterisierung mit Reflexions- und Transmissionsmessungen erfolgen. Für die folgenden Messungen von winkelaufgelösten Streuspektren, zur Beurteilung der Streuung im Fernfeld und dem Nahfeld sowie zur Abschätzung der Nahfeldverstärkung müssen an die zu präparierenden Teilchenverteilungen drei Anforderungen gestellt werden:

- Große Homogenität der Teilchenverteilungen (Größe, Anordnung, Form),
- systematische Auswahl von Teilchen, besonders um im Wellenlängenbereich von 532 nm eine mögliche Nahfeldresonanz zu zeigen,
- hohe Reproduzierbarkeit der Probendarstellung (ähnlicher Prozess, ähnliche Verteilungen), für eine mögliche Anwendung und Skalierbarkeit der Methode.

Nanoteilchen können so angepasst werden, dass sie in bestimmten Wellenlängenbereichen besonders starke Resonanzen zeigen. Damit eine Abschätzung der benötigten Teilchengrößen getroffen werden kann, werden Mie Berechnungen durchgeführt. Die eigentliche Entnetzung des Silberfilms folgt einem theoretischen Modell aus Stress und Sublimation. Dazu müssen ausgehend von einem Glassubstrat und dem darüber liegenden Silberfilm der thermische Stress und die Oberflächenspannung bestimmt werden. Ein möglicher Materialverlust ergibt sich aus einem überlagernden Sublimationsgleichgewicht. Diese Berechnungen beeinflussen sich gegenseitig und sind nur mit Abschätzungen durchführbar. Auf eine theoretische Darstellung soll deshalb verzichtet werden. Im experimentellen Teil werden die Voraussagen und Ergebnisse aus der Literatur überprüft sowie Verbesserungen der Annahmen abgeleitet. Die statistischen Daten der Teilchenverteilung müssen erhoben werden, damit Abweichungen von dem Mittelwert eingeordnet werden können. Dazu werden die Teilchenverteilungen unter dem Rasterelektronenmikroskop analysiert und anschließend mit einer Bildverarbeitungssoftware vermessen. Die Darstellung von Teilchengrößen, Teilchenabständen und Kreisförmigkeit liefert charakteristische Parameter für die jeweilige Teilchenverteilung. Die dargestellten Proben werden auf ihre Reflexions- und Transmissionseigenschaften untersucht. Die Parameter im Herstellungsprozess werden am Ende mit den optischen Fernfeldeigenschaften verglichen.

Kurz gefasst

- Für Silberteilchen auf einem Glassubstrat werden Resonanzkurven erwartet. Diese lassen sich durch die Mie Theorie abschätzen. Der Entstehungsprozess spielt eine entscheidende Rolle für die spätere Verteilung der Teilcheneigenschaften.
- Durch thermische Entnetzung von Silberfilmen lassen sich definierte stochastische Verteilungen von Silberteilchen darstellen.
- Es wird ein klarer Zusammenhang zwischen Herstellung, Teilchenverteilung und optischem Fernfeld sichtbar.

3.1. Mie Berechnung zur Abschätzung der Resonanzkurven von Silbernanoteilchen

Silbernanoteilchen lassen sich, wie aus der Literatur bekannt [83], durch thermische Entnetzung von Silberfilmen erzeugen. Bevor die Silberteilchen bestimmter Verteilungen hergestellt werden, müssen für den angegebenen Verwendungszweck (Solarzellen, sichtbares Licht) und die bei einer Wellenlänge von 532 nm folgenden Nahfelduntersuchungen Größenabschätzungen vorgenommen werden. Die Nanoteilchen sollen dabei eine möglichst hohe Streuung und damit Resonanz im sichtbaren Wellenlängenbereich aufweisen. Weiterhin ist es wichtig, dass sie später als Bestandteil eines größeren Bauteils wenig Absorption zeigen. Die in Abschnitt 2.2.1 gezeigten Grundlagen der Mie Theorie ermöglichen es, eine Teilchenstudie anzufertigen.

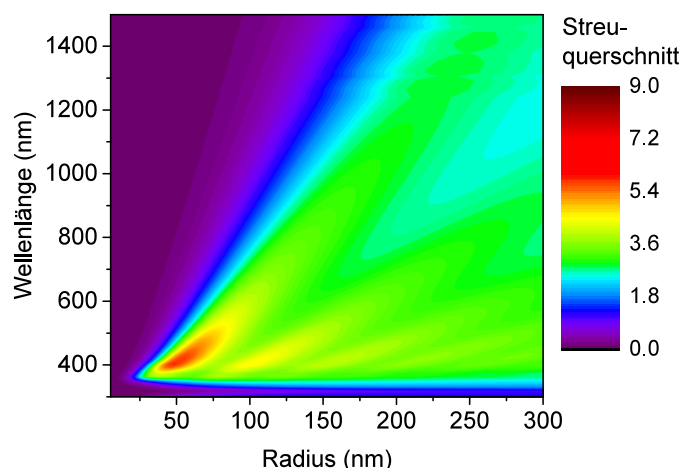


Abbildung 3.1.: Elastische Lichtstreuung berechnet mit der Mie Theorie. Die Abbildung zeigt den Streuquerschnitt im Verhältnis zum Teilchenquerschnitt von Silberteilchen im Vakuum in Abhängigkeit vom Radius des Teilchens und der Wellenlänge.

In Abbildung 3.1 ist der Streuquerschnitt für Silberteilchen im Vakuum dargestellt. Der Teilchenradius wird über die x-Achse variiert. Für jeden Radius ergibt sich ein bestimmter Streuquerschnitt in Abhängigkeit der Wellenlänge. So weisen Teilchen mit einem sehr geringen Radius von unter 20 nm kaum Streuintensitäten auf. Teilchen mit einem Radius von über 75 nm sind dabei in der Lage nicht nur eine Resonanz in Abhängigkeit der Wellenlänge zu besitzen, sondern mehrere Resonanzwellenlängen (Dipol, Quadrupol, Hexapol, usw.). Diese Resonanzen lassen sich höheren Moden zuordnen [46]. Wird zusätzlich zum Streuquerschnitt der Absorptionsquerschnitt berechnet, wie in Abbildung 3.2, lässt die die Streueffizienz ermitteln. Allerdings wird deutlich, dass sehr kleine Teilchen mit einem Radius unter 50 nm im Wellenbereich unter 500 nm eine erhöhte Absorption zeigen.

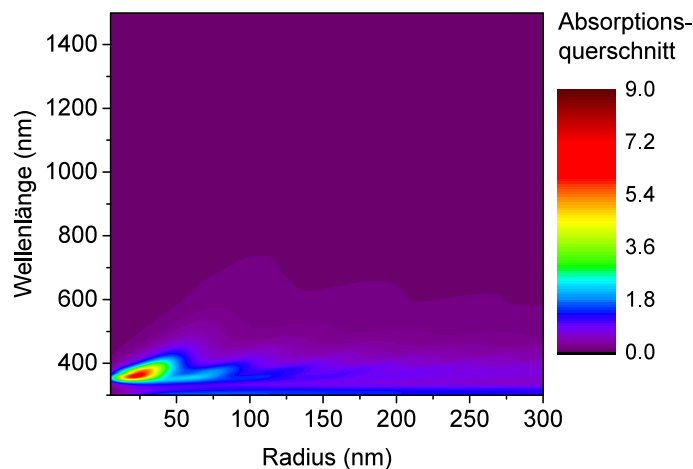


Abbildung 3.2.: Elastische Lichtstreuung berechnet mit der Mie-Theorie. Die Abbildung zeigt den Absorptionsquerschnitt im Verhältnis zum Teilchenquerschnitt von Silberteilchen im Vakuum in Abhängigkeit vom Radius des Teilchens und der Wellenlänge.

Für Teilchen auf einem Substrat (Vgl. Abschnitt 2.1) kann es aufgrund der vorhandenen Grenzfläche zu Verschiebungen bei der Resonanzposition kommen. Wird das Medium auf Glas verändert, wird eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen deutlich. In Abbildung 3.3 ist der Streuquerschnitt für Silberteilchen in Glas ohne Grenzfläche berechnet worden. Da eine Berechnung von Streuquerschnitten an einer Grenzfläche mit der Mie Theorie nicht möglich ist, müssen beide Streuquerschnitte in den jeweiligen Medien betrachtet werden. Es ergibt sich, dass Teilchen mit einem Radius von 100 nm für die anschließenden Messungen sinnvoll sind.

Der Streuquerschnitt eines Teilchens von 100 nm wird in Abbildung 3.4 als Linienschnitt aus den Konturdiagrammen 3.1 und 3.3 dargestellt. Der Streuquerschnitt des Teilchens (NP) wurde in Luft und in Glas berechnet. Bei beiden Streuquerschnitten sind Werte über 3 im Wellenlängenbereich von 450 nm bis 600 nm zu erkennen. Allerdings zeigt das Teilchen im Glas eine höhere Streuung auch bei längeren Wellenlängen. Anhand dieser Auswertung im Vergleich zum Sonnenspektrum lässt sich schlussfolgern, dass Teilchenverteilungen um einen Radius von 100 nm für die gesteigerte Lichtabsorption in Solarzellen wünschenswert sind.

In Bezug auf die Anwendung lassen sich die unterschiedlichen Umgebungsmaterialien für die Berechnung der Streuquerschnitte nutzen. Je nach Verwendung in einer bestimm-

3. Systematische Darstellung von Silberteilchen

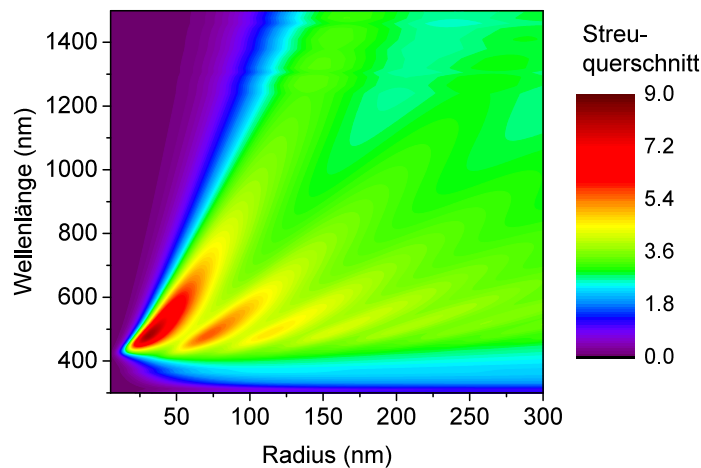


Abbildung 3.3.: Elastische Lichtstreuung berechnet mit der Mie-Theorie. Die Abbildung zeigt den Streuquerschnitt im Verhältnis zum Teilchenquerschnitt von Silberteilchen in Glas in Abhängigkeit vom Radius des Teilchens und der Wellenlänge.

ten Teilchenposition (im Absorber, am Rückkontakt oder auf der Solarzelle) müssen die Teilchendurchmesser berechnet werden. In der Literatur wurden die Teilchen meist sofort für die Integration in bestehende Systeme genutzt oder einzelne Problemstellungen (z.B. die Beseitigung von kleinen Silberteilchen) gelöst [83–86].

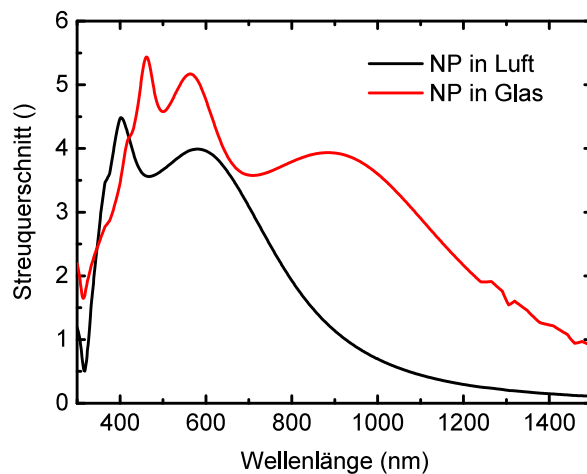


Abbildung 3.4.: Streuquerschnitte im Verhältnis zum Teilchenquerschnitt in Abhängigkeit der Wellenlänge eines Silberteilchens mit 100 nm Radius.

3.2. Entnetzungsverhalten von dünnen Silberfilmen

Auf ein 1 mm dickes Glassubstrat wird ein Silberfilm mit einer Schichtdicke von 10 nm bis 200 nm aufgebracht. Dies kann durch einen Elektronenstrahlverdampfer oder durch einen thermischen Verdampfer im Vakuum (10^{-6} bar) erreicht werden. Anschließend wird der Film, wie in Abbildung 3.5 gezeigt, getempert. Dadurch entstehen bei Temperaturen von 200 °C bis 500 °C Silbernanoteilchen. Die Erwärmung des Substrates erfolgt durch einen Muffelofen in Luftatmosphäre über 5 min bis 720 min. Der Prozess ist durch die Parameter:

- d - Filmdicke (10 nm bis 200 nm),
- T - Temperatur des Temperns (200 °C bis 500 °C),
- t - Dauer des Temperns (5 min bis 720 min)

charakterisiert. Dabei wurde der thermische Verdampfer mit einem Vakuum $6 \cdot 10^{-6}$ bar und einer Aufdampfrate von $1 \text{ \AA}/s$ betrieben. Das Glassubstrat beeinflusst die Bildung der Teilchen und den Prozess maßgeblich. Sollte dies verändert werden, bilden sich u.U. andere Kontaktwinkel und somit unterschiedliche Teilchen aus. Der zunächst homogene Film mit einer geringen Rauigkeit, wie im REM Bild in der Abbildung 3.5 zu sehen, wird damit zu Teilchen entnetzt. Da dieser Prozess in Anwesenheit von Sauerstoff abläuft, kann eine Oxidation nicht ausgeschlossen werden. Allerdings zeigen weiterführende Untersuchungen keine Anwesenheit einer signifikanten Silberoxidschicht. Aus einem Silberfilm auf einem Glassubstrat mit einer Schichtdicke d bilden sich durch das Tempern mit einer Temperatur T und einer Temperdauer t Teilchen auf dem Substrat. Eine REM Messung nach dem Tempervorgang ist unter der Skizze zu sehen. Dabei ist zu beobachten, dass ein Silberfilm auch nach mehreren Wochen Lagerung immer noch Silberteilchen ausbilden kann. Die sich bildende Passivierungsschicht reicht also nicht aus, um die thermische Entnetzung zu verhindern. In anderen Versuchen wurde Chrom- und Aluminiumschichten in Hinblick auf das Entnetzungsverhalten untersucht. Beide können nicht durch den hier gezeigten Prozess zu Teilchen geformt werden. Werden die Prozesstemperaturen im Fall von Silber über 500 °C gesteigert, kommt es zur Verdampfung bzw. Sublimation des gesamten Silberfilms und es entstehen keine Teilchen [87]. Aufgrund der Verwendung eines Glassubstrates ist die Maximaltemperatur auf die Schmelztemperatur von Glas begrenzt.

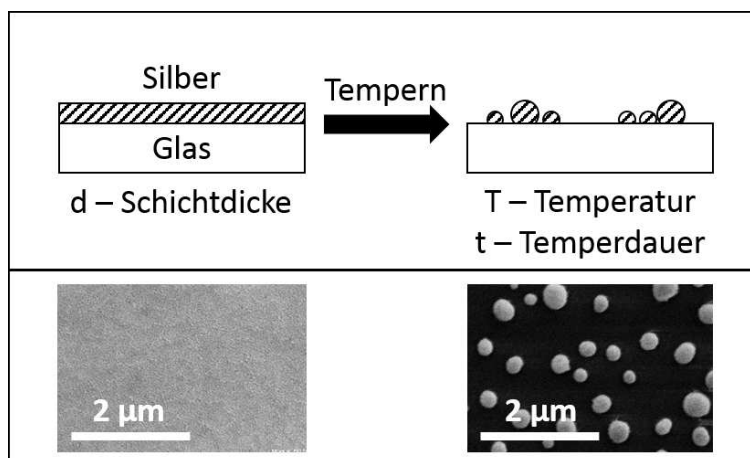


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung von Silbernanoteilchen durch Tempern eines auf einem Glassubstrat aufgetragenen Silberfilms. Darunter: REM Aufnahme eines Silberfilms vor dem Tempern und danach mit Silberteilchen.

3. Systematische Darstellung von Silberteilchen

In der Praxis werden die in der Abbildung 3.5 gezeigten REM Aufnahmen der Teilchen häufig durch einfache Messungen der Teilchendurchmesser mit einem Lineal entweder am Rechner oder händisch durchgeführt. Aufgrund der stochastischen Verteilung soll dieser Prozess automatisiert und reproduzierbar werden. Dafür ist es wichtig, dass die REM Aufnahmen einen hohen Kontrast zeigen. Das Substrat muss sich deutlich von den Teilchen in der Graustufe unterscheiden, da sonst die Ränder nicht zugeordnet werden können. Ein Rauschen oder eine elektrische Aufladung der Probe verfälschen die Messung der Teilchenparameter.

3.3. Statistische Bewertung der Teilchenverteilungen

Ist ein ausreichender Kontrast in der REM Aufnahme gewährleistet, kann die Entnetzung des Silberfilms, die zur Formung von Nanoteilchen führte, statistisch untersucht werden. Dabei beschränkt man sich auf jene Kenngrößen, die die Teilchenverteilung ausreichend charakterisieren, damit diese durch Simulationen abgebildet werden können:

- A - Querschnittfläche des Teilchens in der Draufsicht
- u - Umfang des Teilchens
- r - Berechneter Radius einer Kugel aus dem Umfang
- a - große Halbachse bei Annäherung der Teilchenform mittels einer Ellipse, wird später als Rotationsachse des Ellipsoides verwendet
- b - kleine Halbachse bei Annäherung der Teilchenform mittels einer Ellipse
- A_{BG} - Bedeckungsgrad der Probe
- C - Kreisförmigkeit durch die Berechnung des Verhältnisses von Fläche und Umfang $C = 4\pi \cdot \frac{A}{u^2}$. Für ein perfekt sphärisches Teilchen ergibt sich $C = 1$
- NND - Abstand zum nächstgelegenen Nachbarn

Exemplarisch sollen anhand einer REM Messung von Silberteilchen auf einem Glasfilm die Parameter verständlich gemacht werden. Dabei kann, wie in Abbildung 3.6(a) gezeigt, aus einer REM Messung eine Draufsicht erstellt werden, die die Teilchen als helle Kreise zeigt. Diese Aufnahme wird zunächst unscharf gezeichnet, um den Übergangsbereich der Teilchen etwas zu vergrößern. Dieser Prozess hilft dabei später geschlossene Umrisse der Teilchen zu erhalten. Wie in Abbildung 3.6(b) werden dann die Umrisse und Kanten anhand des Gradienten der Graustufe ermittelt. Nach der Invertierung und Darstellung der Kreise im binären Farbraum (schwarz-weiß) 3.6(c), ist es möglich die Flächen automatisch zu analysieren. Diese ausgewerteten Flächen können durch nummerierte Masken ersetzt werden 3.6(d). Diese Masken bilden den Vorteil der Plausibilitätsprüfung, da jedes Teilchen in der Statistik durch eine Identifikationsnummer eindeutig zugeordnet ist.

Je größer die ausgewählte Analysefläche, desto aussagekräftiger sind die ermittelten Teilchenparameter. Allerdings nimmt mit der Reduzierung der Vergrößerung auch die Auflösung im Bild ab, d.h. ein Pixel stellt eine wesentlich größere Flächeneinheit dar. Deshalb wurde die Auflösung immer anhand der jeweiligen Teilchensituation gewählt. Zufällige Messungen auf ein und derselben Probenoberfläche haben gezeigt, dass die Abweichungen zwischen unterschiedlichen Stellen unter 5 % liegen.

3.3. Statistische Bewertung der Teilchenverteilungen

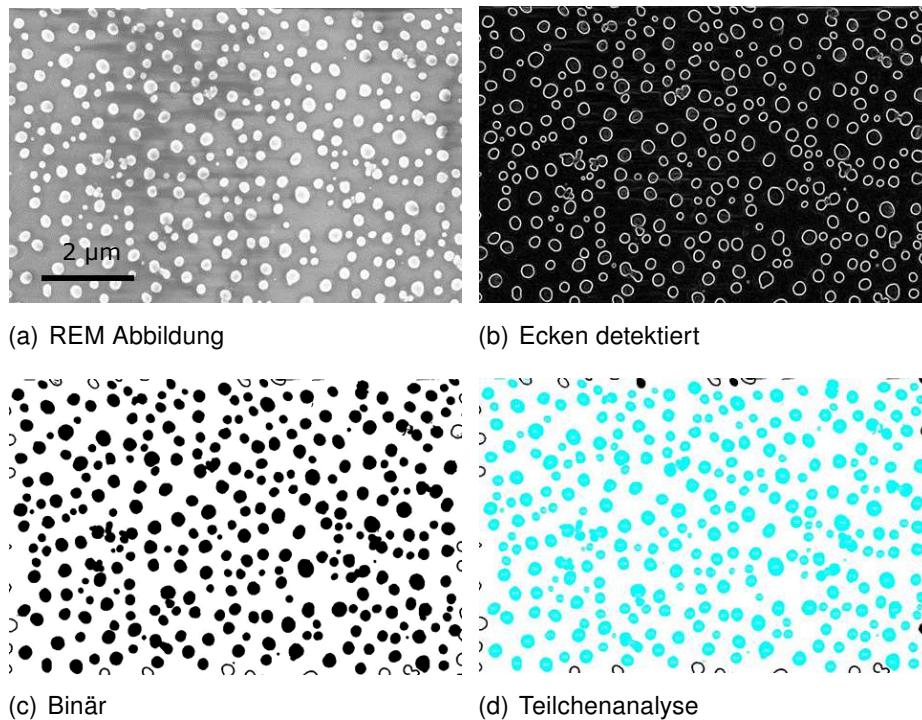


Abbildung 3.6.: Prozess der Auswertung von Teilchenverteilungen über das REM Bild (a), der Detektion von Graustufenänderungen (b), dem binären Bild (c) zur Teilchenanalyse (d).

In Abbildung 3.8 wurde die beschriebene Auswertungsmethode für Teilchenverteilungen angewandt. Ausgehend von einem REM Bild ist der durchschnittliche Teilchendurchmesser von $68 \text{ nm} \pm 31 \text{ nm}$ ermittelt wurden. Die Verteilung in Abbildung 3.8(b) zeigt eine Normalverteilung mit wenigen sehr großen und sehr kleinen Teilchen. Die Auswirkung auf den Anteil der Bedeckung ist bei beiden Extremen (sehr große bzw. sehr kleine Teilchen) gering. Die in 3.8(c) gezeigte Kreisförmigkeit lässt darauf schließen, dass vorwiegend sphärische Teilchen entstanden sind. In der Teilchenanalyse wurden Teilchen mit einer Kreisförmigkeit unter 0.2 ausgeschlossen. In Abbildung 3.7 sind unterschiedliche Kreisförmigkeiten dargestellt. Ein besonderes Merkmal der Kenngröße ist, dass weder runde noch elliptische Teilchen stark ins Gewicht fallen, sondern eher konkave Formen zu berücksichtigen sind.

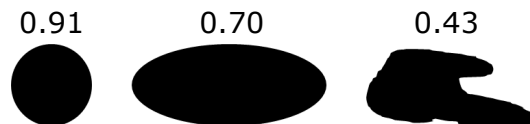


Abbildung 3.7.: Symbolhafte Darstellung des Zahlenwertes der Kreisförmigkeit.

Deswegen kann davon ausgegangen werden, dass ein Wert über 0.9 für die Annäherung auch in späteren Berechnungen und Simulationen auf runde bis leicht ellipsenförmige Teilchen hinweist.

Der Abstand zum nächst gelegenen Teilchen kann dagegen ein Hinweis auf die Wechselwirkungen der Teilchen untereinander sein. Deswegen wurde zusätzlich dieser Abstand statistisch in 3.8(d) untersucht. Die breite Verteilung zeigt deutlich, dass die Abstände zwischen den Teilchen variieren, es scheinen auf der Probe Agglomerationen zu entstehen,

3. Systematische Darstellung von Silberteilchen

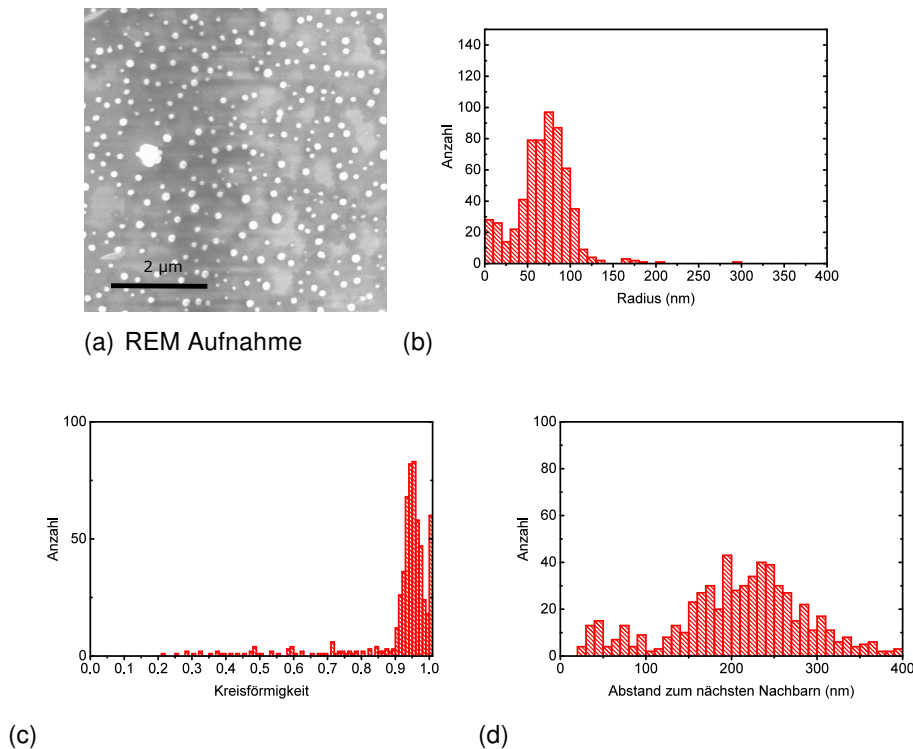


Abbildung 3.8.: Teilchenanalyse für eine Probe mit einer Ausgangsschichtdicke von 15 nm, getempert bei 500 °C für 20 min. (a): REM Abbildung. (b): Verteilung der Teilchenradii. (c): Verteilung der Kreisförmigkeit. (d): Verteilung des Abstandes zum nächstgelegenen Nachbarn.

die durch aneinander liegende Strukturen gekennzeichnet sind. Diese Anhäufungen liegen aber zueinander weiter entfernt. Die in 3.8 angegebene Probe zeigt damit zum einen noch zu kleine Abstände zwischen den sphärischen Teilchen und zum anderen Inhomogenitäten, die einer weiteren Verwendung im Wege stehen. Wird die Ausgangsschichtdicke von 15 nm auf 45 nm erhöht, zeigen sich größere Strukturen (Abbildung 3.9).

Es bilden sich Teilchen mit zwei unterschiedlichen Radien aus. Die Kreisförmigkeit der Teilchen nimmt zu. Dabei liegen kleine Teilchen vorwiegend an großen Teilchen, weshalb der Abstand zum nächstgelegenen Nachbarn stark variiert. Dies wird auch in der Zusammenfassung des Prozesses von 500 °C über 20 min in Abhängigkeit von der Filmdicke d in Tabelle 3.1 deutlich.

Filmdicke	Radius	NND	Kreisförmigkeit
15 nm	68 nm ± 31 nm	211 nm ± 80 nm	0.91 ± 0.13
25 nm	66 nm ± 23 nm	183 nm ± 40 nm	0.95 ± 0.05
35 nm	127 nm ± 47 nm	340 nm ± 90 nm	0.90 ± 0.10
45 nm	98 nm ± 90 nm	287 nm ± 205 nm	0.83 ± 0.17

Tabelle 3.1.: Übersicht der Teilchenparameter in Abhängigkeit der Ausgangsfilmdicke.

In den Experimenten zu dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass vor allem bei höheren Temperaturen und größeren Schichtdicken die Teilchendurchmesser homogener werden und auch die Kreisförmigkeit zunimmt. Damit hat es aber eine zunehmende Bedeutung, in

3.3. Statistische Bewertung der Teilchenverteilungen

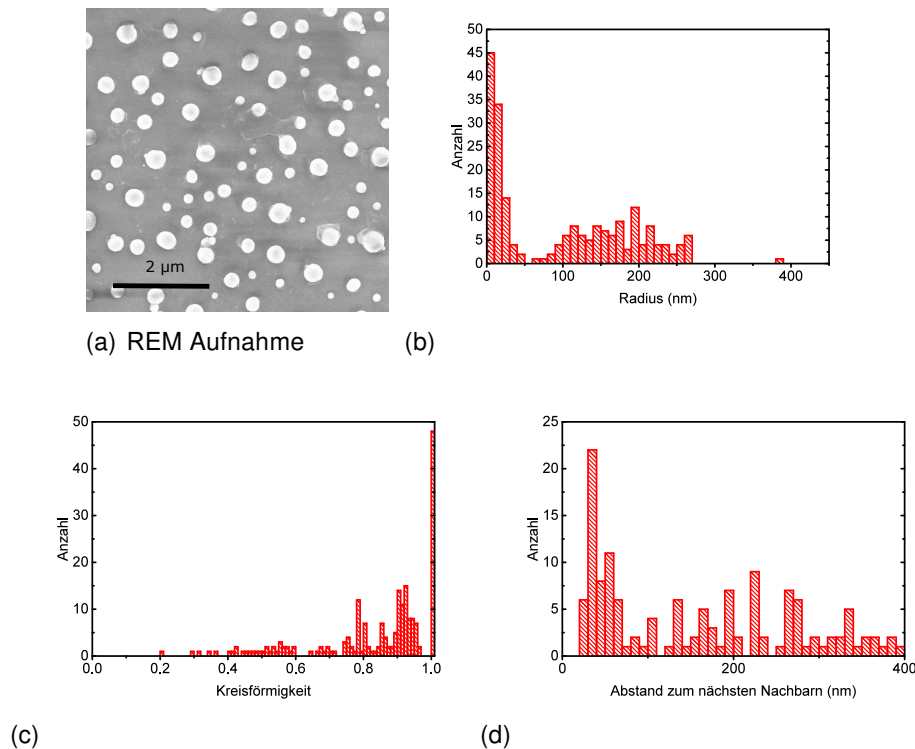


Abbildung 3.9.: Teilchenanalyse für eine Probe mit einer Ausgangsschichtdicke von 45 nm, getempert bei 500 °C für 20 min. (a): REM Aufnahme. (b): Verteilung der Teilchenradii. (c): Verteilung der Kreisförmigkeit. (d): Verteilung des Abstandes zum nächstgelegenen Nachbarn.

welchem Prozess der Teilchenbildungen die Entnetzung wie abläuft. In der Literatur wurde dazu bereits eine Studie angefertigt [88], über deren Genauigkeit kontrovers diskutiert werden kann. In Abbildung 3.10 sind verschiedene Filmtypen für unterschiedliche Silberfilmdicken und Entnetztemperaturen gegeben. Dabei wird bei niedrigen Temperaturen bzw. hohen Schichtdicken von einem Film-Typ ausgegangen (F-Typ). Bei hohen Temperaturen zeigen sich, wie bei den Messungen dieser Arbeit, kugelförmige Teilchen einer Größe (S-Typ). Steigt dabei die Schichtdicke weiter an, werden zuerst große und kleine Teilchen geformt (D-Typ). Zwischen diesen verschiedenen Typen existieren Filmdicken und Temperaturkombinationen, die Inseln entstehen lassen (I-Typ).

Dabei ist auffällig, dass die Datenpunkte, hier als farbige Markierungen eingetragen, keine realen Grenzen (sowohl theoretisch als auch experimentell) zeigen und die Datenpunkte unsystematisch aufgezeichnet wurden. Auch entstehen unterschiedliche Typen in einem Typensegment, was dazu führt, dass bei Wiederholung des Experimentes möglicherweise nicht vorhergesagt werden kann, welcher Teilchentyp entsteht. Aus der Grafik lassen sich dennoch drei wichtige Aussagen ableiten.

- Ist die Temperatur nicht hoch genug, um die Mobilität der Silberteilchen/-atome zu gewährleisten, können keine kugelförmigen Teilchen gebildet werden. Es entstehen Filme oder nicht homogene Inselstrukturen.
- Die Zeitdauer, welche hier konstant bei 30 Minuten gehalten wurde, ist teilweise nicht ausreichend, um die Teilchen zu formen.

3. Systematische Darstellung von Silberteilchen

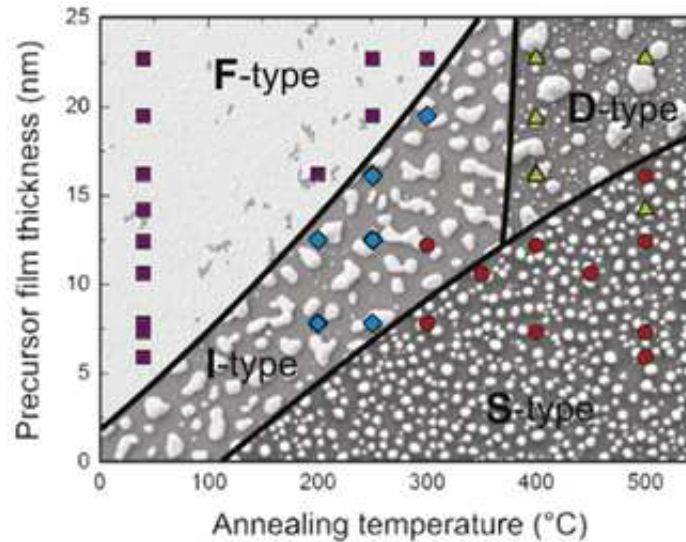


Abbildung 3.10.: Teilchenverteilungstypenordnung in Abhängigkeit von Filmdicke und Entzuchtungstemperatur für 30 min im Vakuum. F-Film, D-Doppel, I-Insel, S-Rund [88].

- Der Zustand, welcher sich bei hoher Temperatur und langer Zeitdauer einstellen muss, ist der S-Typ, wenn der Film nicht zu dick war.

Wie bereits schon in Abschnitt 3.1 gezeigt, ist die Aufstellung einer allgemeinen Vorschrift für die Bildung zufälliger Verteilungen von Silberteilchen eine Herausforderung. Die experimentellen Daten unterscheiden sich noch stark von der theoretischen Vorhersage und die sich bildenden Teilchen sind nicht konsistent abhängig von allen Prozessparametern. Schlussendlich muss ein Umweg über zufällige Störstellenverteilung ausschlaggebend für die Bildung der Teilchen sein. Damit würden, wie bereits angedeutet, unterschiedliche Substrate und unterschiedliche Aufdampfungen (geschwindigkeits- und methodenabhängig) zu unterschiedlichen Störstellen führen, die die Teilchenverteilung wesentlich beeinflussen. Im anschließenden Bildungsprozess könnten dann geringere Flächensegmente für die Berechnung genutzt werden.

Die so analysierten Nanoteilchen werden optisch mittels UV/Vis Spektroskopie untersucht. Dabei zeigen die durch die verschiedenen Temperaturen und Zeitdauern erzeugten Teilchen, aufgrund ihrer unterschiedlichen Teilchendurchmesser, ein unterschiedliches Transmissionsverhalten. In Abbildung 3.11 sind Transmissions- und Reflexionsmessungen für vier Herstellungsprozesse eingetragen. Dabei wurde die Temperatur von 400 °C bzw. 500 °C jeweils einmal für 10 min und einmal für 20 min gehalten. Wird die Temperaturdauer von 10 min auf 20 min erhöht, verändert sich die Lage des Reflexionsmaximums. Dabei nimmt der Maximalwert ab und der Höchstwert verschiebt sich zu kleineren Wellenlängen. Ausgehend von den Mie Berechnungen und Simulationen deutet dies auf eine Verkleinerung der Teilchendurchmesser hin. Der absolute Reflexionswert nimmt gleichzeitig ab. Wird die Temperatur erhöht, verändert sich trotz gleicher Ausgangsschichtdicke die Resonanzkurve signifikant. Durch die höhere Temperatur werden kleinere Teilchen von der Oberfläche verdampft bzw. mobilisiert. Der Bedeckungsgrad und der Teilchendurchmesser nehmen ab während die Kreisförmigkeit der Teilchen sich erhöht.

3.3. Statistische Bewertung der Teilchenverteilungen

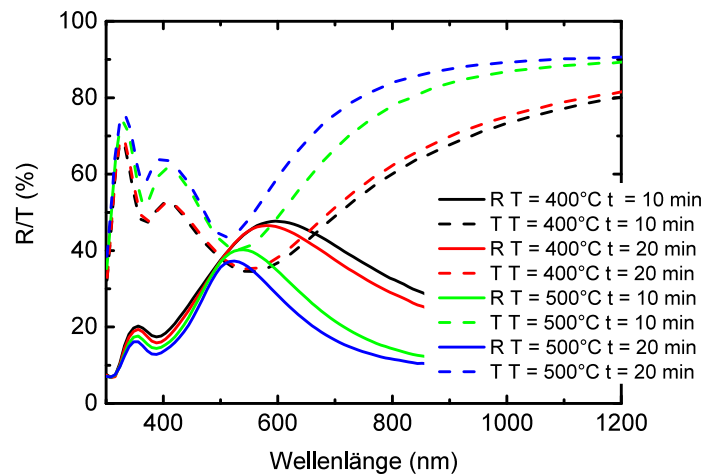


Abbildung 3.11.: Reflexions- und Transmissionsmessungen für die Entnetzung einer Silberfilmdicke von 25 nm bei unterschiedlichen Temperaturen und Temperzeiten.

Die Graphik macht deutlich, dass höhere Temperaturen zur Ausprägung initiativ kleinerer Teilchen führen und durch längeres Tempern bei höherer Temperatur ein Materialverlust einsetzt. Die Resonanzfrequenz lässt sich über die Teilchenparameter vom Herstellungsprozess einstellen. Ausgehend von dieser Erkenntnis können verschiedene Temperaturen und Zeitdauern gewählt werden. Den größten Einfluss haben wie auch in den vorangegangenen Arbeiten [83, 88, 89] Schichtdickenvariationen. In Abbildung 3.12 ist von den Teilchenanalysen aus den vorangegangenen Abschnitten der Verlauf der Transmissions- und Reflexionsdaten gezeigt. Mit zunehmender Filmdicke nimmt hier auch die Teilchengröße zu und die Resonanz verschiebt sich zu größeren Wellenlängen. Gleichzeitig nimmt auch die Breite der Resonanz zu und die Intensität bleibt weitestgehend gleich.

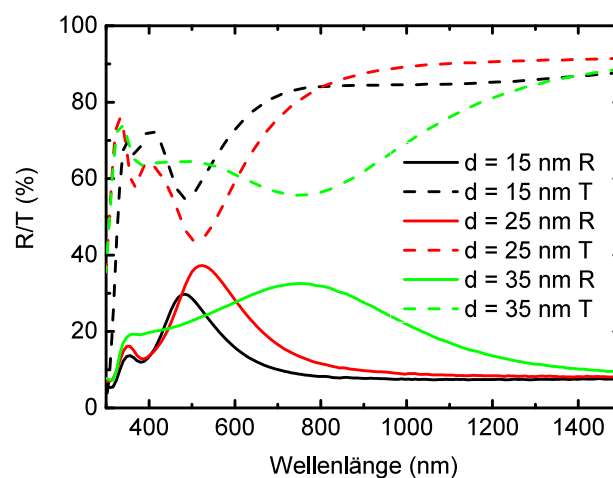


Abbildung 3.12.: Transmissions- und Reflexionsmessungen an Teilchen hergestellt durch thermische Entnetzung unterschiedlicher Silberfilmdicken bei einer Temperatur von 500 °C und einer Temperdauer von 20 min.

3. Systematische Darstellung von Silberteilchen

In Abbildung 3.13 sind Schichtdickenvariationen für beide Temperaturprofile dargestellt. Die höhere Temperatur von 500 °C ist mit roten Symbolen gekennzeichnet und die dazugehörigen REM Aufnahmen sind durch einen roten Rahmen am unteren Rand gegeben. Mit zunehmender Schichtdicke werden die Teilchen immer größer und die Resonanzposition verhält sich linear zur Schichtdicke. Allerdings kann auch den REM Aufnahmen entnommen werden, dass der ellipsoidische Charakter bei niedrigen Temperaturen von 400 °C zunimmt und sich mit sehr hohen Schichtdicken Inseln ausprägen. Damit steht diese Messkurve in Widerspruch mit den in Abbildung 3.10 vorgegebenen Grenzen.

Die Unterschiede folgen bedingt auch durch die veränderten Rahmenbedingungen in den Experimenten. Während in dem im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experiment eine Luftatmosphäre verwendet wurde, kam in der Literatur eine Stickstoffatmosphäre zum Einsatz. Die Temperzeit konnte mit 30 Minuten höher gewählt werden. Der Charakter des Experimentes bleibt erhalten und auch die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse fügen sich in die erarbeiteten Typen ein. Die Lage dieser Typen stimmt auch weitestgehend überein mit der Einteilung, auch wenn diese in einigen Punkten (gerade beim Festlegen der deutlichen Grenzen) beliebig zu sein scheint.

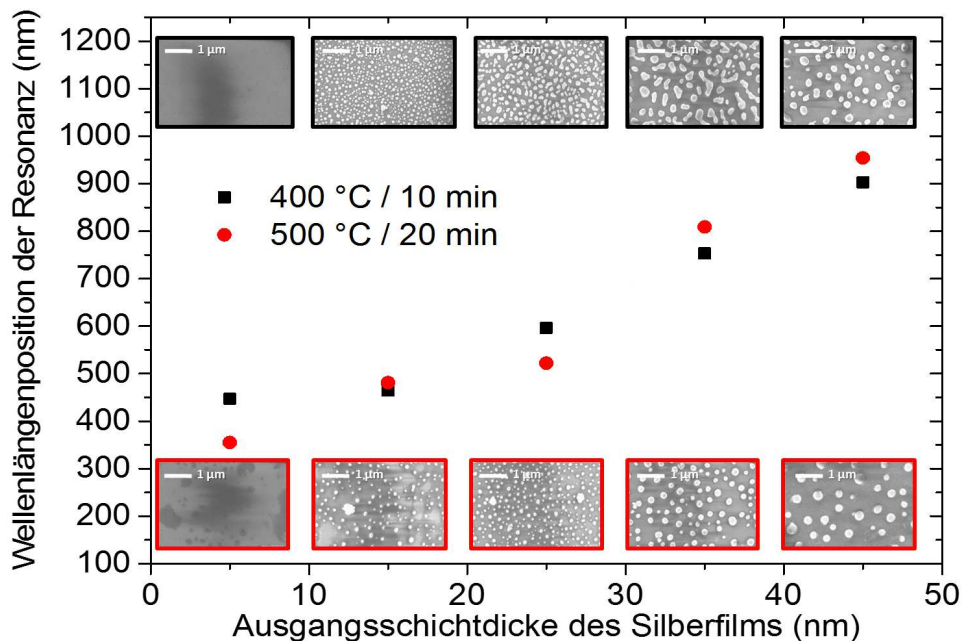


Abbildung 3.13.: Lage des absoluten Reflexionsmaxima in Abhängigkeit der Ausgangsschichtdicke für zwei Temperaturen zur Entnetzung eines Silberfilms.

3.4. Zusammenfassung der Teilchenuntersuchung

In diesem Kapitel wurde die thermische Entnetzung von Silberfilmen auf Glassubstrat gezeigt. Diese resultiert aus der unterschiedlichen Oberflächenspannung der Materialien. Durch eine Erhöhung der Temperatur sind die Silberatome in der Lage sich zu bewegen und eine Umlagerung in einen energetisch niedrigeren Zustand durchzuführen. Es bildet sich ein spezifischer Kontaktwinkel aus, der charakteristisch für das Modellsystem Luft-Silber-Glas ist. Dem untergeordnet nimmt der Bedeckungsgrad ab und teilweise können bei höheren Temperaturen Silberteilchen sublimiert werden. Am Ende entsteht eine Teilchenverteilung, die sich für gleiche Prozessparameter reproduzieren lässt. Diese Prozessparameter führen über die Teilchenverteilung zu optischen Eigenschaften, die für weitere Analysen (ARS und SNOM) optimiert bzw. selektiv ausgewählt wurden.

Transmissions- und Reflexionsmessungen zeigen bereits zusammen mit den REM Messungen wesentliche Eigenschaften der Proben auf. Allerdings ist ihr Informationsgehalt reduziert auf wenige Kernaussagen, die für bestimmte spätere Bauelemente und Anwendungen wichtig sein können.

- Erkennt werden kann, bei welcher Wellenlänge die Teilchenverteilungen eine Resonanz und damit eine hohe Lichtstreuung zeigen können. Auch die plasmonische Nahfelderhöhung ist bei dieser Wellenlänge wahrscheinlich.
- In Folge der Einschätzung der Absorptionswerte und durch die Reflexions- und Transmissionswerte ist ableitbar, in welchen Schichten der Solarzelle die Nanoteilchen integriert werden können. Aus den vorangegangenen Abschnitten ist bekannt, dass ein optisch dichteres Medium zu einer Verbreiterung der Resonanz und zu einer Verschiebung hin zu größeren Wellenlängen führt. Damit können zum einen Abschätzungen ausgehend von den in Luft/Glas gemessenen Daten, getätigt werden. Zum anderen ist eine Erweiterung des Modells zu einem 3-Schichtsystem denkbar: ITO-Silber-Glas.

In der aktuellen Literatur wurden bereits viele Teilchenherstellungsverfahren beschrieben, welche meist von einer thermischen Entnetzung in einer Stickstoffatmosphäre ausgehen. Dieser Tempervorgang wird über eine Stunde angewandt. In dieser Arbeit wird eine kurze Tempervorgang und eine Luftatmosphäre gewählt. Dies bietet den Vorteil, dass sich bereits eine dünne Passivierungsschicht über den Teilchen ausbilden kann. Diese Schicht verhindert eine weitere Verformung bei erneuter Wärmezufuhr. Werden die Teilchen in weiteren Prozessen zum Aufbau einer Solarzelle genutzt, bleiben ihre geometrischen Eigenschaften erhalten.

Allerdings fehlen wichtige Informationen über die Streueigenschaften. So kann es sein, dass die Winkelverteilung in sehr breite Winkel durch bestimmte Anwendungen gewünscht ist und eine totale Reflexion an den Grenzflächen eintreten soll. Damit wäre es möglich das Licht in einen Wellenleiter zu überführen. Einfache Transmissions- und Reflexionsdaten zeigen aber keinen Anteil von gestreuten, also nicht direkt reflektierten Licht. Auch kann das Streuverhalten von verschiedenen Resonanzpositionen unterschiedlich sein. Daher ist es erforderlich, dass diese Arbeit das Themenfeld der winkelaufgelösten Streumessung für Nanoteilchen aufgreift.

4. Streuverhalten von Nanoteilchen

Ausgehend von optischen Messungen der Reflexion und Transmission von Silberteilchen auf einem Glassubstrat ist es möglich, weitere Eigenschaften der Materie-Licht-Wechselwirkung zu analysieren. Dies kann, wie im Kapitel 2.2.1 gezeigt, auf die Plasmonenresonanz zurückgeführt werden. Zusätzlich beeinflussen die jeweiligen Teilchenanordnungen die optischen Eigenschaften. So erhöht ein steigender Bedeckungsgrad die Gesamtreflexion der Probe. Durch die Verringerung der Abstände zwischen den Teilchen kommt es zu intensiven Wechselwirkungen, die Auswirkungen auf das Fernfeld und das Nahfeld haben. Im folgenden Kapitel wird die winkelaufgelöste Streuung in Abhängigkeit der Wellenlänge untersucht. Eine Aussage und Interpretation des winkelaufgelösten Streuverhaltens muss zusätzlich zur Reflexions- und Transmissionsmessung erfolgen, da durch die Verwendung einer Ulbrichtkugel bei R/T Messungen über alle Winkelbereiche summiert wird. Diese Integration der Streuung in Reflexion und Transmission ermöglichen es, kurze Messzeiten für die vielen Wellenlängen und somit für ein gesamtes Spektrum zu erhalten. Werden einzelne Streuwinkel pro Wellenlänge vermessen, nimmt die Intensität der detektierbaren Strahlung deutlich ab. Die Integrationszeit pro Messung muss erhöht werden. Bei zu langen Integrationszeiten, also zu geringen Intensitäten, nimmt das Signal-Rausch-Verhältnis ab. Aufgrund des vorliegenden niedrigen Bedeckungsgrades und der daraus resultierenden niedrigen Streuung wird für die Messungen ein Rückreflektor (Silberschicht auf der Rückseite des Glassubstrates) verwendet.

In einem ersten Schritt sollen die Messung und die Normalisierung der Daten vorgestellt werden. Die Detektorfläche, das einfallende Licht und der Messaufbau beeinflussen in ganz erheblichem Maße die Messung. Daran anschließend werden die stochastisch (zufällig) verteilten Silbernanoteilchen untersucht. Da diese eine geringe Gesamtstreuintensität aufweisen, wird geprüft, ob sich die Streuintensität mit regelmäßigen dielektrischen Teilchen vergleichen lässt. Diese Teilchen wurden durch Nanokugel-Lithographie erzeugt und sind hexagonal dicht angeordnet. Da dielektrische Teilchen keine Absorption im Teilchen selbst zeigen, lässt sich eine deutlich stärkere, aber auch stärker gerichtete Streuung, bedingt durch die geometrische Anordnung, nachweisen. Ob die Ursache in der Regelmäßigkeit begründet liegt, wird mit Hilfe von regelmäßigen Silbernanoteilchen untersucht. Diese weisen auch eine gerichtete Streuung auf, die Streuintensitäten lassen sich dabei aber nicht signifikant erhöhen. Kenngrößen der Streumessungen werden von allen Teilchenanordnungen und -materialien tabellarisch verglichen. Für einen Vergleich der Lichtstreuung in Solarzellen soll auf die Arbeit von Theuring et al. verwiesen werden [90].

Die Mie Theorie zeigt Streuintensitäten für Teilchen im homogenen nicht absorbierenden (dielektrischem) Medium. Mittels FEM Simulationen wird eine Berechnung von Streueffekten auf einer Glasgrenzfläche gezeigt und mit den Messungen verglichen. Die Simulationen weisen dabei eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten auf. Die Abweichungen lassen sich auf den integrierenden Effekt der Spaltöffnung im Experiment und Fehler in der Fernfeldannäherung in der Simulation zurückführen.

4. Streuverhalten von Nanoteilchen

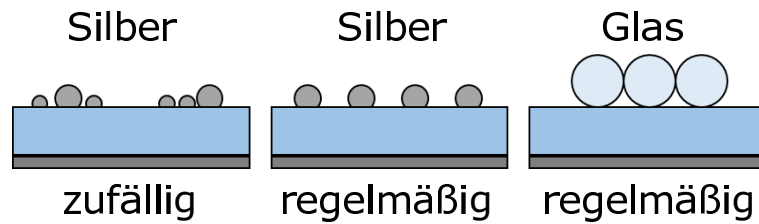


Abbildung 4.1.: Übersicht der untersuchten Proben für die winkelaufgelöste Streumessung: v.l.n.r.: Glassubstrat mit Rückreflektor und stochastisch verteilten Silberpartikeln, Glassubstrat mit Rückreflektor und regelmäßigen separierten Silberpartikeln, Glassubstrat mit Rückreflektor und hexagonal dicht gepackten Glasteilchen.

Im letzten Schritt sollen zwei wichtige Punkte für die Anwendungsfragen ausgearbeitet werden.

- Welchen Einfluss hat ein Rückreflektor und wie kann seine Wirkung mit Gleichungen beschrieben werden? (regelmäßige Silberpartikel)
- Welche Auswirkungen hat ein Einfallswinkel von ungleich 90° zur Substratoberfläche? (regelmäßige dielektrische Teilchen)

Anhand der regelmäßigen Silberpartikel wird der Einfluss des Rückreflektors bewertet und eine Berechnungsmöglichkeit für Mehrfachreflexionen vorgestellt. Dies soll besonders im Hinblick auf die Verwendung von Nanostrukturen in Solarzellen geschehen. Hier kann der Rückkontakt als Rückreflektor wirken. Je nach Position der Teilchen innerhalb des Solarzellenschichtsystems kann dabei eine Transmission nicht mehr einzeln im System gemessen werden. Um den Transmissionseffekt dennoch zu quantifizieren, ist eine Rückrechnung erforderlich. Darüber hinaus sollen für die streuintensitätsstarken dielektrischen Teilchen erste ARS-Messungen gezeigt werden. Die Ergebnisse sind insbesondere dann wichtig, wenn die späteren Solarzellen nicht dem Einfall des Sonnenlichts nachgeführt werden.

Kurz gefasst

- Die Berechnungen reichen nicht aus, um die Teilchenstreuung auf Substraten zu beschreiben. Deshalb werden 2D bzw. 3D FEM Simulationen durchgeführt.
- Die 2D Simulationen geben Trends bei Parameterstudien gut wieder, wenn es um den Vergleich von Teilchengrößen oder Wellenlängen geht. 3D Simulationen können genutzt werden, um die experimentell erhaltenen Ergebnisse zu vergleichen.
- Bei vernachlässigbarer Absorption zeigen größere Teilchen und höhere Bedeckungsgrade eine intensivere Streuung.
- Soll das Licht in bestimmte Winkelbereiche gestreut werden, eignen sich regelmäßig angeordnete Teilchen. Diese können das Licht für bestimmte Wellenlängen intensiv und gerichtet streuen.
- Wird eine breite Streuverteilung über einen großen Wellenlängenbereich benötigt, kann dies mit unregelmäßig angeordneten, stochastisch verteilten Silbernanoteilchen erreicht werden.

4.1. Analyse des Streuverhaltens von Nanoteilchen auf Substraten

Die winkelaufgelöste Streuspektrenmessung wurde mit einem UV/Vis Spektrometer der Firma PerkinElmer (LAMBDA 950 UV/Vis) und einem zusätzlichen Modul für die winkelhängige Detektion (OMT Solution Automated Reflectance/Transmittance Analysers (ARTA)) des Streulichts durchgeführt.

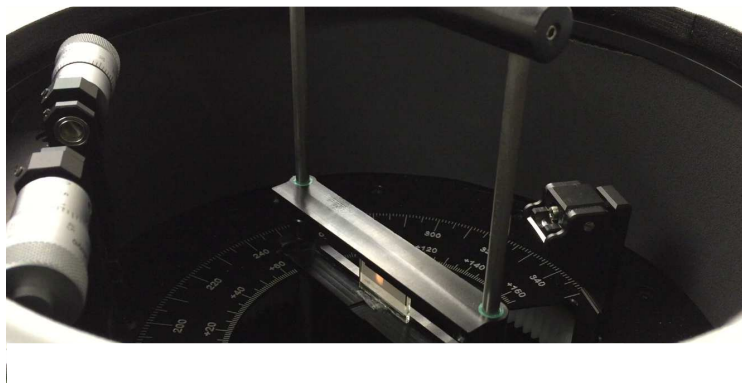


Abbildung 4.2.: Foto des ARTA Moduls. In der Mitte ist der Probenhalter, links befindet sich der Detektor, der Port für die einfallende Welle ist rechts zu sehen (90° Umlenkspiegel).

Dieses Modul (siehe Abbildung 4.2) ist durch eine drehbare Probenhalterung in der Mitte einer verdunkelten Kammer gekennzeichnet. Der Abstand R_{ARS} von der Probe zur Spaltöff-

4. Streuverhalten von Nanoteilchen

nung des Detektors beträgt 92.1 mm. Der Detektor ist mit einem Spalt mit einer Öffnungsbreite B und einer Höhe $h = 17$ mm ausgestattet. Die Probe wird vom Detektor umfahren. Dieser Aufbau ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Der Lichteinfall erfolgt bei 0° auf die in der Mitte liegende Probe. Durch die Streueigenschaften der Probenoberfläche wird das Licht (gelb) in einen bestimmten Winkelbereich (blau) gestreut. Der Detektor, hier vereinfacht als Spaltfläche A_D dargestellt, liegt im Abstand R_{ARS} von der Probe und besitzt eine Breite B und Spalthöhe h . Durch diese nicht infinitesimale Spaltöffnung wird über den Raumwinkel gemittelt (vereinfacht über den Winkel α).

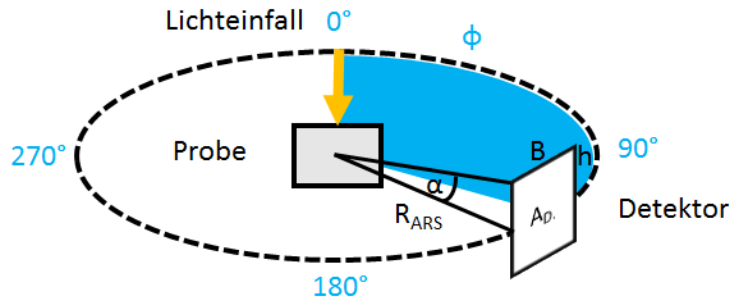


Abbildung 4.3.: Schematische Zeichnung der ARS Messung.

Der Detektor selber befindet sich an der Position Φ . Die Spaltöffnung B ist in Abhängigkeit von der Winkelauflösung, die gemessen wird, eingestellt. Für eine Standardmessung wurde in dieser Arbeit ein Winkelschrittweite $\Phi_{n+1} - \Phi_n$ von 5° , für eine Detailmessung 2° , verwendet. Durch trigonometrische Berechnungen ergibt sich laut Gleichung 4.1, eine einzustellende Spaltöffnung von 3.2 mm bzw. 8 mm. Nur so ist es möglich, alle Winkelbereiche lückenlos und ohne Überlagerungen zu detektieren. R_{ARS} ist dabei der Abstand von Probenmitte zum Mittelpunkt des Detektorspaltes.

$$B = 2 \cdot \bar{R}_{ARS} \cdot \tan \frac{\alpha}{2} \quad (4.1)$$

Die Integrationszeit wurde an die Spaltbreite angepasst, da sich die Sensitivität bei kleineren Spaltbreiten verringert (4 s bzw. 10 s für den Photoelektronenvervielfacher (PMT) Detektor). Durch die Bauweise des Messaufbaus bedingt, werden die Messungen von $\Phi = 10^\circ$ bis $\Phi = 350^\circ$ durchgeführt, wobei im Bereich von 10° bis 20° der Detektor teilweise durch einen Spiegel (Einkopplung des einfallenden Lichtstrahls) verdeckt ist. 0° und 360° entsprechen der direkten Reflexion, 180° einer direkten Transmission, 90° und 270° sind die Grenzen zwischen dem Reflexions- und Transmissionsbereich. Eine Messung der Totalreflexion eines Substrates mit horizontaler Auskopplung bei z.B. 90° ist, durch die Halterung bedingt, nicht messbar. Der Rahmen der Probenhalterung deckt diesen Bereich ab, allerdings wurde im Verlauf der Arbeit ein Probenhalter gefertigt, der auch eine Messung in diesen Positionen ermöglicht. Das Licht wird aber diffus ausgekoppelt und verändert andere Streuintensitätsmessungen. Da alle Messungen in einer Ebene durchgeführt werden, muss eine Normierung über alle Winkel (oder dem Raumwinkel) erfolgen. Diese wird für alle folgenden Spektren mit einem in Gleichung 4.2 berechneten Faktor F angewandt [49]:

$$F = 4\pi \cdot R_{ARS}^2 / A_{Detektor} \cdot \sin(\phi) \cdot \sin(\Delta\phi). \quad (4.2)$$

Wobei R_{ARS} dem Abstand zwischen Detektor und Probe entspricht, $A_{Detektor}$ der Fläche der Spaltöffnung $A = B \cdot h$ und ϕ der entsprechenden Winkelposition zwischen einfallendem

4.2. Systematische ARS Studien für dielektrische und metallische Teilchen

Lichtstrahl und Detektor. Um die Differenz der Winkelpositionen zwischen Öffnungsbeginn des Detektors und Ende zu berechnen, reicht es aus vorher die Spaltbreite B zu berechnen. War dies nicht der Fall, berechnet sich $\alpha = 2 \cdot \Delta\phi$ wie in Gleichung 4.3 dargestellt. Eine Normalisierung über die Integrationszeit erfolgt nicht, weshalb Intensitätsvergleiche nur bei gleichen Messbedingungen möglich sind.

$$2\Delta\phi = 2 \cdot \arctan\left(\frac{B}{2R_{ARS}}\right) \quad (4.3)$$

Weiterhin zu berücksichtigen ist eine Ungenauigkeit der Aufnahmen, bedingt durch das einfallende Licht. Dieser Lichtfleck hat eine Größe von 15 mm x 5 mm und verzerrt somit das Streuverhalten. Dieser Messfehler kann entstehen, wenn das Licht nicht nur in die Mitte der Probe einfällt, sondern auch Randbereiche zur Streuung angeregt werden. Dabei hebt sich die Streuungsabweichung im Winkelmittel zwar auf, aber die Normalisierung nach Gleichung 4.2 verursacht eine minimale Verzerrung. Um die gewonnenen Ergebnisse mit Normalisierung abzusichern, wurden zusätzliche Messungen mit einem anderen Messaufbau gestützt. Dabei wird mit einem Laser die Probe beleuchtet und das gestreute Licht auf einen Schirm projiziert. Durch Analyse dieser Streubilder ist es möglich Homogenitätsunterschiede in den Proben zu charakterisieren (Anhang A.3.3). Aufgrund der Verwendung eines Lasers ist dies nur für ausgewählte Wellenlängen möglich. Beide Messmethoden zeigen eine hohe Übereinstimmung der normierten Streuspektren. Die Messaufnahmen wurden auch mit anderen ARS Aufbauten verglichen und wiesen bei gleichen Proben gleiche Resultate auf.

4.2. Systematische ARS Studien für dielektrische und metallische Teilchen

Durch die breite Verwendung der Nanoteilchen und -strukturen in unterschiedlichsten Anwendungen sollen in diesem Abschnitt die Streuintensitäten in Abhängigkeit der Wellenlänge gezeigt werden. Der Fokus wird auf die Abhängigkeit und Veränderung der Streuung in einzelnen Wellenlängenbereichen gelegt. So ist eine Kernfrage, ob hohe Streuintensitäten nur für bestimmte Winkel erreicht werden können oder ob es eine gleichbleibende Verteilung gibt. Technisch machbar ist dabei ein Wellenlängenbereich von 400 nm bis 700 nm, da sowohl der Detektorwechsel als auch die nachlassende Streuintensität die Messung einschränken. Allgemein sind Streuintensitäten unter 0.01 % nicht mehr zu detektieren. Im ersten Schritt sollen die in Kapitel 3 gezeigten stochastischen Silberverteilungen analysiert werden. Diese weisen aufgrund des geringen Bedeckungsgrades nur eine schwache Streuung auf. Um diese zu verstärken wurde auf der Rückseite ein Rückreflektor aufgebracht. Die sich daraus ergebenden Streuwinkelveränderungen und -verbreiterungen werden in Abschnitt 4.4.1 diskutiert. In der ersten Betrachtung sind diese, außer für Intensitätserhöhungen und Messzeitverkürzungen, nicht signifikant.

Drei unterschiedliche Nanoteilchenverteilungen sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Da sowohl Durchmesser, Bedeckungsgrad, geometrische Form und der Abstand zum nächsten Nachbarn variieren können, sind in der Abbildung auch die REM Aufnahmen von entsprechenden Teilchen aus demselben Herstellungsprozess eingefügt. Der weiße Maßstab in den Abbildung stellt 1 μm . Auf der x-Achse ist die Detektorposition aufgetragen. Wie bereits in Abschnitt 4.1 erläutert, kann nicht der genaue Streuwinkel angegeben werden, da

4. Streuverhalten von Nanoteilchen

es sich immer um einen Bereich in Abhängigkeit von der gewählten Winkelauflösung handelt. Die Messdaten sind zwischen 20° und 80° erfasst. Nahe der direkten Reflexion von 0° ist keine Messung möglich. Zum einen führen die bautechnischen Gegebenheiten zu einer Verkürzung von 10° , zum anderen befindet sich der Detektor noch teilweise abgeschattet hinter dem einfallenden Licht. Nahe einem Streuwinkel von 90° sind die Werte unter der Detektionsschwelle von ca. 0.01 % Streuintensität. Diese Streuintensität ist auf der y-Achse aufgetragen. Die Messung ist auf 100 % Transmission ohne Probe mit der Spaltöffnung in direkter Transmission kalibriert. Im ersten Beispiel 4.4 reflektiert die Probe in einem Bereich von 20° bis 80° summiert 1.1 % der Gesamtintensität. Die Streuintensitäten sind dabei für alle Wellenlängen von 500 nm bis 650 nm gleich. Alle Proben haben einen gleichmäßig abnehmenden Verlauf der Streuintensität über den Streuwinkel und die Wellenlänge (keine bevorzugte stark erhöhte Streuintensität für bestimmte Positionen bzw. Wellenlängen). Mit zunehmendem Reflexionswinkel ist eine gleichmäßige leichte Verringerung der Streuintensität zu beobachten. Lediglich bei hohen Streuwinkeln (größer 70°) und bei großen anfänglichen Streuintensitäten, wie in Abbildung 4.4, ist ein deutlicher Abfall der Intensität zu erkennen. Es bilden sich aber keine bevorzugten Streuwinkelsegmente aus. Kleine Teilchen können durch ihre hohen Absorptionseigenschaften die Streuintensität auf unter 0.01 % verringern, dabei nimmt auch die Messgenauigkeit ab (siehe Abbildung 4.4). Größere Teilchen haben erwartungsgemäß einen größeren Streuquerschnitt und eine geringe Absorption. Über 0.1 % des Lichts wird pro Winkelsegment gestreut. Es liegt nahe, dass einzelne Resonanzen des Teilchensystems sich überlagern und auch Wechselwirkungen zwischen den Teilchen die Resonanz verschieben. Dadurch werden die Proben mit einer Teilchenverteilung für die Anwendungen interessant, die eine Veränderung oder Funktionalisierung der Streuung in einem großen Spektralbereich benötigen.

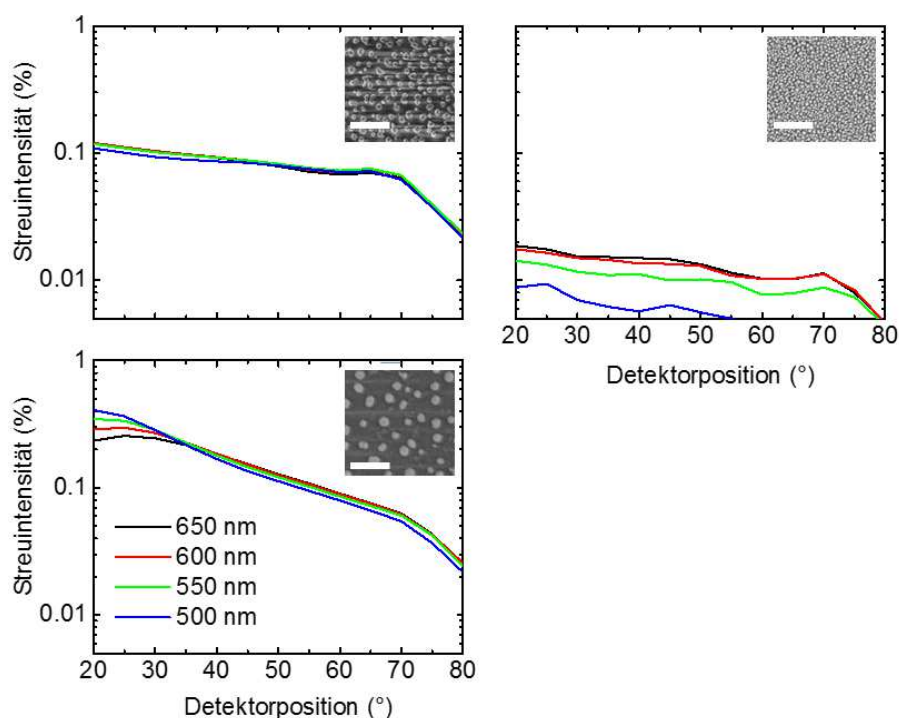


Abbildung 4.4.: Vergleich von ARS Daten von Silberteilchen verschiedener Durchmesser (Maßstabsbalken entspricht 1 µm). In die winkelaufgelösten Streuspektren ist jeweils ein REM Bild der Teilchen eingesetzt.

4.2. Systematische ARS Studien für dielektrische und metallische Teilchen

Wird die in Abbildung 4.4 dargestellte Probe genauer auf die Abhängigkeit des Streuwinkels von der Wellenlänge untersucht und eine Detailmessung durchgeführt, ist zu erkennen, dass diese im Rahmen der Detektionsgrenzen zwischen 400 nm und 700 nm gering wellenlängenabhängig ist.

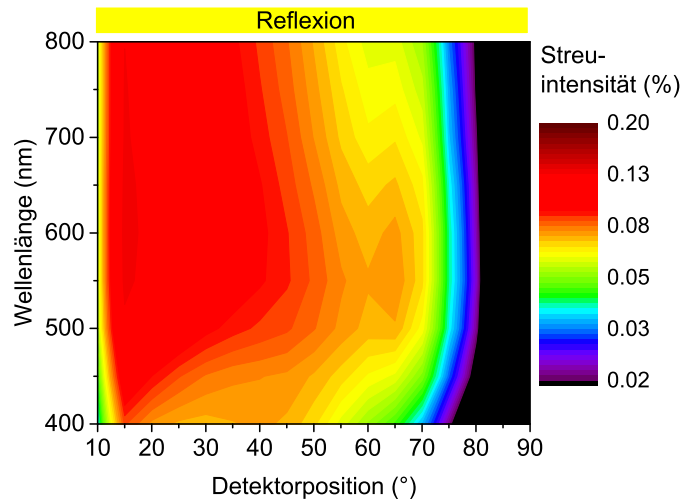
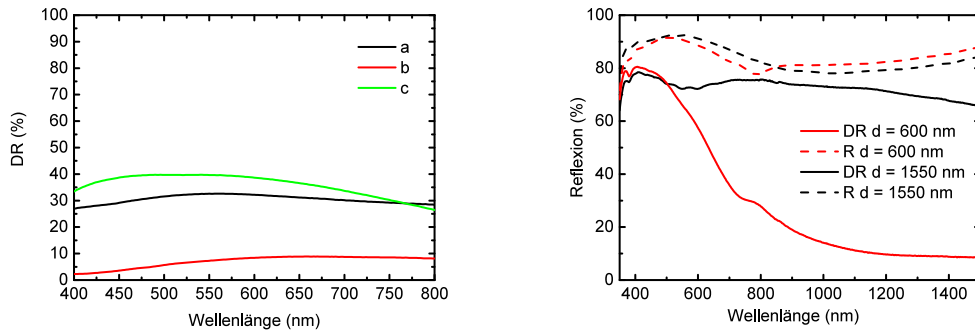


Abbildung 4.5.: ARS von unregelmäßig verteilten Silberpartikeln auf einem Glassubstrat mit Rückreflektor. Probennummern: oben-links(a), oben-rechts(b), unten-links(c).

In der Abbildung 4.5 sind stochastisch (unregelmäßig) verteilte Silberpartikel mit einem Durchmesser von $d = 140 \text{ nm} \pm 30 \text{ nm}$ und einem Abstand von durchschnittlich 200 nm vermessen wurden. Diese zeigen eine sehr breite Streuung über den ganzen Wellenlängenbereich von 350 nm bis 850 nm und eine weitgehend homogene Streuintensität. Im Wellenlängenbereich von 550 nm, der plasmonischen Resonanz dieser Partikel, kommt es darüber hinaus zu einer höheren Streuung im Streuwinkelbereich von $50^\circ - 70^\circ$. Die Maximalintensität der Streuung an der Gesamtintensität der Reflexion fällt gering aus. Die Gesamtstreuung ist auch geringer als erwartet. Wird in Abbildung 4.6(a) die diffuse Reflexion der Silberverteilungen aus Abbildung 4.4 dargestellt, zeigt sich ein ähnliches Bild wie in den vorangegangenen Streumessungen. Die diffuse Streuung ist dabei der Anteil der Streuung, der nicht im Streuwinkel von $0^\circ \pm 5^\circ$ der direkten Reflexion liegt. Größere Partikel streuen das Licht mehr und eine Abhängigkeit der Wellenlänge ist in geringem Maße gegeben. Dem gegenübergestellt befindet sich in Abbildung 4.6(b) die diffuse Reflexion von wesentlich größeren regelmäßigen Siliziumoxidpartikeln. Diese erzeugen in Abhängigkeit ihres Durchmessers eine wesentlich stärkere Streuung von bis zu 80 % des einfallenden Lichts.

In der Abbildung 4.6(b) wird deutlich, welche Rolle eine winkelaufgelöste Streuspektrenmessung (ARS-Messungen) bei der Interpretation von Reflexions- und Transmissionsmessungen einnimmt, um Aussagen über Partikelsysteme treffen zu können. In einem vordefinierten Partikelsystem werden hier dichteste Kugelpackungen einer Einzelschicht von Siliziumoxidpartikeln mit einem Durchmesser von 600 nm (rot) beziehungsweise 1550 nm (schwarz) untersucht. Diese befinden sich jeweils auf einem Glassubstrat mit einer mit 200 nm Silber beschichteten Rückseite. Die dargestellten Reflexionsmessungen sind nicht voneinander zu unterscheiden, somit nicht aussagekräftig genug für die optische Charakterisierung unterschiedlicher Partikelverteilungen. Die verringerte Reflexion ergibt sich aus

4. Streuverhalten von Nanoteilchen



(a) zufällig verteilte Ag-Teilchen

(b) regelmäßige SiO_2 -Teilchen

Abbildung 4.6.: Messung der Reflexion und diffusen Reflexion (DR) von (a) zufällig verteilten Silberpartikeln (drei unterschiedliche Proben a, b, c - mit verschiedenen Verteilungen aus Abbildung 4.5) und (b) regelmäßigen Glaspertikeln unterschiedlicher Durchmesser mit Glassubstrat und Rückreflektor.

der Verwendung von Floatglas als Substrat, welches eine charakteristische Absorptionsbande im Bereich von 700 nm bis 1500 nm aufweist.

Aussagekräftiger wird das Spektrum, wenn der Anteil der diffusen Reflexion (DR) vermessen wird (Abbildung 4.6(b): ununterbrochene Linie). Beide Proben unterscheiden sich ab einer Wellenlänge von 600 nm. Um zu klären, welche Effekte oder Streueigenschaften Ursache für die veränderte Intensität der diffusen Rückreflexion sind, ist es notwendig winkelaufgelöste Streuverteilungen zu analysieren. Dabei werden folgende Schwerpunkte gesetzt, die in der Bewertung der unterschiedlichen Teilchen noch einmal aufgegriffen werden sollen:

- Gesamtintensität: Die Summe der Streuspektren für einzelne Wellenlängen und bestimmte Winkelbereiche, die für spätere Anwendungen von Bedeutung ist.
- Streuintensität: Streuintensitäten können relativ verglichen werden. Wenn die Messparameter (Integrationszeit, Spaltöffnung, interne Normierung) vergleichbar sind, ist sogar eine absolute Betrachtung möglich.
- Winkelauflösung: Für die Charakterisierung der Streuintensität für bestimmte Winkel werden Winkelsegmente genutzt, die durch die Spaltöffnung des Detektors und den Schrittmotor des Goniometers bestimmt werden.
- Wellenlängenauflösung: Durch die Kombination der ARS Messungen mit einem UV/Vis Spektrometer ist es möglich einen Wellenlängenbereich von 300 nm bis 850 nm mit einer Auflösung von bis zu 1 nm zu verwenden.

Es erscheint vielversprechend diese dielektrischen Teilchen ohne Absorption zu untersuchen. Eine ARS Messung der in Abbildung 4.6(b) gezeigten integrierten und diffusen Reflexionsmessungen von Siliziumoxidteilchen mit einem Durchmesser von 600 nm soll beim Verständnis der weiterführenden Ergebnisse helfen. In Abbildung 4.7 wird die Streuintensität in Abhängigkeit des Streuwinkels dargestellt. Die unterschiedlichen Graphen entsprechen dabei den Streuspektren in einem Wellenlängenbereich von 400 nm bis 700 nm in Schritten von 100 nm. In den Wellenlängen 400 nm und 500 nm zeigen die Teilchen bevorzugte Winkelbereiche für die Lichtstreuung, die bei unregelmäßigen Silberstrukturen

4.2. Systematische ARS Studien für dielektrische und metallische Teilchen

nicht beobachtet werden konnten. Je größer die Wellenlänge wird, desto mehr verlagert sich das Streumaximum zu einem Winkel größer als 40° und die Gesamtintensität nimmt ab. Dies gilt nicht nur für die Streuintensität des Maximums, sondern vielmehr für die gesamte diffuse Reflexion. Ab 600 nm erfolgt eine relative Abnahme um 20 %, welches auch bei der Messung der diffusen Streuung in Abbildung 4.6(b) sichtbar wurde. Beide Figuren in Abbildung 4.7 stellen den gleichen Sachverhalt dar. Die 3D Darstellung mit Hilfe der Kontur-Farbabbildung soll die Anschaulichkeit der Wellenlängenabhängigkeit verbessern. Durch eine Kontur-Farbabbildung müssen Werte zwischen den Messwerten angenähert werden. Zwischen den Messwerten können sich dabei virtuelle Minima bilden, wie im Punkt der Detektorposition von 50° und einer Wellenlänge von 450 nm. Dabei werden die Messdaten für die Streuintensität farbig in der z-Ebene auf einem Koordinatensystem von Detektorposition (x-Achse) und der Wellenlänge (y-Achse) abgebildet. In der ersten Analyse wird deutlich, welche Tiefe weitere experimentelle Ergebnisse der ARS Messung für die potentielle Auswertung von Teilchensystemen haben können. Verglichen mit den Messungen der integrierten Reflexion und der diffusen Reflexion können dabei nicht nur Resonanzen festgestellt werden, sondern auch die Winkelbereiche genau charakterisiert werden.

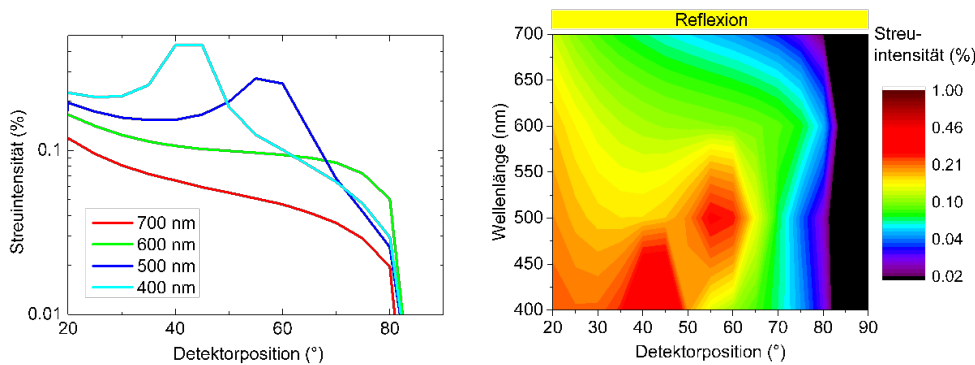


Abbildung 4.7.: Messung des Streuverhaltens von 600 nm SiO_2 Teilchen auf einem Glassubstrat mit Rückreflektor bei verschiedenen Wellenlängen.

Während die vorangegangene Abbildung 4.7 Aufschluss über das Streuverhalten einer Teilchengröße von 600 nm gibt, werden in der Abbildung 4.8 die verschiedenen Streuspektren für Teilchen mit einem Durchmesser von 600 nm, 900 nm, 1300 nm und 1550 nm betrachtet (bei kleineren Durchmessern bis 300 nm waren keine Streueffekte mit dem zur Verfügung stehenden Aufbau messbar). Mit zunehmendem Radius der Teilchen und zunehmender Wellenlänge verschiebt sich die Streuung der Teilchen zu kleineren Streuwinkeln. Die Modenvielfalt und die Intensität der Streuung nimmt zu. So wird bei Betrachtung von Teilchen mit einem Durchmesser von 1550 nm deutlich, dass zum ersten Streumaximum gleichzeitig ein zweites Maximum bei einem größeren Winkel (ca. 55°) erscheint. Die Komplexität der Streuvorgänge nimmt für den untersuchten Wellenlängenbereich mit zunehmender Teilchengröße zu. Die Streuintensität wird dabei auch verstärkt.

Dielektrische regelmäßige Teilchenanordnungen streuen das Licht in bevorzugte Winkelbereiche und mit einer höheren Streuintensität. Vorteilhaft wäre es, wenn diese Effekte auf regelmäßige Silberteilchen übertragbar wären. Im Folgenden sollen deshalb metallische Silberteilchen in einer regelmäßigen Anordnung untersucht werden. Die Proben wurden mit der Nanokugel-Lithographie hergestellt. Die Teilchenradius beträgt 50 nm. In Abbildung 4.9 ist das Streuverhalten von diesen regelmäßigen Silberteilchen auf einem Glassubstrat mit Rückreflektor untersucht. Wie schon bei den dielektrischen Teilchen, ist ein bevorzugter

4. Streuverhalten von Nanoteilchen

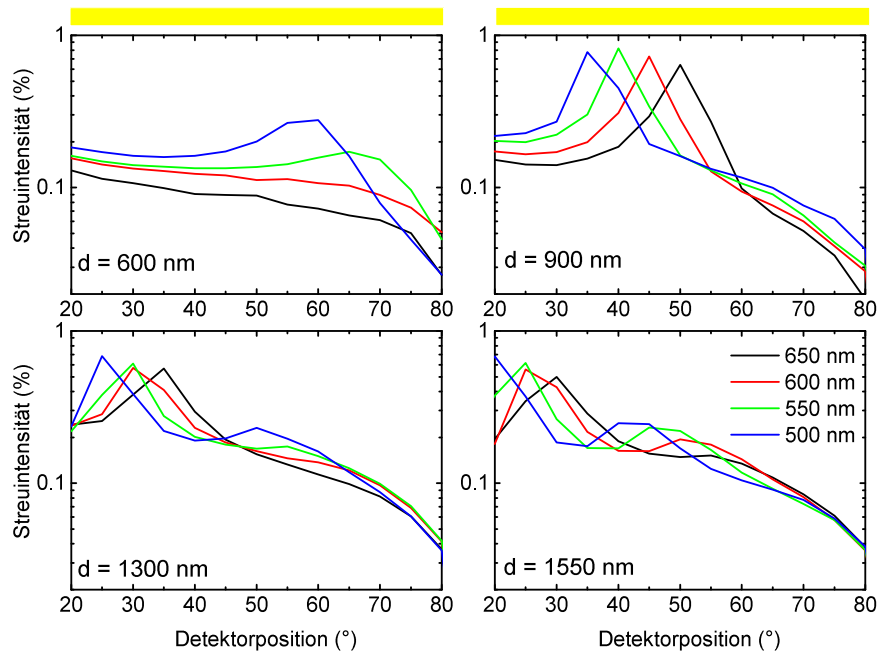


Abbildung 4.8.: Vergleich der ARS Messungen von SiO_2 Teilchen verschiedener Durchmesser.

Streuwinkel im untersuchten Wellenlängenbereich zu erkennen. Insgesamt fallen zwei Besonderheiten auf.

- Eine zweite Streuung im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 450 nm, die mit zunehmender Wellenlänge verschwindet.
- Eine Hauptstreurichtung, die bei 400 nm und 30° beginnt und sich im Verlauf von größer werdenden Wellenlängen immer weiter von der direkten Reflexion 0° entfernt.

Dennoch nimmt die Breite der Rückreflexion ($0^\circ \pm 25^\circ$) zu, sodass auch kleinere Streuwinkel mit zunehmender Wellenlänge an Streuintensität gewinnen. Insgesamt ist die Streuung aber deutlich geringer als bei dielektrischen Teilchen. Dies liegt auch in der Wahl der Parameter begründet, da hier regelmäßige Teilchen von 50 nm Radius mit Nanokugeln von 909 nm Größe lithographisch aufgebracht wurden. Folglich ist der Bedeckungsgrad wesentlich geringer als bei dicht gepackten Siliziumoxidteilchen bzw. auch geringer als bei den untersuchten unregelmäßigen Silberteilchen.

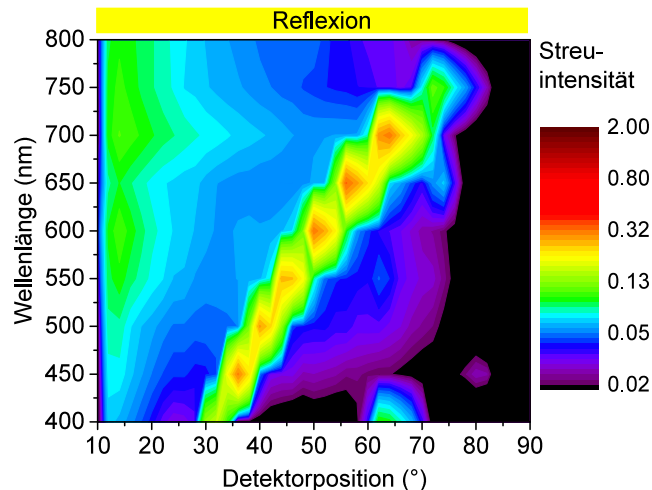


Abbildung 4.9.: ARS von regelmäßigen Silberpartikeln auf einem Glassubstrat mit Rückreflektor. Die Streuintensität ist in Prozent angegeben.

4.3. Simulation der Streuung von Nanoteilchen

Die grundlegende Theorie zur Beschreibung des Streuverhaltens von Teilchen im homogenen Medium ist die Mie-Theorie. Sie gibt die analytische Lösung für Materie-Licht-Wechselwirkungen an, obgleich eine Berechnung von Grenzflächen nicht möglich ist. Durch verschiedene Näherungen [45] lassen sich zwar Teilchen berechnen, die sehr nah an der Grenzfläche positioniert sind. Allerdings reicht die Näherung nicht aus, um weiterführende Berechnungen mit Teilchen unter bestimmten Kontaktwinkeln vorzunehmen. Die Teilchen können weder kugelförmig noch ellipsoidisch sein. In diesem Fall ist die Methode der finiten Elemente (FEM) besser geeignet. In der vorliegenden Arbeit wird COMSOL Multiphysics als Programm für diese Berechnungen genutzt. Um die Ergebnisse zu überprüfen, wurden diese gleichzeitig mit Berechnungen nach der Mie Theorie unterlegt. Die Komplexität der Simulationen erfordert dabei einen dualen Ansatz durch Nutzung von 2D und 3D Modellen. In Abbildung 4.10 ist eine Skizze der FEM Simulation dargestellt. Das Teilchen wird von einer Luftkugel umschlossen, die einen Durchmesser von $2\ \mu\text{m}$ besitzt. An diese schließt sich eine $\lambda/2$ dicke absorbierende Schicht an, um die Ränder der Simulation abzuschließen (Perfectly Matched Layer (PML)). Die Simulation kann dabei durch zwei Stufen werden. Die Welle wird erst, ausgehend von der PML/Luft Grenzschicht, an der Unterseite der Kugel berechnet und durch die Simulationsgeometrie propagiert. Dabei befindet sich kein Teilchen in der Simulationsgeometrie. Anschließend wird die berechnete Verteilung des elektrischen Feldes als Eingabeparameter genutzt, um die Streuung des Teilchens zu berechnen. Alternativ kann eine Berechnung des gestreuten Feldes durchgeführt werden, wenn die Welle programmintern entworfen wird und statt das Vollfeld nur das Streufeld berechnet wird. In beiden Fällen beträgt die Eingangsleistung $1\ \text{W}$ unabhängig von der Portgröße.

Der Simulation liegen Rahmenbedingungen zugrunde. So kann mit einer Fernfeldfunktion das Nahfeld propagiert werden. Allerdings zeigen vorangegangene Studien [Mesh, Boxgröße], dass nicht situationsrelevante Parameter, die weder Teilchengrößen noch Beschaffenheit betreffen nicht die Streuwinkel an sich verändern. Die Größe der Luftkugel, die Größe der finiten Elemente und die Randbedingungen haben nur Einfluss auf die Absolutwerte des gestreuten Feldes. Die Lage der Streumaxima bleibt gleich. Zwar wird in einer 2D Simula-

4. Streuverhalten von Nanoteilchen

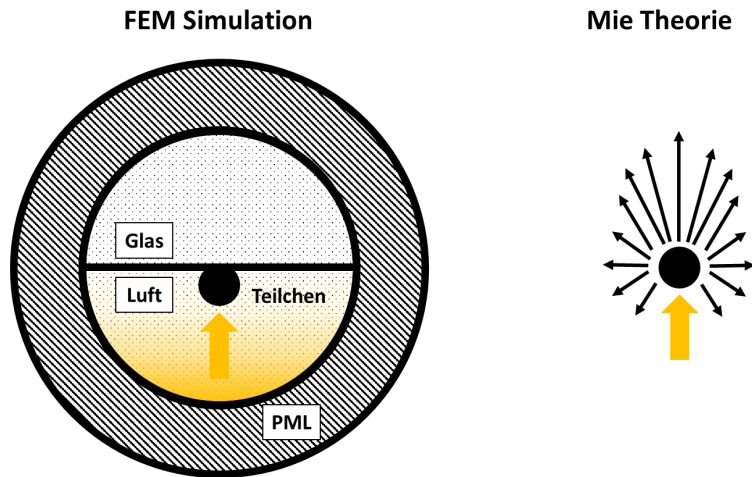


Abbildung 4.10.: FEM Simulation mittels Teilchen in Luftschale und perfectly matched layer (PML) als Randbedingung, Welleneinfall von unten. Mie-Berechnungen erfolgen über ein kugelförmiges Teilchen im homogenen Medium.

tion statt eines kugelförmigen Teilchens ein unendlicher Stab simuliert, dieser hat aber nur Auswirkungen auf die Intensität. In Abbildung 4.11 wurden die Simulationen für 2D FEM, 3D FEM und Mie Berechnungen untersucht. Die Simulation der Streuung ist dabei auf ein Silberpartikel mit einem Radius von 200 nm bezogen. Diese wird mit der als grünen Linien dargestellten Berechnung der Mie-Theorie verglichen. Dabei wird deutlich, dass 2D Simulationen zwar die Reflexion gut wiedergeben können, allerdings für eine genaue Berechnung 3D Simulationen notwendig sind. Diese 3D Simulation ist in Abbildung 4.11(b) gezeigt. Im Querschnitt stimmt diese mit der Mie Theorie überein. Für die absoluten Werte müssen aber noch weitere Verbesserungen erfolgen.

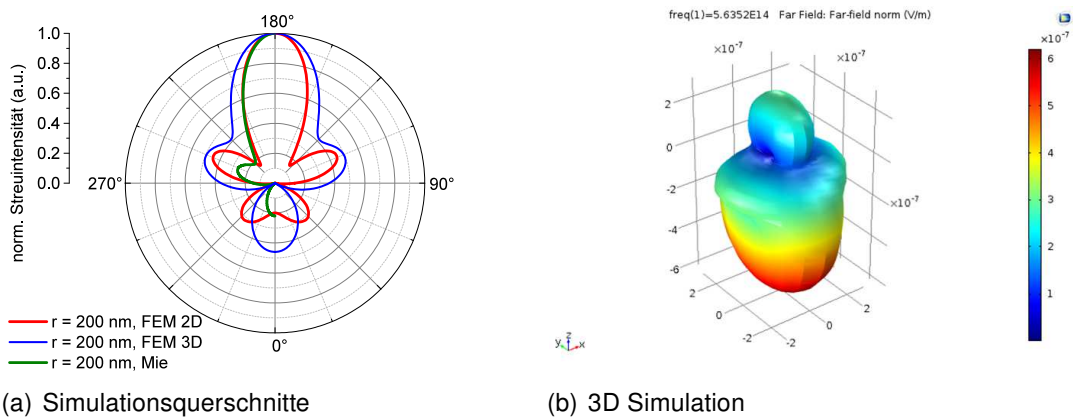


Abbildung 4.11.: a) Polardiagramm 2D FEM Simulation und 3D FEM Simulation vs. Mie Berechnung: Silberpartikel $r = 200$ nm mit bzw. ohne Grenzfläche. b) 3D Fernfeldprojektion der Streuung eines Silberpartikels $r = 200$ nm in einer 3D FEM Simulation.

Die zeitlich äußerst aufwändigen 3D Simulationen (bei den vorhandenen Rechenkapazitäten 3-6 Stunden pro Parameter), sollen für eine Grundlagenstudie in Abbildung 4.12 als Simulationstrend betrachtet werden. In diesem Polardiagramm ist die winkelaufgelöste Streuintensitätsverteilung von Silberpartikeln mit einem Radius von 50 nm, 100 nm und

4.3. Simulation der Streuung von Nanoteilchen

150 nm in Anwesenheit einer Glasgrenzfläche aufgetragen. Die Streuintensität nimmt dabei mit größeren Teilchen zu, da kleinere Silberteilchen mehr Licht parasitär absorbieren. Der Anteil der direkten Transmission nimmt prozentual zu und die Streuwinkel werden schmaler in Richtung der direkte Transmission.

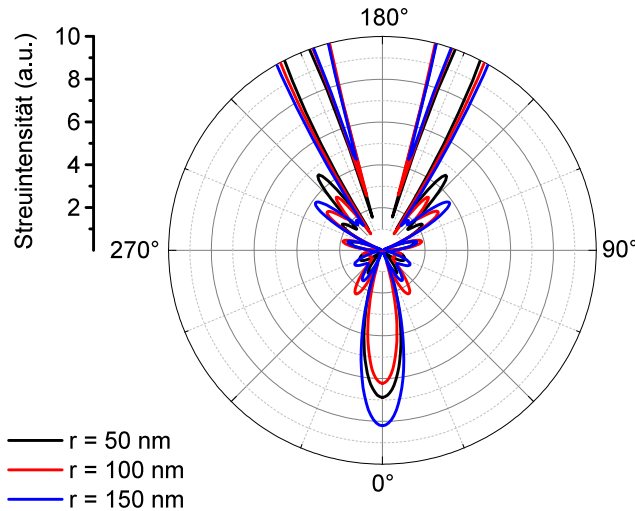


Abbildung 4.12.: 3D FEM Simulation eines Silberteilchens auf einer Glasoberfläche mit steigendem Teilchenradius von 50 nm bis 150 nm.

Wird die Streuintensität, welche durch die Simulation erhalten wurde, in Abhängigkeit von der Wellenlänge und dem Streuwinkel aufgetragen, kann Abbildung 4.13 erhalten werden. Vergleichen wird die Messung aus Abschnitt 4.2 mit der 3D Simulation eines Silberteilchens ($r = 100$ nm). Diese zeigt eine Ausprägung einer schwächer werdenden Gesamtstreuintensität, mit sinkenden Teilchengröße/Wellenlängen-Verhältnis und eine Verlagerung von Streuintensitäten zu breiteren Streuwinkeln. Der Simulation in Abbildung 4.13(a) ist die Messung einer Probe mit regelmäßigen Nanoteilchen auf einem Glassubstrat ohne Rückreflektor gegenübergestellt (Abbildung 4.13(b)).

Mit diesen Vorstudien und Simulationen ist ein Vergleich von Messungen, Mie Berechnungen und 3D FEM Simulationen - für die in Abschnitt 4.2 dargestellten Teilchensysteme von Siliziumoxid- und Silberteilchen - möglich. Allerdings können in der Simulation nur isolierte Teilchen betrachtet werden. Abbildung 4.14 betrachtet dabei normalisierte Intensitäten, da die Messung, abhängig von Messparametern, nicht mit der berechneten Intensität übereinstimmt. Die Streuintensität ist in Abhängigkeit vom Streuwinkel bzw. der Detektorposition dargestellt. Im Fall von Siliziumoxid zeigen die Messwerte eine erhöhte Streuintensität bei 25° und eine zweite Erhöhung für bei 50° . In der Mie Simulation überwiegt auch für Winkel von 10° die Rückreflexion. In der Kurve lassen sich lokale Maxima bei 30° und 55° schwach erkennen. Die FEM Simulation weist mehrere Moden auf, die vor allem durch das Glassubstrat verursacht werden. Diese stimmen nahezu mit der Messung überein, sind aber leicht zu niedrigeren Winkel verschoben. Es kann durch die leicht asymmetrische Messung und den Vergleich im Anhang A.3.3 eine bereits gute Übereinstimmung des Kurventrends bestätigt werden.

In der Studie für Silberteilchen mit Kontaktwinkel, wird diese Verschiebung von Messung und Simulation noch deutlicher. Abbildung 4.14(b) vergleicht die Messung mit einer Mie-Berechnung und der 3D FEM Simulation. Die Mie-Berechnung zeigt einen fehlerhaften Ansatz, da das Teilchen zu klein ist und vor allem durch das Querschnittsverhältnis von Wel-

4. Streuverhalten von Nanoteilchen

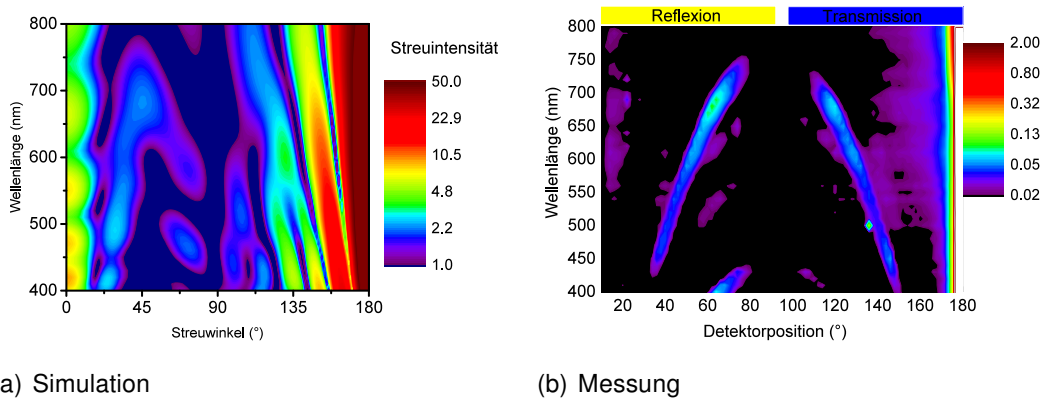


Abbildung 4.13.: Vergleich zwischen 3D Simulation und Messung von isolierten Silbernanoteilchen einer Größe von 100 nm. Streuintensität ist als Kontur augetragen und in Prozent angegeben.

lenlänge und Teilchendurchmesser bestimmt wird. In der FEM Simulation wird der Einfluss des Glassubstrates deutlich. Die Messung zeigt auch, durch die breite Messung (Winkelauflösung 5°), das scharfe Resonanzpeaks im theoretischen Ergebnis verbreitert werden.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass sowohl Mie Berechnungen als auch 2D FEM Simulationen nicht ausreichend sind um das komplexe Streuverhalten von Teilchen auf Oberflächen zu simulieren. 3D Berechnungen mit COMSOL zeigen tendenziell gute Übereinstimmung. Diese analysieren und berücksichtigen dabei aber nicht die Interaktion zwischen den Teilchen und so kommt es noch zu Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.

In dem folgenden Kapitel 5 muss gezeigt werden, welche experimentelle Nahfeldverteilung Silberpartikel auf einer Glasoberfläche aufweisen und welche Unterschiede es zu theoretischen Vorhersagen gibt. Dabei ist insbesondere von Bedeutung, ob bestimmte Teilchenkonfiguration zur Verstärkung und Abschwächung des lokalen erhöhten Feldes beitragen. Für die Verknüpfung mit dem Fernfeld, müsste das Nahfeld über einen großen Bereich vermessen werden, dies ist aber nur bedingt möglich.

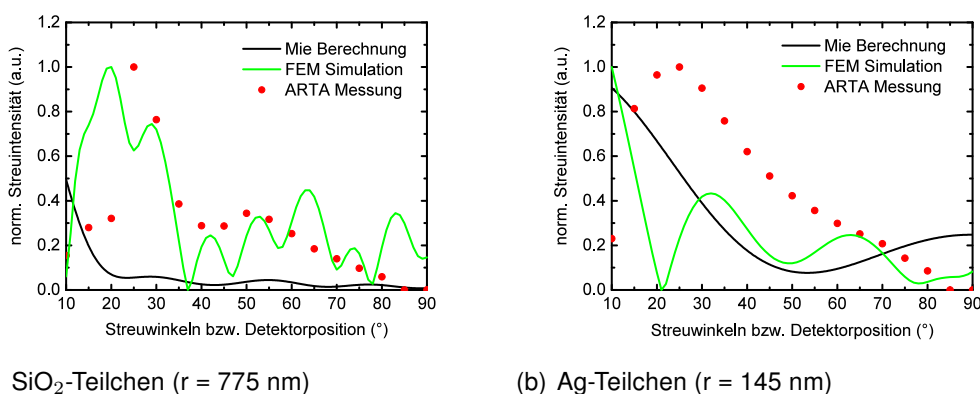


Abbildung 4.14.: Vergleich der Streuung zwischen Messung, Mie Berechnung und 3D FEM Simulation von Siliziumoxid- und Silberpartikeln auf einer Glasoberfläche bei einer Wellenlänge von 500 nm.

4.4. Diskussion in Bezug auf Fragen der Anwendung

Die Diskussion soll dazu dienen die gewonnenen Messdaten in einen Zusammenhang mit der in Kapitel 2.4 beschriebenen Anwendung zu setzen. Durch die Verwendung eines Rückreflektors zur Verstärkung des Streulichts, soll die Mehrfachreflexion an eben diesen System mit Glassubstrat und Rückreflektor diskutiert werden. Der Rückreflektor ist auch in den Anwendungen für streuende Teilchen nicht zu vernachlässigen. Dieser kann durch einen metallischen Rückkontakt oder selbst durch ein Aufbringen der Solarzelle auf eine metallische Oberfläche (Modulverbau) gewährleistet sein. Werden die Teilchen in Solarzellen integriert, kommt darüber hinaus eine Variation des einfallenden Lichts in Frage. Zwar wurde die Wellenlängenabhängigkeit in diesem Abschnitt bereits diskutiert, aber es ist auch möglich, dass das einfallende Licht nicht senkrecht zur Oberfläche auf die Probe auftrifft. Deshalb wird in diesem Abschnitt auf die veränderte Streuung bei schrägem Lichteinfall eingegangen.

Um die Erkenntnisse aus den oben gezeigten Messungen abzuleiten, wird am Ende des Kapitels eine Einschätzung der Streuwirkung vorgenommen. Es werden Parameter definiert, die zur Unterteilung von Teilchenverteilungen genutzt werden können. Diese Einteilungen lassen sich auch beliebig für andere Nanostrukturen einsetzen und anschließend quantitativ vergleichen.

4.4.1. Mehrfachstreuung durch Teilchensystem mit Reflektor

Im vorangegangenen Abschnitt 4.2 wurden Lichtstreuungen auf Glassubstraten mit Rückreflektor untersucht. Dabei soll in der Interpretation geklärt werden, ob durch den Reflektor an sich eine Veränderung in der Streuung bewirkt wird und wie sich diese Veränderung berechnen lässt. Häufig werden kompakte Bauteile, wie Solarzellen, durch Effizienztests charakterisiert. Dabei kann es vorkommen, dass der physikalische Effekt nicht identifiziert wird. Wird eine Solarzelle ohne und mit integrierten Nanoteilchen charakterisiert und verbessert sich durch das Einbringen der Nanoteilchen die Effizienz oder die Absorption des Absorbers, führt das in den meisten Publikationen zur Schlussfolgerung [12], dass die Lichtstreuung an den Teilchen Ursache für diesen Effekt ist. Wie stark dieser physikalische Effekt der Lichtstreuung tatsächlich ist, wird aber nicht gemessen. Dabei kann es vorkommen, dass gar nicht die Nanoteilchen selbst die Streuung wesentlich verbessern, sondern die Nanoteilchen nur im Wechselspiel mit einem Rückreflektor eine hohe Streuung aufweisen [80].

Es kommt zu einer Mehrfachstreuung (n -Anzahl der Mehrfachstreuungen), wenn die einfallende Welle in Transmission gestreut wird und anschließend wieder reflektiert auf die Nanoteilchen der Vorderseite trifft. Die Abbildung 4.15 stellt diesen Sachverhalt schematisch dar. Dabei wird die einfallende Welle zunächst an der Teilchen/Glas-Oberfläche gestreut (siehe Position **1** in Abbildung 4.15) und anschließend entweder (gestreut) reflektiert oder (gestreut) transmittiert (Position **2**). Im Falle einer Streuung in das Glassubstrat werden die Wellen an der Rückseite im gleichen Winkel reflektiert, mit dem sie eingefallen sind (Position **3**) und zur erneuten Streuung, diesmal an einer Glas/Teilchen-Oberfläche, (Richtung **4**) geleitet. Wird diese Welle über der Position **4** detektiert, dann enthält diese zwei Streuungen: einmal die direkte Streuung an der Vorderseite von **1** und einmal die zweimal gestreute Welle **4**. Wiederholt sich der Vorgang n -fach durch die erneute Reflexion an der von Teilchen besetzten Grenzfläche und wird die Welle zurück (gestreut) reflektiert kann sie erneut

4. Streuverhalten von Nanoteilchen

nach der Reflexion vom Reflektor mit den Teilchen an der Grenzfläche in Wechselwirkung treten.

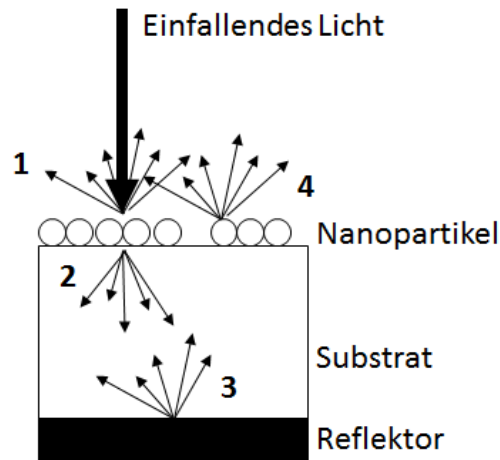


Abbildung 4.15.: Schematische Darstellung von Mehrfachstreuung.

Für die Analyse der Mehrfachstreuungen wurden regelmäßige metallische Nanoteilchen ohne und mit Rückreflektor vermessen. Abbildung 4.16 zeigt, wie die Streuspektren zu betrachten sind. Zunächst wird Licht in einem Winkel von 0° auf die Probe gerichtet und der Detektor um die Probe bewegt. Dabei nimmt der Detektor die Streuintensität in Reflexion bis 90° (gelb) und Transmission bis 180° (blau) auf. Zur einfacheren Darstellung sind diese beiden Farben als Indikatoren über der Streuspektrenmessung angegeben. In der ersten Darstellung ist eine Probe ohne Rückreflektor vermessen worden. Diese zeigt Reflexions- und Transmissionswerte in Abhängigkeit der Wellenlänge und des Streuwinkels. Bei einer Position von 0° wird eine direkte Reflexion erwartet. Anschließend erfolgt bis zu einem Detektorpositionswinkel von 90° die Reflexion. Die Probe zeigt eine definierte Streuung in breite Winkel, die von der direkten Reflexion 0° weg laufen, wenn die Wellenlänge des Lichts zunimmt. Bei 90° kann keine Streuung gemessen werden. Dies wäre nur der Fall, wenn sich die gestreute Welle parallel zur Oberfläche bewegt. Anschließend folgt von 90° bis 180° die Streuung, die das Substrat in Transmission verlässt. Bei 180° wird das Licht direkt durch die Probe transmittiert. Eine ähnliche Messung bis 90° ist auch für die Probe mit Rückreflektor in Abbildung 4.16 dargestellt. Beide Messungen unterscheiden sich insbesondere in der Intensität der Streuung. Die Reflexionsintensitäten sind in der Messung ohne Rückreflektor deutlich geringer, da das Licht auch transmittiert werden kann. Die direkte Transmission ist dabei mit 65 % am stärksten. Allerdings ist es technisch bedingt nicht möglich eine Messung der direkten Reflexion mit einem Rückreflektor aufzunehmen. Exemplarisch soll im Folgenden der Vergleich bei der Wellenlänge 600 nm stattfinden.

Bevor die Berechnung der Reflexion ohne bzw. mit Rückreflektor erläutert wird, sollen zwei wichtige Größen definiert werden. Anstatt die gemittelte Intensitätsfunktion zu benennen, soll im Folgenden die Funktion $I_{ES}(\lambda, \theta)$ eine Intensitätsfunktion der einfachen Streuung darstellen, die abhängig von der Wellenlänge und dem Detektionswinkel ist. Um diese zu ermitteln, wurde eine Probe in Reflexion und Transmission ohne Rückreflektor gemessen. $I_{Gesamt}(\lambda, \theta)$ stellt die Intensitätsfunktion mit Rückreflektor dar. Im Fall einer Messung ohne Rückreflektor ist $I_{Gesamt}(\lambda, \theta) = I_{ES}(\lambda, \theta)$.

Ausgehend von der vereinfachten schematischen Abbildung 4.15 soll eine summierende Gleichung für die Streuung an Substraten mit Rückreflektor abgeleitet werden, bei der

4.4. Diskussion in Bezug auf Fragen der Anwendung

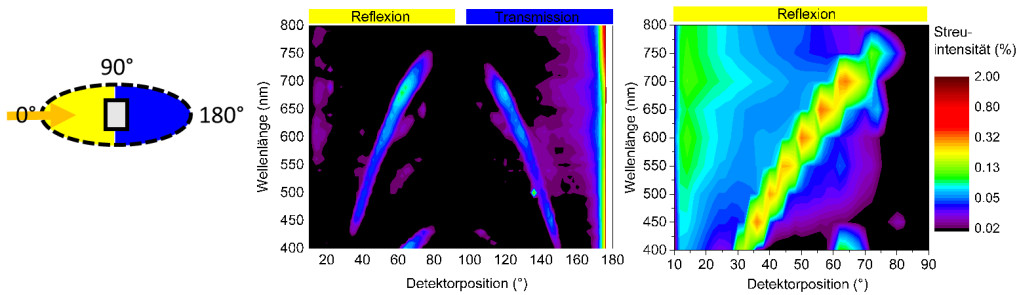


Abbildung 4.16.: 180° ARS-Aufnahme der Streuung von regelmäßigen Silberteilchen und Gegenüberstellung mit einer 90° ARS-Aufnahme der Streuung von regelmäßigen Silberteilchen mit Rückreflektor. Streuintensität ist in Prozent angegeben.

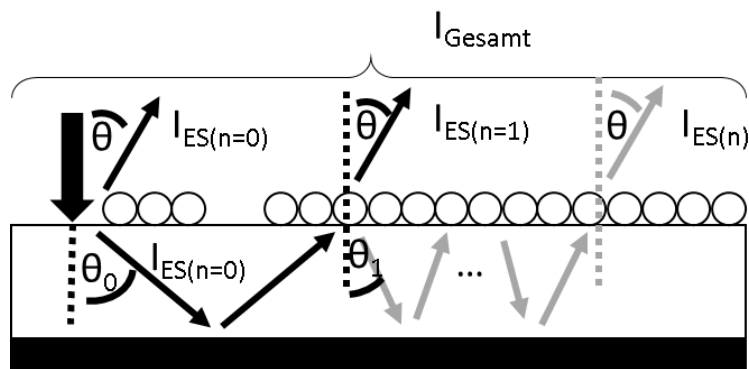


Abbildung 4.17.: Ableitung für die Mehrfachstreuung an Teilchenoberflächen und Substrat mit Rückreflektor.

es zu mehrfachen Einfachstreuungen kommt. In Abbildung 4.17 wird die Herleitung der Gesamtstreuung mit Rückreflektor I_{Gesamt} über mehrere Schritte gezeigt:

- I_{ES_n} Lichtintensität, die n -mal gestreut wurde ($n=0$ - einfach gestreut),
- I_{Gesamt} Lichtintensität, die beliebig gestreut wird und in der Abweichung der Streuwinkel wieder zum ursprünglichen Winkel führt

dargestellt.

λ beschreibt die Wellenlänge und θ ist der Streuwinkel. Dabei wird zunächst der Anteil der direkten Reflexion I_D berechnet. $I_{ES}(\lambda, \theta)$ bildet die Streufunktion ohne Rückreflektor ab, d.h. $I_D(\lambda) = I_{ES}(\lambda, \theta = 180^\circ)$ für direkte Transmission. Befindet sich ein Rückreflektor am System, so wird der Lichtstrahl zunächst durch die Teilchen transmittiert $I_{ES_{n=0}}(\lambda, \theta = 180^\circ)$ und kommt anschließend wieder zurück an die Teilchengrenzfläche, wo er gestreut wird $I_{ES_{n=1}}(\lambda, \theta)$. Dabei stellt n die Anzahl der Mehrfachreflexionen am Rückreflektor dar. Das Licht bewegt sich also zwischen Rückreflektor und Glasseite solange hin und her, bis es wieder aus der Glasseite austritt. In allen Berechnungen werden die Absorptionen im Rückreflektor und in den Teilchen vernachlässigt.

Im zweiten Schritt werden alle Winkelvariationen betrachtet, die durch eine einfache Reflexion am Rückreflektor zu einem bestimmten Streuwinkel führen können. Angenommen,

4. Streuverhalten von Nanoteilchen

das einfallende Licht wird in einem Winkel von θ zum Detektor gestreut. Dann kommt zum Anteil des Lichts von $I_{ES_0}(\lambda, \theta)$ noch ein weiterer Anteil $I_{ES_1}(\lambda, \theta)$ der durch eine Mehrfachreflexion entstand. Der Anteil entsteht durch eine Transmission des Lichts in der ersten Wechselwirkung mit der Teilchenoberfläche $I_{ES_0}(\lambda, \theta_0)$. Zur Vereinfachung sei hier ein Winkel von $\theta_0 = \theta + \delta_0$ angenommen. Dieser wird am Rückreflektor identisch reflektiert und an der Oberfläche gestreut mit $I_{ES_1}(\lambda, \theta_1)$. Da der Detektionswinkel mit θ festgelegt wurde, muss allgemein gelten: $0 = \theta_1 - \theta_0$. Somit stellt θ den finalen Streuwinkel oder besser, wie bereits verwendet, die Detektorposition dar. Durch die Einführung eines abweichenden Winkels δ , lässt sich schreiben:

$$0 = \theta_1 - \theta_0 \quad (4.4)$$

$$0 = (\theta \pm \delta_1) - (\theta \pm \delta_0) \quad (4.5)$$

$$\pm \delta_1 = \pm \delta_0 \quad (4.6)$$

Es wird deutlich, dass für die Reflexion in Richtung des Detektors eine Abweichung des streuenden Winkels in einer Reflexion wieder kompensiert werden muss. Für eine mehrfache Reflexion $n = 1$ gilt im einfachsten Fall:

$$I_{Gesamt}(\lambda, \theta, n = 1) = I_{ES}(\lambda, \theta_0) \cdot I_{ES}(\lambda, \theta + \theta_0 - \theta_1), \quad (4.7)$$

$$I_{Gesamt}(\lambda, \theta, n = 1) = I_{ES}(\lambda, \theta \pm \delta_0) \cdot I_{ES}(\lambda, \theta \pm \delta_0 \mp \delta_1). \quad (4.8)$$

Allerdings muss berücksichtigt werden, dass es für alle möglichen Kombinationen von δ gelten muss, wobei sich δ_1 aus der Gleichung 4.6 ergibt. Dieses δ_n stellt die Differenz aller vorherigen δ_{n-1} dar.

$$I_{Gesamt}(\lambda, \theta, n = 1) = \sum_{\delta_0=0^\circ}^{\theta-\delta_0} I_{ES}(\lambda, \theta \pm \delta_0) \cdot I_{ES}(\lambda, \theta \pm \delta_0 \mp \delta_1). \quad (4.9)$$

Für n Mehrfachreflexionen gilt Gleichung 4.10, wenn $\delta_0 = \delta_{0_i}$ und i alle Variationen der Winkelabweichungen darstellt. Dabei kann i beliebig gewählt werden.

$$I_{Gesamt}(\lambda, \theta, n) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\delta_0=0^\circ}^{\theta-\delta_0} \sum_i \underbrace{I_{ES}(\lambda, \theta \pm \delta_0)}_{\text{erste Streuung}} \cdot \underbrace{(I_{ES}(\lambda, \theta \pm \delta_{n_i}))^{(n-1)}}_{(n-1) \text{ Reflexionen}} \cdot \underbrace{I_{ES} \left(\lambda, \theta \pm \left[\sum_{n=0}^{n-1} (\delta_{n_i} \mp \delta_n) \right] \right)}_{\text{letzte (n-te) Streuung}} \quad (4.10)$$

Da Streuintensitäten nach der zweiten Streuung bereits unter 10^{-9} % liegen, wird die Anzahl der Mehrfachreflexionen auf $n = 5$ beschränkt. In Abbildung 4.18 ist das Ergebnis I_{Gesamt} der Berechnung dargestellt. Dabei ist als schwarze Kurve eine Messung mit Rückreflektor angegeben und die Messung ohne Rückreflektor mit rot angegeben. Durch die Berechnung ergibt sich die grüne Kurve. Es fällt auf, dass, wie durch die Berechnungen angegeben, eine Verschiebung der Streumaxima stattfindet. Dies ist durch die aufsummierten Winkel und Streuungen zu erklären. Jeder bevorzugte Winkel wird nun noch einmal an der Teilchenoberfläche gestreut und kann durch unterschiedliche δ verbreitert werden. War

4.4. Diskussion in Bezug auf Fragen der Anwendung

am Anfang eine starke Streuung bei 52° vorhanden, die immer noch hohe Streuintensitäten bei 50° bzw. 54° aufwies, so können die Winkel im Bereich von 50° und 54° bei einer Mehrfachstreuung deutlich höhere Intensitäten zeigen. Anhand der Beschreibung für Mehrfachreflexionen wird auch die 180° Streuaufnahme in Abbildung 4.16 besser erklärbar. Zwar zeigen metallische Nanoteilchen laut Literatur [46] vor allem Nahfeld- und Streuverstärkungen in das optische dichtere Material, doch schon bei der Transmission ohne Silberschicht auf der Rückseite kann es zur Reflexion am Glas kommen. Dadurch ist die Intensität der Streuspektren in Transmission geringer, aber auch schärfer als in der Reflexion in der selben Messung.

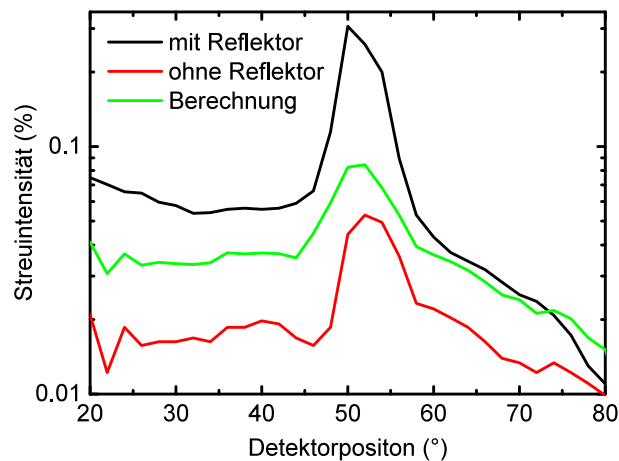


Abbildung 4.18.: Vergleich der Berechnung von Mehrfachstreuung durch einen Rückreflektor im Vergleich zur Messung der Probe mit und ohne Rückreflektor.

Die Interpretation von Streuspektren ist dabei immer mit einem besonderen Augenmerk auf die Messbedingungen möglich. So können eigentliche Totalreflexionen im Substrat nicht direkt gemessen werden. Die Integration über alle Winkelbereiche kann aber für eine Abschätzung genutzt werden, sofern eine Messung der direkten Reflexion möglich ist. Bei bekannten Streuspektren ist es nun möglich, die Wirksamkeit eines Rückreflektors zu bewerten. Gerade in Simulationen bereitet der Einsatz von Rückreflektoren durch die Vermischung verschiedener Simulationsmethoden (Teilchenstreuung (Simulation im Nanometerbereich), Substrat und Reflexion (Simulation im Millimeterbereich)) häufig unüberwindbare Herausforderungen.

4. Streuverhalten von Nanoteilchen

4.4.2. Abhängigkeit der Streuspektren vom Einfallswinkel des Lichts

In den oben ermittelten Gleichungen wird deutlich, dass ein schräger Einfall auf die Grenzfläche möglich ist. Dies tritt genau dann auf, wenn das Licht nicht nur im Substrat direkt zum Rückreflektor transmittiert wird, sondern eine Streuung an der Teilchen-Substrat Grenzfläche auftritt oder das Sonnenlicht schräg auf eine Solarzelle trifft. Dadurch ändern sich die Streuspektren. In Abbildung 4.19 ist die Messvariante für die folgenden Streuspektren schematisch dargestellt. Der einfallende Lichtstrahl trifft auf die verkippte Probe und die direkte Transmission bleibt, wie im linken Bild, unverändert bei 180° . Die direkte Reflexion verändert aber in Abhängigkeit der Verkipfung ihre Position. Während es im unverkippten linken Bild bei 0° zu einer direkten Reflexion kommt, wird bei einer Verkipfung der Probe um κ , die direkte Reflexion bei 2κ gemessen.

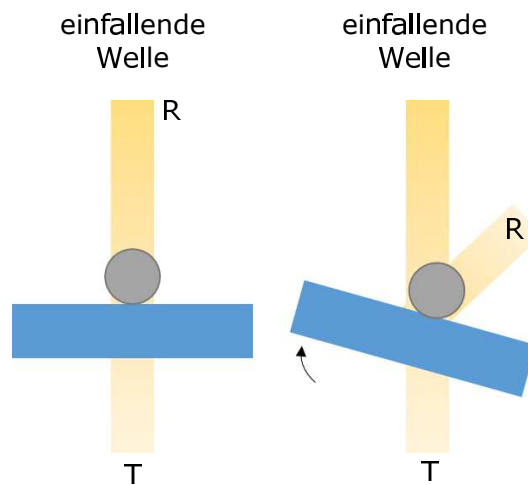


Abbildung 4.19.: Schematische Darstellung des Verkippens des Substrates in der Messvorrichtung.

Abbildung 4.20 zeigt das Streuverhalten von SiO_2 Teilchen auf einer Glasoberfläche ohne Rückreflektor mit einem Einfallswinkel des Lichts von 45° . Die direkte Reflexion ist deshalb bei 90° gelegen. Das Transmissionsmaximum liegt bei 180° . Dies ist auch in den Herleitungen der Formeln für die Mehrfachreflexion berücksichtigt worden. Die Streuintensität ist in Abhängigkeit der Detektorposition über mehrere Wellenlängen angegeben. Je größer die Wellenlänge, desto mehr verschiebt sich das Streumaximum in der Transmission in Richtung größerer Winkel. Dieser Effekt ist bereits im vorangegangenen Abschnitt diskutiert worden. In der Reflexion wird der Streureflexionspeak auch von 45° auf 15° verschoben.

Die Wellenlänge von 600 nm eignet sich für eine Variation der Einfallswinkel, da ein Vergleich aller Wellenlängen nur schwer darstellbar ist. Alle Messungen sind dazu im Anhang A.3.4 angegeben. In Abbildung 4.21 ist die Messung der Streuspektren an SiO_2 Teilchen mit einem Radius von 600 nm für eine Wellenlänge von 600 nm aufgezeigt. Der Lichteinfall wird von 5° bis 65° in 20° Schritten verändert. Dabei verschiebt sich das Streumaximum in der Transmission von anfänglich 225° auf 245° und der Anteil des gestreuten Lichts wird höher.

In der Reflexion werden vier Streumaxima sichtbar. Das erste ist durch die Limitierung auf 10° schwer als Peak zu erkennen. Die anderen liegen gemäß 2κ bei 50° , 90° und 130° . Zum Vergleich der Verschiebung der Streumaxima in Reflexion kann der Abstand zwischen direkter Reflexion und Streumaximum betrachtet werden. Dieser nimmt mit zunehmendem Einfallswinkel zu.

4.4. Diskussion in Bezug auf Fragen der Anwendung

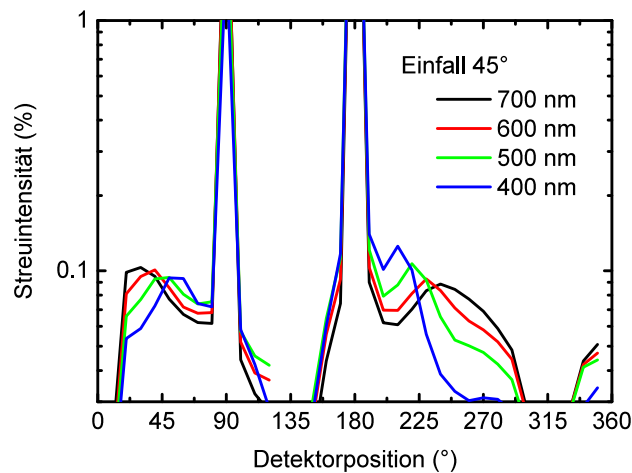


Abbildung 4.20.: Messung der Streuspektren an 600 nm SiO₂ Teilchen bei schrägem Lichteinfall (45°).

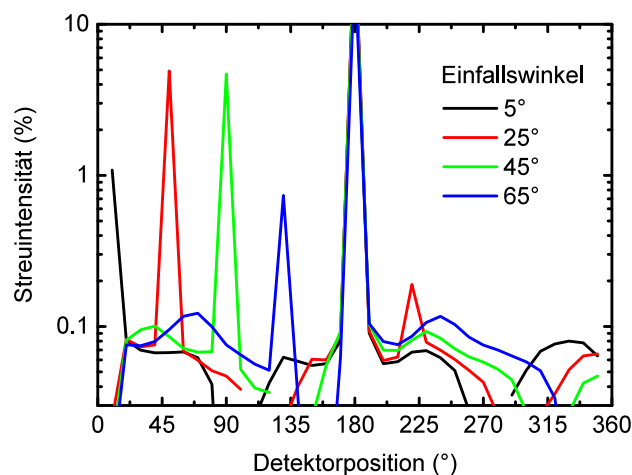


Abbildung 4.21.: Messung der Streuspektren an 600 nm SiO₂ Teilchen bei 600 nm Wellenlänge und variablem Lichteinfall in Abhängigkeit der Wellenlänge.

Folgende weitere Effekte sind zu beobachten:

- Zunehmende Streuintensitäten und abnehmende direkte Reflexion,

Durch den schrägen Einfall der Lichtwelle kommt es nicht mehr zur direkten Interaktion der Wellenfront mit dem Glassubstrat. Die geometrische Anordnung der dichtesten Kugelpackung der Teilchen führt dazu, dass sich zwischen den Teilchen noch Substratflächen befinden, die nicht mit Teilchen besetzt sind. Diese werden bei einem schrägen Einfall des Lichts nicht mehr erreicht. Gleichzeitig wird mit steigendem Winkel auch das Licht im Teilchen gestreut. Dabei kommt es zur Mehrfachstreuung von Licht an einer Teilchen-Teilchen Grenzfläche.

- Streuung in zunehmend breitere Winkelbereiche (von 225° auf 250°),

4. Streuverhalten von Nanoteilchen

Die Begründung kann in der perspektivischen Verkürzung der beleuchteten Fläche zu finden sein. Dabei werden durch vorangegangene Teilchen andere verdeckt. Es kommt zur teilweisen Abschattung von Teilchen und damit zur Streuung in größeren Winkeln.

- Verbreiterung der Streumaxima.

Durch die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen und die Mehrfachstreuung kommt es zur Verbreiterung der Streumaxima.

Zusammenfassend kann davon ausgegangen werden, dass für die mögliche Verwendungen von Nanostrukturen in Solarzellen die Chance besteht eine Nachführung zu vermeiden, ohne Streuverluste in Kauf nehmen zu müssen. Grundsätzlich gelten Systeme mit Nanosystemen für bestimmte Wellenlängen als empfindlicher und für Mikrokonzentratoren werden sogar Nachführsysteme unbedingt benötigt. Werden die Ideen aber auf immer kleinere Strukturen übertragen, bildet sich ein zusätzlicher Vorteil heraus. Anstatt empfindlicher auf die schräge Projektion der Sonne zu reagieren, können die Systeme einen Vorteil aus dem schrägen Einfall ziehen, zumindest in Bezug auf breitere Streuwinkel und den daraus resultierenden vergrößerten Weglängen im Absorber.

4.4.3. Abhängigkeit der Streuspektren von Teilchenparametern

Bei der Streuung von Teilchensystemen kommt es auf mehrere Faktoren an. Darunter sind nicht nur die Größe, Anordnung, Form und Material, sondern auch das Verhältnis der Brechungsindizes aller umgebenden Materialien entscheidend. Um die Ergebnisse systematisch zu bewerten, werden zunächst Kernkriterien definiert:

- Maximale Streuintensität,
- Auftauchende Trends und Breite der Streumaxima,
- Summierte Streuintensität im Winkel von 20° bis 70°,

und diese dann in der Tabelle 4.1 für die untersuchten Fälle dargestellt.

	reg. SiO ₂	reg. Ag	ran. Ag
Streuintensität (Peak)	0.71 %	0.32 %	0.2 %
Streuintensität (Bereich)	10°	5°	50°
Summierte Streuintensität (@600 nm)	2.4 %	0.8 %	1.0 %
Summierte Streuintensität (400 nm - 700 nm)	16.5 %	5.1 %	6.3 %

Tabelle 4.1.: ARS Messauswertung von unterschiedlichen Teilchensystemen (reg. - regelmäßig, ran. - zufällig)

Regelmäßige dielektrische Teilchen zeigen mit 0.71 % die absolute Peakstreuintensität. Es konnte gezeigt werden, dass hohe lokale Streuintensitäten durch die regelmäßige Anordnung der Teilchen entstehen. Dadurch ist der Hauptstreubereich mit 10° Winkelsegmentbreite sehr fokussiert. Werden kleinere regelmäßige Silberpartikel vermessen, zeigt sich auch hier ein deutlicher Peak. Allerdings mit einer schwächeren gesamten Streuintensität,

wenn die Streuintensitäten über Wellenlängenbereiche von 400 nm bis 700 nm und 20° bis 70° summiert werden. Unregelmäßige Silberteilchen streuen das Licht zwar nicht mit hohen Intensitäten, dafür aber gleichmäßig über große Winkelbereiche und große Wellenlängenbereiche. Die Streuung ist weniger abhängig von der Wellenlänge. Dies ist für Anwendungen vorteilhaft, bei denen Nanostrukturen mit breitbandigen Licht wechselwirken.

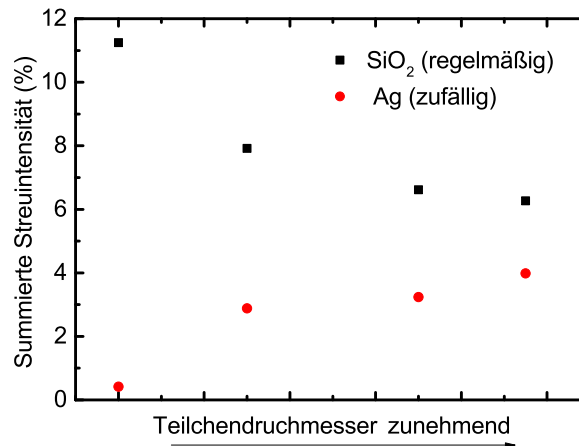


Abbildung 4.22.: Summierte Streuintensität über einen Winkelbereich von 45° bis 90° für dielektrische und metallische Teilchen.

Die Abbildung 4.22 zeigt die summierte Streuintensität für Streuwinkel über 45° an regelmäßigen dielektrischen Teilchen und unregelmäßigen metallischen Teilchen. Hier könnte eine Totalreflexion in einem Substrat oder dem Absorber der Solarzelle erwartet werden. Es wird deutlich, dass mit zunehmendem Teilchendurchmesser ein gegensätzlicher Trend stattfindet. Zum einen werden metallische Teilchen am Anfang stark absorbierend zu streuenden Teilchen mit immer höheren Moden (Vgl. Kapitel 2.2.1). Zum anderen wird die Streuung von dielektrischen Teilchen in diesem Winkelsegment immer geringer. Dies liegt vor allem daran, dass sich die Streuung in immer näheren Winkelbereichen zur direkten Reflexion zeigt (Vgl. Abbildung 4.8). Je größer das dielektrische Teilchen wird, desto größer wird das Verhältnis zwischen Durchmesser des Teilchens und Wellenlänge des Lichts.

4.5. Fragen zur Ursache der Streuung von wechselwirkenden metallischen Teilchen

Sobald die unregelmäßigen Teilchen auf der Oberfläche von Glassubstraten mit der einfallenden Welle in Wechselwirkungen treten, wird Licht gestreut. Liegen die Teilchen sehr nah beieinander, können sich auch Wechselwirkungen zwischen den Teilchen selbst ausbilden. Ein Ansatz ist es, dieses durch die Simulation verschiedener Teilchengrößen zu berechnen. Dabei werden die einzelnen Simulationsergebnisse für jeweils eine bestimmte Größe gewichtet und anschließend für alle Größen summiert. Die Ergebnisse sind aber noch nicht in guter Übereinstimmung mit den Messungen. Deswegen muss die Grundlage für die Teilchen-Teilchen Wechselwirkung genauer betrachtet und damit die Nahfeldverteilung von Teilchen untersucht werden. Dazu bieten sich zum einen klassische Simulationen der Nahfeldverteilung mittels FEM an, aber auch die Messung der Nahfelder mittels SNOM. Die

4. Streuverhalten von Nanoteilchen

Kenntnis dieser elektrischen Nahfeldverteilung kann anschließend helfen, das Verhalten von Nanoteilchen besser zu verstehen. Dabei kann es vorkommen, dass einzelne Teilchenkonstellationen kumulativ als größeres Teilchen wirken oder Effekte verstärken, in denen sich die Resonanz verlagert. Im nächsten Kapitel werden die Nahfeldverteilungen von unregelmäßigen und regelmäßigen Silbernanoteilchen charakterisiert. Zusätzlich zur geringen Streuintensität kann dann der Effekt der Nahfeldverstärkung gerade für die in Abbildung 2.14 gezeigten Varianten von grundlegender Bedeutung sein, um die Lichtabsorption in Solarzellen zu steigern.

5. Nahfeldmessungen mit unterschiedlichen SNOM Messmodi

Die Rasternahfeldmikroskopie ist eine Sondenmikroskopie, die es ermöglicht, zusätzlich zu hochauflösenden topographischen Informationen, eine optische Messung des Nahfeldes durchzuführen. Wie in Kapitel 2.3.2 erläutert, können dazu verschiedene Messmodi verwendet werden. Die Messung im Beleuchtungsmodus durch die Ausbreitung des induzierten Nahfeldes durch die Spitze und im Sammelmodus durch Beleuchtung der Teilchen und Detektion durch die Spitze stellen dabei die zwei wesentlichen unterschiedlichen Methoden dar. Beide Modi sind in Reflexions- und Transmissionskonfiguration möglich. In Abbildung 5.1 sind die Messvarianten dargestellt.

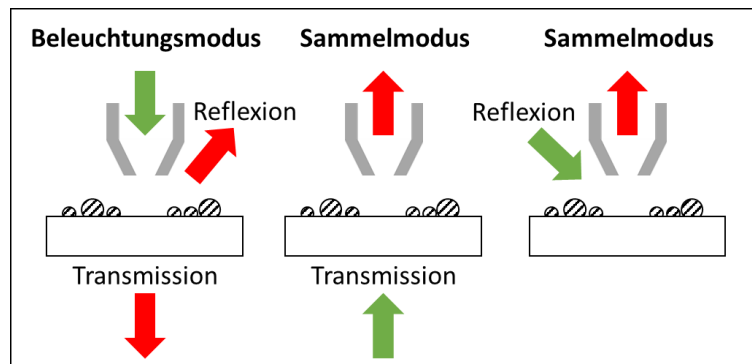


Abbildung 5.1.: Darstellung der vier unterschiedlichen Messmodi: Beleuchtungsmodus mit Reflexion und Transmission, sowie Sammelmodus mit Transmission und Reflexion.

In dieser Arbeit wird ein Messaufbau vorgestellt, welcher an einer Probenposition alle unterschiedlichen optischen Messmodi durchführen kann. Die Auflösung der SNOM Messung ist dabei optisch und topographisch den bisherigen veröffentlichten Messungen überlegen [91–93]. Durch dieses Vorgehen wird die Informationstiefe deutlich erhöht und eine quantitative Messung des Nahfeldes von metallischen Nanoteilchen durch die simultane Messung von Reflexion und Transmission möglich. Die Messungen im Beleuchtungs- und Sammelmodus müssten zu einem ähnlichen Ergebnis führen, wenn davon ausgegangen wird, dass die Messung reversible ist [94]. Allerdings kann es bei einer veränderten Spitze ohne symmetrischer Geometrie zu Abweichungen kommen.

Kurz gefasst

- Der Messaufbau für die optische Rasternahfeldmessung wurde so optimiert, dass eine hochauflösende Messung von vier optischen Bildern für eine topographische Stelle möglich ist.
- Durch die gewonnenen Reflexions- und Transmissionsdaten lässt sich durch Normierung auf die Messung einer Glasfläche die Streuung und Absorption quantitativ darstellen.
- Regelmäßige Silbernanoteilchen zeigen durch Defektstellen (Unregelmäßigkeiten, fehlende Teilchen im Muster) eine Verstärkung des Nahfeldes um den Defekt herum. Ansonsten weisen die Proben eine homogene Nahfeldverstärkung um die Teilchen selbst auf.
- Unregelmäßige Silbernanoteilchen weisen eine höhere, aber unkontrollierbare Nahfeldverstärkung von bis zu Faktor 10 im Vergleich zu Glas auf.
- Nanoteilchen sind in der Lage Nahfeldverstärkungen zu erzeugen, die nicht direkt am Teilchen liegen, sondern durch die Wechselwirkung zwischen diesen Teilchen entstehen.

5.1. SNOM Aufbau für mehrere Messmodi

Der einfache Messaufbau, wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, wurde zur flexiblen Messung aller Modi angepasst. Als Lichtquelle diente ein 532 nm Diodenlaser mit 10 mW, welcher mit einem Neutraldichtfilter (ND Filter) abgeschwächt wurde, um die thermisch empfindliche Beschichtung der Glasfaserspitze zu schützen, die sich am Ende einer optischer Monomode-Fasern (SMF) befindet. Der Lichtstrahl wurde auf einen 50:50 Strahlteiler gerichtet, der im Sammelmodus den Strahlengang für Reflexionsmessungen und Transmissionsmessungen aufteilt.

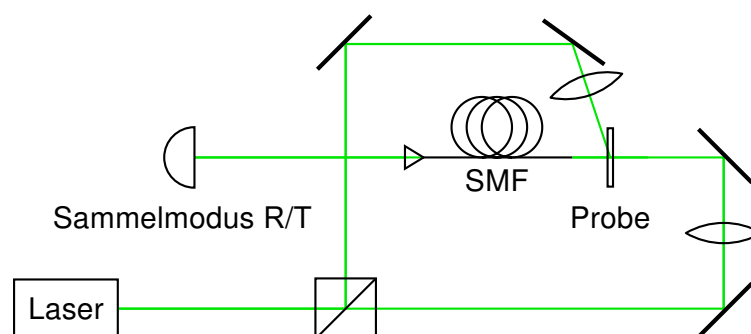


Abbildung 5.2.: Strahlenverlauf im SNOM Aufbau für die Messung im Sammelmodus.

Wie in der Skizze 5.2 verdeutlicht, gelangen somit beide Strahlen auf die Probe. Ein Lichtstrahl fällt auf die Vorderseite der Probe unter einem Winkel von ca. 50° , der andere Lichtstrahl kann die Rückseite beleuchten und damit eine Transmissionsmessung ermöglichen. Da beide Lichtstrahlen eine Wechselwirkung mit der Probe auslösen und diese über nur eine Messsonde (aluminiumbeschichtete Glasfaser Spitze) gemessen wird, müssen die Messungen separat voneinander durchgeführt werden. Dazu wird der Lichtstrahl entweder auf Seiten der Transmissionsbeleuchtung oder auf der Seite der Reflexionsbeleuchtung unterbrochen. Durch den Strahlenteiler besitzen beide Strahlenwege exakt die selben optischen Bauelemente und Lichtintensitäten. Die Probe wird nun abwechselnd von der Vorderseite und von der Rückseite beleuchtet. Das Nahfeld gelangt in die Apertur und kann in der Glasfaser propagieren. Durch einen SMA (Sub-Miniature-A) Faserkoppler ist es möglich direkt ein fasergekoppeltes Spektrometer anzuschließen. Dafür wurde ein Halter verwendet, der eine pure Faser temporär mit einem SMA Koppler abschließen kann.

Im Falle des Beleuchtungsmodus (Abbildung 5.3) wird der Lichtstrahl von dem Strahlenteiler direkt in ein Mikroskopobjektiv geleitet. Die SMA Verbindung der Messglasfaser wird vom Spektrometer getrennt und zur Lichteinkopplung vor dem Mikroskopobjektiv befestigt. Dadurch ist es möglich Licht direkt in die Glasfaser zu leiten. Die Spitze am anderen Ende der Faser übernimmt als Messsonde die Beleuchtung der Probe. Sie kann das Nahfeld über der Probe emittieren. Durch diesen Aufbau ist es möglich gleichzeitig Transmission und Reflexion zu detektieren, da sich beide Messvarianten in dieser Konfiguration nicht beeinflussen. In beiden Modi wurden im Verlauf der Anfertigung der Arbeit unterschiedliche Lichtquellen untersucht. Diese Untersuchungen ergaben, dass im Moment ausschließlich Laser mit einer Leistung von über 2 mW für die Messungen geeignet sind. Eine Versuchsreihe mit Weißlichtquellen (verschiedene LEDs) konnte aufgrund der geringen Einkopplung in den Lichtwellenleiter keinen Erfolg zeigen. Es wird nötig sein die Kopplungseffizienz zu erhöhen und gleichzeitig eine Wärmeentwicklung zu vermeiden. Dazu wird angeregt, eine fasergekoppelte Weißlichtquelle zu verwenden. Dies verringert jedoch die Auswertbarkeit von Nahfeldaufnahmen auf einem physikalischen Level, da viele Effekte sich durch die verschiedenen Wellenlängen überlagern können. Allerdings können gerade diese Wechselwirkungen mit einem breitbandigen Spektrum Aussagen über das reale Verhalten von Teilchen in der Verwendung von Solarzellen liefern.

Damit diese Messungen gelingen konnten, mussten kritische Anpassungen vorgenommen werden. Sie unterscheiden das in dieser Arbeit aufgebaute Mikroskop deutlich von anderen kommerziellen Geräten. Dies beinhaltet sowohl Hardware- als auch Softwarekonfigurationen:

- Speicherung der spektralen Informationen von bis zu drei Spektrometern in weniger als 5 ms für über eine Million Spektren, durch Umprogrammierung der internen Spektrometersoftware und Integration in ein LabVIEW Messprogramm
- Umbau der experimentellen Messaufbauten für den manuellen Wechsel zwischen Beleuchtungs- und Sammelmodus, durch Absetzen der Spitze von der Probe bei hoher lateraler Stabilität und einfachen Handgriffen beim Wechsel der SMA Glasfasermessspitze
- Hohe Stabilität und Reproduzierbarkeit der Daten am selben Probenort - die Kurzzeit- und Langzeitstabilität über mehrere Stunden bzw. Tage wird gewährleistet durch einen beweglichen Messtisch, aber bei fixer Spitzenposition.

5. Nahfeldmessungen mit unterschiedlichen SNOM Messmodi

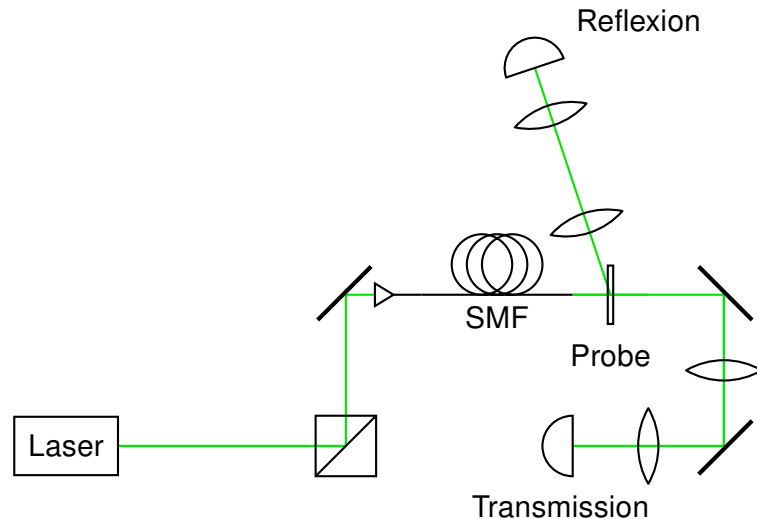


Abbildung 5.3.: Strahlenverlauf im SNOM Aufbau für die Messung im Beleuchtungsmodus.

Eine der größten Herausforderungen bei SNOM Messungen liegt in der Messspitze begründet [31, 64, 95]. Wie in Abschnitt 2.3.2 erläutert, handelt es sich bei dem Aufbau um ein Apertur-SNOM, welches in seiner lateralen Auflösung dem Streuungs-SNOM deutlich unterlegen ist. Dennoch bietet es gerade im Hinblick auf die optischen Daten einen Vorteil, da die Wechselwirkung zwischen Sonde und Probe direkt gemessen werden kann. Das Nahfeld breitet sich durch die Apertur aus und kann in der Glasfaser bzw. durch die Glasfaser propagieren. Damit ist der Messspitzen-Proben-Umgebung besondere Aufmerksamkeit in dieser Arbeit gewidmet. Ausgehend von einer metallummantelten Glasfaser Spitze sind die in Abbildung 5.4 dargestellten Parameter zu beachten. Der Glasfaserkern ist durch den grünen Laser ausgefüllt und beleuchtet das Teilchen. Umgeben wird die Glasfaser von einer Aluminiumbeschichtung. Das Licht tritt, hier vereinfacht dargestellt, aus der Spitze aus und trifft auf das Teilchen, welches auf einem Glassubstrat liegt.



Abbildung 5.4.: Besondere Einflussfaktoren auf die Messung in Bezug auf Proben- und Spitzenkonfiguration.

5.2. Messung einer Probe mit vier unterschiedlichen Messmethoden

Die im Experiment verwendeten Glasfasern wurden kommerziell durch das Unternehmen LovaLite [96] hergestellt. Dieses Unternehmen verwendet dabei das Spitzenziehverfahren einer SM450 Glasfaser und beschichtet diese anschließend mit einer dünnen Titan Adhäsionsschicht und 200 nm Aluminium. Dadurch entsteht eine Öffnung mit einem Durchmesser von 100 nm an der Spitze der Faser. Da keine Nachbearbeitung erfolgt, ist die Beschichtung körnig und weist eine nicht definierte Abschlussfläche auf. Durch REM Untersuchungen ist es gelungen ein genaues Profil einiger Spitzen zu erstellen, das sowohl für die Messungen in diesem Kapitel, als auch für die theoretischen Betrachtungen in Kapitel 6 von Bedeutung ist. Bei diesen REM Untersuchungen ist es aber sehr wahrscheinlich, dass die Sonde nicht mehr für eine Messung verwendet werden kann. Deshalb wurden nur exemplarisch Spitzen untersucht. Diese Untersuchungen können dem Anhang A.3.1 entnommen werden.

Ausgehend von einer Messung im Beleuchtungsmodus mit konstantem Abstand wird deutlich, welche Herausforderung die Messung birgt. Die nicht näher bestimmte Messsonde kann mit Rauheiten oder Verunreinigungen die Probe vermessen und gleichzeitig ist die Aperturhöhe nicht konstant. Die Wechselwirkung mit der Probe, also die kontinuierliche Messung der Oberfläche, beeinflusst nicht nur die Spitze, welche sich verformen kann, sondern auch die Probe an sich. Haften die Nanoteilchen nicht fest genug an der Glasoberfläche, kann es zu einer Verschiebung dieser Teilchen auf der Probenoberfläche kommen und es können akkumulierte Nanocluster während der Messung entstehen. Somit ist festzuhalten, dass für eine erfolgreiche Messung zwei Bedingungen erfüllt sein müssen.

- Die Messspitze muss unverändert bleiben.
- Die Probe darf sich nicht durch die Messung verändern.

Beide Bedingungen sind in der Realität schwer erfüllbar. Die Messspitze und die Probenoberfläche werden durch den Kontaktmodus gelegentlich verändert. Um die Reproduzierbarkeit einer Messung zu überprüfen, wurde die Oberfläche mehrfach vermessen. Damit konnten Veränderungen optisch und topographisch ausgeschlossen werden. Das Feedback für die Höhendetektion wurde sensitiv eingestellt und eine geringe Messgeschwindigkeit gewählt. Damit hat der Regelkreis ausreichend Zeit auf die veränderten Höhen zu reagieren.

5.2. Messung einer Probe mit vier unterschiedlichen Messmethoden

Unter der Verwendung aller optischen Messmodi und der Topographiemessung im Kontaktmodus wurden die Ergebnisse in Abbildung 5.5 erhalten. Das obere Bild zeigt die Topographie einer Probe mit regelmäßig angeordneten Nanoteilchen einer Größe von $142 \text{ nm} \pm 21 \text{ nm}$. Durch die Messung mit einer Messsonde, die größer ist als die Nanoteilchen selbst, sind diese Teilchen in der SNOM Topographiemessung mit einer Größe von 550 nm zu erkennen. Dies spricht für einen Messsondendurchmesser von ca. 400 nm. Wird von einem perfekten runden Teilchen ausgegangen, so kann durch die Abbildung der Spitze gesehen werden, dass diese nicht homogen geformt ist. Sie enthält Körnungen und eine u.U. innenliegende Apertur, über die sich anhand von topographischen Messungen hier keine konkreten Aussagen treffen lassen. Der Abstand der Teilchen ist ausreichend, sodass die Sonde die Glasoberfläche zwischen den Teilchen erreicht, auch wenn dieser Bereich zwischen den Teilchen weniger als $1 \text{ }\mu\text{m}$ beträgt. Dadurch kann es zu einer

5. Nahfeldmessungen mit unterschiedlichen SNOM Messmodi

Teilchen-Spitzenbeschichtung-Teilchen Interaktion kommen, die in den optischen Bildern beobachtet werden kann.

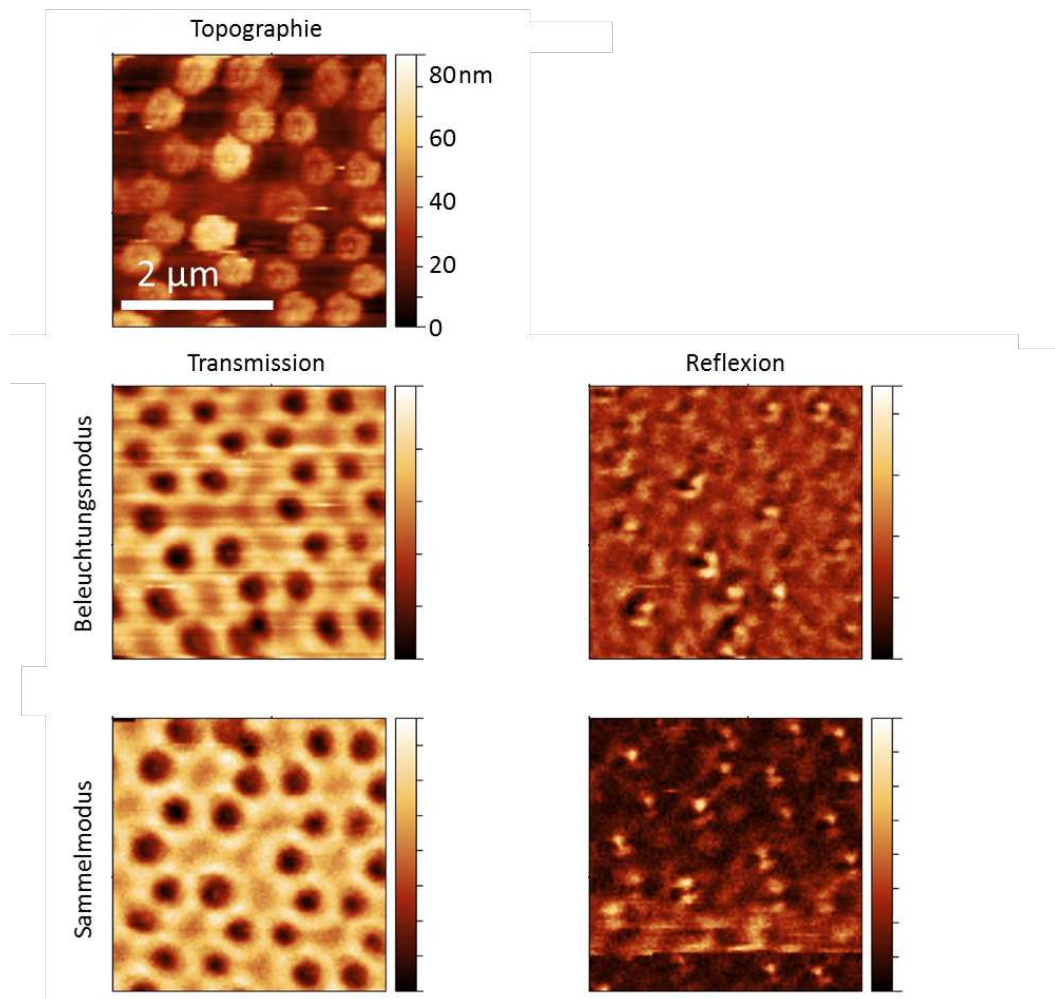


Abbildung 5.5.: SNOM Messungen der Topographie und optische Bilder im Beleuchtungs- und Sammelmodus unter Reflexion und Transmission einer Probe mit regelmäßigen Silberteilchen und einer Fehlstelle.

Unter der Topographie sind die optischen Messungen der Probe dargestellt. In der oberen Reihe handelt es sich um Messungen im Beleuchtungsmodus. In der Transmission erscheinen die Teilchen dunkel. Das Licht kann dabei entweder nicht die Spitze verlassen oder es wird absorbiert. Wird die Spitzenöffnung komplett durch das Teilchen geschlossen und hat das Teilchen einen ausreichenden Durchmesser, größer als die Eindringtiefe der Welle in das Material, kann das Nahfeld nicht propagieren. Der Sender und die Antenne werden zu einem System und zeigen ein gemeinsames Nahfeld. Ist dabei kein Teilchen in der Nähe, welches das Nahfeld propagieren kann, ist es nicht möglich eine Nahfeldverstärkung zu messen.

An den Rändern der Teilchen lassen sich erhöhte Messwerte feststellen. Jedes Pixel eines Bildes steht für die Auswertung eines Spektrums, welches in der Transmission aufgezeichnet wurde. Anschließend wird das Maximum des Peaks bei 532 nm bestimmt und dieser Wert für den Punkt $I_T(x, y)$ gespeichert. Die erhöhten Messwerte deuten dabei

5.2. Messung einer Probe mit vier unterschiedlichen Messmethoden

auf eine Verstärkung der Auskopplung des Lichts aus der Spitze hin. Wie in Kapitel 2.1.3 dargestellt, lässt sich durch die Plasmonentheorie zeigen, dass Nahfelderhöhungen vorwiegend am Rand metallischer Nanoteilchen entstehen, wenn eine polarisierte Welle auf das Teilchen von oben trifft. Diese, durch eine ebene Welle hervorgerufenen Schwingungen des quasi-freien Elektronengases, erhöhen das elektrische Feld. Wird ein Nahfeld in dieser Zone von einer Apertur emittiert, kann es durch das Nahfeld des Teilchens verstärkt und propagiert werden. Die Streifen im Bild lassen sich auf unterschiedliche Höhen der Messung zurückführen. Da die Topographiebilder, wie auch hier, nachbearbeitet werden (Linien- und Ebenen-Korrekturen) kommt es zu einer Verschiebung der Referenzhöhe für die optische Messungen. Um eine realistische Auswertung durchführen zu können, sollten topographische Korrekturen vermieden werden, solange diese nicht nur die Schiefelage der Ebene korrigieren. Die optischen Bilder enthalten aber keine Korrekturen und könnten Verzerrungen an Stellen aufweisen, an denen die Topographie nachbearbeitet wurde.

In der Transmission werden Verstärkungen um die Teilchen detektiert. Diese Erhöhungen werden aber auf der Höhe der Glasoberfläche und nicht mehr auf dem Teilchen selbst gemessen. Durch diese Erhöhung, weit von dem Teilchen entfernt (bis zu 300 nm), ist davon auszugehen, dass das Nahfeld am Teilchen noch höher sein muss. Die Theorie zur Nahfeldintensität fällt mit r^{-3} ab. In der Theorie der Nahfelddetektion durch einen Spalt verringert sich das Nahfeld mit e^{-r} . In beiden Fällen ist der Abfall signifikant. Die Spitze ist aber in der Höhe der Teilchen nicht mehr in der Lage die Nahfeldintensität zu bestimmen. Das kann zwei Ursachen haben.

- Die Höhe der Spitze erlaubt keine Detektion mehr (Abstand Spitze, Probe).
- Die Spitzenbeschichtung berührt das Teilchen und das Nahfeld kann nicht mehr propagiert werden.

Im ersten Fall ist die Spitzenhöhe auf der Höhe des Teilchens. Der Weg der Erhöhung kann vernachlässigt werden. Diese beträgt je nach Teilchen 50 nm bis 90 nm. Die Entfernung zum Teilchen sollte dabei so groß sein, dass es noch nicht intensiv mit dem Nahfeld zur Wechselwirkung kommt. Es kommt zum Nahfeldintensitätsabnahme. Ob die Berührung eines Nanoteilchens zum Abfall im zweiten Fall führt, muss durch Simulationen in Kapitel 6 überprüft werden.

Gegenläufig wird der Effekt bei der Reflexionsmessung sichtbar. Hier erfolgt eine Feldverstärkung am Teilchen. Aus der Literatur ist bekannt, dass Nahfeldmessungen in der Reflexion zu einer höheren Genauigkeit beitragen [97]. In der Transmission, kann je nach Zustand der Spitze, teilweise propagierendes Licht den Detektor erreichen, da dieser genau auf die Spitzenöffnung gerichtet ist. In der Reflexion kann das Nahfeld nicht zusammen mit den teilweise propagierenden Anteilen des aus der Spitze emittierten Lichts in den Detektor gelangen. Die Spitze mit ihrer breiten Beschichtung berührt die Probe. Das Nahfeld wird erst an einem Ende der Spitze propagiert, zu dem es geleitet wurde. Zugehörige Simulationen können dem nächsten Kapitel entnommen werden. Da zu jeder Position nur ein Nahfeld existiert, ist die Messung der Reflexion und Transmission die Messung eines Nahfeldes in unterschiedlich propagierende Richtungen.

Aus den Streuspektren des Kapitels 4 ist bekannt, dass die Streuwinkelintensitäten unterschiedlich sind. Für die Transmission kann die optimale Messung bei 180° zur einfallenden

5. Nahfeldmessungen mit unterschiedlichen SNOM Messmodi

Welle stattfinden. In der Reflexion ist das Maximum bei 0° nicht zugänglich. Hinter der Spitze kann kein Detektor platziert werden, sodass eine Integration aller Winkel vorgeschlagen wird [98]. In dieser Arbeit wird sich aber auf einen Winkelbereich beschränkt. Dabei wird der Detektor so positioniert, dass ein Maximum an Streulicht registriert werden kann. Somit wurde ein Winkel von ca. 50° für die Messung gewählt. Möglich wäre noch die reflektierte Welle in der Glasfaser zu nutzen. Dann wäre eine Messung der totalen Reflexion durch einen Strahlenteiler am Ende der Glasfasereinkopplung denkbar (dabei wären aber weiterhin die Effekte eines aus- und einkoppelnden Nahfeldes in der Spitze zu beachten und zu berechnen). Auf diese Messung wurde in der vorliegenden Arbeit verzichtet, um sich auf grundlegende physikalische Prinzipien zu konzentrieren. Auch wenn die Intensität des Streulichts für die Reflexionsmessung geringer ist, kann die Sensitivität gegenüber der Nahfeldänderung höher sein.

Im Reflexionsbild lassen sich hohe Werte für die Nahfeldmessung an den Positionen der Teilchen erkennen. Diese Erhöhungen des Nahfeldes sind leicht asymmetrisch, was sich aus der asymmetrischen Reflexionsmessung auf nur einer Seite ergeben könnte oder durch eine beschädigte, asymmetrische Spitze zu begründen ist. In diesen Positionen müsste die Spitze auch das Teilchen berühren. Sollte also, wie oben angeführt, eine Berührung eines Teilchens die Messbarkeit des Nahfeldes verringern, würde sich das in der Reflexion zeigen. Es liegt nahe, dass die Effekte auf die unterschiedliche Höhe zurückzuführen sind. Auch in der Reflexion kann der Abfall des Nahfeldes vor einem Teilchen (im Vergleich zum Glassubstrat) beobachtet werden. Allerdings ist die Feldverringerng weitaus schwächer ausgeprägt. D.h. es können keine kreisförmigen Nahfeldintensitätsabfälle detektiert werden. Damit besteht ein wesentlicher Unterschied zu den Transmissionsmessungen. Die Welle tritt aus der Spitze aus und muss nicht über die Grenzfläche Glas/Luft zur Spitze geleitet werden. In der Reflexion ist lediglich die Messung der Wechselwirkung von Spitze und Teilchen für die Ausbreitung verantwortlich.

Unter den Bildern der Reflexion und Transmission im Beleuchtungsmodus sind in Abbildung 5.5 die Messungen aus dem Sammelmodus gezeigt. Bei der Beleuchtung der Probe mittels Lasers und der Detektion des Nahfeldes durch die Messsonde, können auch zwei optische Messungen in Transmission und Reflexion durchgeführt werden. Da die Beleuchtung von zwei unterschiedlichen Richtungen durchgeführt wird und dies nicht durch eine Messung möglich ist, enthält die Messung im Sammelmodus zwei separate Nahfeldmessungen. Durch die getrennten Messungen im Abstand von 2 bis 3 Stunden, je nach Auflösung und Bildgröße, zeigt sich eine Verschiebung der Probe um nur wenige Nanometer zwischen den unterschiedlichen Messungen. Allerdings stehen für jede Messung auch topographische Informationen zur Verfügung, die zum Abgleich der optischen Daten untereinander genutzt werden können. Im Transmissionsbild wird eine ähnliche Nahfelderhöhung und -verteilung im Vergleich zur Messung im Beleuchtungsmodus über die gesamte Probe gemessen. Durch die in dieser Messung stabilere Höhenmessung der Sonde weist das Bild weniger Messfehler (Streifen) auf. Zugleich erscheint das Bild verrauschter, da eine Einkopplung des Lichtstrahls nicht mehr komplett durch ein Mikroskopobjektiv erfolgt (es ist kontrastschwächer trotz längerer Integrationszeit). Es wird eine größere Fläche beleuchtet (1 mm) und das Laserlicht auf der Probe nicht merklich fokussiert.

Im Reflexionsbild wird ein Unterschied zum Beleuchtungsmodus sichtbar. Zwar zeigen die Teilchen immer noch eine deutliche Feldverstärkung, allerdings sind diese nicht deckungsgleich mit der Messung im Beleuchtungsmodus. Die Ursache für diesen Effekt liegt in der

Polarisation begründet. Der Laser ist eine polarisierte Lichtquelle, diese wird aber durch die Glasfaser, vor allem aber durch die beschichtete Glasfaserspitze, verändert. Verschiedene Publikationen untersuchten den Einfluss der Spitzengeometrie auf die Nahfeldverteilung [62, 99]. In den Analysen der Messungen ist somit auf verschiedene Symmetrieebenen zu achten. Eine gezielte Steuerung der Polarisation ist mit unbearbeiteten Messspitzen nicht möglich. Die Messungen im Beleuchtungsmodus und Sammelmodus sind ohne Veränderung der Messspitze identisch [94]. Große Unterschiede ergeben sich in der Messung der Reflexion und Transmission.

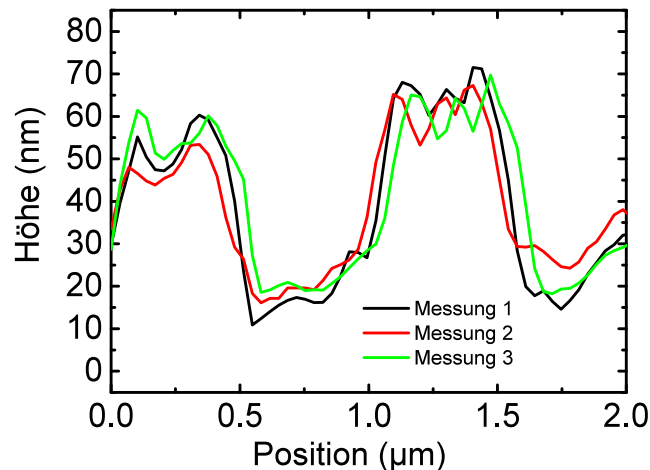


Abbildung 5.6.: Betrachtung mehrerer Topographiemessungen über eine Probe mit Silbernanoteilchen während der Aufnahme aller Messmodi an der selben Position.

Durch die unterschiedlichen Messungen werden sowohl Probe als auch Messspitze beeinflusst. Das Auflösungsvermögen und die Änderungen sind in Abbildung 5.6 für die drei vorangegangenen Messungen dargestellt. Sie weisen ein sehr geringes topographisches Rauschen von 3 nm auf. Gleichzeitig wird mit dem konstruierten und verbesserten Messaufbau eine Auflösung von 200 nm erreicht (Rechnung siehe Anhang A.3.2). Eine Verminderung der Auflösung erfolgt nicht und die Abweichung der Messungen liegt unter 5 %. Damit ist eine ausreichende Genauigkeit für die Messungen erreicht.

5.3. Diskussion und Auswertung

Auf die Auswertung der unbearbeiteten optischen Messergebnisse folgen in diesem Kapitel die Analyse zur Gegenüberstellung der einzelnen Messungen und die Diskussion ihrer physikalischen Gesamtbedeutung. Ausgehend von Reflexions- und Transmissionswerten kann die Streuung und Absorption berechnet werden. Aus allgemeinen Simulationen mit Nanoteilchen ist bekannt, wie sich diese in besonderen Teilchenkonstellationen verhalten. Die Plasmonenresonanz richtet sich damit nicht nur nach der Wellenlänge, der Teilchenform und der Teilchengröße, sondern auch nach deren Lage zueinander. Der Spitzeneinfluss auf die Nahfeldverteilung soll dabei im Abschnitt 6.3.2 diskutiert werden. Allerdings kommt es bei nicht geordneten Systemen, deren Teilchenabstand kleiner ist als eine Wellenlänge,

5. Nahfeldmessungen mit unterschiedlichen SNOM Messmodi

zu Wechselwirkungen zwischen den Teilchen selbst. Weiterhin ist bekannt, dass Artefakte auftreten können [62]. Diese sollen am Ende des Kapitels betrachtet werden.

5.3.1. Quantitative Untersuchung der Absorption und Streuung im Nahfeld

Mittels Reflexions- und Transmissionsmessungen lassen sich in den folgenden Messreihen Absorption und Streuung berechnen. Dazu wurde die oben gezeigte Probe auf die jeweiligen Nahfeldintensitäten der Glasoberfläche normalisiert. Diese Normalisierung muss erfolgen, da nicht bekannt ist, wie sich das gesamtpropagierende Nahfeld zusammensetzt. Ausgehend von einem Gegenstand, der zu 100 % das Nahfeld in die Transmission propagiert oder zu 100 % reflektiert, könnten die Spektrometer und die Messbereiche kalibriert werden. Dies ist allerdings nicht möglich, da bis heute keine Standards für die SNOM Technik existieren. Es fehlen sogar Referenzproben, die weltweit einen Vergleich von SNOM Systemen ermöglichen. Deswegen möchte diese Arbeit auf die Messung eines reinen Glassubstrates zurückgreifen, von dem die Fernfeldeigenschaften bekannt sind. Mit dieser Näherung ist zwar eine Abweichung zum Nahfeldverhalten möglich, sie garantiert aber das die gerätespezifischen und geometriespezifischen Unterschiede zwischen Reflexions- und Transmissionsmessung berücksichtigt werden.

Wie in Abschnitt 5.1 erläutert, unterscheiden sich die Strahlenwege für Reflexion und Transmission im Beleuchtungsmodus. Die Probe wird zwar mit der selben Intensität beleuchtet, allerdings kommt es durch die unterschiedlichen Spektrometer mit unterschiedlichen Messzeiten zu verschiedenen Signalstärken. Die Einkopplungseffizienz der mit der Probe wechselgewirkten Welle spielt dabei eine große Rolle. Je besser es gelingt, das Licht in die Spektrometer zu koppeln, desto besser ist das Signal-Rausch Verhältnis. Wird der Sammelmodus betrachtet, ergibt sich auf den ersten Blick ein großer Vorteil. Der Laser beleuchtet zum einen fast direkt die Probe von beiden Seiten. Wie oben aufgeführt, wurde darauf geachtet, dass der Strahlengang die identischen Bauteile besitzt. Zum anderen erfolgt die Detektion des Nahfeldes über die selbe Messsonde und das selbe Spektrometer in zwei separaten Messungen. Durch die hier vorgeschlagene Normalisierung auf das Glassubstrat werden bei zwei unabhängigen Messmethoden (Sammelmodus, Beleuchtungsmodus) die selben quantitativen Absolutwerte erzielt.

Für beide Messungen wird jeweils die gemessene Transmission bzw. Reflexion in jedem Punkt auf einen Durchschnittswert derselben normiert und anschließend gewichtet addiert. Dabei wird die Transmission mit 90 % und die Reflexion mit 10 % berücksichtigt. Diese Annahme ergibt sich aus den optischen Messungen im Fernfeld und stellt eine Näherung dar. Die gemessenen Intensitäten des Nahfeldes auf Glas entsprechen dabei in der Transmission $I_{Glas}(T)$ und in der Reflexion $I_{Glas}(R)$. Für die Intensität am beliebigen Ort ergeben sich die Intensitäten dann entsprechend: $I(T)$ bzw. $I(R)$.

$$I_{norm} = 0.9 \frac{I(T)}{I_{Glas}(T)} + 0.1 \frac{I(R)}{I_{Glas}(R)} \quad (5.1)$$

Liegt der Wert I_{norm} über 1, dann ist die Intensität höher als bei einer Messsonde auf Glas und das Feld ist verstärkt. Liegt der Zahlenwert unter 1, dann ist das Feld verringert. Mit dieser Methode ist es möglich auf Glas normierte Feldverstärkungen quantitativ zu interpretieren. Aus der Literatur ergibt sich ein über 10^5 mal so starkes Nahfeld im Ver-

gleich zu purem Glas [46]. Diese hohen Verstärkungen wirken direkt am Teilchen und sind nicht messbar, da die Spitzenöffnung nicht in diese Bereiche vordringen kann. Damit stellt sich die Frage, ob die Nahfelderhöhungen in dieser Größenordnung überhaupt existieren. In Abbildung 5.7 ist die normalisierte Feldverstärkung als Kontur-Diagramm farblich aufgetragen. Darüber befindet sich, als Liniengraph dargestellt (schwarz), die Höhenlinie der Topographie für die Messung im konstanten Abstand. Überall wo diese Kreise formen, liegen Teilchen vor. Die maximale Nahfeldstreuung beträgt 350 %, welches einer Erhöhung von 3.5 entspricht. Die Abschwächung des Feldes an den Positionen der Teilchen liegt bei 20 %. Dabei ist zu beachten, dass es sich lediglich um die Verstärkung des lokalen Feldes handelt.

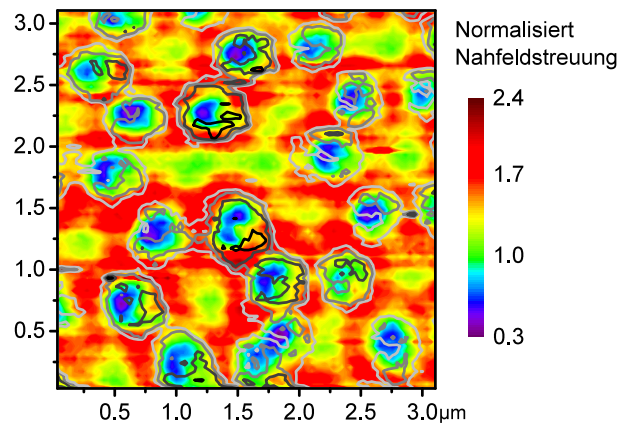


Abbildung 5.7.: Optische SNOM Messung von regelmäßigen Silberpartikeln auf einem Glassubstrat im Beleuchtungsmodus. Dabei wird das Streulicht auf die Verstärkung von Glas in Reflexion und Transmission normalisiert. Ein Zahlenwert von über eins entspricht einer Nahfeldverstärkung.

Durch die Apertur hindurch wird eine sehr hohe Feldenergie evaneszent emittiert. Die einzelnen Partikel tragen dazu bei das Feld zu propagieren. An Stellen, an denen die Partikel in der Regel eine Felderhöhung zeigen würden, tun sie dies deutlich stärker. Somit wird eine Abbildung der Nahfeldverteilung erzeugt. Die Probe zeigt ein regelmäßiges hexagonales Muster von Silberpartikeln. In der Mitte der Probe fehlt allerdings ein Partikel. Somit wird das sonst symmetrische Verstärkungs- und Abschwächungsmuster gestört. Es kommt zur Felderhöhung an den nächstgelegenen Partikeln, welche sich durch die Wechselwirkung mit der Spitze untereinander noch weiter fortsetzen kann. Diese Felderhöhung wird zwar topographisch auf der Höhe des Glases gemessen, ist aber immer noch detektierbar. Das spricht dafür, dass sich direkt am Partikel ein wesentlich höheres Feld befindet, welches durch die Spitzegeometrie nicht zugänglich ist. Direkt über dem Partikel kann von einem realen Wert ausgegangen werden, da die Spitze hier auf der Höhe des Partikels liegt. Wie sich die unterschiedlichen Höhen auf die Messung der Feldverstärkung auswirken, wurde bereits in einer Arbeit [100] diskutiert. Dabei ist es nur durch Einführung eines Kalibrierungsfaktors gelungen, den Abfall des Feldes durch eine Höhenkorrektur zu bestimmen. Zusätzlich zu der Berechnung des Beleuchtungsmodus liegen auch Berechnungen des Sammelmodus vor. Trotz unterschiedlicher Messungen und sehr unterschiedlichen Detektoranordnungen lassen sich Verstärkungen in der selben Größenordnung von 300 % nachweisen, wie in Abbildung 5.8 zu erkennen ist. Die Partikel sind dabei deutlicher in den Hö-

5. Nahfeldmessungen mit unterschiedlichen SNOM Messmodi

henlinien zu erkennen und das Signal-Rausch-Verhältnis konnte in der Messung optimiert werden.

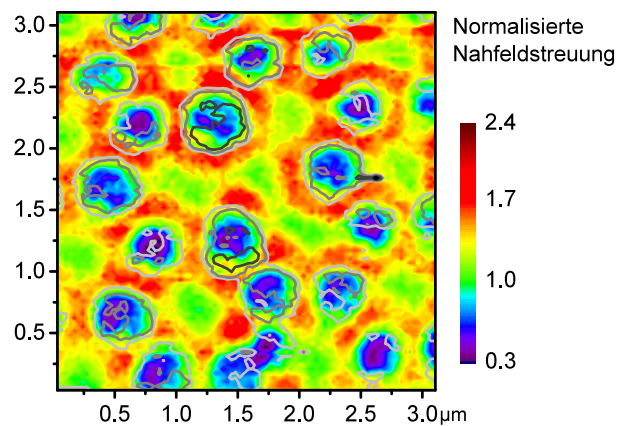


Abbildung 5.8.: Optische SNOM Messung von regelmäßigen Silberteilchen auf einem Glassubstrat im Sammelmodus. Dabei wird das Streulicht auf die Verstärkung von Glas in Reflexion und Transmission normalisiert. Ein Zahlenwert von über eins entspricht einer Nahfeldverstärkung.

In beiden Abbildungen sind die Abfälle des Nahfeldes über den Teilchen deutlich. Hier liegt die Vermutung nahe, dass es sich um die Abbildung der Apertur der Spitze handelt, die unterschiedlich ausgeprägt ist und während der Messung auch nicht verändert wird. Bei einigen Teilchen sind diese „Fingerabdrücke“ der Spitze sehr ähnlich. Bei anderen eher schwächer ausgeprägt. Mit der Simulation, könnte bei bekannter Spitzegeometrie, die laterale Auflösung der Messung unterstützt werden. Die Topographie zeigt einen größeren gleichmäßigen Bereich, während die optische Struktur weitaus mehr Feinstrukturen abbilden kann. Dies liegt begründet in der Ausbreitung der evaneszenten Welle der Spitze. Diese baut ein strukturiertes Nahfeld auf. Bewegt sich dieses in die Nähe eines Teilchens, wird das Nahfeld der Spitze zunächst minimal verändert. Dies trägt dazu bei, dass das Teilchen bereits detektiert werden kann, bevor die Spitze im Kontakt mit dem Teilchen ist. Beide Nahfelder beeinflussen sich bereits gegenseitig. Das dies so ist, kann bereits an den Strukturen in Höhe des Glassubstrates gesehen werden. Es kommt zu Felderhöhungen. Während im Sammelmodus diese Effekte von den Fernfeldwechselwirkungen und Streuungen von Teilchen ausgelöst werden können. Da eine große Fläche der Probe beleuchtet wird, ist dies im Beleuchtungsmodus nicht der Fall. Durch die selektive Beleuchtung einer bestimmten Teilchensituation, kann nur das lokale Nahfeld angeregt werden.

5.3.2. Vergleichsstudie an unterschiedlichen Teilchensituationen

Zusätzlich zu regelmäßigen Nanostrukturen sollen in dieser Arbeit auch stochastisch verteilte Nanoteilchenverteilungen untersucht werden. Diese haben hohes Potential eine größere Wechselwirkung zwischen den Teilchen aufzuweisen und damit das Feld überproportional zu verstärken. Wie in Abschnitt 2.3.2 aufgezeigt, werden eng stehende Teilchen auch zur Verstärkung spektroskopischer Effekte eingesetzt. Der Abstand der Teilchen und deren Durchmesser sind ausschlaggebend für die spektrale Empfindlichkeit dieser Nahfeldverstärkung. Mit der spezifischen Bewertung der Teilchen für die spätere Verwendung in

Solarzellen hätten stochastische Verteilungen den Vorteil der Nahfeldverstärkung für mehr als nur eine spezifische Wellenlänge. Die Verteilungen lassen sich dann, gemäß der Lage in der Solarzelle, einstellen.

Bereits 2013 konnten zufällige Verteilungen von Silbernanoteilchen im Nahfeld charakterisiert werden [79]. Diese Messungen wurden dadurch motiviert, dass Nanoteilchen das Nahfeld direkt an den Teilchen (< 50 nm) verstärken. Es gibt allerdings keine Möglichkeit mit der vorhandenen Spitzenkonfiguration in diesem Bereich, nah am Teilchen, Messungen durchzuführen. In Abbildung 5.9 sind die Messergebnisse für eine Probe mit stochastisch verteilten Silbernanoteilchen dargestellt, die teilweise große Abstände zum nächstgelegenen Nachbarn zeigen. Im oberen Bildabschnitt ist die Messung fehlerhaft verlaufen und die Normalisierung kann hier nicht funktionieren. An Stellen, an dem die zufällig verteilten Teilchen nah zusammenliegen, wird das Nahfeld verstärkt.

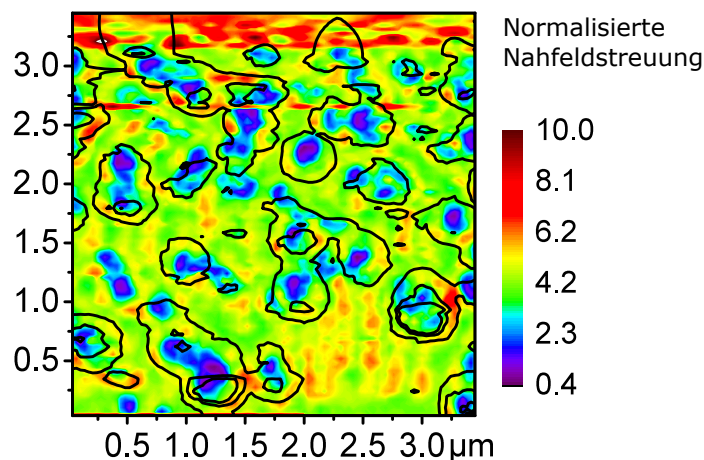


Abbildung 5.9.: Optische SNOM Messung von stochastisch verteilten Silberpartikeln auf einem Glassubstrat im Beleuchtungsmodus. Dabei wird das Streulicht auf die Verstärkung von Glas in Reflexion und Transmission normalisiert. Ein Zahlenwert von über eins entspricht einer Nahfeldverstärkung.

Die unterschiedlich großen Teilchen wechselwirken sehr komplex. Dabei kann es sein, dass durch die Wechselwirkung zweier ungleicher Teilchen eine Absenkung des Nahfeldes geschieht und die Absorption überwiegt. Die Streuung kann am Rand der Teilchen beobachtet werden, die zusätzlich in Schwankungen der Werte des Glassubstrates begründet liegen kann. Zwischen einzelnen Teilchen im unteren oder unteren rechten Bereich der Abbildung 5.9 ist eine Feldverstärkung zwischen den Teilchen entstanden. Spezifisch ist die Anordnung von drei Teilchen in der Mitte des Bildes. Hierbei wird zwischen den Teilchen das Feld verändert. In der Mitte des Dreiecks wird ein weiterer Abfall des Nahfeldes detektiert. Dieser Abfall findet auf der Höhe des Glassubstrates statt. Im Gegensatz zu oben gezeigten Beispielen wirkt diese Teilchenkonstellation eher als Felddämpfung und verhindert, obwohl kein Teilchen unter der Spitze anwesend ist, eine Nahfeldintensität, die sich auf einem Glassubstrat zeigen würde. Das obere Teilchen verstärkt allerdings das Feld lokal über 800 %.

Nicht dargestellt werden in den vorangegangenen Abbildungen die unterschiedlichen Anteile von Reflexion und Transmission. Es ist nicht zu erkennen, ob eventuell sehr hohe Anteile der Transmission oder der Reflexion für die Verstärkung verantwortlich sind oder beide

5. Nahfeldmessungen mit unterschiedlichen SNOM Messmodi

sich ergänzen. Dies ist insbesondere auch für die spätere Anwendung der Grundlagenuntersuchung von Bedeutung. In Abbildung 5.10 ist die Differenz zwischen normalisierten Transmissionswerten und Reflexionswerten wie folgt dargestellt:

$$I_{norm} = \frac{I(T)}{I_{Glas}(T)} - \frac{I(R)}{I_{Glas}(R)}. \quad (5.2)$$

Überwiegt dabei die Reflexion, ist der Zahlenwert in der Abbildung negativ. Überwiegt die Transmission, ist der Zahlenwert positiv. Wie für ein Glassubstrat zu erwarten, überwiegt durchschnittlich die Transmission. Nur die von Teilchen besetzten Stellen zeigen eine wesentlich höhere Reflexion und auch in der zuvor beschriebenen Dreieckskonstellation können erhöhte Reflexionswerte identifiziert werden. An jeder Stelle, an der eine Streuung über 500 % auftritt, überwiegen die Reflexionswerte.

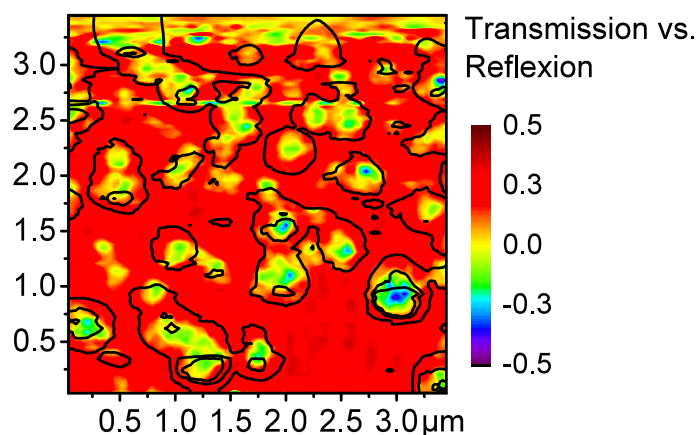


Abbildung 5.10.: Optische SNOM Messung normalisiert auf die Reflexion und Transmission eines Glassubstrates von stochastisch verteilten Silberpartikeln im Beleuchtungsmodus. Zahlenwerte geben die Differenz von Transmission und Reflexion wieder, wobei Zahlenwerte über null eine starke Transmission bedeuten.

Trotz des hier verwendeten Beleuchtungsmodus stimmen die Verstärkungen und Reflexionsergebnisse nicht ganz mit der Lage der Teilchen überein. Dies ist ein Indiz dafür, dass es sich nicht nur um die typischen Topographieartefakte handelt, die für SNOM Messungen zu erwarten wären (Vgl. Abschnitt 5.3.3). Vielmehr spielen auch die Nahfelder der Teilchen eine größere Rolle. Die Verschiebung der Felderhöhlungen ist nicht gleichmäßig und lässt sich nicht direkt auf Polarisationsprobleme zurückführen.

5.3.3. Messungen und Artefakte

Dennoch treten bei SNOM Messung häufig Artefakte auf, die auch in der Literatur diskutiert werden [62]. Diese sind in den meisten SNOM Messungen, auch in dieser Arbeit, enthalten. Im Folgenden soll der Beleuchtungsmodus analysiert werden, da für diesen eine größere Variation an SNOM Messungen vorliegt. Natürlich gelten die Artefakte auch abgewandelt in einer ähnlichen Form für den Sammelmodus. Während den Messungen sind drei unterschiedliche Arten von Artefakten aufgefallen:

- **Optische Artefakte** - Durch eine defekte Apertur wird das Nahfeld ungleichmäßig ausgekoppelt, es kommt zu verzerrten oder verschwommenen Abbildungen. Dabei kann es auch vorkommen, dass Verstärkungen gezeigt werden, die nur auf die Spitze selbst zurückzuführen sind.
- **Topographische Artefakte** - Wird mit einer zu großen Apertur bzw. Beschichtung gemessen, kann dies in den topographischen Messungen sichtbar werden. Wird diese Topographie so groß, dass trotz konstanten Abstand Modus in einer konstanten Höhe gemessen wird, verbindet die Spitze die Teilchen und erzeugt damit Artefakte.
- **Messartefakte** - Diese liegen begründet in der Spitze selbst, entweder durch die Bewegung der Spitze (Höhenartefakte) oder durch die ständige Verschiebung der Teilchen auf dem Substrat.

Um einen Eindruck der Messungen und der Näherung zum tieferen Verständnis der optischen Bilder zu gewinnen, soll in diesem Abschnitt eine Variation von SNOM Messungen gezeigt und diskutiert werden.

Abbildung 5.11 zeigt mit den Unterabbildungen eine vollständige SNOM Messung im Beleuchtungsmodus. Von links nach rechts sind die Topographie (Abbildung 5.11(a)), die optische Transmissionsmessung des Nahfelds (Abbildung 5.11(b)) und die optische Reflexionsmessung des Nahfelds (Abbildung 5.11(c)) dargestellt. In dieser frühen Messung der Arbeit fällt auf, dass die Topographie nicht hochauflösend abgebildet werden kann und es zu leichten Sprüngen im topographischen Bild kommt (teilweise gefiltert). Die Höhe wechselt an diesen Punkten sehr schnell. Dennoch kann eine optische Information gewonnen werden. Die Transmissionsmessung zeigt mit einem niedrigen Kontrast eine Nahfelderhöhung am rechten oberen Rand. In diesem Bereich ist kein Teilchen. Durch die Randlege bedingt, ist es auch schwierig die Teilchensituation dieser stochastisch verteilten Silbernanoteilchenprobe einzuschätzen. Deswegen wurde in den folgenden Messungen vorher eine größere Übersichtsmessung vorangestellt.

In der Reflexionsmessung ist der Kontrast stärker. An dem Ort, an dem die Transmissionsmessung eine Nahfelderhöhung zeigte, ist ein schwaches Feld zu erkennen. Dagegen ist eine Erhöhung im oberen rechten Gebiet gegeben. Bei beiden optischen Abbildungen ist keine direkte Relation von Topographie und Nahfeld gegeben. Um dies zu verbessern, wurde der Abstand der Nanoteilchen zueinander auf den Proben erhöht und die Einkopplung des propagierenden Lichts in die Spektrometer verbessert.

In Abbildung 5.12 sind Nanoteilchen mit einem großen Abstand zum nächstgelegenen Nachbarn gezeigt. Aufgrund des Verhältnisses der großen Spitze zu den kleinen Teilchen, können die Teilchen nicht genau abgebildet werden. Die Spitze ist aber klein genug, um eine grobe Forminformation aufnehmen zu können. In der Transmission ist, ähnlich einer

5. Nahfeldmessungen mit unterschiedlichen SNOM Messmodi

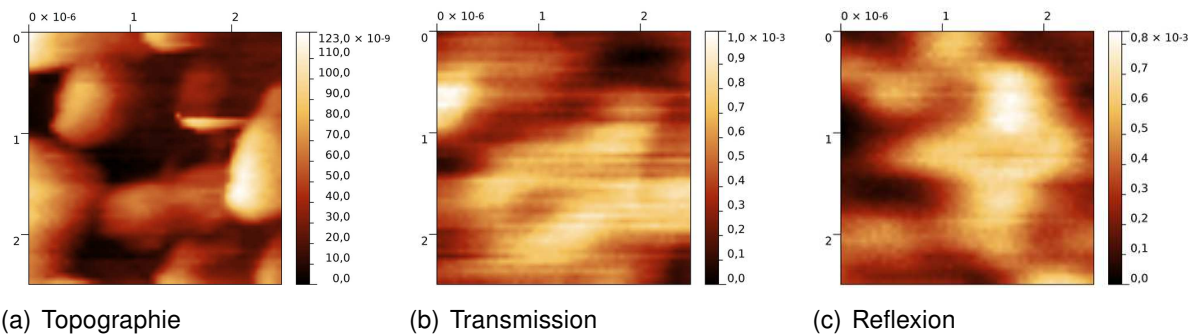


Abbildung 5.11.: Anfängliche SNOM Messung von stochastisch verteilten Nanoteilchen mit unzureichender Sensitivität der Höhenregelung (Abmessungen 2.3 µm x 2.3 µm).

Abzuschätzen, die Verstärkung des Nahfeldes auf einer Seite der Teilchen sichtbar. Dies könnte an der Polarisation des Lichts liegen oder auch ein Spitzeneffekt sein. In den Simulationen (Kapitel 6) kann gezeigt werden, dass asymmetrische Spitzen asymmetrische Nahfeldmessungen hervorrufen. Ein Spitzeneffekt ist deswegen wahrscheinlich. Allerdings kann in beiden Abbildungen 5.12(b) und 5.12(c) der Effekt gesehen werden, dass über dem Teilchen die Transmission abgeschwächt und die Reflexion verstärkt wird. Die Auflösung reicht aber nicht aus, um die Ursache dieses Verhaltens zu erklären.

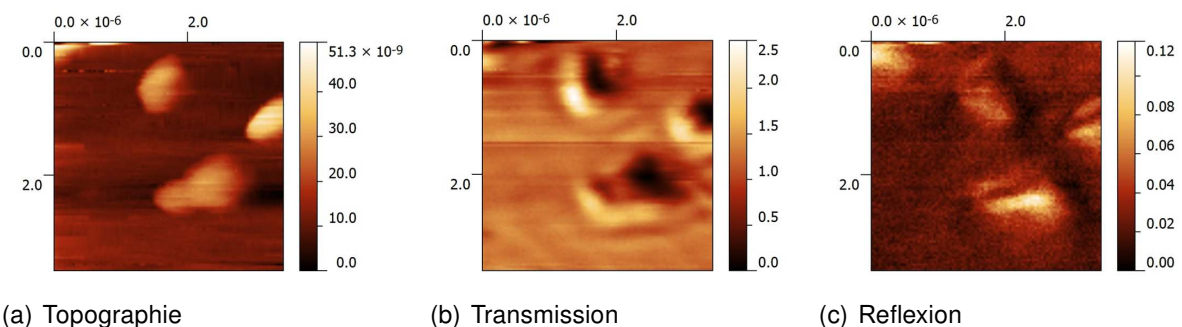


Abbildung 5.12.: SNOM Messung von stochastisch verteilten isolierten Nanoteilchen (Abmessungen im Bild unkalibriert 1.7 µm x 1.7 µm).

Um einen besseren Zugang zur Normalisierung auf die Glasfläche zu erhalten, wurden die SNOM Messungen so angefertigt, dass auf einer Messung große Teilchen-freie Bereiche vorhanden sind. In der Topographiemessung 5.13(a) stellt der gesamte obere Bildausschnitt eine unbedeckte Glasoberfläche dar. In der Transmission sind die Werte konstant. Das Fernfeld, welches teilweise durch die Spitze noch transmittiert wird, gelangt in das Spektrometer. Das Signal-Rausch-Verhältnis wird niedriger, da das Fernfeld Intensitätsschwankungen besitzt. Im Gegensatz dazu kann die Reflexionsmessung ein Nahfeld in diesem Bereich auflösen. Es entstehen Interferenzen von Wellen, welche sich bis in die Glasfreifläche ausbreiten.

Die genauere Untersuchung dieses Effekts soll in Abbildung 5.14(c) gezeigt werden. Die Auflösung in einem Bereich zwischen den Teilchen wurde verbessert. Aus Abbildung 5.13(a) wurde der untere linke Teil des Bildes zwischen den Teilchen vergrößert, in welchem die Teilchen eine Art Dreieck bilden (Vgl. Abbildung 5.14(a)). In der Reflexion sind die gleichen Wellenstrukturen auch in einer erneuten Messung mit höherer Auflösung zu

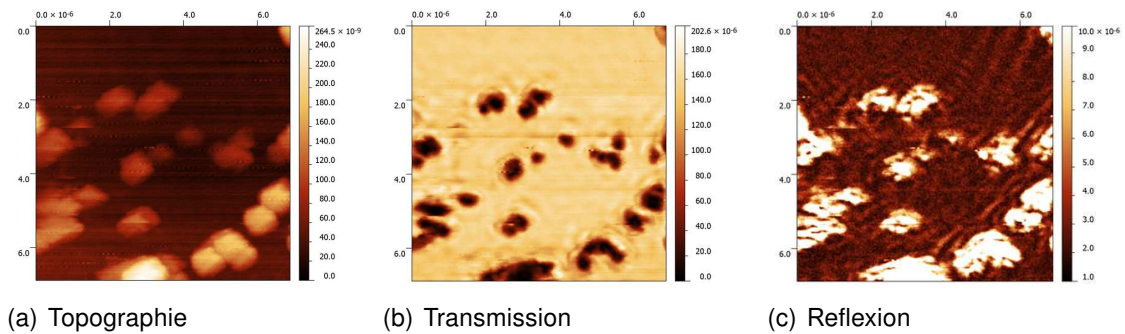


Abbildung 5.13.: SNOM Messung von stochastisch verteilten Nanoteilchen mit Glasreferenz (Abmessungen $6.9 \mu\text{m} \times 6.9 \mu\text{m}$).

erkennen. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass dieses Nahfeldmuster nicht nur einen Artefakt darstellt. Die Maxima des Nahfelds zwischen den Teilchen befinden sich in ähnlichen Bereichen wie in der vorangegangenen Messung 5.13(c).

In der Transmissionsmessung 5.14(b) folgt die Nahfeldveränderung der Topographie. So könnte auf eine artefakt-lastige Messung geschlossen werden. Jedoch wird im mittleren linken Bildrand sichtbar, dass sich ein zweites Minimum stärker ausbildet, als die Topographie in diesem Segment detektiert wird (also zwei Minima auf einer konstanten Höhe). Topographie und Transmission sind in diesem Bereich nicht deckungsgleich. Die Spitze kann jedoch die Topographie nicht immer so scharf abbilden, dass eventuell darunter liegende Teilchen topographisch erfasst werden können.

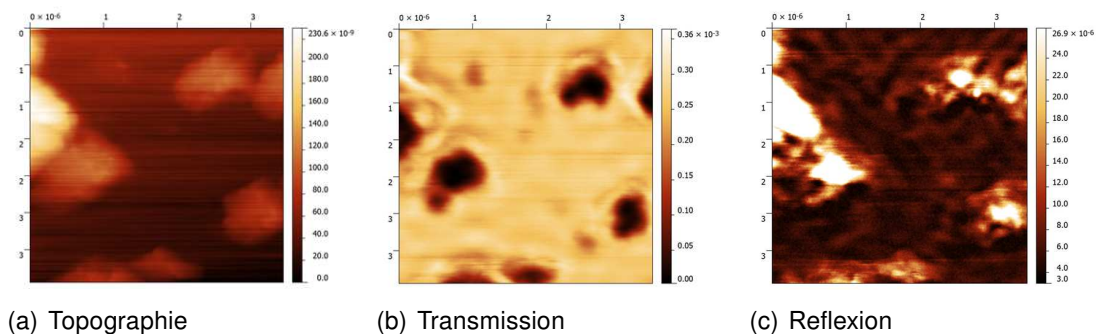


Abbildung 5.14.: SNOM Messung von stochastisch verteilten Nanoteilchen, vergrößert (Abmessungen $3.4 \mu\text{m} \times 3.4 \mu\text{m}$).

Ist die Spitze wesentlich größer als die Teilchen, kann es zu einer eingeschränkten Topographiemessung wie in Abbildung 5.15(a) kommen. Es kommt zu einer Faltung zwischen Spitze und Probe. Dadurch wird statt der Teilchen die Spitzengeometrie topographisch abgebildet. Durch die große Fläche am Spitzeneende werden die Teilchen miteinander verbunden. Es kommt zu Teilchen-Spitze-Teilchen Wechselwirkungen, die auch die optischen Aufnahmen stark beeinflussen. So lassen sich die Verstärkungen nicht von der Feldverteilung auf dem Glassubstrat trennen. Dieser Effekt ist auch in der Berechnung in Abbildung 5.9 deutlich geworden.

Ein anderes Verhalten wird sichtbar, wenn die Spitze in der Lage ist kleinste Teilchen zu detektieren, diese Teilchen aber keine Haftung an der Substratoberfläche besitzen (siehe Abbildung 5.16(a)). Dabei können die Teilchen über die Oberfläche bewegt werden. Dies geschieht auch, wenn die Sollwerteneinstellung für den Abstandsregelkreis zu stark ist. Die

5. Nahfeldmessungen mit unterschiedlichen SNOM Messmodi

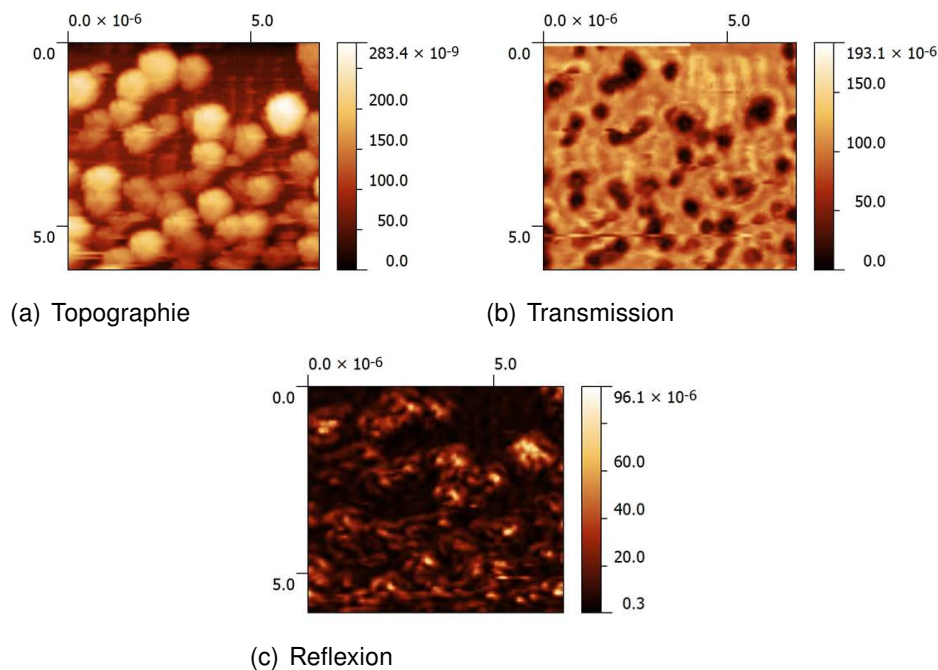


Abbildung 5.15.: SNOM Messung von stochastisch verteilten Nanoteilchen, Messung mit breiter Messsonde (Abmessungen $6.9 \mu\text{m} \times 6.9 \mu\text{m}$).

Kraft, die die Spitze auf die Probe ausübt, ist zu groß. Am Ende kann nur noch das Nahfeld von Teilchenclustern (Abbildung 5.16(b)) detektiert werden. Diese sammeln sich am Ende auf der Oberfläche. Die Messung 5.16 soll für den Vergleich mit späteren Simulationen genutzt werden (Kapitel 7).

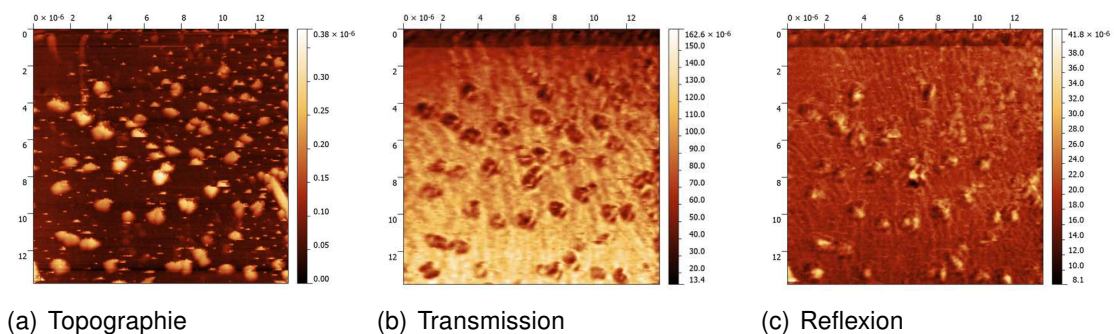


Abbildung 5.16.: SNOM Messung von regelmäßigen Nanoteilchen, Clusterbildung (Abmessungen $13.8 \mu\text{m} \times 13.8 \mu\text{m}$).

Anhand der Vergrößerung solcher Cluster, in Abbildung 5.17(a), können die Nahfelder mit einer höheren Auflösung vermessen werden. Sowohl in der Transmission (Abbildung 5.17(b)) als auch in der Reflexion (Abbildung 5.17(c)) zeigt sich eine komplexere Struktur des Nahfeldes. Mehrere Teilchen und die Spitze treten in Wechselwirkung miteinander. Dies erhöht die Komplexität der Auswertung und die Schwierigkeit der Interpretation. Aber es wird deutlich, dass das Nahfeld auch außerhalb der Teilchencluster erhöht werden kann. Im unteren rechten Bildausschnitt ist eine leichte Erhöhung des Feldes zu erkennen.

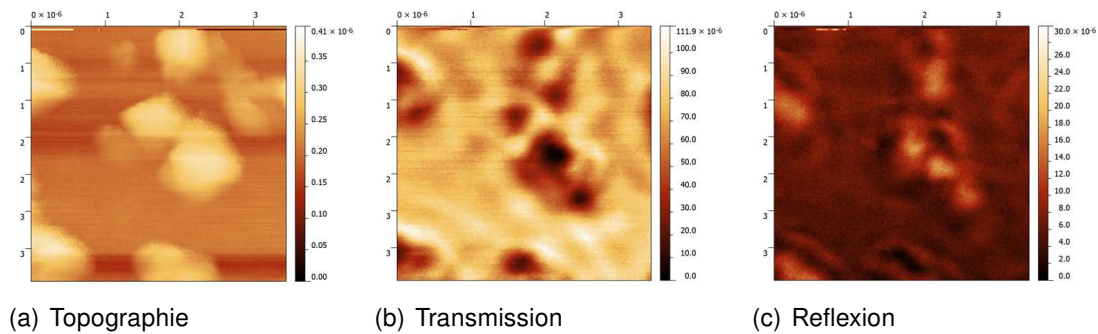


Abbildung 5.17.: SNOM Messung von regelmäßigen Nanoteilchen, vergrößertes Nanocluster (Abmessungen 3.5 µm x 3.5 µm).

Zuletzt sollen zwei verschiedene Artefakte gezeigt werden, um die Herausforderung der Auswertung solcher Messungen zu verdeutlichen. In der ersten Messung (Abbildung 5.18(a)) verliert die Spitze den Kontakt zur Probe und befindet sich im großen Abstand zu den Silberteilchen. Dennoch können optische Bilder erhalten werden. In der Transmission sind sogar Strukturen zu erkennen. Diese sind keine realen Nahfelder, aber eine Mischung aus Fernfeld- und Nahfeldeffekten. In einer Publikation [92] wurde bereits das Verfahren einer optischen Höhenmessung gezeigt. Hier fährt die Messsonde auf einem Bildquerschnitt langsam in z-Richtung von der Probe weg. Diese Messung in Abbildung 5.18 deutet darauf hin, dass eine solche Messung prinzipiell auch mit dem vorhandenen Messaufbau möglich ist. Allerdings muss die Aussagefähigkeit erst noch bewertet werden. Es ist schwer zu sagen, ob eine Verstärkung (vergleichbar mit den gemessenen Intensitäten) für Solarzellen auf der jeweiligen Messhöhe möglich ist.

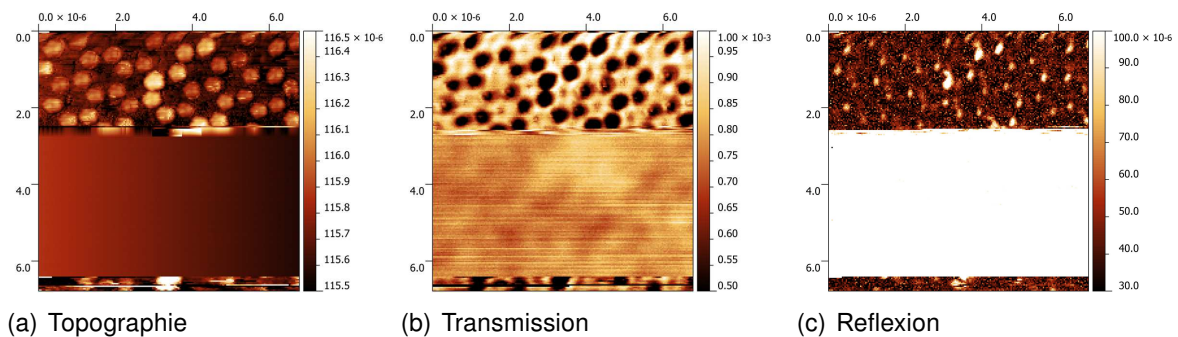


Abbildung 5.18.: SNOM Messung von regelmäßigen Nanoteilchen, Kontakt zur Probe wird verloren (Abmessungen 6.9 µm x 6.9 µm).

Abbildung 5.19(a) zeigt eine Messung im Sammelmodus, bei der die Spitze im Verlauf der Messung verändert wird. In der Mitte der Messung wird die Topographie wesentlich besser und die Auflösung der Messung wird so gut, dass der reale Abstand und die reale Größe der regelmäßigen Nanoteilchen sichtbar wird. Im gleichen Moment verringert sich der Kontrast des optischen Bildes (Abbildung 5.19(b)). Mit Hilfe der Simulationen im Abschnitt 6.3.2 dieser Arbeit, lässt sich bestätigen, dass dieser Effekt nicht durch die Beeinflussung des Nahfeldes über ein Teilchen an der Spitze hervorgerufen wird. Der kritische Faktor ist die Lage der Apertur zum Nanoteilchen, welches charakterisiert werden soll.

Die Messungen zeigen, dass Simulationen für ein tieferes Verständnis der optischen Daten notwendig sind. Es muss geklärt werden, welche kritischen Parameter für welche optischen Effekte verantwortlich sind, wie asymmetrische Spitzen die Messung beeinflussen

5. Nahfeldmessungen mit unterschiedlichen SNOM Messmodi

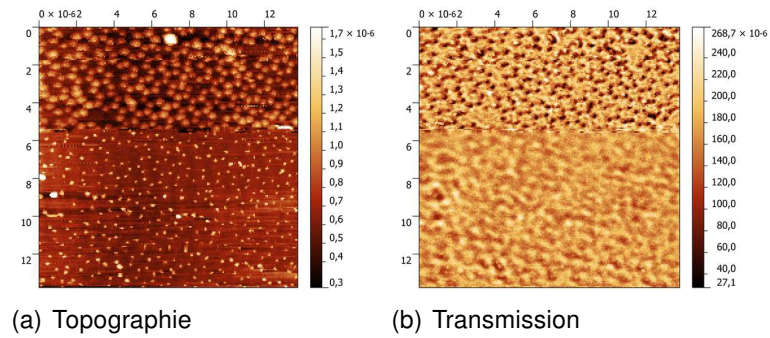


Abbildung 5.19.: SNOM Messung von regelmäßigen Nanoteilchen in unterschiedlichen Höhen (Abmessungen $13.8 \mu\text{m} \times 13.8 \mu\text{m}$).

und ob sich anhand einer bekannten Probe vorhersagen lässt, ob eine Messung sinnvoll und erfolgversprechend durchgeführt werden kann.

6. Simulation einer SNOM Messung

Im Verlauf dieser Arbeit wird deutlich, dass zur Interpretation von SNOM Messungen Simulationen notwendig sind. Diese müssen Aufschluss über das Wechselwirken von Sonde und Probe geben. Nur so können optische Bilder aussagekräftiger werden. Auch reichen die in der Literatur [64, 93] angegebenen optischen Berechnungen nicht aus, um Einflussfaktoren, beispielsweise die Spitzengeometrie, zu bewerten. Die Veränderungen an der Spitze wurden nicht systematisch durchgeführt oder zeigen keinen kompletten Abrastervorgang (mehrere Simulationen von Substrat bis über das Teilchen). Ausgehend von den in Kapitel 5 dargestellten Messungen und Herausforderungen für die Auswertung müssen Simulationen nicht nur die Teilchensituation wiedergeben, sondern die Messgeometrie ganzheitlich betrachten. Dazu ist es erforderlich die Messsonde, die Teilchen und das Substrat in die Simulation einzubeziehen. Während für die Auswertung von Teilchen im homogenen Medium noch Mie Berechnungen ausreichend sind, waren für winkelaufgelöste Streumessungen von Nanoteilchen auf einem Substrat bereits FEM Simulationen notwendig. In diesem Kapitel können die FEM Simulationen weiter ausgebaut werden, da die Untergliederung in kleine Elemente für komplexe Messgeometrie geeignet ist. Dazu wurde in dieser Arbeit die Simulationssoftware COMSOL Multiphysics verwendet. Die Simulationen sollen dazu beitragen ein genaueres Verständnis über die Nahfeldverteilung in einem von einer Sonde beeinflussten Teilchensystem zu erhalten. Gleichzeitig bereitet dieses Kapitel die Simulation einer realen Messung vor, welche in Kapitel 7 verglichen wird. Diese Vergleichsstudien sind in der Wissenschaft von neuer Qualität und Bedeutung, da meist nur Messungen bzw. Simulationen getrennt voneinander gezeigt werden und selten ein Abgleich beider Herangehensweisen ausgewertet wird.

Kurz gefasst

- Mittels FEM Simulation ist es gelungen realistische SNOM Messungen nachzubilden und die summierte Nahfeldverstärkung in Reflexion und Transmission zu ermitteln.
- Der Einfluss der Spitzengeometrie auf die optischen Messungen ist gering. Am schwierigsten ist die Höheninformation auszuwerten. Eine Abbildung aus topographischen Artefakten tritt aber bei den Simulationen nur in sehr geringem Maße bei den verwendeten Nanostrukturen ein.
- Asymmetrische Spitzen rufen eine asymmetrische Nahfeldmessung hervor.

6.1. Aufbau der Simulationsumgebung für realistische SNOM Messungen

In Abbildung 6.1 ist die Simulationsgeometrie schematisch dargestellt. In der Abbildung 6.2 ist das Simulationsmodell für eine Umsetzung in 2D gezeigt. Für die Simulation wurde zunächst eine zweidimensionale Geometrie verwendet. Zwar konnte im Kapitel 4 gezeigt werden, dass diese für winkelaufgelöste Streumessungen unzureichend sind. In der Simulation einer SNOM Messung ist der Effekt jedoch nicht dominierend. Die Simulationsumgebung ermittelt nicht eine winkelaufgelöste Verteilung, sondern das Integral der Feldverteilung an einer Grenzfläche. Des Weiteren ist das Nahfeld bei einer Kugel und einem Zylinder in der Querschnittfläche gleich. Nur die Wechselwirkung zwischen versetzt stehenden Teilchen kann nicht betrachtet werden. Die eingesetzte Simulationsgeometrie besteht aus einem Quadrat mit einer Kantenlänge von w_{BOX} mit begrenzendem PML mit einer Stärke von $d_{PML} = \lambda/2$. Um eine Grenzfläche zwischen Glas und Luft zu schaffen, wurde ein Rechteck in der unteren Hälfte eingefügt, welches auch das PML überlagert.

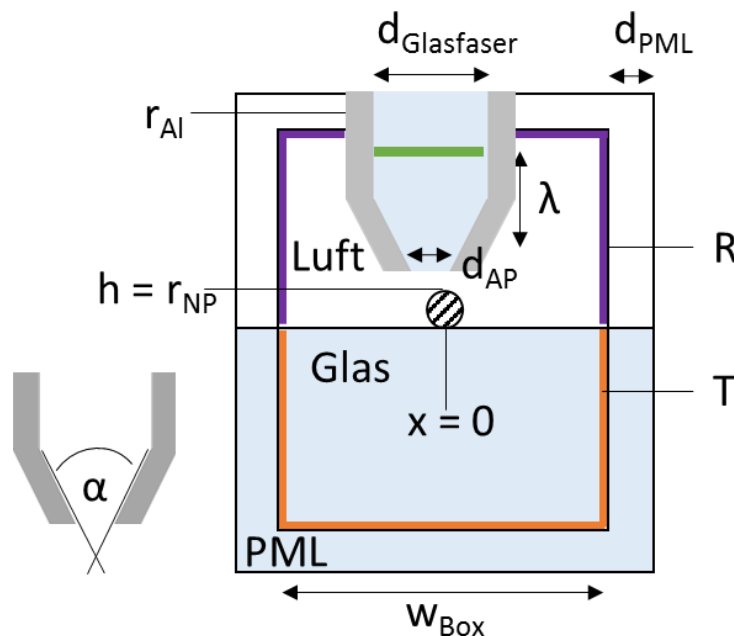


Abbildung 6.1.: Schematische Darstellung der Simulationsgeometrie mit Spitze, Teilchen, Umgebungsmedium (Luft) und Substrat (Glas).

Damit ergibt sich in der gesamten unteren Fläche ein Glasgebiet, darüber liegt die Fläche mit dem Brechungsindex des Vakuums. Dadurch entstehen zwei Flächen, die dem Material Vakuum mit $n=1$ und Glas mit dem der Wellenlänge entsprechenden Brechungsindex $n_{Glas}(\lambda)$ zugeordnet werden. Im nächsten Schritt wird ein Nanoteilchen mit dem Radius r_{NP} auf die Grenzfläche gesetzt und diesem der Brechungsindex von Silber zugewiesen. Die Werte für den Brechungsindex wurden aus der Literatur übernommen [101]. Zuletzt wird die Messspitze eingefügt, diese besteht aus einem weiteren Rechteck, welches der Glasfaser mit einem Durchmesser von $d_{Glasfaser}$ entspricht mit einer Aluminiumbeschichtung mit einer Dicke von r_{Al} und einer zulaufenden, ebenfalls beschichteten Spitze, die über eine Öffnung mit einem Durchmesser d_{Ap} und einem Spitzenwinkel α verfügt. Der

6.1. Aufbau der Simulationsumgebung für realistische SNOM Messungen

Spitzenwinkel ist gegeben durch die zulaufenden Beschichtungen im gedanklichen Schnittpunkt der beiden Geraden. Die Spitze ragt am oberen Ende in das PML und erhält eine Definition des Brechungsindizes in Abhängigkeit der Wellenlänge: im Kern der Glasfaser von Glas und in der Beschichtung der Glasfaser von Aluminium. Der Stufenindex der Glasfaser wurde vernachlässigt. Entsprechende Teile der Spitze im PML erhalten den jeweiligen Brechungsindex auch im PML.

Der Ausgangspunkt für die elektromagnetische Welle befindet sich in der Sonde (grüner Balken). Dieser ist genau eine Wellenlänge von der Spitzenöffnung entfernt. Andere Geometrien zeigen zwar das gleiche Verhalten für unterschiedliche Ausgangspositionen der Welle, jedoch kann es zu geringfügigen Verschiebungen im Ergebnisbild kommen, wenn die Kantenlänge der Simulationsbox variiert wird. Durch den fixen Abstand des Wellenports von der Sondenöffnung bleibt das Nahfeld gleich, auch wenn die Spitzenhöhe variiert wird. In der Simulation erfolgen anschließend zwei Berechnungen. Die erste Berechnung der Nahfeldverteilung wird für die Geometrie ohne Teilchen durchgeführt. Die Spitzenposition entspricht $x_{Spitze} \in \mathbb{R}/[0, w_{Box}]$, dabei werden im Glassubstrat alle Glas/PML Grenzflächen als Detektor genutzt und alle geometrischen Bestandteile der Spitze an die Position x_{Spitze}, h_{Spitze} bei einer Bewegung verschoben. Die Grenzflächen werden mit einem Detektor für die Messung des durchschnittlichen zeit-gemittelten Leistungsflusses ausgestattet und dieser über die gesamte Breite integriert (oberhalb der Glas/Luft Grenzfläche für Reflexion (lila), unterhalb der Glas/Luft Grenzfläche für Transmission (orange)). Diese Messports integrieren das anliegende elektrische Feld an jedem Knotenpunkt der jeweiligen Linie. Durch die niedrige Wechselwirkung zwischen Glasoberfläche und Glasspitze wird zwar nur eine geringe Auskopplung, ähnlich der Messung des Nahfeldes der Messsonde über dem Glassubstrat, erwartet, allerdings ist durch die unterschiedliche Ausbreitungsmöglichkeit bzw. die unterschiedlichen Entfernungen zum Detektor (je nachdem, ob sich die Spitze in der Mitte der Simulationsgeometrie befindet oder ganz am Rand) eine leicht unterschiedliche Ausbreitung des Nahfeldes berechenbar. D.h. liegt die Spitze nicht in der Mitte der Simulationsbox, erfolgt eine Beeinflussung durch die perfekt abgestimmte Schicht (PML). Damit dieses Grundrauschen nicht die eigentliche Simulation überlagert, wird in einem zweiten Schritt die Berechnung der gesamten Simulation mit Teilchen durchgeführt. Anschließend wird die Differenz des durchschnittlichen Leistungsflusses mit und ohne Teilchen gebildet. Damit wird folgender Wert erhalten:

$$T(x) = \int_{GF_l}^{GF_r} \bar{P}_{Sonde, Teilchen, Glas}(x, l) dl - \int_{GF_l}^{GF_r} \bar{P}_{Sonde, Glas}(x, l) dl. \quad (6.1)$$

GF soll hierbei die Grenzfläche von l - links bis r - rechts angeben und wird jeweils in einer Hälfte integriert. Für die Transmission wird der Leistungsfluss für die untere Hälfte der Simulationsumgebung (orange Linie) summiert. l stellt die Länge der Grenzfläche dar. Der Transmissionswert entspricht also der Differenz von Transmission mit Teilchen und Transmission ohne Teilchen. Der Wert ist somit auf eine Glasfläche normiert und Abweichungen aufgrund der Simulationsgeometrie sind bereinigt. Für jeden Messpunkt x , der der Position des Mittelpunktes der Spitze entspricht, muss diese Berechnung durchgeführt werden. Für alle möglichen Positionen der Spitze in der Messbox w_{Box} wird die Abrasterbewegung mit der Auflösung dx_{Spitze} nachempfunden. Ausgehend von dieser Grundsimulation kann eine Variation der Probenoberfläche, aber auch der Sonde an sich, durchgeführt werden. Dabei können auch die Detektorebenen neu gewählt werden. Eine Beschränkung der Detektorebene in Reflexion auf eine Seite wäre denkbar. Auch in der realen Messung wird nicht

6. Simulation einer SNOM Messung

über alle Streuwinkel integriert. Wird aber über die gesamte PML Grenzfläche summiert, fällt auf, dass die gemessene Absorption (Abs), die in klassischen Simulationen wie folgt dargestellt wird:

$$Abs_{Teilchen} + Abs_{Beschichtung} \propto \bar{P}_{EinkommendeWelle} - \bar{P}_{Transmissionsports} - \bar{P}_{Reflexionsports}. \quad (6.2)$$

Und dabei gibt diese nicht nur die Absorption des Teilchens wieder, sondern vielmehr die Absorption des Gesamtsystems, an dem auch maßgeblich die Spitze, hier die Aluminiumbeschichtung, beteiligt ist. Für die Verwendung des Sammelmodus kann auch der Ausgangspunkt der Welle auf die Seite der BOX/PML-Grenzfläche verschoben werden und die Detektorebene wird in die Messsonde eingefügt. Auch hier werden realistische Simulationswerte erreicht. Die eingekoppelte absolute Leistung ist aber wesentlich geringer, da hohe Streuverluste auftreten.

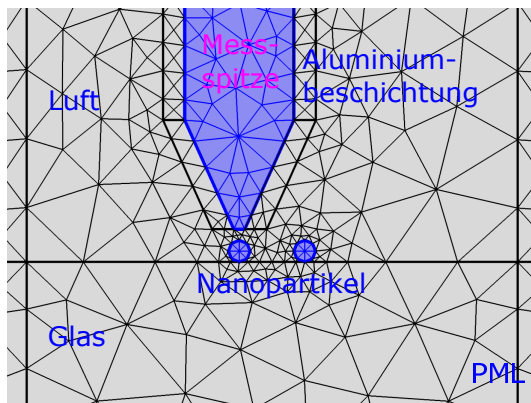


Abbildung 6.2.: 2D Simulationsgeometrie.

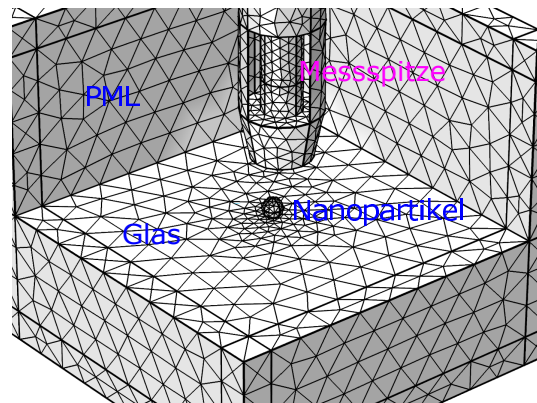


Abbildung 6.3.: 3D Simulationsgeometrie.

Gleiches grundlegendes Simulationsprinzip findet auch in der dreidimensionalen Geometrie Verwendung. Diese ist in Abbildung 6.3 gezeigt. Hier werden Messspitze und Teilchen rotationssymmetrisch dargestellt und die Box extrudiert. Für die Spitzenposition kommt eine weitere Koordinate hinzu, da sie sich nicht nur auf einer Geraden, sondern einer x,y Ebene (Oberfläche) bewegt, und durch x_{Spitze} , y_{Spitze} , h_{Spitze} bestimmt wird. Da die Simulation durch die unterschiedliche Position der Spitze nur teilweise symmetrisch ist und zwar nur genau dann, wenn die Probe eine Symmetrie besitzt, ist eine Simulation mindestens zur Hälfte (2D) oder zu einem Viertel (3D) der Oberflächenebene notwendig. Für unsymmetrische Spitzen muss die Simulation unabhängig von der Probe auf der gesamten Ebene durchgeführt werden. Das bindet sehr hohe Rechnerkapazitäten und so zeigen die Simulationen mit einer Elementstruktur von 10 nm bis 50 nm eine Rechenzeit von 4 Stunden bis 3 Tagen unter Verwendungen einer Servers (Microoptix5) mit Intel Xeon Prozessor 2.6 GHz / 2.6 GHz mit 64 GB RAM. Die in der Arbeit gezeigten Parameterstudien wurden mit 2D Simulationen durchgeführt, um möglichst viele Messsituationen zu untersuchen. Eine Simulation in 3D wäre für komplexe dreidimensionale Teilchensituationen zu bevorzugen. Auf diese dreidimensionale Simulation soll im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen werden.

6.2. Berechnung der Nahfelderhöhung in FEM Simulationen

Mit den Simulationen lassen sich nicht nur die optischen SNOM Messungen durch Sonden an der Simulationsbegrenzung für den Leistungsfluss berechnen, sondern auch die Nahfeldverteilung an sich. Da die Nahfeldverteilung nur eingeschränkt Auskunft über die propagierende Welle gibt, ist eine tiefere Interpretation der Nahfeldbilder nicht möglich. Zwar können durch die Verschiebung der Spitzenposition unterschiedliche Grade der Auskoppplung qualitativ visualisiert werden. Ein vergleichbarer Zahlenwert entsteht dabei aber nicht. In der Abbildung 6.4 ist eine Verteilung des elektrischen Feldes zwischen Teilchen und Spitze gezeigt. Dabei wird Licht durch die Spitze emittiert und das Teilchen beleuchtet. Die Beschichtung der Spitze interagiert mit der Welle und bildet ein Nahfeld aus, welches von der Beschichtung selbst beeinflusst wird. Dargestellt ist dabei die Differenz der elektrischen Felder zwischen der Simulation mit und ohne Teilchen. Das elektrische Feld in der Spitze, welches im Wesentlichen den Ausgang der Wellenfront darstellt, ist deutlich schwächer wenn es die anregende Welle enthalten würde. Stattdessen ist in der Spitze die direkte Reflexion des Nahfeldes zu sehen. Eine ähnliche Messmethode wurde bereits im Kapitel 5 erläutert. Die interne Reflexion des Nahfeldes ist in der Spitzenposition, bei der sich die Spitzenöffnung direkt über dem Teilchen befindet, am größten.

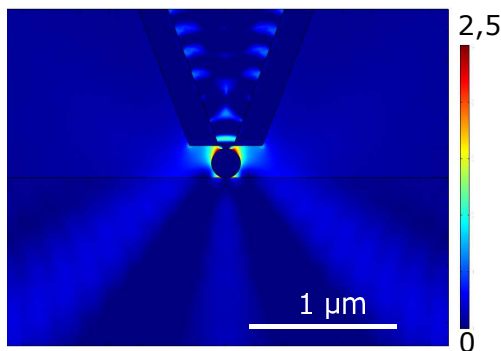


Abbildung 6.4.: Elektrische Feldverteilung in einer 2D SNOM Simulation an dem Messpunkt $x = 0$.

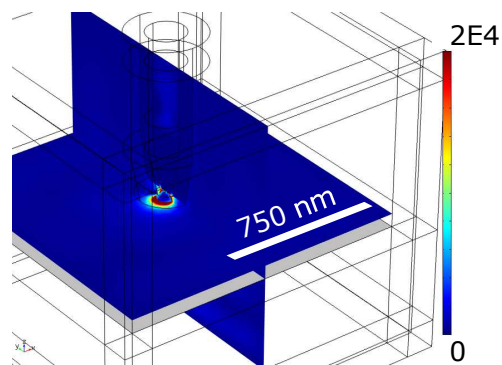


Abbildung 6.5.: Elektrische Feldverteilung in einer 3D SNOM Simulation an dem Messpunkt $x = 0, y = 0$.

Für die Berechnung der Transmission und Reflexion der Messungen im Beleuchtungsmodus werden an den oberen und unteren Bildkanten Leistungsflusssonden eingefügt. Diese summieren die Leistung, welche die Grenzfläche erreicht. Mit Beibehaltung der geometrischen Grenzen können dabei Einflussfaktoren untersucht werden. Die Simulation ist über $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ angelegt und damit wesentlich größer als die in der Abbildung 6.5 gezeigte dreidimensionale Simulation. Hier wird das Teilchen von der Spitze beleuchtet und auch die elektrische Felddifferenz gezeigt. Gleichzeitig regt es das Teilchen aber nicht nur in der z-x Ebene an, sondern verursacht auch eine Schwingung der Elektronen in der x-y Ebene. Die vollständige Abtastmatrix der x-y Ebene gibt dann eine realistische SNOM Messung

6. Simulation einer SNOM Messung

für ein Teilchen wider. In Abbildung 6.6 ist die Simulation für ein Teilchen mit einer klassischen Messspitze dargestellt. Dabei sind die folgenden Messparameter immer gleich in den folgenden Darstellungen, es sei denn, eine Änderung ist angegeben.

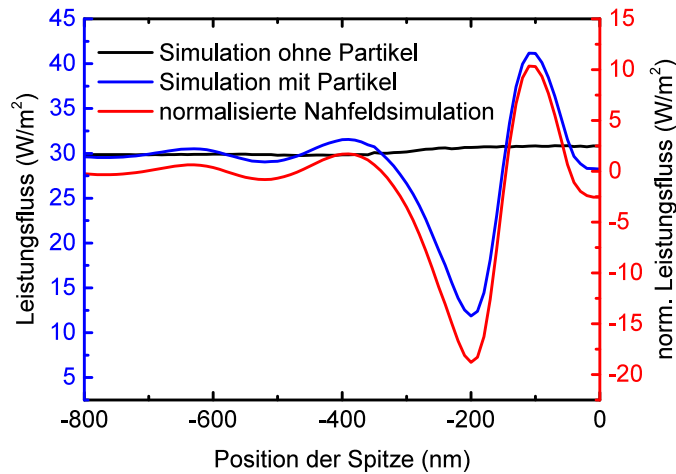


Abbildung 6.6.: Normalisierung der Simulationsergebnisse durch Bereinigung von sich aus der Simulationsgeometrie ergebenden Effekten.

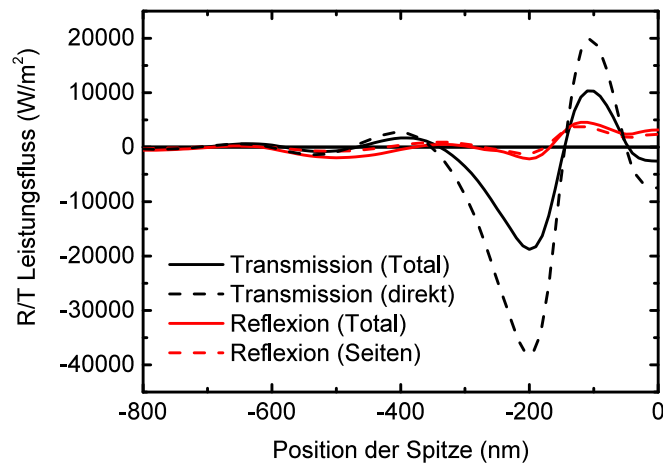
Diese Parameter sind für die 2D und 3D Simulation gleich:

- $d_{\text{Glasfaser}} = 900 \text{ nm}$
- $r_{\text{Al}} = b = 200 \text{ nm}$
- $d_{\text{AP}} = o = 100 \text{ nm}$
- $h_{\text{Apertur}} = 200 \text{ nm}$
- $\alpha = 19.3^\circ$
- $r_{\text{NP}} = 100 \text{ nm}$
- $h = h_{\text{Apertur}} - 2 \cdot r_{\text{NP}}$
- $P_{\text{Teilchen}}(0, 0, 0)$

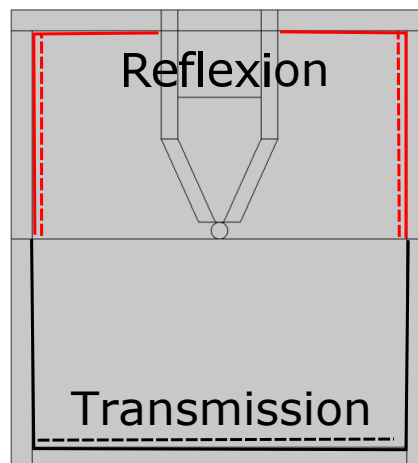
Die Abbildung 6.6 zeigt den Verlauf der beiden Leistungsflussgraphen in Transmission mit und ohne Teilchen. Aus der Differenz dieser beiden lässt sich die Nahfeldverstärkung bzw. -abschwächung berechnen. Alle Stellen, die Zahlenwerte über null zeigen, verstärken das Nahfeld. Der Unterschied im Kurvenverlauf (schwarze Linie) zwischen beiden Linien (blau und rot) ist nahezu zu vernachlässigen, auch wenn der Absolutwert normiert ist. In der Abbildung 6.7 werden die unterschiedlichen Graphen für Transmission und Reflexion gezeigt. Auffällig ist, dass es durch die mittige Lage des Teilchens nicht zu Veränderungen kommt, wenn die Detektionsfläche beschränkt wird. In den unterschiedlichen Berechnungen ist der Leistungsfluss für die Detektorebenen dargestellt. In der Regel kann die Reflexion nicht als Integration aller Wellen betrachtet werden, die vom Teilchen erzeugt werden. Allerdings betrachten die Simulationen nicht die Fernfeldstreuung (Nahfeldpropagation nach Stratton-Chu Formel), wie bei den ARS Simulationen (siehe Kapitel 4), sondern

6.2. Berechnung der Nahfelderhöhung in FEM Simulationen

lediglich die Leistungsverteilung des Nahfeldes in einem beschränkten Raum. Ob die Welle anschließend in einem bestimmten Streuwinkel propagiert, wird nicht bestimmt. Deswegen wird in den weiteren Studien die absolute Transmission in der gesamten Glasfläche berücksichtigt.



(a)



(b)

Abbildung 6.7.: Darstellung der Auswirkung für beschränkte Detektorsonden. (a) normalisierter Leistungsfluss in Transmission und Reflexion mit allen Positionen oder nur ausgewählten Positionen, gezeigt wie in (b).

Der Grund für die verringerte Signalintensität liegt in der Detektorlänge begründet. Wenn der Detektor auch über die Seiten eine Integration vornimmt, wird das eigentliche Signal durch die geringen Intensitäten in den Seiten gedämpft. Der Mittelwert und auch die Änderung der Summe im Vergleich zum Absolutwert werden immer geringer. Eine deutliche Änderung der Lage der Maxima sollte aber nicht eintreten, solange die Detektorlänge ein Mindestmaß von ca. $1000 \mu\text{m}$ besitzt. Wird diese Länge zu klein, werden die Wellen, welche weit entfernt von der Position des Detektors ausgesandt werden, nicht mehr korrekt dargestellt, da lediglich ein sehr geringer Anteil der eigentlichen Welle detektiert werden kann.

6. Simulation einer SNOM Messung

Ausgehend von einer universalen Simulation zur Berechnung von Reflexion und Transmission im Beleuchtungs- und Sammelmodus der theoretischen Messungen lassen sich auch die Einträge der Streuung bzw. Absorption, gleich der Darstellung in Kapitel 5, berechnen. Die Summe von Transmission und Reflexion sind in Abbildung 6.8 auf den Wert von Glas normalisiert und in Abhängigkeit der Position der Spitze dargestellt. Dabei wurde die selbe Wichtung von Transmission (T) und Reflexion (R) wie in den SNOM Messungen verwendet: $0.9 \cdot T$ und $0.1 \cdot R$.

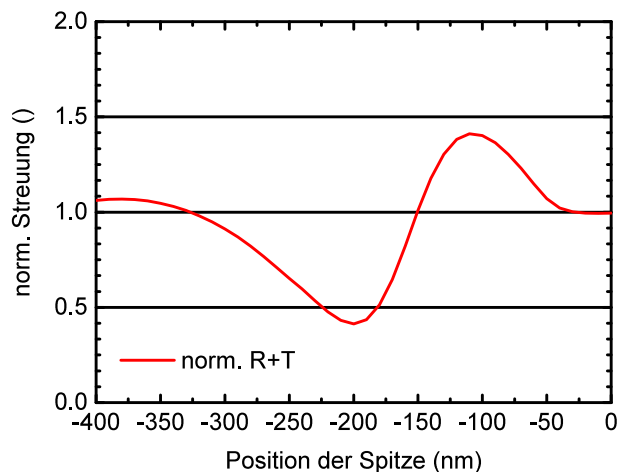


Abbildung 6.8.: Normierte Simulation von Transmission (T) und Reflexion (R) zur Darstellung von Streuung und Absorption für ein Silberteilchen.

Das Silbernanoteilchen mit einem Durchmesser von 100 nm liegt hierbei in der $x = 0$ nm Position. Über dem Teilchen ist eine geringe Nahfeldabschwächung zu erwarten. Die Nahfeldverstärkung steigt dann an, bis sie im Abstand von 75 nm vom Teilchen ihr Maximum erreicht. Dies widerspricht der klassischen Theorie des Nahfeldes eines Silberteilchens [18, 46, 102]. Diese geht von einem kubischen Abfall des Nahfeldes von dem Teilchen aus, somit ist am Teilchen das Nahfeld am höchsten. Da hier allerdings das Nahfeld in Wechselwirkung mit der Spitze simuliert wird, ist eine veränderte Detektion anzunehmen. Anschließend fällt noch einmal die Nahfeldintensitätsmessung ab, da die Spitze destruktiv das Nahfeld beeinflusst. Insgesamt erreicht die Simulation eine gute Übereinstimmung mit den in Kapitel 5 dargestellten Messungen, auch wenn weiterhin die Herausforderung besteht quantitative Simulationen zu entwerfen. Dies lässt sich insbesondere auf die zweidimensionale Simulation und die nicht berücksichtigten Variationen in der Spitze zurückführen. Im folgenden Kapitel soll deshalb näher auf Veränderungen in der Spitzengeometrie eingegangen werden.

6.3. Bedeutung der Simulationsparameter für die theoretische Betrachtung der Nahfelddetektion

Um den Einfluss verschiedener kritischer Parameter zu bewerten, werden zwei Größen für den Vergleich von Kurven eingeführt, die den Verlauf und die Intensität der Abweichung zweier Graphen voneinander quantifizieren. Im Allgemeinen führt eine Veränderung in der

Geometrie beispielsweise zu einer abweichenden Messung. Diese Messung ist dabei mehr oder weniger von der Veränderung gezeichnet. In vielen Arbeiten wird dies anhand eines visuellen Vergleiches beider Kurven diskutiert. Um dieses Vorgehen zu standardisieren, wird vorgeschlagen die Differenz beider Kurven in jedem Punkt zu bilden $Y(x)$ und den Mittelwert dieser Differenzen zu bestimmen \bar{Y} . Der Mittelwert gibt dabei den ersten Parameter für die Bewertung der Kurven vor. Gerade in einem Ein-Teilchensystem ist das Nahfeld um das Teilchen von besonderem Interesse und die Standardabweichung wird mit dem Abstand vom Teilchen (hier exponentiell) gewichtet. Eine fiktives Beispiel der Parameterberechnung ist in Abbildung 6.9 dargestellt.

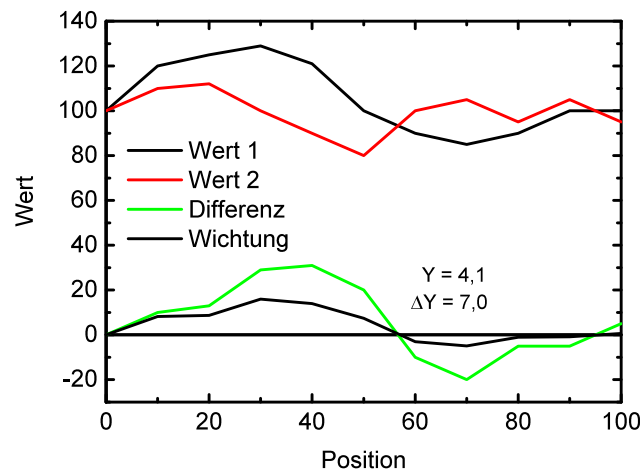


Abbildung 6.9.: Fiktive Darstellung zur Berechnung von Abweichungsparametern zweier Kurven - speziell für das Nahfeld eines Silberteilchens.

Zum Vergleich sind zwei Messungen mit den Abkürzungen $Wert_1$ und $Wert_2$ aufgetragen. Die Differenz beider Kurven ergibt den grünen Graphen. Dieser Graph wird zusätzlich mit exponentiellem Abfall über eine Konstante G gewichtet:

$$Y(x) = (Wert_1 - Wert_2) \cdot e^{-\frac{x}{G}}. \quad (6.3)$$

G wird so gewählt, dass es für die dem Problem entsprechende Theorie sinnvoll erscheint. In diesem Fall bietet sich beispielsweise ein Radius von 50 nm als Größe G an (Größenordnung halber Teilchenradius der Standardsimulation). Dieser soll in dieser Arbeit unabhängig der Simulation beibehalten werden. Anschließend wird die Standardabweichung von Y bestimmt, also die Standardabweichung der Differenzen. Damit lassen sich Aussagen über die Abweichung des Kurvenverlaufs treffen:

- Je kleiner \bar{Y} ist, umso geringer ist der Unterschied der durchschnittlichen Gesamtintensitäten. Nimmt \bar{Y} einen großen Wert an, dann liegen die Mittelwerte der Funktionen weit voneinander getrennt.
- Je kleiner $\sigma_{\bar{Y}}$ ist, desto ähnlicher sind sich die Kurvenverläufe, auch wenn diese unterschiedliche durchschnittliche Gesamtintensitäten zeigen.
- Sind zwei Kurven identisch, betragen die Parameter beide 0.

6. Simulation einer SNOM Messung

- Haben zwei Kurven zwar den selben Kurvenverlauf, liegen aber bei anderen Absolutwerten (verläuft eine Kurve 5 a.u. über der anderen im Koordinatensystem), dann ist $\bar{Y} \neq 0$ und $\sigma\bar{Y} = 0$.

Durch eine Parameterstudie von Simulationen folgen nicht alle Veränderungen einem linearen Verhalten, so kann es sein, dass eine Schichtdickenänderung um 200 nm von 300 nm weniger die Messung beeinflusst als eine Änderung um nur wenige Nanometer. Um diese Grenze der Abschätzung nicht zu erreichen, wird die Abweichung auf 25 % Unterschied zwischen Werten der Parameter begrenzt und die Änderung wird immer im selben Abstand berechnet.

6.3.1. Vom Messmodus mit konstanter Höhe zum konstanten Abstand in der Simulation

Der grundlegende Höhenunterschied zwischen den Messmodi konstanter Abstand und konstante Höhe wird häufig als Grund für Artefakte angegeben (siehe Abschnitt 5.3.3). Die Literatur nennt Artefakte, die der Topographie folgen, wie in Kapitel 5 vorgestellt, Topographieartefakte. Diese treten dann auf, wenn es bei einem Teilchen zur Änderung der Messhöhe kommt. Durch die Veränderung des Abstandes zum Substrat wird die Nahfeldverteilung modifiziert. In Abbildung 6.10 wird die Simulation einer realistischen Messung von zwei Silberpartikeln mit einem Radius von 100 nm und einem Abstand der Mittelpunkte der Partikel von 1000 nm gezeigt. In Abhängigkeit des Spitzen-Proben Abstandes ist mit einem schwarzen Graphen das resultierende Höhenprofil der Spitze für die simulierte topographische Messung dargestellt (Simulation über MatLab wie im Anhang A.4.2 dargestellt). Die andere Abszisse zeigt den Leistungsfluss in Transmission für die beiden Messmodi. Ausgehend von der Position über einem Teilchen, bei dem beide Simulationen eine Spitzenhöhe von 201 nm besitzen, nimmt der Leistungsfluss zunächst zu und anschließend ab. Nimmt die Spitzenhöhe nach dem Teilchen ab, unterscheiden sich beide Messungen. Dies geschieht erst nachdem das Teilchen sich nicht mehr unter der Öffnung der Spitze befindet und die 200 nm dicke Aluminiumbeschichtung verlässt. Dabei ist der Bereich der Nahfeldverstärkung verlassen und der Einfluss der Spitzenhöhe nur noch marginal sichtbar. In Bereichen der Spitzenposition von -1500 nm bis -900 nm, von -100 nm bis 100 nm und von 900 nm bis 1500 nm treten die größten Unterschiede beider Simulationen auf.

Das Beispiel betrachtend ergeben sich zwei weitere Möglichkeiten eine Messung zu verändern. In der ersten Annahme wird der Abstand zwischen den Partikeln verringert. Die Spitze ist jetzt nicht mehr in der Lage zwischen den Partikeln den Abstand zur Substratoberfläche zu verringern und verbleibt auf einer konstanten Höhe auch im konstanten Abstand Modus. Das führt dazu, dass selbst kleine Partikel, die sich zwischen den hier angenommenen Partikeln befinden könnten, nicht mehr topographisch auflösbar sind. Dies ist bei Partikeln mit geringen Abständen, unabhängig von ihrer Größe, immer der Fall. Die Messhöhe wird also vom größten Partikel bestimmt, ein Unterschied zwischen den Messmodi besteht nicht mehr.

Im zweiten Fall wird die Beschichtung an der Probenspitze wesentlich geringer und in der Messung lässt sich die Topographie mit einer hohen Auflösung (< 100 nm) wahrnehmen. Allerdings tritt die in der Glasfaser geführte Welle aus und es kommt zu einer starken Vermischung von Nah- und Fernfeld.

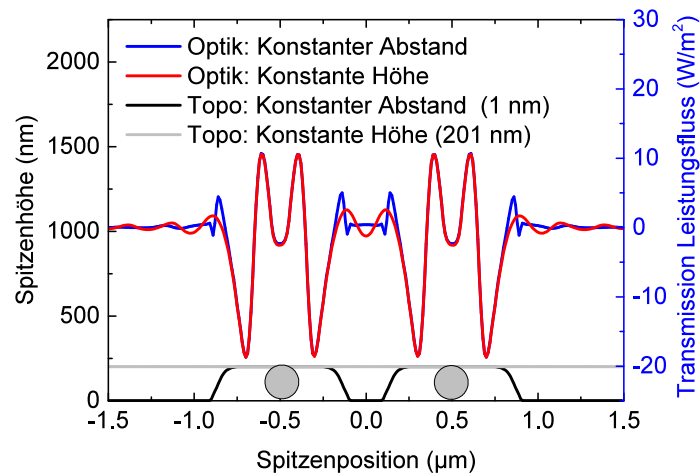


Abbildung 6.10.: Vergleich einer Messung von zwei separierten Nanoteilchen eines Durchmessers von 100 nm auf einem Glassubstrat bei der Messung im Beleuchtungsmodus in der Gegenüberstellung von konstanter Höhe und konstantem Abstand. Die Spitzenhöhenkurve ist in schwarz eingezeichnet, deren Skala befindet sich am linken Rand.

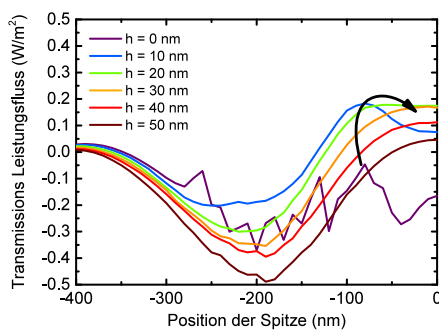
Durch die hier gezeigten Berechnungen in Abbildung 6.10 lässt sich feststellen, dass die Auflösung nicht durch die Spitze an sich bestimmt wird. Die optische Auflösung ist damit höher als die topographische Auflösung der Spitze. Diese Schlussfolgerung ist aber nur gültig, wenn bestimmte Parameter der Probe bekannt sind (Teilchengröße und -verteilung).

6. Simulation einer SNOM Messung

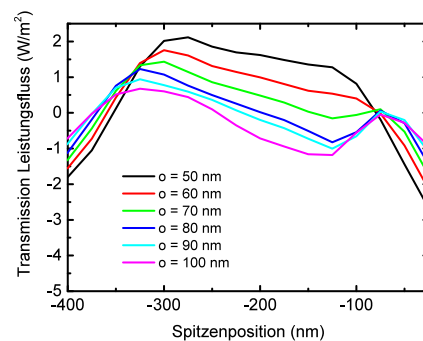
6.3.2. Kritische Parameter für eine SNOM Messung

Die Frage nach den kritischen Parametern und Einflussfaktoren für eine erfolgreiche SNOM Messung wurde in dieser Arbeit und in der Literatur häufig gestellt [62]. Durch die gezielten systematischen Simulationen sollen die Geometrieparameter in diesem Kapitel untersucht werden. Die Standardwellenlänge beträgt 500 nm und das Standardteilchen 200 nm im Durchmesser an der Position $x = 0$ nm. Sollten abweichende Werte verwendet worden sein, so wird dies angegeben.

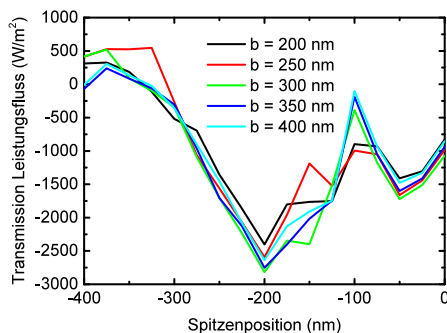
In Abbildung 6.11 sind die geometrischen Optionen, Spitzenhöhe im konstanten Höhen h Modus, Spitzenöffnung o , Spitzenbeschichtung b und Spitzenwinkel α untersucht. In der Abbildung 6.11(a) ist ein Spitzenabstand über dem Teilchen von 0 nm bis 50 nm simuliert. Die Transmissionswerte ändern sich dabei drastisch in den ersten 10 nm. Anschließend wird von 10 nm bis 50 nm der Kurvenverlauf nur noch wenig beeinflusst, bis ab 50 nm keine Wechselwirkung mit der Probe mehr erkennbar ist (hier nicht dargestellt, da der Kurvenverlauf zwischen 10 W/m^2 und -10 W/m^2 schwankt). Es scheint damit zwei Phasen für die Höhen zu geben, die auch in dem Kontaktmodus und dem Modus der konstanten Höhe unterteilt werden können. Der Abstand der Messsonde zur Probenoberfläche ist in dieser Simulationsumgebung auf 300 nm beschränkt, da sonst die Spitze nicht mehr darstellbar ist.



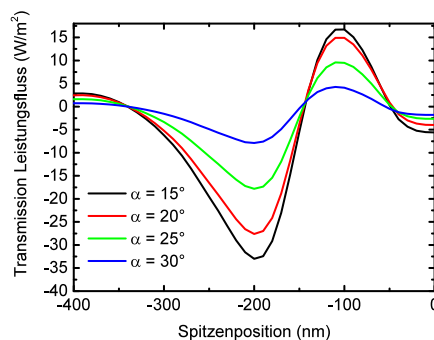
(a) $b = 200 \text{ nm}$, $o = 100 \text{ nm}$, $\alpha = 19.3^\circ$



(b) $b = 200 \text{ nm}$, $h = 0 \text{ nm}$, $\alpha = 19.3^\circ$



(c) $o = 100 \text{ nm}$, $h = 0 \text{ nm}$, $\alpha = 19.3^\circ$



(d) $b = 200 \text{ nm}$, $o = 100 \text{ nm}$, $h = 0 \text{ nm}$

Abbildung 6.11.: Simulationsvariationen über kritische Parameter für eine SNOM Messung bzw. für die Simulation.

Im zweiten Bild 6.11(b) wird der Spitzenöffnungsdurchmesser o in einem Bereich von 100 nm bis 200 nm in 20 nm Schritten erhöht. Ist die Öffnung im Verhältnis zum Teilchen

klein, kann ein hoher Kontrast erreicht werden. Dennoch kann sich auf dem Nanoteilchen das Nahfeld nicht vollständig ausbreiten, es wird teilweise intern reflektiert. Dadurch ist der Zahlenwert über dem Teilchen relativ gering. Die Interaktionen zwischen den Enden der Beschichtung und den Teilchen sind so groß, dass das Nahfeld beeinflusst wird. Wird die Spitze größer, ändern sich die Kurvenverläufe nur leicht. Selbst bei einer Aperturdurchmesser von 200 nm ($\sigma = 100$ nm) kann das Teilchen noch aufgelöst werden. Die Gesamtbreite der Spitze beträgt dabei schon 600 nm. Diese Simulation stellt eine gute Basis für die Interpretation der Messungen dar. Um die experimentellen Messungen durchzuführen, muss eine Ausrichtung der Detektoren erfolgen. Dies ist insgesamt schwierig, wenn die Spitze kein sichtbares Licht emittiert. Auch die Bilder in den Mikroskop-Aufnahmen einer Spitze nach der Produktion zeigen bereits deutliche propagierende Wellen. Damit muss entweder die Öffnung bereits größer sein als angenommen oder die Sonde ist in der Lage, trotz der Beschichtung, Licht zu emittieren. Das wäre der Fall, wenn die Beschichtung am Ende der Sonde dünner ist, sodass die Welle in die Beschichtung eindringen und schließlich austreten kann. Es kann aber auch sein, dass die Beschichtung selber angeregt wird und als Sonde und als Antenne fungiert. Wobei die beiden letzteren Fälle nicht in der Simulation sichtbar werden. Hier ist es nicht möglich, dass Licht ohne Teilchen aus der Apertur austritt.

In Abbildung 6.11(c) erfolgt die Variation der Beschichtungsdicke um 200 nm. Damit wird die Beschichtung auf jeder Seite der Glasfaser verdoppelt. Dies wirkt sich teilweise auf den absoluten Wert der Intensität des Leistungsflusses aus. Allerdings bleibt der Kurvenverlauf identisch.

Laut Herstellerangaben kann die Schwankung des Winkels der Spitze 15° betragen. Dabei sind die Spitzen mit einem Winkel von 15° bis 30° im Toleranzbereich. Solange dieser Winkel klein ist, kann von einem hohen Kontrast während der Messung ausgegangen werden. Da allerdings durch den Ziehprozess bei den Spitzen der Winkel nicht genau einstellbar ist, muss immer von einer Variation ausgegangen werden. Limitiert wird diese Betrachtung durch die homogene Winkelverteilung, da es nicht zwangsläufig zu einer rotations-symmetrischen Spitze kommen muss. Es soll im Folgenden aber dennoch von den oben angegebenen Standardbedingungen ausgegangen werden. In Abbildung 6.11(d) ist die Variation des Spitzenwinkels über die Messung gezeigt. Ab einem Spitzenwinkel von 30° hat sich der Kontrast um den Faktor 100 verschlechtert.

In Bezug auf die spätere Anwendung und die vorherigen Hinweise im Kapitel 5 stellt sich die Frage, was geschieht, wenn für die Messungen andere Lichtquellen verwendet werden. Dabei ändert sich die Wellenlänge. Dieser Einfluss ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Natürlich sind alle Simulationen auf der Basis der verwendeten Lichtwellenlänge erstellt und der Einfluss aller Wellenlängen wäre nur schwer zu simulieren. Unter Zuhilfenahme dieser Abbildung lässt sich die Machbarkeit voraussagen. Zum einen ist deutlich erkennbar, dass der Kontrast mit zunehmender Wellenlänge steigt. Das bietet den Vorteil, dass wahrscheinlich auch längere Wellenlängen als 500 nm vermessen werden können. Mit zunehmender Wellenlänge verbessert sich somit das Verhältnis von Apertur und Welle, die Nahfeldverteilung wird schärfer. Werden unterschiedliche Wellenlängen in ein und dieselbe Nahfeldsonde eingekoppelt, kommt es zu unterschiedlich Qualitäten der Messung. Die Messergebnisse müssten somit nicht nur auf ein Glassubstrat, sondern auch auf die jeweilige Wellenlänge normalisiert werden. Die Resonanzfrequenzen des Teilchens werden auch bei dieser Messung durchlaufen. Dabei ist interessant, dass es nicht sichtbar zu einer Verstärkung bei 600 nm kommt (Resonanzwellenlänge des verwendeten Teilchens). Die Sondengeometrie scheint hier zu überwiegen.

6. Simulation einer SNOM Messung

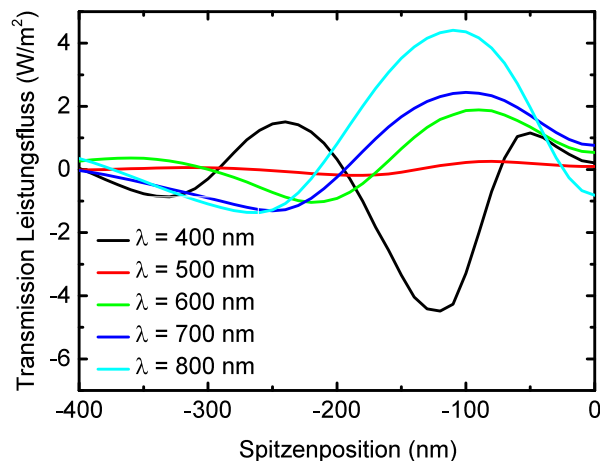


Abbildung 6.12.: 2D Simulation von unterschiedlicher Wellenlängen bei der Messung eines Teilchens auf einem Glassubstrat im Beleuchtungsmodus.

In nachfolgender Tabelle sollen die Einflussparameter mit dem im Abschnitt 6.3 erarbeiteten Verfahren bewertet werden.

Tabelle 6.1 zeigt, dass unterschiedliche Parameter einen nicht unerheblichen Einfluss haben, wenn sie geringfügig geändert werden. Die berechneten Werte in der Tabelle zeigen die Änderung der Standardgeometrie auf einen nächsthöheren Wert, der i.d.R. als ungünstiger gilt. Im Einzelnen ist aber die Entwicklung der Parameter über die Variation von Interesse. Wird die Höhe betrachtet, so ändern sich die Transmissionsdaten erheblich, wenn es sich um eine Messung im direkten Kontakt mit dem Teilchen handelt, im Gegensatz zu einem gewissen Abstand. Hier ist es nicht mehr möglich, dass das Aluminium der Spitzenbeschichtung direkt Ladungsverschiebungen ausgleichen oder induzieren kann. Sobald eine Lücke zwischen Teilchen und Spitze von 10 nm entstanden ist, unterscheiden sich die Kurven nur noch marginal. Eine eher untergeordnete Rolle spielen dabei die vergleichsweise großen Änderungen von 50 nm bzw. 5° in Öffnungsgröße, Beschichtungsdicke der Spitze und dem Spitzenwinkel. Die Lage wird dabei kaum verändert, zu Abweichungen im Kurvenverlauf kommt es aber dennoch. Es bleibt am Ende die Frage, ob die Summe aller Veränderungen zu einem erheblichen Maß die Messungen bzw. im ersten Schritt die Simulation beeinflusst. Dabei kann die Aussage getroffen werden, dass jede Veränderung der Spitzengeometrie bei symmetrischer Änderung von optimalen Bedingungen zu einer Verschlechterung des Kontrastes der Messung führt, nicht aber zur generellen Umkehrung der gemessenen Nahfeldverstärkung.

6.3.3. Teilchen-Spitzen Wechselwirkung

Sowohl Wellenlänge als auch Teilchendurchmesser sind für die Ausprägung des Nahfeldes von Bedeutung. Diese Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts wurde bereits durch die Berechnung der Mie Streuung für Nanoteilchen sichtbar. Durch die Veränderung des Teilchendurchmessers lässt sich damit auch eine Änderung des Nahfeldes erzeugen. Die Änderungen sind im Vergleich zur Wellenlänge absolut geringer, da hier tatsächlich nur die Resonanzfrequenz und nicht das gesamte Verhältnis zur Geometrie der Spitze variiert wird. Kleine Änderungen in der Teilchengröße weisen in Abbildung 6.13 keine Veränderungen

6.3. Bedeutung der Simulationsparameter

Parameter	Änderung	Y	σY
Höhe	0 nm - 10 nm	152,7	566,3
	10 nm - 20 nm	5,6	20,1
	20 nm - 30 nm	4,9	6,9
	30 nm - 40 nm	13,6	22,7
	40 nm - 50 nm	17,6	33,6
	50 nm - 100 nm	56,2	122,7
	100 nm - 150 nm	7,1	7,7
	150 nm - 200 nm	37,3	68,2
	200 nm - 250 nm	75,7	147,7
Öffnung	50 nm - 60 nm	11,9	71,3
	60 nm - 70 nm	7,4	54,0
	70 nm - 80 nm	2,7	41,0
	80 nm - 90 nm	6,0	39,3
	90 nm - 100 nm	0,1	20,6
Beschichtung	200 nm - 250 nm	74,9	231,4
	250 nm - 300 nm	13,6	62,9
	300 nm - 350 nm	13,1	47,0
	350 nm - 400 nm	9,4	25,2
Winkel	15° - 20°	62,8	278,9
	20° - 25°	4,0	306,4
	25° - 30°	17,9	263,9

Tabelle 6.1.: Auswertung des Kurvenverlaufes mit dem Parameter Y bei kleiner Änderung der Standardgeometrie. Kurven aus Simulationen Abbildung 6.11.

auf. Durch die gleiche Abmessung der Spitzengeometrie ist erkennbar, dass diese eine Wechselwirkung auf die Teilchen hat. So taucht durch die Simulation teilweise ein Rauschen auf. Dieses kommt durch die Vernetzung der Simulationsgeometrie. Bei der Wahl von großen Elementierungen kann es zu Situationen kommen, bei denen die Knotenpunkte des Teilchens mit der Beschichtung zusammenfallen. Rastert diese Spitze dann im Kontaktmodus die Probe ab, zeigen sich je nach Elementierung einzelne Erhöhungen, die in diesem Fall nicht real sind.

Für ein Teilchen mit einem Radius von 100 nm ist der Verlauf bereits durch die Simulationen bekannt. In Abbildung 6.14 ist dieser Verlauf als schwarze Kennlinie dargestellt. Mehrere Teilchen zeigten in den ersten realen SNOM Messungen eine hohe Agglomeration auf, da die Haftreibung zum Substrat zu gering war. Daraus ergab sich die Fragestellung, wie mehrere aneinanderliegende Teilchen den Austritt der Welle aus der Spitze beeinflussen, da eine Kette von Silberteilchen ohne Abstände quasi als Reflexionsschicht wirken muss. Auch wurde in den SNOM Transmissionsmessungen deutlich, dass große Teilchen oder Ansammlungen zu einer erhöhten Absorption neigen. Dies wird auch in den hier angepassten Simulationen sichtbar. Durch die Aneinanderreihung von Teilchen entstehen Transmissionswerte, die fünf Mal tiefer liegen als die Transmissionswerte für ein Glassubstrat ohne Teilchen. Die hier angenommenen gleich großen Silberteilchen, welche sich direkt berühren, weisen auch eine charakteristische Länge von geringen Transmissi-

6. Simulation einer SNOM Messung

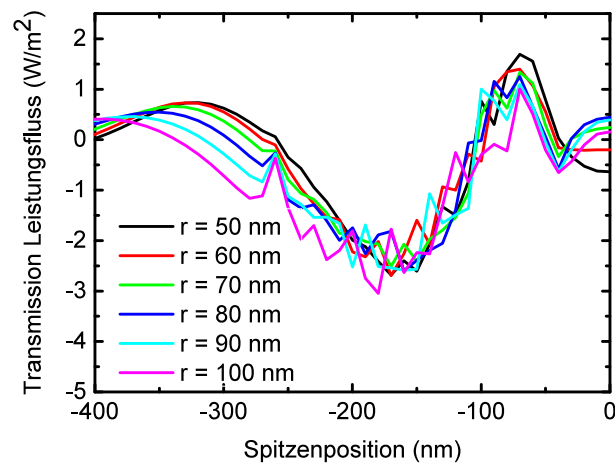


Abbildung 6.13.: 2D Simulation von unterschiedlichen Teilchenradii auf einem Glassubstrat im Beleuchtungsmodus.

onswerten entsprechend der Anzahl der Teilchen auf. Eine Transmissionsmessung für fünf Teilchen müsste, dem Simulationsergebnis folgend, einen dunklen Bereich von ca. 800 nm aufweisen. Damit lässt sich aus der Transmissionsinformation des Nahfeldes bei bekannter Spitzengeometrie die Anzahl von Teilchen berechnen, die ohne Abstand zueinander in einem für die Topographie nicht auflösbaren Bereich liegen. Daraus folgt, dass zwar nicht die Auflösung der optischen Messung im Subwellenlängenbereich verbessert werden kann, aber bei einer bekannten Probe Fehlstellen sehr genau simuliert und ausgewertet werden können - viel genauer als bei einer bloßen Betrachtung von Messwerten ohne angeschlossene Simulationen.

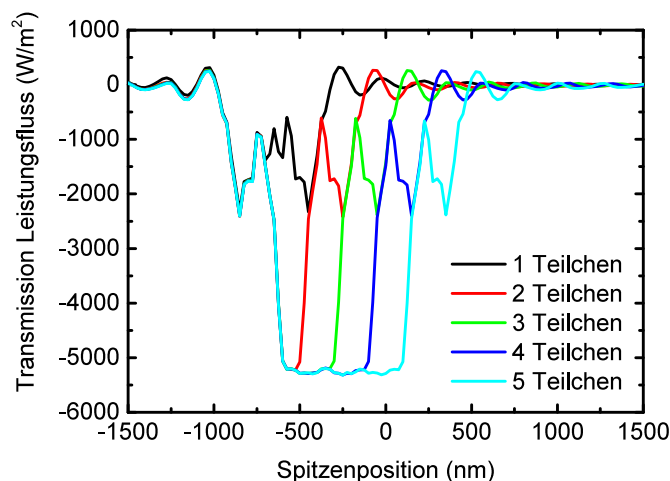


Abbildung 6.14.: 2D Simulation von unterschiedlichen Anzahl von Teilchen mit einem Durchmesser von 100 nm auf einem Glassubstrat im Beleuchtungsmodus.

Ausgehend von der Spitzenhöhe oder einer allgemeinen Spitzenposition als kritischstem Einflussfaktor in der Messung/Simulation muss untersucht werden, welche Interaktionen es zwischen zwei Nanoteilchen während der Messung gibt. Die bisherigen Messungen und

Simulationen haben gezeigt, dass die Spitze dabei als Wellenleiter zwischen den Teilchen genutzt werden kann. Bei einem direkten Kontakt (Aufliegen) der Spitze auf einem Teilchen kann eine Nahfeldbarriere aufgebaut werden. Das Nahfeld kann die Spitze nicht verlassen, das Teilchen-Spitzensystem bildet ein Nahfeld aus, welches nicht in das Fernfeld propagieren kann. In Abbildung 6.15 werden drei unterschiedliche Teilchensituationen simuliert:

- $d = 0$ nm - Kontakt zwischen zwei benachbarten Teilchen. Die Ladungsträgerbewegungen können im Metall ausgeglichen werden, es kommt zu Nahfelderhöhungen an den Enden der Struktur. Zwischen den Nanoteilchen liegt in der Simulation durch die Krümmung der runden Teilchen eine sehr starke Nahfeldverstärkung vor. Diese kann aber mit dem SNOM nicht detektiert werden, da die Spitze die Ausbreitung des Feldes verhindert bzw. nicht in der Krümmung messen kann.
- $d = 10$ nm - Die Teilchen haben einen geringen Abstand, in dem eine sehr starke Nahfelderhöhung zu erwarten ist. Genau in der Lücke zwischen den Teilchen kann sich das Nahfeld erhöhen. Allerdings ist auf der Höhe der Messsonde (auf der Höhe über den Teilchen) eine Abschwächung der evaneszenten Welle zu erwarten. Das System wird aber angeregt und zeigt eine Verstärkung des Nahfeldes.
- $d = 150$ nm - Die Entfernung zwischen den beiden Teilchen ist groß genug, um unabhängige Nahfeldverstärkungen auszuprägen, zwischen den Teilchen kommt es nicht mehr zu einer sehr hohen Nahfeldverstärkung. Die Spitze in einer konstanten Höhe ist damit weit vom Substrat entfernt und im Vergleich zur gleichen Position auf einem Glassubstrat durch die Teilchen immer noch abgeschwächt.

In der Wissenschaft ist der letzte Fall sehr umstritten. Ausgehend von einem Nahfeld mit einer Ausbreitung von $\lambda/2$ ist vorstellbar, dass beide Teilchen noch interagieren. Allerdings wird durch den reziproken Abfall des Nahfeldes die Intensität bereits nach wenigen Nanometern so schwach, dass bei der angegebenen Teilchengröße und den angegebenen Wellenlängen, Publikationen bei einer Entfernung von 50 nm bis 100 nm bereits keine Nahfeldwechselwirkung mehr annehmen. Dies scheint in den vorliegenden Simulationen nicht der Fall zu sein, da der Leistungsfluss nicht auf dem Niveau von null angekommen ist. Die Spitze verlängert also die Nahfeldwechselwirkung, zumindest in der Messung. Es kommt durch die Beschichtung der Spitze zur Nahfeldverstärkung.

Dieser sehr starke Einfluss der Spitze lässt sich in der Abbildung 6.16 einer veränderten Spitze etwas relativieren. Die Graphik zeigt die Veränderung einer Referenzsimulation (grün) im Vergleich zu Spitzen, die durch anhaftende Teilchen verformt wurden. Dabei ist im ersten Fall (schwarze Kurve) das Teilchen unter der Spitze an der Beschichtung angebracht und vergrößert den Abstand Öffnung-Teilchen. Im zweiten Fall (rote Kurve) befindet sich das Teilchen mit 50 nm Radius an der Seite der Beschichtung mit dem Mittelpunkt an der Spitzenkante. Es handelt sich also um ein in die Spitze zu ca. 25 % eingebautes Teilchen. Auffällig ist bei der Messung zweier sich berührender Teilchen mit 100 nm Radius, dass sich durch die Asymmetrie der Spitze auch die Symmetrie in der Messung verschiebt und zwar auf die gegenüberliegende Seite des auftretenden Defektes der Spitze, der zur Asymmetrie geführt hat. Gleichzeitig nimmt der Kontrast bei der Messung deutlich ab. Allerdings kann dieser Effekt auch in anderen Teilen, bspw. bei dem Fall des seitlichen Teilchens, verstärkt werden. Dies lässt sich auf die Anregung des Teilchens zurückführen. Ein in einer bestimmten Position der Spitze liegendes Teilchen kann damit zwei deutliche Verbesserungen hervorrufen. Zum einen kann die topographische Auflösung verbessert werden, da im

6. Simulation einer SNOM Messung

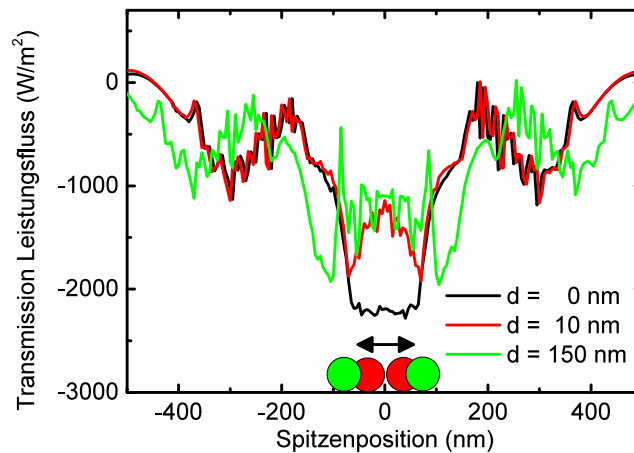


Abbildung 6.15.: Abstandsvariation von zwei 100 nm Silberteilchen in einer 2D Simulation einer SNOM Messung im Beleuchtungsmodus.

konstanten Abstandmodus die Spitze nicht mehr zum Abrastern zum Einsatz kommt, sondern das anhaftende kleinere Teilchen die Spitzenauflösung bestimmt. Gleichzeitig wird das Teilchen selbst angeregt und dient als Nahfeldantenne. Die Ausbreitung bei einer Resonanz des Teilchens bei einer bestimmten Größe und Wellenlänge übernimmt die Funktion der Apertur. Dies wurde bereits in der Literatur vorgestellt [91]. Dabei wird ein ganz bestimmtes Spitzendesign verwendet.

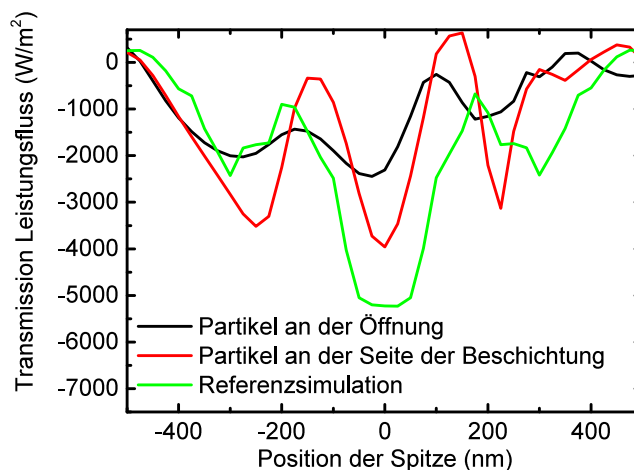


Abbildung 6.16.: Simulation einer realistischen SNOM Messung mit unterschiedlichen Defekten an der Spitze.

Diese Effekte können durch die Simulationen plausibel bestätigt werden und erklären die Messungen. Bei einer anderen Messung der Topographie kann es zur Abweichung der Optik kommen. Diese Abweichungen treten nicht auf, weil sich die optischen Eigenschaften verändert haben, sondern die Messsonde beeinflusst wurde. Allerdings ist diese Veränderung sehr selektiv und ein verstärktes Messsignal durch zufällige Deformierung der Spitze nur selten zu erreichen. Viel häufiger ist davon auszugehen, dass die Inhomogenität und

deutlich fehlerhafte (dünne, gestörte, geöffnete) Beschichtung einer Spitze Ursache für eine unerklärliche Abweichung bei der Messung sein kann. Um dies zu simulieren, wurde eine Spitze so deformiert, dass die Spitzenbeschichtung zufällig zwischen 30 nm und 250 nm liegt. Auch die Unterseite der Spitze wurde durch eine kubische Funktion beschrieben und anschließend in dreieckige finite Elemente mit einer Auflösung von 5 nm gegliedert. Durch die erhebliche Deformierung wird das Ergebnis für eine realistische Simulation wie in Abbildung 6.17 erhalten.

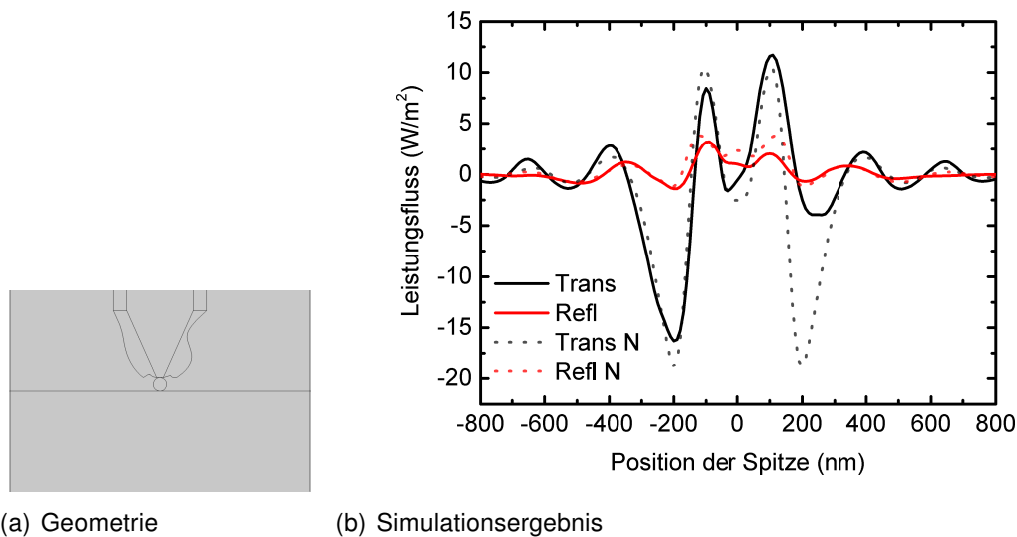


Abbildung 6.17.: Simulation einer realistischen SNOM Messung durch die FEM. (a): Die Spitze ist stark deformiert. (b): Vergleich der Transmission und Reflexionsmessung im Beleuchtungsmodus von einer deformierten Spitze (durchgezogen) zu einer Standardspitze (gestrichelt).

Der Kurvenverlauf mit modifizierter Spitze (durchgezogene Linie) wird mit einer normalen Spitze (gestrichelte Linie) verglichen und auch der jeweiligen Reflexionsmessung gegenübergestellt. Das Simulationsergebnis wird asymmetrisch und zu einem größeren Anteil in der Transmission beeinflusst. Damit nimmt die Spitze eine Schlüsselrolle in der Analyse der SNOM Bilder ein. Allerdings lassen sich die Nahfelder nicht direkt messen und simulieren, sondern müssen immer unter Berücksichtigung einer ähnlichen Spitze in Betracht gezogen werden. Ist die Spitze beschädigt, aber intakt, kommt es zur Asymmetrie von Messergebnissen, die aber einen ähnlichen Verlauf zeigen. Ist die Beschichtung beschädigt und unterbrochen, kann sowohl in der Simulation als auch in der Messung kein sinnvolles Ergebnis mehr erzielt werden.

7. Das Nahfeld in Experiment und Simulation

Alle vorangegangenen Kapitel haben dazu beitragen, die optischen Eigenschaften von Teilchen besser zu verstehen, einzeln zu bewerten und zu analysieren. In diesem Kapitel sollen die optischen Eigenschaften von komplexen Silberstrukturen betrachtet werden. Um die Vorgehensweise zu erläutern, soll von einer Beispielverteilung in Abbildung 7.1(b) ausgegangen werden.

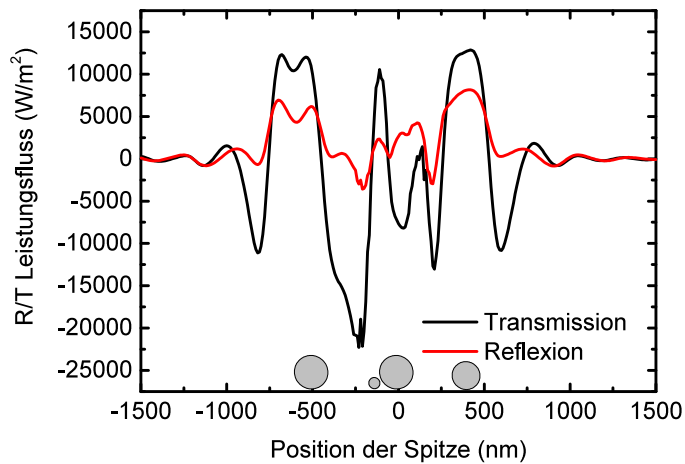
Dabei handelt es sich um mehrere Silberteilchen mit leicht unterschiedlichen Größen und Abständen, die mit einer Standardspitze vermessen werden. Ausgehend von Streumessungen ist bekannt, welche Winkelverteilung die Streuung der Teilchen aufweisen und ob sie eine bevorzugte Streurichtung besitzen. Ob und wie diese in der Nahfeldverteilung zu erkennen ist, ist fraglich, da das Nahfeld nicht propagiert. Allerdings sind sie über folgende Fernfeldbeziehung verbunden:

$$\vec{E}_{(\vec{r},t)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{\vec{p}^* + 3(\vec{p}^* \cdot \vec{e}_r)\vec{e}_r}{r^3} + \frac{1}{c^2} \frac{(\ddot{\vec{p}} \times \vec{r}) \times \vec{r}}{r^3} \right]. \quad (7.1)$$

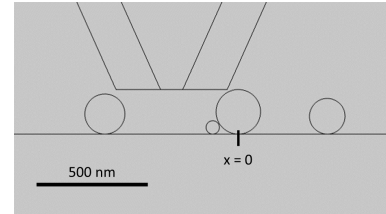
Diese wurde bereits im Theorieteil ausführlich diskutiert. Um aus diesen Informationen Fernfelder zu berechnen und diese in Streu-, Transmissions- und Reflexionsspektren darzustellen, fehlt ein wichtiger Parameter, der in Kapitel 4 und Kapitel 5 verwendet wurde: die Wellenlänge. Da die Nahfeldmessungen nur mit einem Laser einer Wellenlänge von 532 nm durchgeführt werden, kann nur ein Messpunkt für die Spektren ermittelt werden. Es wäre somit notwendig, nach dem Aufbau und der allgemeinen Analyse mittels optischer Rasternahfeldmikroskopie und den dazu gehörigen Simulationen, eine Wellenlängenvariation für die Nahfeldmessung durchzuführen. Die Kopplungseffizienz im System wurde gesteigert, so kann die Messung mit mehreren Lichtquellen wahrscheinlich mit anderen breitbandigen Lichtquellen möglich werden. Ohne diese Messung ist aber die Darstellung als Spektrum nicht möglich. In diesem Kapitel soll sich deshalb auf die Diskussion zwischen simulierten Nahfeldern und gemessenen Nahfeldern konzentriert werden. Ausgehend von Skizze 7.1(b) wird eine Simulation mit konstanter Höhe berechnet. In Abbildung 7.1(a) wird die Komplexität der Messdaten deutlich. Die schwarze Kurve beschreibt die Transmissionswerte, welche detektiert werden können, wenn die Spitze über die Probe fährt. Eine Nahfeldabsenkung ist dabei jeweils an den Grenzen des Teilchensystems zu beobachten. Anschließend folgt ein Wechselspiel von Verstärkung und Abschwächung. Durch die zusätzliche Messung der Reflexion (rote Kurve) lassen sich weitere Informationen gewinnen.

Teilweise folgt die rote Reflexionskurve der schwarzen Transmissionsmessung und kann gerade bei den großen Teilchen zu einer Detektion der Streuung führen, wenn $R_n + T_n > 0 \rightarrow$ Streuung, wobei R_n und T_n vorher normalisiert wurden. Im mittleren Teil der Messung (Spitzenposition = 0 nm) wird durch die Wechselwirkung zwischen den Teilchen eine komplexe Struktur sichtbar und hier wird auch die Herausforderung für den Modus des konstanten Abstands deutlich. Bedingt durch die, im Vergleich mit den Teilchen, große Messspitze wird die Messhöhe durch die größten Teilchen bestimmt. Damit sind topographisch nicht auf-

7. Das Nahfeld in Experiment und Simulation



(a) Simulation der Nahfeldmessung



(b) Simulationsgeometrie

Abbildung 7.1.: Darstellung einer Simulation einer Nahfeldmessung über eine komplexen Teilchensituation. Beleuchtungsmodus in Reflexion und Transmission.

gelöste Teilchen, da die Messhöhe konstant ist, in einem nicht bestimmbar Abstand zur Messspitzenöffnung. Dieser als kritisch eingestufte Messparameter ist somit unbekannt. Ob es zu einer Verstärkung oder Abschwächung kommt, die nicht allein auf den unterschiedlichen Messhöhen fußt, ist fraglich. Allerdings lässt sich erkennen, dass die Reflexion, wie auch vorher in den Messungen in Kapitel 5 gezeigt, Erhöhungen des Nahfeldes über den Teilchen aufweisen, auch wenn in der Transmission keine Effekte der Topographie mehr zu erkennen sind. Über dem Teilchen, welches berührt wird, wird immer einer Abnahme des Nahfeldes deutlich. Für andere Teilchen ist das nicht sicher.

Mit dem aktuellen Aufbau, den Messungen und den Simulationen lassen sich drei Arten von Proben mit auswertbaren Resultaten charakterisieren:

- Probe mit Teilchen, die identische Abmessungen besitzen,
- Probe mit Teilchen, die Abstände zwischen ihnen haben und die ein Aufsetzen der Spitze auf das Substrat zwischen ihnen zulassen,
- Probe, welche genau an der Stelle durch eine defekte Spitze bzw. Spitzenbeschichtung topographisch genau (lateral 10 nm) charakterisiert ist.

Die oben gezeigte Simulation soll dabei auch die Grenze der Simulation verdeutlichen. Abbildung 7.2 soll als Beispiel für eine Probe mit Teilchen mit identischer Abmessungen dienen. Für diese Probe wurden Teilchen mit Nanokugel-Lithographie [103–106] hergestellt, die auch für die Darstellung von Nanostrukturen für Solarzellen genutzt wird. Die im Zwischenraum der Nanokugel aufgebracht Silberfilmstücke haften nach dem Tempern schlecht an der Glasoberfläche. Damit kam es zu einer Ansammlung von einer unbestimmten Anzahl von Teilchen. Mit Hilfe der Simulationen ist eine Analyseverfahren für die topographisch unbekannte Teilchensituation vorgestellt worden. Anschließend wurde die Probe mit dem SNOM vermessen und zeigte die topographischen und optischen Eigenschaften, wie in Abbildung 7.2 dargestellt.

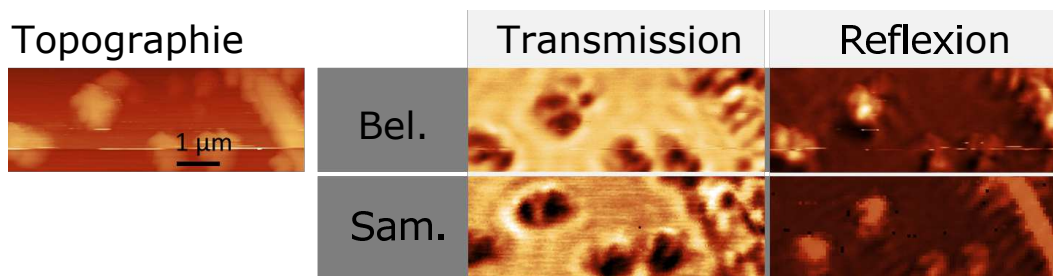


Abbildung 7.2.: SNOM Messung in Beleuchtungs- (Bel.) und Sammelmodus (Sam.) in Reflexion und Transmission.

Dabei haben sich die Teilchen zu Clustern zusammengeschoben und Fehlstellen gebildet. Diese sind auch in den REM Bildern zu erkennen, wenn es sich um Korngrenzen handelt. Im Topographiebild sind zum einen Cluster in der Mitte des Bildes und eine Korngrenze am rechten Rand des Bildes zu erkennen (wobei die einzelnen Teilchen nicht topographisch aufgelöst werden können). Durch die sehr eng stehenden Teilchen in diesem Bildausschnitt ist es für das SNOM nicht möglich mit der großen Messspitze diese Teilchenreihe aufzulösen. Es können deshalb keine Aussagen getroffen werden, ob es sich um einen Teilchenstab oder eine Teilchenreihe handelt. Im Beleuchtungsmodus (Bel.) wird in der Transmission das mittige Teilchencluster als dunkler Bereich dargestellt. Dieser entfällt in drei kleinere dunkle Bereiche. In der Reflexion ist das Bild einfacher. Diese wird vor allem durch das Nahfeld in der Mitte des Teilchens verstärkt und am Rand deutlich abgeschwächt. Ein ähnliches Verhalten ist auch im Sammelmodus (Sam.) zu beobachten. Auch hier wird in der Transmission eine hohe Nahfeldabschwächung an den Teilchen gezeigt, es kommt aber auch zu einer Nahfelderhöhung zwischen den Teilchen und am Rand. In der Reflexionsmessung ist eine Erhöhung des Nahfelds auf den Teilchen zu erkennen. Deutlich wird auch, dass die Auflösung und die Kontrasttiefe zwischen Beleuchtungs- und Sammelmodus variiert. In der Messung ist vor allem die Transmissionsmessung im Beleuchtungsmodus kontraststark und für eine Auswertung geeignet. In Abschnitt 5.3 wurde bereits über die Abhängigkeit der Polarisation geschrieben, diese dreht sich auch in dieser Aufnahme. Durch das einfallende polarisierte Laserlicht im Beleuchtungsmodus bilden sich keine komplett symmetrischen Formen aus. Im Gegenteil, selbst wenn die Topographie eher eine andere Winkelorientierung zeigt, richtet sich die Nahfeldverstärkung nach der Polarisierung des einfallenden Lichts aus. Diese ist im Beleuchtungsmodus grundsätzlich verschieden. Begründet liegt das in der Form der Spitzenöffnung. Diese ist in den seltensten Fällen rund und beeinflusst die Polarisation maßgeblich. Hier ist von einer leicht oval-förmigen oder sogar rauen Öffnung auszugehen.

7. Das Nahfeld in Experiment und Simulation

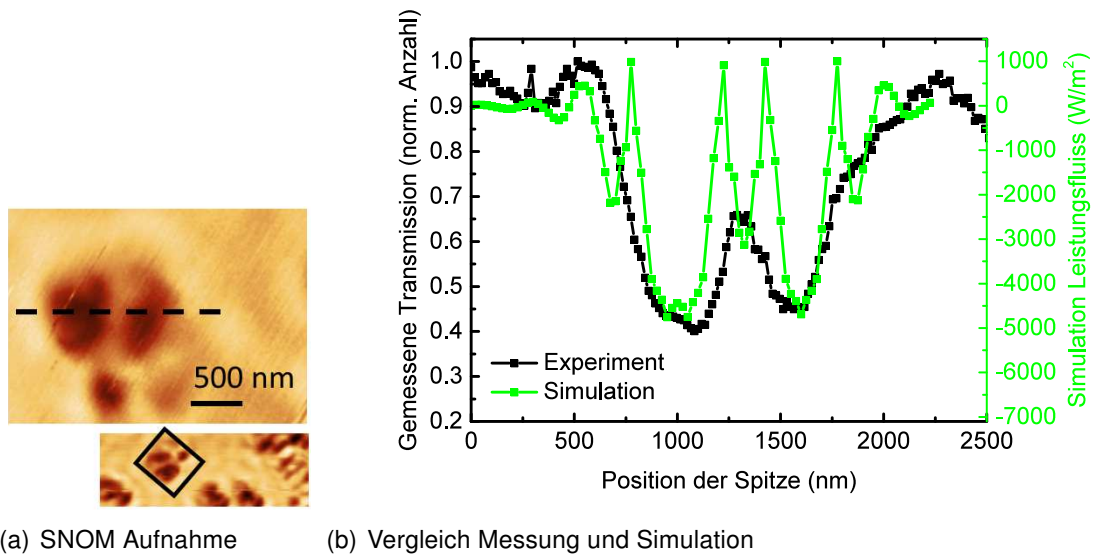


Abbildung 7.3.: Vergleich einer Nahfeldmessung mit der 2D Simulation. (a) Messung im Beleuchtungsmodus Transmission von sich berührenden Silbernanoteilchen (b) Nahfeldquerschnitt in Simulation und Experiment.

Wird diese Abbildung der Polarisation entsprechend gedreht und vergrößert, so ergibt sich das in Abbildung 7.3(a) dargestellte Bild mit einem Querschnitt in Abbildung 7.3(b). Die schwarze Kurve zeigt dabei die gemessene Transmission des Spektrometers. Die Teilchensystemgrenzen werden durch die leichte Nahfelderhöhung über 0.9 am Anfang und am Ende im Bereich der Spitzenposition von 750 nm und 2250 nm ausgebildet. In der Mitte des Systems um 1300 nm ist eine Nahfelderhöhung von 0.4 auf 0.65 sichtbar. Diese spricht dafür, dass es einen Abstand zwischen zwei plasmonischen Systemen gibt. Auch hier würde gemäß Abschnitt 6.3.2 eine wesentlich größere Nahfelderhöhung erwartet werden. Allerdings ist durch die konstante Messhöhe auf dem Teilchen (siehe Topographie) die Spitze zu weit von den Erhöhungen zwischen den Teilchen entfernt. Diese Nahfelderhöhung wird von zwei Bereichen mit niedriger Transmission eingeschlossen. Solche geschlossenen Bereiche, ohne Strukturen und unter der Annahme der Anwesenheit von Teilchen, die nicht dieser Größe entsprechen, können nur durch sich berührende Teilchen zustandekommen. Gemäß Abbildung 6.14 ist es möglich die Teilchenquerschnitte in diesem Bereich zu berechnen. Ausgehend von einem Teilchenradius von 50 nm lässt sich somit eine Verteilung von vier Teilchen links und drei Teilchen rechts berechnen. Wird dieses Teilchensystem mit einem der Verstärkung entsprechendem Abstand von 42 nm dargestellt und anschließend durch die FEM Simulation berechnet, ergibt sich die grüne Kurve in der Abbildung 7.3(b).

Diese zeigt eine höhere Feinstruktur, sowohl in der Mitte als auch in den Rändern der Simulation. Dies kann mehrere Ursachen haben. Die Spektrometer sind mit der gewählten kurzen Integrationszeit zur Messung einer guten Topographie nicht in der Lage feine Strukturen und starke lokale Verstärkungen aufzunehmen. Zusätzlich wird es gerade bei scharfen Verstärkungen, also sehr hohen Verstärkungen, die nur in einer bestimmten Position auftauchen, eine laterale Unschärfe geben. Die Spitze mittelt dabei in Abhängigkeit von der Größe der Apertur verschiedene Bereiche. Allerdings ist die Schrittweite der Messung der optischen Bilder wesentlich geringer als in der Simulation.

Wird, wie in Abbildung 7.4 geschehen, der Abstand der Teilchen von der Simulation in Abbildung 7.3 leicht verringert und die Spitze an der linken Seite am unteren Ende um 30 nm ausgedehnt, lässt sich eine bessere Übereinstimmung mit der Messung 7.3(a) erhalten. Die Erhöhung der Transmissionswerte in der Mitte der Simulation stimmt sehr gut mit der Messung überein. Auch wenn noch eine leichte Asymmetrie in der Messung zu erkennen ist, die in der Simulation nicht deutlich wird, kann durch Optimierung eine hohe Deckungsgleichheit erzielt werden. Nun soll es nicht Sinn dieser Arbeit sein, die Simulation so lange anzupassen, bis eine Übereinstimmung erreicht werden kann. Aber es konnte gezeigt werden, dass es mit der Simulationsmethode die Möglichkeit gibt, ausgehend von einer bekannten Teilchensituation, die Spitzengeometrie anzunähern. Damit stände eine neue Methode zur Charakterisierung einer Nahfeldsonde zur Verfügung.

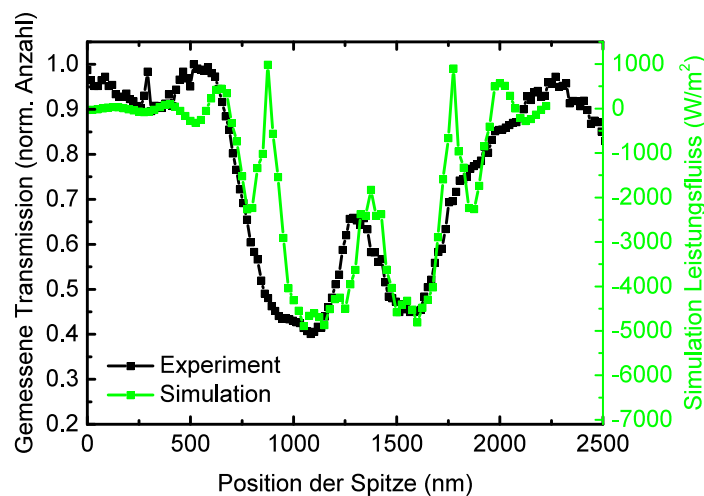


Abbildung 7.4.: Simulation einer realen Messung aus Abbildung 7.3 mit optimierten Simulationsparametern der Teilchenverteilung und der Spitze.

In der Simulation ist die Vergleichbarkeit mit der realen Messung durch zwei entscheidende Punkte dennoch limitiert. Zum einen werden durch die großen Detektorflächen an allen Punkten auch einzelne, sehr hohe Streuintensitäten in große Winkel berücksichtigt. So kann es durch die Ausbildung eines sehr starken elektrischen Feldes, welches zum Teilchen in einem Winkel von 70° ausgerichtet ist, zu einer sehr intensiven Erhöhung des Nahfeld kommen. Ein realer Detektor ist nicht in der Lage dies zu messen, wenn er sich nicht an dieser Position befindet. Gleichzeitig ist die Simulation stets nur eine vereinfachte Version der Realität und wie bereits in Kapitel 5 diskutiert, kann jede geometrische Abweichung vom System dazu beitragen, dass es zur Asymmetrie, aber auch zu einer Ausbildung von weniger starken Kontrasten kommt.

Ausgehend von einer SNOM Messung mit Topographie und optischem Bild kann anhand des dargestellten Entscheidungsbaumes (Abbildung 7.5), die Spitze und die Probe beurteilt werden. Grundsätzlich wird dabei zuerst die Topographie bewertet. Dabei stellt sich die Frage, ob die Teilchen, wie durch vorangegangenen Messungen beispielsweise REM oder AFM bestätigt, dargestellt werden. Ist dies der Fall, scheinen die Teilchen die Messung zu dominieren, d. h. dass die Spitze im Verhältnis zu den Teilchen klein ist. Entweder handelt es sich dabei um große Teilchen um 1000 nm oder die Spitze hat einen Defekt. Ein angehängtes Teilchen oder eine abstehende Beschichtung können so zur eigentlichen

7. Das Nahfeld in Experiment und Simulation

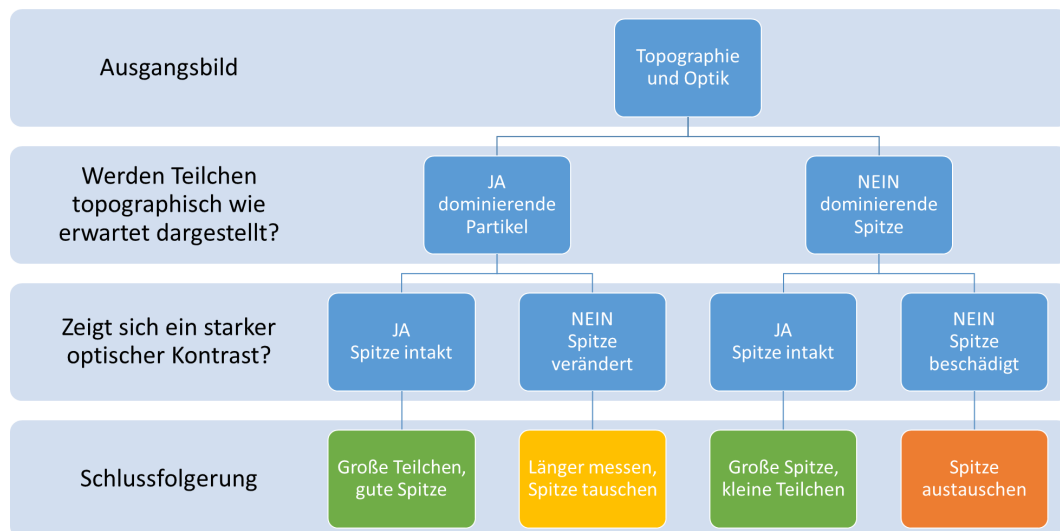


Abbildung 7.5.: Entscheidungspfad für die Einschätzung von SNOM Messungen.

Topographiemessung beitragen. Falls dies der Fall sein sollte, wird die optische Messung schlechter.

Wird die Abbildung der Topographie allerdings durch die Spitze dominiert, weist die Größe der Teilchen eine deutliche Abweichung zur Charakterisierung mit REM oder AFM auf. Die Spitze dominiert das topographische Bild. Sie ist damit größer als die Nanoteilchen und kann diese nicht mehr auflösen. Es kommt zur Abbildung der Spitze an jedem Teilchen. Dies sollte bei Nanoteilchen der übliche Fall sein und weist auf eine definierte Spitze hin. Davon ausgehend muss die Frage gestellt werden, ob gleiche topographische Wege gleiche Verstärkungssignale in den optischen Bildern zeigen. Wird beispielsweise ein sphärisches Teilchen mit einer axialsymmetrischen Spitze vermessen, so müssen beide Seiten des Teilchens die gleiche Nahfeldveränderung aufweisen. Wird dagegen das elektrische Feld auf der einen Seite stärker hervorgehoben als auf der anderen, so ist davon auszugehen, dass die Spitze nicht symmetrisch ist. Allerdings kann auch die Öffnung nicht mehr vollständig intakt sein. Dabei ist unbedingt zu prüfen, ob die propagierenden Wellenanteile noch gering sind, d.h. wie stark die Spitze in einer Messung das Laserlicht emittiert. Hier zeigt sich ein deutlicher Vorteil eine SNOM Messung mit dem Beleuchtungsmodus zu beginnen. Durch die Kopplung des Lichts ist es durch Augenkontrolle möglich die Qualität der Spitze zu beurteilen. In einem weiteren Schritt sollte unbedingt die Reproduzierbarkeit der Messung beurteilt werden. Die Spitze ist dabei in der Lage sich während der Messung, aber auch durch die Messung zu verändern. An der Spitze angehangene Teilchen können sich lösen oder Beschichtungen verformt werden. Ein Vergleich von Messungen mit ähnlicher Spitze oder in einem kurzen, unveränderten Abstand ist dabei sinnvoll und wurde in der Arbeit vorgenommen. So muss zwischen den Modi möglichst in jedem Messvorgang die optische Messung umgestellt werden (Transmission, Reflexion, Beleuchtungsmodus, Sammelmodus). Verändert sich zusätzlich die Lage der topographischen Erhöhungen, wird die Probe durch die Spitze verändert. Eine Messung mehrerer optischer Modi ist dann nicht mehr möglich.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Fern- und Nahfelder von metallischen Nanostrukturen untersucht und auf das Potential für Lichtstreuung und Nahfelderhöhung dargestellt. Wie in Abbildung 7.6 gezeigt, muss die Steigerung der Lichtabsorption in Solarzellen ganzheitlich betrachtet werden.

Zuerst wurden die Parameter der Schichtdicke, Temperatur und Temperdauer eines Silberfilms so variiert, dass sich Teilchenverteilungen herstellen ließen. Durch die plasmonischen Eigenschaften dieser Teilchen kommt es zu einer typischen Resonanz, die in einer verstärkten Reflexion einer spezifischen Wellenlänge sichtbar wird. So konnten Teilchen dargestellt werden, die charakteristische optische Eigenschaften aufweisen, die durch UV/Vis Messungen analysiert wurden. Da nicht nur das Reflexions- und Transmissionsverhalten durch das Vorhandensein von Teilchen beeinflusst wird, sondern auch im Wesentlichen die Streuung, konnten winkelaufgelöste Streuspektrenmessungen eingesetzt werden. Durch diese Messtechnik wurde die Intensität der Streuung in verschiedene Winkelbereiche von Proben mit stochastisch verteilten Nanoteilchen genauso wie die von regelmäßige Teilchenkonfigurationen charakterisiert. Es konnte in Übereinstimmung mit Simulationen gezeigt werden, dass mit zunehmender Wellenlänge die Streuung in größere Winkel erfolgt. Außerdem weisen zufällig verteilte Teilchen mit einer stochastischen Größenverteilung eine Streuung auf, die eine homogene Verteilung der Intensität in große Winkelbereiche über einen großen Wellenlängenbereich zeigt. Gleichmäßig verteilte Teilchen zeigen dabei eine schärfere Streuung in einem bestimmten Winkelbereich. Die Streuintensitäten von dielektrischen Teilchen mit Durchmessern um 1000 nm zeigen dabei eine bis zu zehnmal höhere Streuintensität. Alle Streumessungen zeigen, dass eine Streuung in Winkelbereiche der Totalreflexion für Anwendungen möglich ist. Die Streuintensitäten für bestimmte Winkel ist gering, die diffuse Streuung kann aber bis zu 80 % der Gesamtstreuintensität annehmen und sollte bei Bauteilen mit Nanoteilchen oder Nanostrukturen unbedingt Berücksichtigung finden, da Streuung einer der Hauptursachen für Effizienzsteigerung oder optisch induzierte Effekte sein kann.

Anschließend wurde die Nahfeldverteilung mittels eines optischen Rasternahfeldmikroskops untersucht. Dieses wurde im Rahmen der Arbeit aufgebaut und optimiert. Besonders sind dabei die vier Möglichkeiten der optischen Detektion in allen Modi. So war es möglich eine Teilchenverteilung nicht nur im Beleuchtungsmodus in Transmission und Reflexion gleichzeitig zu charakterisieren, sondern auch zwei Messungen im Sammelmodus für Transmission und Reflexion anzuschließen. Dabei wurde die Messstelle nicht verlassen, sodass bei einer Topographie vier optische Bilder dargestellt werden konnten. Durch die Messungen in Transmission und Reflexion konnten quantitative Absorptions- und Streuberechnungen durchgeführt werden. Dies ermöglichte die Einschätzung des Potentials für zukünftige Bauteile. Gleichzeitig hilft die Messung verschiedener optischer Bilder Artefaktbetrachtungen umfassender zu erstellen. Eine Beschädigung der Spitze führte somit nicht mehr zur Unauswertbarkeit von optischen Nahfeldbildern, sondern ließ eine

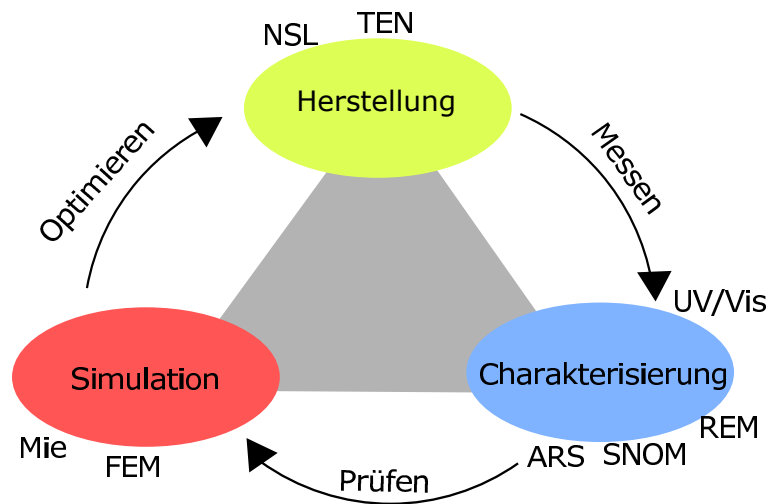


Abbildung 7.6.: Arbeitsmethode dieser Doktorarbeit: Nanoteilchen von der Herstellung, über die Charakterisierung bis zur Simulation.

Einschätzung des Defekts zu.

Um die Messungen mit Simulationen zu stützen, wurden FEM Simulationen zur Auswertungen von SNOM Messungen betrachtet. Dazu wurde mit der Software COMSOL Multiphysics eine Simulationsumgebung geschaffen, die sowohl Teilchen, Substrat als auch die Messspitze berücksichtigt. Detektoren in Transmission und Reflexion sorgten für die Vergleichbarkeit der Simulation mit der Messung. Für jede realistische Simulation der SNOM Messung wurde die Spitzenposition verändert und so ein gesamter Linienrastervorgang dargestellt. In Abhängigkeit von Messhöhe, Spitzenbeschichtung, Apertur und Teilchensituation konnte so die Messhöhe als kritische Größe für die Messung fokussiert werden. So haben Abstände von 0 nm bis 10 nm zwischen Probe und Spitze den größten Einfluss auf das Messergebnis der Nahfeldmessung. Allerdings ist auch das vermessene Nahfeld stark von der Spitze beeinflusst. Die Simulationen haben gezeigt, dass es nicht ausreicht eine klassische Nahfeldsimulation für Teilchen anzufertigen, da das SNOM nicht in der Lage ist ohne Einfluss der Messsonde eine Messung durchzuführen. Dies zeigt auch, wie sensitiv das Nahfeld gegenüber anliegenden Materialien ist. Um Teilchen in Bauteilen einsetzen zu können, brauchen diese eine gut definierte Grenzumgebung. In der Arbeit war es möglich die Nahfeldmessung in guter Übereinstimmung mit der Simulation zu vergleichen. Es fiel auf, dass Teilchen deutlich weiter und intensiver interagieren als bisher angenommen. Fehlstellen können so auch über große Entfernungen Auswirkungen auf die Nahfelder haben.

Insgesamt wurde mit der Arbeit ein Fundament für die Bewertung der Integration von Nanoteilchen in Solarzellen geschaffen. Es konnte nachgewiesen werden, dass Teilchen eine hohe Streuung in Transmission zeigen und so in das optisch dichtere Medium das Licht streuen. Allerdings was es nicht möglich, die in der Theorie prognostizierten Nahfelderhöhungen an Silberteilchen zu detektieren. Die gemessenen Verstärkungen mit 400 % bzw. 1000 % sind wesentlich kleiner als angenommen. Es ist aber gelungen erhebliche Fortschritte in der Erweiterung des optischen Rasternahfeldmikroskopes zu erzielen.

Die optische Auflösungsgrenze eines Rasternahfeldmikroskops ist dabei nicht nur von der Größe der Messsonde, sondern auch von der Ausbreitung des Nahfeldes abhängig. Somit lassen sich auch kleinere Strukturen optisch erkennen. Durch die Abweichungen in der realen Spitze, sind diese aber nur schwer zu interpretieren. Mit der vorgestellten Variante der Mehrfachmessung des Nahfeldes durch unterschiedliche optische Zugänge kann ein Interpretationsgewinn erfolgen. Dies ist wegweisend für tiefergehende zukünftige Untersuchungen.

Ausblick

Die Arbeit zeigt, dass bei der Analyse und Auswertung von optischen Eigenschaften von Nanoteilchen wesentliche Fortschritte erzielt werden konnten. Dennoch bleibt für weitere Forschungsfragen genug Raum, auf die in dieser Arbeit nicht eingegangen werden konnte. Sie legt vielmehr das Fundament für die Ausrichtung der Analysen in zwei Richtungen:

- Die gezielte Untersuchung von Fernfeldinteraktionen und Verbesserungen der Simulation von Streuung mit anderen Modellen der Fernfeldapproximation
- Die Messung und Charakterisierung von Nanostrukturen mittels SNOM und anschließenden FEM Simulationen

Fernfeld

Die Fernfeldstreuung von Licht an Nanoteilchen gewinnt nicht nur in integrierten Bauelementen an Bedeutung, sondern auch durch die zunehmende Verwendung von Teilchen zur Grenzflächenmodulation. Gerade deshalb benötigen Streuungen an Nanoteilchen weitere Untersuchungen. Eine mögliche Problemstellung stellt die Definition eines Streukalibrierungsstandards dar. Dieser müsste das Licht gleichmäßig in alle Raumrichtungen projizieren können. Dadurch würde eine Messung auch im absoluten Bereich sicherer bzw. würde die genaue Kalibrierung eines 360°-Streuers ausreichen. Dazu kommt, dass der Messaufbau in der Lage sein sollte auch die direkte Reflexion und den Bereich zwischen 350° und 10° zu detektieren. Erst dadurch kann für schwierige Bereiche der Totalreflexion eine Rückrechnung durch Integration der übrigen Winkelbereiche erfolgen. Um die Methode im umgekehrten Fall (Messung der Totalreflexion und Berechnung der Reflexion) anwenden zu können, wurde bereits ein neues Halterssystem entwickelt. Mit Umstellung auf den neuen Halter müssen zeitgleich die Spaltbreite des Detektors genauer eingestellt, vermessen und eventuell kalibriert werden. Die leichte Asymmetrie im Messaufbau muss behoben werden, gerade weil die Messungen einen leicht verschobenen Unterschied zur Simulation aufweisen. Andere Untersuchungen regen auch eine Verkleinerung der Beleuchtungsfläche an. Dies kann aber nicht auf Kosten der Einstrahlintensität gewährleistet werden, da sonst die Streuintensitäten um ein Vielfaches geringer wird. Die Messungen sind dazu noch sehr zeitintensiv (mehr als 20 s pro Messpunkt), deshalb wird eine Messvereinfachung durch Streuprojektionen mit einer Hochleistungslichtquelle (variable Laser-Lichtquelle) angestrebt. Diese Auswertung von Streuprojektionen würde es erlauben, Streuspektren ohne aufwändige 360° Messungen zu erhalten [107].

Die Simulationen zeigen bisher eine grobe Übereinstimmung. Mit neuen Modellen sollte versucht werden, noch stabilere Simulationsszenarien zu entwerfen. Gerade für mehrere Teilchen bzw. für andere Substrate funktioniert diese Simulation noch nicht.

Nahfeld

Oft werden in Bezug auf SNOM Messungen systematische Aufnahmen von bestimmten Teilchensituation gefordert, bspw. die Variation des Abstandes zwischen zwei Teilchen, die Anzahl der Teilchen usw.. Physikalisch wäre der Prozess sehr interessant, weil er sich mit den bestehenden Simulationen vergleichen lässt. Die gezielte Darstellung von bestimmten Teilchensituationen und Spitzen würde auch dazu beitragen Spitzeneffekte gezielter zu untersuchen. So wäre eine Variation von Spitzengeometrien und Spitzenbeschichtungen sehr sinnvoll. Durch den Beginn des Arbeitens mit dem Ziehverfahren und abgeschatteter Beschichtung mit Aluminium lassen sich nicht nur optimale Spitzen herstellen, sondern auch gezogenen Spitzen variieren. Da im Laufe der Arbeit gezeigt wurde, dass absolute Vergleiche schwer darstellbar sind und da die Spitzen in kleinen Details zu stark variieren, würde die Messung einer Probe mit unterschiedlichen Beschichtungen an den Spitzen Sinn ergeben. Damit wäre eine systematische Veränderung der Spitzengeometrie anzunehmen. Selbst wenn sich dann die Spitze verändert, könnte zumindest die bewusst eingeführte Veränderung der Dicke betrachtet werden.

Gleichzeitig wären die Messungen im konstanten Höhenmodus eine Untersuchung wert, um den kritischen Bereich zwischen Kontakt und Nicht-Kontakt zu vermeiden und auf die unempfindlichere Höhendifferenz zwischen 10 nm bis 50 nm zu gehen. Die Herausforderung bezüglich der nicht gleichmäßig verteilten Teilchen wurde schon erwähnt. Durch den großen Zeitaufwand zur Verbesserung und Ausweitung der Messanlage sollte in kommenden Arbeiten vor allem die Variation von Wellenlängen und Proben untersucht werden. Die gesteigerte Effizienz der Einkopplung und die grundsätzliche einfache Nutzung bedingt durch SMA Verbindungen sollten dazu führen, dass die Anlage messsicherer läuft. Abweichungen können sich nur durch fehlerhafte Spitzen oder Verunreinigungen ergeben. Die Isolation der Anlage in eine luftdichte Box (auch mit Dämmung) hat keine Vorteile gebracht.

Die FEM Simulationen wären genauer, wenn sie in 3D ausgeführt werden könnten. Allerdings sind die Rechenzeiten so lang, dass sich nur einfache Sachverhalte abbilden lassen, deswegen wäre eine Verknüpfung von 2D und 3D Simulationen gewinnbringend. Diese ist aber physikalisch kritisch, es sollte sich auch weiterhin auf Querschnittprobleme spezialisiert werden, auch wenn die Polarisierung nicht unbedingt eindeutig ist. Diese Querschnittsmengen sollten nun auch für komplexere Probleme mit der Analyse der Spitzengeometrie, wie in Kapitel 7 gezeigt, zum Einsatz kommen.

Eine der wesentlichen Herausforderungen in der Forschung für die SNOM Optimierung und Auswertung ist die Position und die Vermessung der Probe mit einer höheren Auflösung zur Kontrolle von Topographie und optischem Bild an derselben Position. Eine vorherige Messung mit hochauflösenden AFM und eine erneute Messung mit einem SNOM würden die Probleme der fehlenden Topographie verringern und damit die Vergleichbarkeit der Messungen deutlich erhöhen.

Um vorwiegend die Anwendung im Blick zu haben, sollten breitbandige Lichtquellen in die Glasfasersonde eingekoppelt und Nanoteilchen, eingebettet in dünnen Filmen unterschiedlicher Brechungsindizes, untersucht werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Jager-Waldau, A.: Photovoltaics and renewable energies in Europe. In: *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 11 (2007), Nr. 7, 1414-1437. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2005.11.001>. – DOI 10.1016/j.rser.2005.11.001
- [2] Sanden, B. A.: Solar solution, the next industrial revolution. In: *Materials Today* 11 (2008), Nr. 12, 22-24. [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(08\)70249-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70249-9). – DOI 10.1016/S1369-7021(08)70249-9
- [3] Hamilton, S.: Taking Moore's law into the next century. In: *Computer* 32 (1999), Nr. 1, 43. <http://dx.doi.org/10.1109/2.738303>. – DOI 10.1109/2.738303
- [4] Moore, G. E.: Cramming more components onto integrated circuits (Reprinted from *Electronics*, page 114-117, 1965). In: *Proceedings of the IEEE* 86 (1998), Nr. 1, 82-85. <http://dx.doi.org/10.1109/JPROC.1998.658762>. – DOI 10.1109/JPROC.1998.658762. – ISSN 0018-9219
- [5] Liu, K. ; Zeng, B. ; Song, H. ; Gan, Q. ; Bartoli, F. J. ; Kafafi, Z. H.: Super absorption of ultra-thin organic photovoltaic films. In: *Optics Communications* 314 (2014), 48-56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optcom.2013.08.062>. – DOI 10.1016/j.optcom.2013.08.062
- [6] Naghavi, N. ; Lincot, D.: Toward high efficiency ultra-thin CIGSe based solar cells using light management techniques. In: *Proceedings of SPIE* 8256 (2012), 825617/1-825617/8. <http://dx.doi.org/10.1117/12.909419>. – DOI 10.1117/12.909419
- [7] Collin, S. ; Pelouard, J. L.: High-Efficient Ultra-Thin Solar Cells. In: *Proceedings of EU PVSEC 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2010), 265-269. <http://dx.doi.org/10.4229/25thEUPVSEC2010-1CO.8.4>. – DOI 10.4229/25thEUPVSEC2010-1CO.8.4
- [8] Lundberg, O. ; Bodegard, M. ; Malmstroem, J. ; Stolt, L.: Influence of the Cu(In,Ga)Se₂ thickness and Ga grading on solar cell performance. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 11 (2003), Nr. 2, 77-88. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.462>. – DOI 10.1002/pip.462
- [9] Gloeckler, M. ; Sites, J. R.: Potential of submicrometer thickness Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. In: *Journal of Applied Physics* 98 (2005), Nr. 10, 103703/1-103703/7. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2128054>. – DOI 10.1063/1.2128054
- [10] Yin, G. ; Brackmann, V. ; Hoffmann, V. ; Schmid, M.: Enhanced performance of ultra-thin Cu(In,Ga)Se₂ solar cells deposited at low process temperature. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 132 (2015), 142-147. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2014.08.045>. – DOI 10.1016/j.solmat.2014.08.045

- [11] Garnett, E. ; Yang, P. D.: Light Trapping in Silicon Nanowire Solar Cells. In: *Nano Letters* 10 (2010), Nr. 3, 1082-1087. <http://dx.doi.org/10.1021/nl100161z>. – DOI 10.1021/nl100161z
- [12] Muller, J. ; Rech, B. ; Springer, J. ; Vanecek, M.: TCO and light trapping in silicon thin film solar cells. In: *Solar Energy* 77 (2004), Nr. 6, 917-930. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2004.03.015>. – DOI 10.1016/j.solener.2004.03.015
- [13] Wood, R.W: On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum. In: *Philos. Mag.* 4 (1902), 396. <http://dx.doi.org/10.1088/1478-7814/18/1/325>. – DOI 10.1088/1478-7814/18/1/325
- [14] Sambles, J. R. ; Bradbery, G. W. ; Yang, F.: Optical excitation of surface plasmons: An introduction. In: *Contemporary Physics* 32 (1991), Nr. 3, 173-183. <http://dx.doi.org/10.1080/00107519108211048>. – DOI 10.1080/00107519108211048
- [15] Maier, S. A.: *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer Science+BusinessMedia LLC, 2007. <http://dx.doi.org/10.1007/0-387-37825-1>. <http://dx.doi.org/10.1007/0-387-37825-1>. – ISBN 978-0387-33150-8
- [16] Atwater, H. A. ; Polman, A.: Plasmonics for improved photovoltaic devices. In: *Nature Materials* 9 (2010), 205-213. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2629>. – DOI 10.1038/nmat2629
- [17] Polman, A.: Plasmonics Applied. In: *Science* 322 (2008), 868-869. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1163959>. – DOI 10.1126/science.1163959
- [18] Hayashi, S. ; Okamoto, T.: Plasmonics: visit the past to know the future. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 45 (2012), Nr. 43, 433001/1-433001/24. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/45/43/433001>. – DOI 10.1088/0022-3727/45/43/433001
- [19] Wang, X. ; Gogol, P. ; Cambril, E. ; Palpant, B.: Near- and Far-Field Effects on the Plasmon Coupling in Gold Nanoparticle Arrays. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012), Nr. 46, 24741-24747. <http://dx.doi.org/10.1021/jp306292r>. – DOI 10.1021/jp306292r
- [20] Mie, G.: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. In: *Annalen der Physik* 4 (1908), Nr. 25, 377-445. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19083300302>. – DOI 10.1002/andp.19083300302
- [21] Haegglund, C. ; Apell, S. P.: Plasmonic Near-Field Absorbers for Ultrathin Solar Cells. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3 (2012), Nr. 10, 1275-1285. <http://dx.doi.org/10.1021/jz300290d>. – DOI 10.1021/jz300290d
- [22] Jackson, J. D.: *Classical Electrodynamics*. Bd. 3. John Wiley & Sons, 1998
- [23] Abbe, E. (Hrsg.): *A Contribution to the Theory of the Microscope and the Nature of Microscopic Vision*. Bd. 1. Proceedings of the Bristol Naturalists' Society (London, UK: Williams & Northgate), 1876 (200-261)
- [24] Abbe, E. ; Crisp, F.: On the Estimation of Aperture in the Microscope. In: *Journal of the Royal Microscopical Society (London, UK: Williams & Norgate)* 1 (1881), Nr. 3, 388-423. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2818.1881.tb05909.x>. – DOI 10.1111/j.1365-2818.1881.tb05909.x

- [25] Vigoureux, J. M. ; Courjon, D.: Detection of Nonradiative Fields in Light of the Heisenberg Uncertainty Principle and the Rayleigh Criterion. In: *Applied Optics* 31 (1992), Nr. 16, 3170-3177. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.31.003170>. – DOI 10.1364/AO.31.003170
- [26] Khoury, C. G. ; Norton, S. J. ; Vo-Dinh, T.: Plasmonics of 3-D Nanoshell Dimers Using Multipole Expansion and Finite Element Method. In: *ACS Nano* 3 (2009), Nr. 9, 2776-2788. <http://dx.doi.org/10.1021/nn900664j>. – DOI 10.1021/nn900664j
- [27] Zienkiewicz, O. C. ; Taylor, R. L. ; Zhu, J.Z.: *The Finite Element Method: Its Basis and Fundamentals*. Bd. 6. Elsevier Ltd, Oxford, 2005
- [28] Hinzemann, H. ; Pohl, D. W.: Scanning near-field optical microscopy. In: *Applied Physics A* 59 (1994), 89-101. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00332200>. – DOI 10.1007/BF00332200
- [29] Pohl, D. W.: Near-Field Optics - Light for the World of Nano-Scale Science. In: *Thin Solid Films* 264 (1995), Nr. 2, 250-254. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)05822-2](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(95)05822-2). – DOI 10.1016/0040-6090(95)05822-2
- [30] Abbe, E.: *Abhandlungen über die Theorie des Mikroskops*. Verlag G. Fischer, 1904
- [31] Hecht, B. ; Sick, B. ; Wild, U. P. ; Deckert, V. ; Zenobi, R. ; Martin, O. J. F. ; Pohl, D. W.: Scanning near-field optical microscopy with aperture probes: Fundamentals and applications. In: *The Journal of Chemical Physics* 112 (2000), Nr. 18, 7761-7774. <http://dx.doi.org/10.1063/1.481382>. – DOI 10.1063/1.481382
- [32] Kirstein, S.: Scanning near-field optical microscopy. In: *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 4 (1999), 256-264. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-0294\(99\)90005-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-0294(99)90005-5). – DOI 10.1016/S1359-0294(99)90005-5
- [33] Hecht, E.: *Optics*. Addison-Wesley, 2001
- [34] Bugner, M.: *Herleitung der elektromagnetischen Wellengleichung aus den Maxwell-Gleichungen*. web page. <http://www.personal.uni-jena.de/~hi63roy/themen/2/maxwell/maxwell.pdf>. Version: 2009
- [35] Blume, S.: *Theorie elektromagnetischer Felder*. Hüthig, 1994
- [36] Lehner, G.: *Elektromagnetische Feldtheorie: für Ingenieure und Physiker: Für Ingenieure Und Physiker*. Bd. 5. Springer, 2005
- [37] Küpfmüller, K. ; Kohn, G.: *Theoretische Elektrotechnik und Elektronik*. Bd. 14. Springer, 1993
- [38] Vigoureux, J. M. ; Depasse, F. ; Girard, C.: Superresolution of near-Field Optical Microscopy Defined from Properties of Confined Electromagnetic-Waves. In: *Applied Optics* 31 (1992), Nr. 16, 3036-3045. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.31.003036>. – DOI 10.1364/AO.31.003036
- [39] Kraus, W. A. ; Schatz, G. C.: Plasmon Resonance Broadening in Small Metal Particles. In: *Journal of Chemical Physics* 79 (1983), Nr. 12, 6130-6139. <http://dx.doi.org/10.1063/1.445794>. – DOI 10.1063/1.445794

- [40] Drude, P.: Zur Geschichte der elektromagnetischen Dispersionsgleichungen. In: *Annalen der Physik* 306 (1900), 437-440. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19003060221>. – DOI 10.1002/andp.19003060221
- [41] Sarid, D. ; Challener, W.: *Modern Introduction to Surface Plasmons: Theory, Mathematica Modeling, and Applications*. Cambridge University Press, 2012
- [42] Kreibig, U. ; Vollmer, M.: *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, 1995. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-09109-8>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-09109-8>
- [43] Maier, S. A.: *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Version:2007. <http://dx.doi.org/10.1007/0-387-37825-1>
- [44] Heilweil, E. J. ; Hochstrasser, R. M.: Nonlinear spectroscopy and picosecond transient grating study of colloidal gold. In: *J. Chem. Phys.* (1985), Nr. 82, 4762. <http://dx.doi.org/10.1063/1.448693>. – DOI 10.1063/1.448693
- [45] Bohren, C. F. ; Huffman, D. R.: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007. – 82–129 S. – ISBN 9783527618156
- [46] Schmid, M. ; Andrae, P. ; Manley, P.: Plasmonic and photonic scattering and near fields of nanoparticles. In: *Nanoscale Research Letters* 9 (2014). <http://dx.doi.org/10.1186/1556-276X-9-50>. – DOI 10.1186/1556-276X-9-50
- [47] Pomplun, J. ; Burger, S. ; Zschiedrich, L. ; Schmidt, F.: Adaptive finite element method for simulation of optical nano structures. In: *physica status solidi (b)* 244 (2007), Nr. 10, 3419-3434. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.200743192>. – DOI 10.1002/pssb.200743192
- [48] Dhatt, G. ; Lefrançois, E. ; Touzot, G.: *Finite Element Method*. John Wiley & Sons, 2012
- [49] Dewald, W. ; Saeuberlich, F.: Angular resolved light scattering measurements of textured TCOs. In: *8th International Conference on Coatings on Glass and plastics*, 2011, 415
- [50] Sandoghdar, V.: Trends and developments in scanning near-field optical microscopy. In: *Nanometer Scale Science and Technology* 144 (2001), 65-119. <http://dx.doi.org/10.3254/978-1-61499-000-0-65>. – DOI 10.3254/978-1-61499-000-0-65
- [51] Klar, T. ; Perner, M. ; Grosse, S. ; Von Plessen, G. ; Spirkl, W. ; Feldmann, J.: Surface-Plasmon Resonances in Single Metallic Nanoparticles. In: *Physical Review Letters* 80 (1998), Nr. 19, 4249-4252. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.4249>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.80.4249
- [52] Kneipp, K. ; Wang, Y. ; Kneipp, H. ; Perelman, L. T. ; Itzkan, I. ; Dasari, R. ; Feld, M. S.: Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). In: *Physical Review Letters* 78 (1997), Nr. 9, 1667-1670. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1667>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.78.1667

- [53] Deeb, C. ; Zhou, X. ; Plain, J. ; Wiederrecht, G. P. ; Bachelot, R. ; Russell, M. ; Jain, P. K.: Size Dependence of the Plasmonic Near-Field Measured via Single-Nanoparticle Photoimaging. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013), Nr. 20, 10669-10676. <http://dx.doi.org/10.1021/jp4020564>. – DOI 10.1021/jp4020564
- [54] Bomers, M.: *Photochemical characterization of the near-field enhancement of a non-ordered silver nanostructure*, FU Berlin, Diplomarbeit, 2014
- [55] Suh, Y. D. ; Zenobi, R.: Improved Probes for Scanning Near-Field Optical Microscopy. In: *Advanced Materials* 12 (2000), Nr. 15, 1139-1142. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095\(200008\)12:15<1139::AID-ADMA1139>3.0.CO;2-8](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(200008)12:15<1139::AID-ADMA1139>3.0.CO;2-8). – DOI 10.1002/1521-4095(200008)12:15<1139::AID-ADMA1139>3.0.CO;2-8
- [56] Ruiter, A. G. T. ; Werf, K. O. d. ; Veerman, J. A. ; Garcia-Parajo, M. F. ; Rensen, W. H. J. ; Hulst, N. F.: Tuning fork shear-force feedback. In: *Ultramicroscopy* 71 (1998), Nr. 1-4, 149-157. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3991\(97\)00111-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3991(97)00111-3). – DOI 10.1016/S0304-3991(97)00111-3
- [57] Gao, F. L. ; Li, X. D. ; Wang, J. ; Fu, Y.: Dynamic behavior of tuning fork shear-force structures in a SNOM system. In: *Ultramicroscopy* 142 (2014), 10-23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2014.03.011>. – DOI 10.1016/j.ultramic.2014.03.011
- [58] Betzig, E. ; Trautman, J. K.: Near-Field Optics - Microscopy, Spectroscopy, and Surface Modification Beyond the Diffraction Limit. In: *Science* 257 (1992), Nr. 5067, 189-195. <http://dx.doi.org/10.1126/science.257.5067.189>. – DOI 10.1126/science.257.5067.189
- [59] Novotny, L. ; Pohl, D. W. ; Hecht, B.: Scanning near-Field Optical Probe with Ultrasmall Spot Size. In: *Optics Letters* 20 (1995), Nr. 9, 970-972. <http://dx.doi.org/10.1364/OL.20.000970>. – DOI 10.1364/OL.20.000970
- [60] Pohl, D. W. ; Denk, W. ; Lanz, M.: Optical Stethoscopy - Image Recording with Resolution $\lambda/20$. In: *Applied Physics Letters* 44 (1984), Nr. 7, 651-653. <http://dx.doi.org/10.1063/1.94865>. – DOI 10.1063/1.94865
- [61] Keilmann, F. ; Hillenbrand, R.: Near-field microscopy by elastic light scattering from a tip. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* 362 (2004), Nr. 1817, 787-805. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2003.1347>. – DOI 10.1098/rsta.2003.1347
- [62] Hecht, B. ; Bielefeldt, H. ; Inouye, Y. ; Pohl, D. W. ; Novotny, L.: Facts and artifacts in near-field optical microscopy. In: *Journal of Applied Physics* 81 (1997), Nr. 6, 2492-2498. <http://dx.doi.org/10.1063/1.363956>. – DOI 10.1063/1.363956
- [63] Martin, O. J. F.: 3D simulations of the experimental signal measured in near-field optical microscopy. In: *Journal of Microscopy-Oxford* 194 (1999), 235-239. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2818.1999.00560.x>. – DOI 10.1046/j.1365-2818.1999.00560.x

- [64] Novotny, L. ; Pohl, D. W. ; Regli, P.: Near-Field, Far-Field and Imaging Properties of the 2D Aperture SNOM. In: *Ultramicroscopy* 57 (1995), Nr. 2-3, 180-188. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-3991\(94\)00133-8](http://dx.doi.org/10.1016/0304-3991(94)00133-8). – DOI 10.1016/0304-3991(94)00133-8
- [65] Bird, R. E. ; Hulstrom, R. L. ; Lewis, L. J.: Terrestrial Solar Spectral Data Sets. In: *Solar Energy* 30 (1983), Nr. 6, 563-573. [http://dx.doi.org/10.1016/0038-092X\(83\)90068-3](http://dx.doi.org/10.1016/0038-092X(83)90068-3). – DOI 10.1016/0038-092X(83)90068-3
- [66] Hulstrom, R. ; Bird, R. ; Riordan, C.: Spectral Solar Irradiance Data Sets for Selected Terrestrial Conditions. In: *Solar Cells* 15 (1985), Nr. 4, 365-391. [http://dx.doi.org/10.1016/0379-6787\(85\)90052-3](http://dx.doi.org/10.1016/0379-6787(85)90052-3). – DOI 10.1016/0379-6787(85)90052-3
- [67] Planck, M.: Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum. In: *Annalen der Physik* 309 (1901), Nr. 3. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19013090310>. – DOI 10.1002/andp.19013090310
- [68] Eschrich, H.-G. Wagemann; H.: *Photovoltaik: Solarstrahlung und Halbleitereigenschaften, Solarzellenkonzepte und Aufgaben*. Bd. 2. Vieweg+Teubner Verlag, 2012
- [69] Mertens, K.: *Photovoltaik: Lehrbuch zu Grundlagen, Technologie und Praxis*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2015
- [70] Stanbery, B. J.: Copper indium selenides and related materials for photovoltaic devices. In: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 27 (2002), Nr. 2, 73-117. <http://dx.doi.org/10.1080/20014091104215>. – DOI 10.1080/20014091104215
- [71] Shah, A. ; Torres, P. ; Tscharnner, R. ; Wyrsh, N. ; Keppner, H.: Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells. In: *Science* 285 (1999), Nr. 5428, 692-698. <http://dx.doi.org/10.1126/science.285.5428.692>. – DOI 10.1126/science.285.5428.692
- [72] Andersson, B. A.: Materials availability for large-scale thin-film photovoltaics. In: *Progress in Photovoltaics* 8 (2000), Nr. 1, 61-76. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-159X\(200001/02\)8:1<61::AID-PIP301>3.0.CO;2-6](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-159X(200001/02)8:1<61::AID-PIP301>3.0.CO;2-6). – DOI 10.1002/(SICI)1099-159X(200001/02)8:1<61::AID-PIP301>3.0.CO;2-6
- [73] Green, M. A. ; Emery, K. ; Hishikawa, Y. ; Warta, W. ; Dunlop, E. D.: Solar cell efficiency tables (Version 45). In: *Progress in Photovoltaics* 23 (2015), Nr. 1, 1-9. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2573>. – DOI 10.1002/pip.2573
- [74] Ferry, V. E. ; Verschuur, M. A. ; Li, H. B. T. ; Verhagen, E. ; Walters, R. J. ; Schropp, R. E. I. ; Atwater, H. A. ; Polman, A.: Light trapping in ultrathin plasmonic solar cells. In: *Optics Express* 18 (2010), Nr. S2, A237-A245. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.18.00A237>. – DOI 10.1364/OE.18.00A237
- [75] Islam, K. ; Alnuaimi, A. ; Battal, E. ; Okyay, A. K. ; Nayfeh, A.: Effect of gold nanoparticles size on light scattering for thin film amorphous-silicon solar cells. In: *Solar Energy* 103 (2014), 263-268. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2014.02.023>. – DOI 10.1016/j.solener.2014.02.023

- [76] Lare, C. ; Lenzmann, F. ; Verschuuren, M. A. ; Polman, A.: Dielectric Scattering Patterns for Efficient Light Trapping in Thin-Film Solar Cells. In: *Nano Letters* 15 (2015), Nr. 8, 4846-4852. <http://dx.doi.org/10.1021/nl5045583>. – DOI 10.1021/nl5045583
- [77] Baek, S.-W. ; Noh, J. ; Lee, C.-H. ; Kim, B. ; Seo, M.-K. ; Lee, J.-Y.: Plasmonic Forward Scattering Effect in Organic Solar Cells: A Powerful Optical Engineering Method. In: *Scientific Reports* 3 (2013). <http://dx.doi.org/10.1038/srep01726>. – DOI 10.1038/srep01726
- [78] Ott, A. ; Ring, S. ; Yin, G. ; Calvet, W. ; Stannowski, B. ; Lu, Y. ; Schlatmann, R. ; Bal-lauff, M.: Efficient plasmonic scattering of colloidal silver particles through annealing-induced changes. In: *Nanotechnology* 25 (2014), Nr. 45. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/25/45/455706>. – DOI 10.1088/0957-4484/25/45/455706
- [79] Schmid, M. ; Grandidier, J. ; Atwater, H. A.: Scanning near-field optical microscopy on dense random assemblies of metal nanoparticles. In: *Journal of Optics* 15 (2013), Nr. 12, 125001/1-125001/9. <http://dx.doi.org/10.1088/2040-8978/15/12/125001>. – DOI 10.1088/2040-8978/15/12/125001
- [80] Tan, H. R. ; Santbergen, R. ; Smets, A. H. M. ; Zeman, M.: Plasmonic Light Trapping in Thin-film Silicon Solar Cells with Improved Self-Assembled Silver Nanoparticles. In: *Nano Letters* 12 (2012), Nr. 8, 4070-4076. <http://dx.doi.org/10.1021/nl301521z>. – DOI 10.1021/nl301521z
- [81] Borra, M. Z. ; Gullu, S. K. ; Es, F. ; Demircioglu, O. ; Gunoven, M. ; Turan, R. ; Bek, A.: A feasibility study for controlling self-organized production of plasmonic enhancement interfaces for solar cells. In: *Applied Surface Science* 318 (2014), 43-50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.088>. – DOI 10.1016/j.apsusc.2013.12.088
- [82] Farzinpour, P. ; Sundar, A. ; Gilroy, K. D. ; Eskin, Z. E. ; Hughes, R. A. ; Neretina, S.: Altering the dewetting characteristics of ultrathin gold and silver films using a sacrificial antimony layer. In: *Nanotechnology* 23 (2012), Nr. 49. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/23/49/495604>. – DOI 10.1088/0957-4484/23/49/495604
- [83] Aslan, K. ; Leonenko, Z. ; Lakowicz, J. R. ; Geddes, C. D.: Annealed silver-island films for applications in metal-enhanced fluorescence: Interpretation in terms of radiating plasmons. In: *Journal of Fluorescence* 15 (2005), Nr. 5, 643-654. <http://dx.doi.org/10.1007/s10895-005-2970-z>. – DOI 10.1007/s10895-005-2970-z
- [84] Bai, Y. M. ; Gao, Z. ; Chen, N. F. ; Liu, H. ; Yao, J. X. ; Ma, S. ; Shi, X. Q.: Elimination of small-sized Ag nanoparticles via rapid thermal annealing for high efficiency light trapping structure. In: *Applied Surface Science* 315 (2014), 1-7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.029>. – DOI 10.1016/j.apsusc.2014.07.029
- [85] Kim, H. C. ; Alford, T. L. ; Allee, D. R.: Thickness dependence on the thermal stability of silver thin films. In: *Applied Physics Letters* 81 (2002), Nr. 22, 4287-4289. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1525070>. – DOI 10.1063/1.1525070
- [86] Temple, T. L. ; Mahanama, G. D. K. ; Reehal, H. S. ; Bagnall, D. M.: Influence of localized surface plasmon excitation in silver nanoparticles on the performance of silicon solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (2009),

- Nr. 11, 1978-1985. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2009.07.014>. – DOI 10.1016/j.solmat.2009.07.014
- [87] Asoro, M. A. ; Kovar, D. ; Ferreira, P. J.: In situ Transmission Electron Microscopy Observations of Sublimation in Silver Nanoparticles. In: *Acs Nano* 7 (2013), Nr. 9, 7844-7852. <http://dx.doi.org/10.1021/nn402771j>. – DOI 10.1021/nn402771j
- [88] Morawiec, S. ; Mendes, M. J. ; Mirabella, S. ; Simone, F. ; Priolo, F. ; Crupi, I.: Self-assembled silver nanoparticles for plasmon-enhanced solar cell back reflectors: correlation between structural and optical properties. In: *Nanotechnology* 24 (2013), Nr. 26. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/24/26/265601>. – DOI 10.1088/0957-4484/24/26/265601
- [89] Thouti, E. ; Chander, N. ; Dutta, V. ; Komarala, V. K.: Optical properties of Ag nanoparticle layers deposited on silicon substrates. In: *Journal of Optics* 15 (2013), Nr. 3. <http://dx.doi.org/10.1088/2040-8978/15/3/035005>. – DOI 10.1088/2040-8978/15/3/035005
- [90] Theuring, M. ; Wang, P. H. ; Vehse, M. ; Steenhoff, V. ; Maydell, K. von ; Agert, C. ; Brolo, A. G.: Comparison of Ag and SiO₂ Nanoparticles for Light Trapping Applications in Silicon Thin Film Solar Cells. In: *Journal of Physical Chemistry Letters* 5 (2014), Nr. 19, 3302-3306. <http://dx.doi.org/10.1021/jz501674p>. – DOI 10.1021/jz501674p
- [91] Kalkbrenner, T. ; Ramstein, M. ; Mlynek, J. ; Sandoghdar, V.: A single gold particle as a probe for apertureless scanning near-field optical microscopy. In: *Journal of Microscopy-Oxford* 202 (2001), 72-76. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2818.2001.00817.x>. – DOI 10.1046/j.1365-2818.2001.00817.x
- [92] Ezugwu, S. ; Ye, H. Y. ; Fanchini, G.: Three-dimensional scanning near field optical microscopy (3D-SNOM) imaging of random arrays of copper nanoparticles: implications for plasmonic solar cell enhancement. In: *Nanoscale* 7 (2015), Nr. 1, 252-260. <http://dx.doi.org/10.1039/c4nr05094k>. – DOI 10.1039/c4nr05094k
- [93] Ermes, M. (Hrsg.) ; Lehnen, S. (Hrsg.) ; Bittkau, K. (Hrsg.) ; Carius, R. (Hrsg.): *Reconstruction of SNOM near-field images from rigorous optical simulations by including topography artifacts*. Bd. 87890I-1. Proc. SPIE, Modeling Aspects in Optical Metrology IV, 2013
- [94] Imura, K. ; Okamoto, H.: Reciprocity in scanning near-field optical microscopy: illumination and collection modes of transmission measurements. In: *Optics Letters* 31 (2006), Nr. 10, 1474-1476. <http://dx.doi.org/10.1364/OL.31.001474>. – DOI 10.1364/OL.31.001474
- [95] Durkan, C. ; Shvets, I. V.: Reflection-mode scanning near-field optical microscopy: Influence of sample type, tip shape, and polarization of light. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), Nr. 3, 1171-1176. <http://dx.doi.org/10.1063/1.366812>. – DOI 10.1063/1.366812
- [96] LovaLite: *SNOM / NSOM Optical Micro-Tips*

- [97] Durkan, C. ; Shvets, I. V.: 40nm resolution in reflection-mode SNOM with $\lambda=685$ nm. In: *Ultramicroscopy* 61 (1995), Nr. 1-4, 227-231. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-3991\(95\)00114-X](http://dx.doi.org/10.1016/0304-3991(95)00114-X). – DOI 10.1016/0304-3991(95)00114-X
- [98] Eggers, G. ; Rosenberger, A. ; Held, N. ; Munnemann, A. ; Guntherodt, G. ; Fumagalli, P.: Scanning near-field magneto-optic microscopy using illuminated fiber tips. In: *Ultramicroscopy* 71 (1998), Nr. 1-4, 249-256. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3991\(97\)00099-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3991(97)00099-5). – DOI 10.1016/S0304-3991(97)00099-5
- [99] Hecht, B. ; Bielefeldt, H. ; Pohl, D. W. ; Novotny, L. ; Heinzlmann, H.: Influence of detection conditions on near-field optical imaging. In: *Journal of Applied Physics* 84 (1998), Nr. 11, 5873-5882. <http://dx.doi.org/10.1063/1.368902>. – DOI 10.1063/1.368902
- [100] Kaemmer, S.: *Characterisation of metallic particle distribution by scanning near-field optical microscopy (SNOM) in simultaneous reflection and transmission mode*, Freie Universität Berlin, Bachelor Thesis, 2014
- [101] Palik, E. D.: *Handbook of optical constants of solids*. Orlando : Academic Press, 1985
- [102] Pillai, S. ; Green, M. A.: Plasmonics for photovoltaic applications. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (2010), Nr. 9, 1481-1486. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2010.02.046>. – DOI 10.1016/j.solmat.2010.02.046
- [103] Hulst, J. C. ; Treichel, D. A. ; Smith, M. T. ; Duval, M. L. ; Jensen, T. R. ; Van Duyne, R. P.: Nanosphere lithography: Size-tunable silver nanoparticle and surface cluster arrays. In: *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999), Nr. 19, 3854-3863. <http://dx.doi.org/10.1021/jp9904771>. – DOI 10.1021/jp9904771
- [104] Yin, J. ; Zang, Y. S. ; Yue, C. ; Wu, Z. M. ; Wu, S. T. ; Li, J. ; Wu, Z. H.: Ag nanoparticle/ZnO hollow nanosphere arrays: large scale synthesis and surface plasmon resonance effect induced Raman scattering enhancement. In: *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012), Nr. 16, 7902-7909. <http://dx.doi.org/10.1039/C2JM16003J>. – DOI 10.1039/C2JM16003J
- [105] Haynes, C. L. ; Van Duyne, R. P.: Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), 5599-5611. <http://dx.doi.org/10.1021/jp010657m>. – DOI 10.1021/jp010657m
- [106] Kosiorek, A. ; Kandulski, W. ; Chudzinski, P. ; Kempa, K. ; Giersig, M.: Shadow nanosphere lithography: Simulation and experiment. In: *Nano Letters* 4 (2004), Nr. 7, 1359-1363. <http://dx.doi.org/10.1021/nl049361t>. – DOI 10.1021/nl049361t
- [107] Jost, M. ; Krc, J. ; Topic, M.: Camera-based angular resolved spectroscopy system for spatial measurements of scattered light. In: *Applied Optics* 53 (2014), Nr. 21, 4795-4803. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.53.004795>. – DOI 10.1364/AO.53.004795
- [108] Mathiak, F. U.: *Die Methode der Finite Element (FEM)*. http://www.mechanik-info.de/dokumente/Skript_FEM.pdf. Version: 2010

A. Begleitmaterial

Der Anhang soll in dieser Arbeit sowohl detailliertere Berechnungen zeigen, die teilweise im Hauptteil ausgespart wurden, als auch die Messparameter wieder geben. Diese sollen dazu dienen, dass Versuche und Simulationen erneut durchgeführt werden können. Die Spezifikationen zum Zeitpunkt der Abgabe der Arbeit werden festgehalten. Zuerst soll auf Gleichungen, die in der Arbeit gekürzt wurden, eingegangen werden. Anschließend werden die Einstellung für die Messungen und Simulationen gegeben. Zusätzlich folgen Auswertungen, Messungen und Detailinformationen zu einigen Hauptpunkten der Arbeit. Abschließend, wird ein verkürzter Ausschnitt der für die Arbeit angefertigten Programmen gezeigt. Dafür wurden die Programmiersysteme LabVIEW und Matlab verwendet.

A.1. Gleichungen

A.1.1. Wellengleichung

Hier ist die ausführliche Umstellung der Gleichungen 2.8 zum Erhalt der Wellengleichung 2.9 dargestellt.

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \vec{\nabla}^2 \vec{E} = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \Delta \vec{E} \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{\vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{D})}{\epsilon_0} - \Delta \vec{E} = -\Delta \vec{E} \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times \left(-\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}\right) &= -\frac{\partial}{\partial t} (\vec{\nabla} \times \vec{B}) \\ &= -\frac{\partial}{\partial t} \mu_0 (\vec{\nabla} \times \vec{H}) = -\frac{\partial}{\partial t} \mu_0 \left(\frac{\partial}{\partial t} \vec{D}\right) = -\mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

A.1.2. FEM 1D Beispielrechnung

Ausgehend von einem eindimensionalen Problem soll eine unbekannte Funktion $y(x)$ in der Domain $x \in [x_1, x_n]$ gefunden werden:

$$\frac{\partial^2 y(x)}{\partial x^2} = c(x). \quad (\text{A.4})$$

Wobei $c(x)$ eine bekannte Funktion mit den Grenzbedingungen $y(x_1) = a$ und $y(x_n) = b$ ist. Diese würde die beiden Ports in den Simulationen mit elektromagnetischen Wellen darstellen, bei dem ein Port die Welle erzeugt und der andere als Ausgangsport zur Verfügung steht. Durch die Multiplikation mit einer beliebigen Ansatzfunktion $v(x)$, welche so definiert ist das $v(x_1) = v(x_n) = 0$ ist, wird bei der Integration über die Domain:

A. Begleitmaterial

$$\int_{x_1}^{x_n} v(x) \left(\frac{\partial^2 y(x)}{\partial x^2} - c(x) \right) dx = 0, \quad (\text{A.5})$$

erhalten. Diese Gleichung hilft bei der Umwandlung des Problems von der starken Form in eine schwache Form, über:

$$\int_{x_1}^{x_n} v(x) \left(\frac{\partial^2 y(x)}{\partial x^2} - c(x) \right) dx = \int_{x_1}^{x_n} v(x) \frac{\partial^2 y(x)}{\partial x^2} dx - \int_{x_1}^{x_n} v(x) c(x) dx = 0, \quad (\text{A.6})$$

$$\left[v(x) \frac{\partial y(x)}{\partial x} \right]_{x_1}^{x_n} - \int_{x_1}^{x_n} \frac{\partial v(x)}{\partial x} \frac{\partial y(x)}{\partial x} dx - \int_{x_1}^{x_n} v(x) c(x) dx = 0, \quad (\text{A.7})$$

$$\int_{x_1}^{x_n} \frac{\partial v(x)}{\partial x} \frac{\partial y(x)}{\partial x} dx + \int_{x_1}^{x_n} v(x) c(x) dx = 0. \quad (\text{A.8})$$

Damit braucht die Funktion $y(x)$ nur noch stetig differenzierbar sein. Im nächsten Schritt muss eine Näherung gefunden werden. Somit handelt es sich bei der FEM um ein Näherungsverfahren. Ausgehend von $y(x)$ wird die Näherung \tilde{y} gefunden:

$$y(x) \approx \tilde{y}(x) = \sum_{i=1}^n N_i(x) \hat{y}_i. \quad (\text{A.9})$$

Gleichzeitig wird die stetige Näherungsfunktion in n diskrete Werte (\hat{y}_i, x_i) geteilt. Dabei muss eine Wichtung durch eine globale Formfunktion N_i gegeben sein, die sich an der Geometrie der Elemente orientiert. Eleganter kann geschrieben werden:

$$\tilde{y}(x) = [N_1(x) \cdots N_n(x)] \begin{bmatrix} \hat{y}_1(x) \\ \vdots \\ \hat{y}_n(x) \end{bmatrix} = \vec{N} \hat{y}. \quad (\text{A.10})$$

Dabei sollte die Formfunktion die Punkte interpolieren:

$$N_i(x) = \begin{cases} 1 & x = x_i \\ 0 & x = x_j \wedge j \neq i \end{cases}. \quad (\text{A.11})$$

Um diese Formfunktion zu beschreiben kann eine Dreiecksfunktion verwendet werden:

$$N_i(x) = \max\left(0, 1 - \left| \frac{x_i - x}{\Delta x} \right| \right) = \begin{cases} 1 - \frac{x_i - x}{\Delta x} & x_{i-1} \leq x \leq x_i \\ 1 - \frac{x - x_i}{\Delta x} & x_i \leq x \leq x_{i+1} \\ 0 & \text{alle anderen Fälle} \end{cases}. \quad (\text{A.12})$$

Ausgehend von Gleichung A.8 kann jetzt die Näherungsfunktion in das Integral eingesetzt werden. Dies stellt die eigentliche Methode der finiten Elemente dar, da jetzt nicht mehr die exakte Lösung für die gesamte Funktion ermittelt wird, sondern eine Näherungsfunktion für die Teilelemente:

$$\int_{x_1}^{x_n} \frac{\partial v(x)}{\partial x} \frac{\partial \vec{N}(x)}{\partial x} \hat{y} dx + \int_{x_1}^{x_n} v(x) c(x) dx = 0. \quad (\text{A.13})$$

Im vierten Schritt wird eine Ansatzfunktion ausgewählt, dabei soll für $v(x)$ gelten:

A.2. Einstellungen für Messungen/Simulationen

$$v(x) = \vec{N}(x)\delta\vec{y}. \quad (\text{A.14})$$

Wobei $\delta\vec{y}$ willkürliche Werte enthält. Wird Gleichung A.14 in Gleichung A.13 eingesetzt, wird die nachfolgende Gleichung erhalten, die weiter umgeformt werden kann:

$$\int_{x_1}^{x_n} \frac{\partial \vec{N}(x)\delta\vec{y}}{\partial x} \frac{\partial \vec{N}(x)}{\partial x} \hat{y} dx + \int_{x_1}^{x_n} \vec{N}(x)\delta\vec{y} c(x) dx = 0, \quad (\text{A.15})$$

$$\delta\vec{y}^T \left(\int_{x_1}^{x_n} \frac{\partial \vec{N}(x)^T}{\partial x} \frac{\partial \vec{N}(x)}{\partial x} \hat{y} dx + \int_{x_1}^{x_n} \vec{N}(x)^T c(x) dx \right) = 0. \quad (\text{A.16})$$

Diese Gleichung muss nun für die beliebige Werte $\delta\vec{y}$ lösbar sein. Dadurch ergibt sich ein lineares System:

$$\underbrace{\left(\int_{x_1}^{x_n} \frac{\partial \vec{N}(x)^T}{\partial x} \frac{\partial \vec{N}(x)}{\partial x} dx \right)}_K \hat{y} + \underbrace{\int_{x_1}^{x_n} \vec{N}(x)^T c(x) dx}_{-f} = 0, \quad (\text{A.17})$$

$$\mathbf{K}\hat{y} = \mathbf{f}. \quad (\text{A.18})$$

Im letzten Schritt erfolgt die Berechnung des Gleichungssystems;

$$\mathbf{K} = \int_{x_1}^{x_n} \frac{\partial \vec{N}(x)^T}{\partial x} \frac{\partial \vec{N}(x)}{\partial x} dx, \quad (\text{A.19})$$

$$\mathbf{f} = - \int_{x_1}^{x_n} \vec{N}(x)^T c(x) dx. \quad (\text{A.20})$$

Bevor allerdings die endgültige Lösung erfolgen kann, müssen die Randbedingungen wieder aufgegriffen werden. Das Prinzip für eindimensionale Probleme sollte durch die Beschreibung deutlich geworden sein. Für eine ausführliche Diskussion zweidimensionaler Probleme und der abstrakten Form wird [108] empfohlen.

A.2. Einstellungen für Messungen/Simulationen

Zur Nachvollziehbarkeit der vorliegenden und in dieser Arbeit umgesetzten Messungen sollen hier die Einflussgrößen und gewählten Parameter vorgestellt werden. In der Arbeit wurde explizit auf zu detaillierte Darstellung verzichtet, um die Zusammenhänge zwischen den optischen Eigenschaften zu verdeutlichen. Deswegen soll auch im Anhang eine kurze Diskussion der Auswahl erfolgenden. Wie in den Kapitel dargestellt, kommt es stark auf die Messgeräte und Einstellungen an, zwar kann auch davon ausgegangen werden, dass Integrationszeiten und Detektorposition gleich gewählt werden können, um einer Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander zu gewährleisten. Auch wurden Probemessungen und Tests durchgeführt, um die Messsicherheit der Messung abzusichern. Das heißt gleiche Proben wurden zu verschiedenen Zeitpunkten während der Arbeit erneut vermessen. Die selbe Probe wurde öfter Vermessen und die Messergebnisse verglichen. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde überprüft. Dies lässt sich bei ARS und UV/VIS Messungen sicherstellen. Durch die SNOM Messungen mit einer angefertigten Messsonde ist das deutlich schwieriger. In einer SNOM Messung wird die Spitze verändert, aber auch die Reproduzierbarkeit der Spitzen an sich ist nicht zur Sicherheit gewährleistet. Betrachtet man

A. Begleitmaterial

allein die Herstellerinformationen wird dies schon durch den in der Arbeit diskutierten Ziehprozess deutlich. Bei den COMSOL FEM Simulationen wurde immer mit einem einfachen Aufbau zur Verifizierung der Ergebnisse am simplen Modell gearbeitet. Dies soll an einem theoretische SNOM Aufbau verdeutlicht werden. Es wurde dabei mit einer ebenen Welle in einer Box begonnen, anschließend wurde eine Substratschicht eingebaut. Durch die Erweiterung mit einem Teilchen und der Einführung von Detektionsebenen wurde das Modell erneut auf Plausibilität geprüft. Zuletzt wurden verschiedene SNOM Spitzen mit und ohne Beschichtung eingefügt und ein Port als Ausgangspunkt für eine selektive Welle gewählt.

A.2.1. REM

Die Messungen an Nanoteilchen mittels REM wurden an zwei unterschiedlichen Geräten angefertigt. Zum einen wurden Aufnahmen im Helmholtz-Zentrum Berlin angefertigt. Hauptsächlich wurde dabei die Messung der Feldemission von Rückstreuenden Elektronen verwendet. Das Messgeräte ist ein Gemini LEO1530. Zum anderen wurden die Messungen an der FU Berlin im Botanischen Museum durchgeführt. Dabei wurde ein Hitachi SU8010 verwendet. Die Aufnahmen wurden auch hier mit den rückstreuenden Sekundärelektronen detektiert, dabei wurde der obere Detektor verwendet. Durch diesen konnten im Vergleich zum unteren Detektor ein stärkerer Kontrast erreicht werden. Diese REM wurde vorwiegend für die Detektion von SNOM Spitzen verwendet. Der Arbeitsabstand wurde auf ca. 5 mm eingestellt und die Beschleunigungsspannung betrug 5 kV. Bei diesem Gerät ist es außerdem möglich eine Bremsspannung einzustellen, damit die Aufladung der Probe verhindert wird, weshalb auch bei Aufnahmen von Teilchen auf einem nicht leitenden Glassubstrat höhere Kontraste erreicht werden konnten.

A.2.2. UV/Vis

Die UV/Vis Messungen wurden mit einem Lambda900 PerkinElmer durchgeführt. Dabei konnten Reflexion und Transmission über einen Detektor vermessen werden. Der Wellenlängenbereich lässt sich von 300 nm bis 2000 nm einstellen. In einer typischen Messung wurde mit einer Auflösung von 5 nm gemessen. Die maximale ausgeleuchtete Fläche beträgt dabei 1.5 cm x 0.7 cm. Für die Messungen der diffusen Reflexion bzw. Transmission, werden Teile der Ulbrichtkugel entfernt. Damit tritt das direkte transmittierte oder reflektierte Licht aus und wird nicht zum Detektor geleitet. Alle Proben wurden so vermessen, dass die einfallende Welle immer zuerst mit den Teilchen bzw. der funktionalen Seite wechselwirkt.

A.2.3. ARTA

Die meisten Konfigurationen und Abmessungen wurden bereits in der Arbeit beschrieben. Ausgehend einem Standard UV/Vis System wird eine zusätzliches ARS Messsystem installiert. Dieses hat sowohl einen rotierenden Probenhalter, als auch einen Detektor, der sich in der Ebene um die Probe drehen kann. Die Aufnahmen sind bei einem Lichteinfall von 0° auf die Detektion der Streuwinkel zwischen 10° und 350° beschränkt. Die UV/Vis Messung wird normal durchgeführt, anschließend erfolgt ein externer Triggerimpuls zum ARS Steuergerät. Dieser verfährt dann, wie voreingestellt, zu einer beliebigen Winkelposition. So ist es möglich auch nur einige bestimmte Winkelbereiche zu Vermessen. In der Arbeit wurden i.d.R aufgrund der Symmetrie des Aufbaus nur die Winkelbereiche 10° bis 90° für die Reflexion und 90° bis 180° für die Transmission charakterisiert. Die Transmissionswerte wurden

nur ermittelt, wenn kein Rückreflektor auf der Probe angebracht war.

Für eine Detailmessung wurde eine Winkelauflösung von 2° verwendet, ansonsten 5° . Der Wellenlängenbereich musste für die Messungen untergliedert werden, da aufgrund der hohen Integrationszeit von mehreren Sekunden pro Messpunkt, nur ausgewählte Wellenlängen vermessen werden können. Eine Wellenlängenauflösung wie bei UV/Vis Messungen, kann für eine Messzeit von 3 - 7 Tagen, nicht erreicht werden.

Alle Messungen wurden auf 100% Transmission mit geschlossener Blende kalibriert. So steht zwar mehr Lichtintensität als 100 % im gesamten Messraum zur Verfügung, wenn der Spalt kleiner ist als der beleuchtete Bereich, allerdings muss dieses durch die Probe fokussiert werden, um es in den Detektor einzukoppeln. D.h. nur durch eine Fokussierung des Lichts durch die Probe können Intensitäten von über 100 % erreicht werden. Dies ist realistisch. Vor der Messung wurde die Probe, im Rahmen der Möglichkeiten des Messgerätes, auf die senkrechte Ausrichtung zum einfallenden Licht untersucht. Dafür wurden die Winkel 90° , 180° und 270° vermessen und verglichen.

A.2.4. SNOM

Im folgenden Abschnitt sollen die experimentellen Parameter und Messungen für das SNOM vorgestellt werden.

Kalibrierung

Die Kalibrierung wurde mit einem Kalibrierstandard für die laterale und horizontale Auflösung durchgeführt. Das Testgitter wurde von NT-MDT erworben und zeigt die in Abbildung A.1(a) dargestellte Topographie. In Abbildung A.1(b) ist die Messung mittels SNOM angegeben. In einer früheren Arbeit [100] wurde so gezeigt, dass Faktoren für die Kalibrierung der Aufnahmen verwendet werden müssen. Auf eine ausführliche Darstellung soll hier verzichtet werden.

- Laterale Achsen müssen mit dem Faktor $f_{xy} \approx 0.69$ multipliziert werden.
- Die Höhenmessung muss mit dem Faktor $f_z \approx 0.9$ multipliziert werden. Da die Messung in willkürlichen Einheiten erfolgt, bietet sich eine Multiplikation mit $0.09 \mu\text{m}$ an.

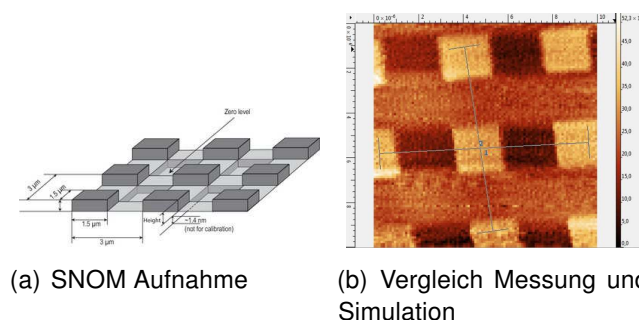


Abbildung A.1.: SNOM Messung des in (a) abgebildeten Kalibrierstandards zur Bestimmung der Faktoren für die genaue Bestimmung der Dimensionen von SNOM Aufnahmen.

Details zum Aufbau

Bauteil	Hersteller	Serie	Spezifikation
Nd:YAG Laser			532 nm, 10 mW
Stromversorgung Laser	CrystaLaser	CL-2000	
Strahlenteiler	ThorLabs	BSF10-A	50:50, 350 nm - 700 nm
Detektor Glasfaser	Thorlabs	M19L01	200 μ m, 0.22 NA
SNOM Spitze	LovaLite	HPSC10 E50	Apertur 100 nm, 10 μ m, 0.1 NA
SNOM Spitze	LovaLite	Mono450 E50	Apertur 100 nm, 3.4 μ m, 0.12 NA
Stimmgabel	Texas Instruments	MSP430	32 768 Hz
Leim	UHU	schnellfest 2-K-Epoxi	1 300 N/cm ²
Leim	Norland	NOA81	2 757 N/cm ² , Shore D 90
Leim	Bauhaus	Bondic	Shore D 80 - 85
Spektrometer1	Avantees	AvaSpec ULS 2048	300 1/mm, 350-1100 nm, 50 μ m Spalt
Spektrometer2	Avantees	AvaSpec ULS 2048- 2	300 1/mm, 350-1100 nm, 50 μ m Spalt
Spektrometer3	Avantees	AvaSpec ULS 2048- 2	300 1/mm, 350-1100 nm, 100 μ m Spalt
Instrumentenverstärker	Texas Instruments	INA116UA	
Nanostecker	Omnetics Connector Corp.	Nano Connectors	Abstand 0.64 mm

Tabelle A.1.: Übersicht der wichtigsten Bauteile für das SNOM.

Schwingung der Messsonde

Um den Q-Wert einer Spitze zu bestimmen wird, die Arbeitsfrequenz durch die Bandbreite geteilt. Für eine Stimmgabel ohne Kleber und Glasfaser sollte dieser Wert bei über 10.000 liegen. Mit Glasfaser und Kleber sollte ein Q-Wert von 200 erreicht werden. Dies kann aber je nach Kleber und Spitze variieren. Der Q-Wert gibt zwar die Empfindlichkeit bei der Messung an, zeigt aber dennoch nicht wie hochauflösend die Topographie am Ende dargestellt werden kann und dient somit nur als Orientierung.

Die Kurve wurde über einen Lock-In Verstärker gemessen (EG&G: DSP 7265).

x,y,z-Steuerung

Für die Abstandsregelung von Probe und Spitze wurde ein Stabpiezo (PI P-840.10) eingesetzt, der über eine Steuereinheit geregelt wird (PI E-709). Diese simuliert eine Sinusschwingung um einen bestimmten Zahlenwert mit Amplitude 0, um einen fixen Wert zu halten. Dabei wird das Regelsignal, welches eigentlich einen Ausdehnungsdetektor im

Piezo entnommen werden kann durch ein elektronisches Signal aus der Verschiebung der Resonanzkurve der Schwingung der Spitze ersetzt. Der Regelbereich umfasst -30 V bis 130 V.

Die z-Steuerung über den Piezo, wurde mit einem x,y-Piezotisch für die Abrasterung der Probe ergänzt. Dafür wurde ein Tisch von Physik Instrumente verwendet (PI P-611.2S). Dieser wird über zwei separate Steuerungsgeräte bewegt (PI E-625).

SNOM Messparameter

Die SNOM Messungen wurden mit einem anlagenspezifischen Programm durchgeführt. Dazu wurde zunächst die Resonanzkurve der Stimmgabel ermittelt, die die SNOM Spitze trägt. Anschließend wurde ein Wert für den Arbeitsbereich festgelegt. Diese Sollwertvorgabe regelt gleichzeitig die Eindringtiefe der Spitze in die Probe (mit welcher Kraft die Spitze auf die Probe drückt). Die Parameter, die für die eigentliche Abrasterung gewählt wurden, sind in Tabelle A.2 aufgeführt. Je nach Messung können diese abweichen. Sie sollen aber eine Orientierung geben.

Parameter	Wert	Beschreibung
x Punkte	100 px	Pixel der Breite der Messung (schnell)
y Punkte	100 px	Pixel der Länge der Messung (langsam)
x Start	0 px	Startposition auf der schnellen Achse
y Start	0 px	Startposition auf der langsamen Achse
x Schrittweite	0.05 μm	Pixelgröße schnelle Achse
y Schrittweite	0.05 μm	Pixelgröße langsamen Achse
Mikroschritte	0.05 μm	Zwischenschritte (hier keine)
Probennahmenrate	40 000 Hz	Teiler der Messgeschwindigkeit
Probennahmen vorwärts	1 000	Messgeschwindigkeit vorwärts
Probennahmen rückwärts	200	Messgeschwindigkeit rückwärts
Trans. Messungsdauer	20 ms	Messdauer pro Pixel
Refl. Messungsdauer	200 ms	Messdauer pro Pixel

Tabelle A.2.: Übersicht der gewählten Parameter für die SNOM Messung.

Die Abmessungen der Einstellungen in der Software entsprechen nur nach Umrechnung mit dem Kalibrierstandard den realen Abmessungen.

A.2.5. COMSOL

Simulationen die in COMSOL 5.1 durchgeführt wurden, arbeiteten mit den Modulen COMSOL Waveoptics und COMSOL Rayoptics. Dazu wurde eine Simulationsumgebung entweder mit PML oder ScatteringBoundaryCondition (SBC) erster Ordnung geschlossen. Für die Wellengleichungen wurden Variablen definiert, die später für die Wellengleichungen

A. Begleitmaterial

verwendet wurden.

Es wurde eine Komponente mit folgenden Eigenschaften erstellt:

Geometrie

Die Geometrie wird in Nanometer definiert und die Boxen überlagert, da durch entstehen Schnittmengen, die als verschiedene Materialien definiert werden können. Auch die Ports werden als Linie vorher festgelegt. Um ein angepasstes Spitzendesign zu verwirklichen, wird die Spitze in unterschiedliche Linien zerlegt, die linear angepasst werden. Bei Bedarf einer unsymmetrischen Spitze können diese durch kubische Funktionen mit mehreren Knotenpunkten ersetzt werden. Es wurde darauf geachtet, dass in die Box mindestens drei Wellenlängen der Welle passen. Das entspricht bei einer Wellenlänge von 500 nm mindestens 1500 nm Boxweite. Grundsätzlich wird jede Simulation mit einer Randbedingung beschränkt. In den meisten Fällen wurde dies mit $\lambda/2$ dickem PML umgesetzt. Für die Einbringen der Ausgangswelle in der Simulation wurde eine Linie in die Spitze eingetragen im Abstand von einer Wellenlänge über der Spitzenöffnung. Die Spitzengeometrie Position ist Abhängig von der x bzw. y Position und der h. Seitlich wird die Spitze nicht in das PML eingefügt. Verändert sich die Höhe h der Spitze so verkürzt sich die Geometrie und die Position der einfallende Welle verändert sich in Betrachtung des Teilchens. Wichtig: Eine Symmetriefunktion konnte in der Spitzengeometrie nicht verwendet werden. Sonst ist bei der Version COMSOL 5.1 keine Berechnung möglich.

Material

Für den SNOM Aufbau würden vier Materialien definiert. Dabei stammen die nk-Daten von Palik [101]. Die Spitzenbeschichtung besteht aus Aluminium, das Spitzeninnenleben aus Glas ohne Stufenindex, das Teilchen aus Silber und das Substrat aus Glas. Das Umgebende nicht definierte Medium ist Vakuum mit $n = 1$. Die Materialkonstanten sind in Abhängigkeit der Wellenlänge definiert. Auf zusätzliche Oxidations- und Haftungsschichten wie Silberoxid bzw. Titan wurde verzichtet.

Physik

Für die Erzeugung der Welle wurden folgende Gleichungen verwendet:

$$E_{0x} = -\sin(\phi) \cdot e^{-i \cdot (k_x \cdot x + k_y \cdot y)} \quad (\text{A.21})$$

$$E_{0y} = \cos(\phi) \cdot e^{-i \cdot (k_x \cdot x + k_y \cdot y)} \quad (\text{A.22})$$

$$\begin{aligned} k_{az} &= -k_a \cdot \cos(\theta) \\ k_a &= k_0 \cdot n_a \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

$$\begin{aligned} k_x &= k_a \cdot \cos(\phi) \cdot \sin(\theta) \\ k_y &= k_a \cdot \sin(\phi) \cdot \sin(\theta) \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Netz

Um die finiten Elemente für die Berechnung aus der Simulationsgeometrie zu ermitteln, wurde für die eigentlichen Geometrien eine tetraedrische (3D) bzw. eine dreieckige (2D) Unterteilung genutzt. Das PML wurde quaderförmig (3D) bzw. rechteckig (2D) zerlegt.

Die Vernetzungsparameter sind wie folgt eingestellt wurden:

Parameter	Wert	Beschreibung
Maximale Elementgröße	5 - 20	Ändert die Größe der größten Flächen
Minimale Elementgröße	0.02 - 1	Gibt das Limit für die kleinen Elemente an
Maximale Vergrößerung pro Element	1 - 5	Kann groß gewählt werden, wenn das Verhältnis zwischen Struktur und Umgebung sehr klein ist
Krümmungsfaktor	1 - 0.01	Sehr klein zu wählen bei runden Strukturen, sonst eher 1
Auflösung in Engstellen	1 - 5	Je größer der Wert gewählt wird, desto kleiner werden die Elemente zwischen zwei Bereichen gewählt (bspw. zwei Teilchen mit einem Abstand)

Tabelle A.3.: Übersicht der gewählten Vernetzungsparameter in COMSOL.

A.3. Auswertungen und Detailinformationen

A.3.1. Messspitzengeometrie

Für die Verwendung von einem SNOMs mit Apertur ist es entscheidend, dass gute definierte Messspitzen vorliegen. Diese wurden über die Firma LovaLite eingekauft und mit unterschiedlichen Glasfasern ausgestattet: Mono450, HPSC10. Überwiegend wurde während der Arbeit die Monomoden Faser Mono450 verwendet. Diese Messspitzen wurden mit Hilfe des REMs für diese Arbeit charakterisiert und die Abmessungen in die SNOM Simulationen überführt. Die Spitzen sind 1 m lang und sind über 10 mm isoliert. Der gezogene Bereich umfasst eine Länge von 500 μm bis 800 μm und läuft mit einem Winkel von 15° bis 30° zu. Es wird eine Haftbeschichtung von wenigen Nanometern Titan angebracht und dann 200 nm Aluminium bedampft. Mit dem Winkel der Bedampfung ergibt sich eine Apertur von 100 nm. Das Unternehmen charakterisiert die Spitzen lediglich mit einem optischen Mikroskop und koppelt einen roten Laser 3 mW ein. Die Abbildung A.2 wurde von LovaLite zur Verfügung gestellt. Die Spitze emittiert bereits Licht, was durch eine Apertur von 100 nm nicht möglich sein kann. Dies ist nur mit der Eindringtiefe der Welle in die Beschichtung zu erklären. [22] Diese liegt je nach Metall zwischen 50 nm und 100 nm, auch hier sollte die Beschichtung ausreichend sein, aber an der Vorderseite der Spitze kann es zu einer dünneren Metallschicht kommen. Die gelieferten Spitzen weisen auf den Mikroskopbildern eine hohe Produktionssicherheit auf.

A. Begleitmaterial

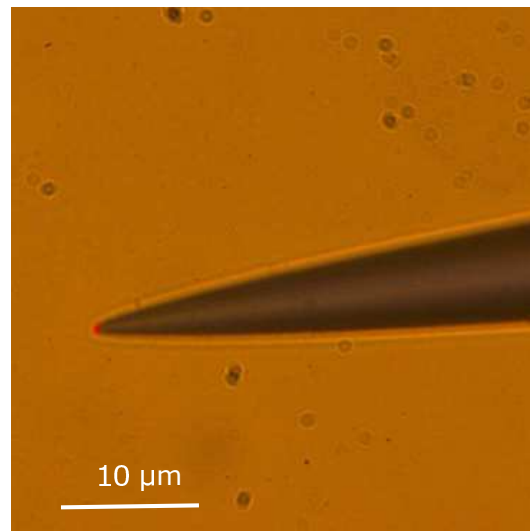


Abbildung A.2.: Lichtmikroskopaufnahme einer gezogenen beschichteten Spitze mit eingekoppeltem Licht (roter Laser) [96].

Für die Interaktionen mit den Nahfeldern werden aber REM Aufnahmen benötigt, diese sind in der Produktionskontrolle für die gezogenen Spitzen nicht vorgesehen. Allerdings gibt es auch Polymerspitzen mit einer FIB Nachbearbeitung und einer Apertur von 50 nm. Diese zeigen auch in den REM eine gute Übereinstimmung, siehe Abbildung A.3. Dabei ist zu beachten, dass durch die geringe Steifigkeit des Polymers, keine Messung möglich war. Weshalb sich in dieser Arbeit auf die gezogenen Spitzen konzentriert wurde.

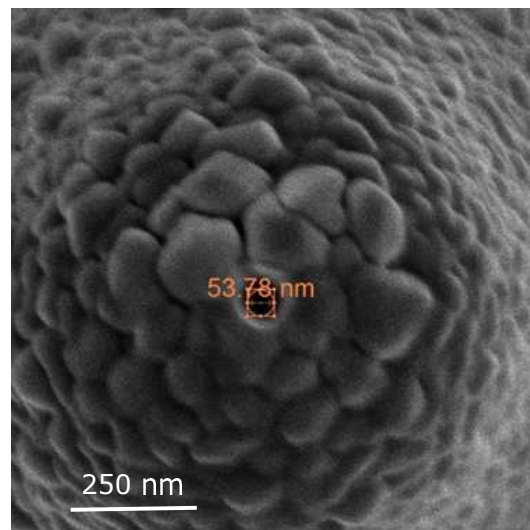


Abbildung A.3.: REM Aufnahme einer Polymerspitze mit dem FIB erzeugt (LovaLite) [96].

In Abbildung A.4 wurden die Spitzen in einem REM nach der Lieferung untersucht. Mit Hilfe von Silberleitkleber wurden sie an einem verkippbaren Teller befestigt und um den Probenhalter gewickelt. Anschließend wurden sie weiter im REM verkippt. Durch den geringen Arbeitsabstand ist es ein Prozess, der ein hohes Risiko der Zerstörung der Spitze mit sich bringt. Gut zu erkennen sind in der Abbildung die Entfernung der Schutzhülle (Acrylhülle) und die Form der gezogenen Spitze.

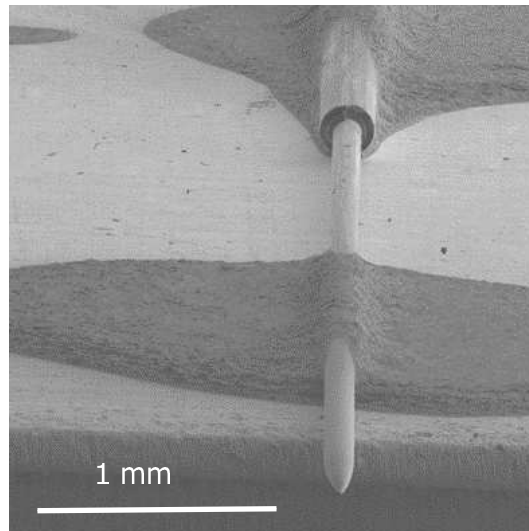


Abbildung A.4.: REM Aufnahme einer LovaLite Spitze, befestigt mit Ag Leitkleber auf einem verkippbaren Probenhalter.

Nach der Fokussierung auf die Apertur in Abbildung A.5 konnte diese vermessen werden. Leider war es nicht möglich einen statistischen Überblick zu gewinnen. Allerdings konnten die besten Aperturen mit 100 nm gemessen werden.

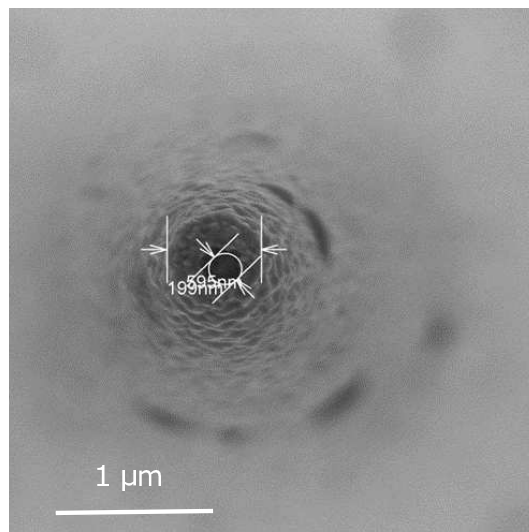


Abbildung A.5.: REM Detailaufnahme von der Apertur einer gezogenen Spitze. Apertur 200 nm, Spitzendurchmesser 600 nm.

Nach der Verwendung im SNOM und harter Berührung der Probe wurde die Spitze erneut vermessen und zeigt ein typisches Bild einer gebrochenen Spitze. In Abbildung A.6 ist eine Spitze mit beschädigter Beschichtung gezeigt. Die Messung mit einer Spitze dieser Beschädigung kann nicht mehr erfolgen, da es sich nicht um eine Deformierung sondern Beschädigung der Geometrie handelt. Die Nahfeldverteilung wäre beliebig und nicht bestimmbar.

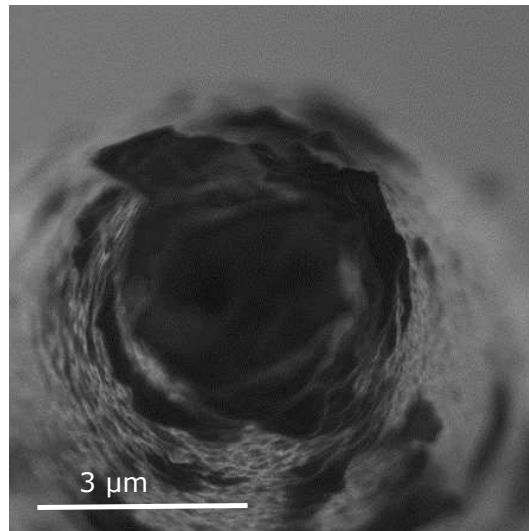
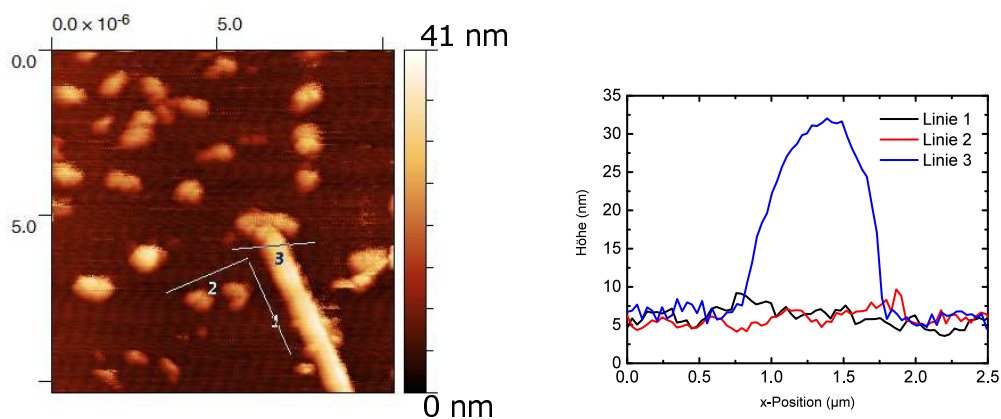


Abbildung A.6.: REM Aufnahme einer beschädigten Spitze.

A.3.2. Auflösungswerte für SNOM

Zuerst soll anhand einer SNOM Messung die Präzision der z- Messung bestimmt werden. Dafür wird eine Substratmessung aus Abbildung A.7(a) verwendet und ein Querschnittsbild A.7(b) erzeugt. Dabei werden die Kurven 1 und 2 für die Berechnung der horizontalen Auflösung genutzt. Dabei wird über eine Strecke von 2.5 µm die Standardabweichung bestimmt. Diese beträgt in beiden Fällen 1.2 nm.



(a) SNOM Messung Topographie

(b) Querschnitt

Abbildung A.7.: Messung eines SNOM Bildes in der Topographie mit Querschnittsbild.

Mit dieser Messung kann davon ausgegangen werden, dass die Höheninformation mit einer sehr hohen Auflösung durchgeführt werden kann.

A.3.3. ARTA Laser Vergleich

In Kooperation mit der University of Ljubljana, Faculty of Electrical Engineering, wurden die ARS Messungen mit einer anderen Messmethode nach bestimmt. Dazu wurde ein Laser, hier mit der Wellenlänge von 632 nm auf eine im Helmholtz-Zentrum hergestellte Probe

gerichtet. Der Laser leuchtet einen Teil der 1 in x 1 in großen Probe aus. Diese punktweise Betrachtung kann zu Homogenitätsmessungen genutzt werden. Die ARS Messung am Helmholtz-Zentrum werden über eine größere Fläche abgebildet.

Das gestreute Licht fällt auf einen Detektorschirm und wird dort vermessen. Anschließend wird mit Rückrechnungen für die Winkelverteilung der Streumessung geschlossen. Die Messung, zeigt die Streuverteilung von zufällig verteilten Silbernanoteilchen auf einem Glassubstrat. Die Probe wurde in Transmission analysiert und zeigt an verschiedenen Messpunkten eine sehr homogene Verteilung der Streuung und damit auch eine homogene Verteilung der Teilchen. Lediglich eine Stelle konnte ohne Streuung, also ohne Teilchen, detektiert werden.

Zwar weicht der Kurvenverlauf leicht von der Messung mit dem Gonio ARS aus Ljubljana ab, aber die Trends in beiden Messungen sind identisch. Dieses Ergebnis und andere Messungen bestätigen die in Kapitel 4 gewonnenen Resultate.

A.3.4. Variation des Einfallswinkels in der ARS Messung

Da für eine bessere Übersicht in der Arbeit auf die ganzheitliche Einfallswinkelvariation für die Messung von Silberpartikeln auf einem Glassubstrat verzichtet werden sollte, werden diese Messwerte hier kompakt dargestellt. Jedes Diagramm steht für einen Einfallswinkel. In jedem Diagramm sind unterschiedliche Wellenlängen eingetragen. Die direkte Transmission befindet sich immer bei 180° , wie bereits ausführlich in der Arbeit beschrieben wurde. Die direkte Reflexion zeigt sich am doppelten Einfallswinkel. Die Probe wurde maximal in der Probenkammer verfahren. Größere Einfallswinkel sind nicht möglich, da sonst der Lichtfleck (siehe UV/Vis) immer schräger auf die Probe fällt und somit in der Projektion am Ende größer ist als die Probe selbst.

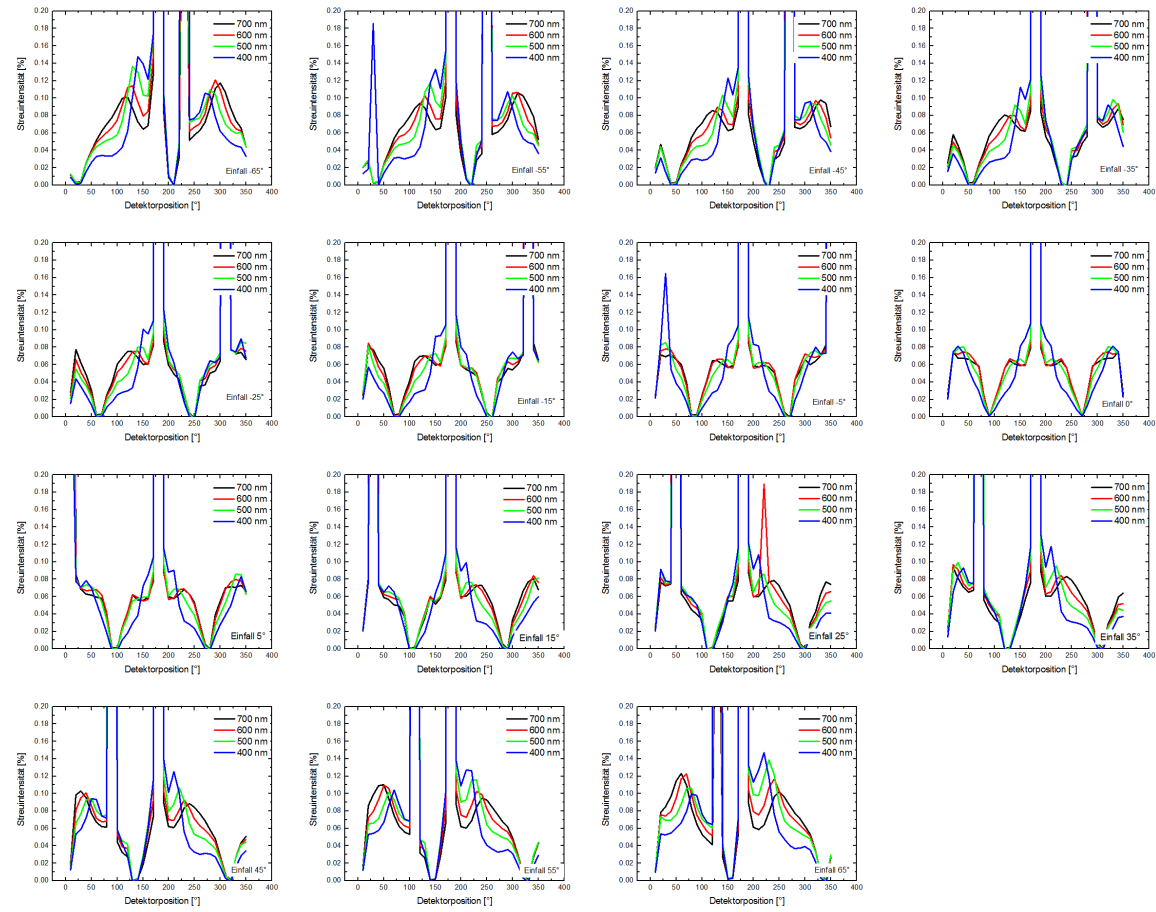


Abbildung A.8.: ARS Messung von stochastisch verteilten Silberteilchen auf einem Glassubstrat mit unterschiedlichen Einfallswinkeln.

A.4. Programmierung

A.4.1. Mie-Berechnung für Teilchen mit unterschiedlichen Radius

Mit Hilfe des Programms ist es möglich die Resonanz des Teilchens schnell über ein Kontur Diagramm zu ermitteln. Dieses zeigt den Streuquerschnitt in Abhängigkeit der Wellenlänge und des Radius. Einige Teile des Programms wurden gekürzt, da es sich nur um Wiederholungen der Darstellung oder der Berechnung handelt. Für das Programm wurde ein CASE File angelegt. Dieses enthält die Daten für die Berechnung und Eingabeparameter, da kein GUI programmiert wurde.

```
function [] = MieRadiume ()
%Dieses Programm berechnet die Miestreuung abhängig von festen
%nk-Datensätzen über dem Radius der von Teilchen. Diese sind
    eingebettet in ein Settings.medium.
%
%-----Version 3.1
% -Speichern aller Daten als Textfile in einem neuen Ordner
% -Speichern von Di-/Quadro-/Hexa-/Octa-/Decapolmoden!
% -Darstellung der 3D-Diagramme über Plot/plot_mie

% CASE-File laden
ursprung=cd;
[fname,pname] = uigetfile('*.m','Select_Case_File');
cd (pname);
[Settings] = eval(fname(1:size(fname,2)-2));
cd (ursprung);

%pathadding für Unterfunktionen
addpath('Mie','Plot');

%Wellenlängen Anpassungen in [m]
wellenmatrix=Settings.startwelle:Settings.endwelle;
wellendifferenz=Settings.endwelle-Settings.startwelle;
wellen=(Settings.startwelle:1:Settings.endwelle)'*10-9;

%Auslesen und Interpolation der nk-Daten
nkdaten_teilchen = load(Settings.loading);
n_r = interp1(nkdaten_teilchen(:,1),nkdaten_teilchen(:,2),
    wellenmatrix');
n_i = interp1(nkdaten_teilchen(:,1),nkdaten_teilchen(:,3),
    wellenmatrix');

% Ergebnismatrixerzeugung
zeichenmatrix.sca=zeros(2000); %Begrenzung der Bereichen
    Wellenlänge bis 2000 nm und radius bis 2000 nm!!!!
zeichenmatrix.abs=zeros(2000); %Begrenzung der Bereiche
    Wellenlänge bis 2000 nm und radius bis 2000 nm!!!!
```



```

% Zähler berechnungen und Nullung
z=0;

for radius_nr=Settings.startradius:1:Settings.endradius

    radius=radius_nr*10^-9;
    z=z+1;
    sphere=n_r(1:wellendifferenz)+n_i(1:wellendifferenz)*1i;
    m=sphere./Settings.medium;
    x=2.*pi.*Settings.medium.*radius./wellen;

    for j=1:wellendifferenz
        a(j,:)= [j+Settings.startwelle-1 Mie(m(j),x(j))]; %
            Aufruf Mie Calc
        zeichenmatrix.sca(a(j,1),radius_nr)=a(j,6);
        zeichenmatrix.abs(a(j,1),radius_nr)=a(j,7);
    end;

    output_parameters='Welle(m),_Real(m),_Imag(m),_x,_Cext,_Csca,_,
        _____Cabs,_Cb,_,<costeta>,_Cb/Csca';
    m1=real(m);m2=imag(m);
    result(:,z)=a;
end;

a=result(:,z,Settings.EINZEL-Settings.startradius+1);
[~,sizemax]=max(max((result(:,6,:))));
[~,wellenmax]=max((result(:,6,sizemax)));
dateiname=Settings.saving;

%Aufbau der Speicherdatei!
savedata.result=result;

% Dateispeicherung
cd('Ergebnisse\');
mkdir(dateiname);
cd(dateiname);

save ([dateiname '_daten'], 'savedata');
savenamen={'ext_sum.txt'; 'sca_sum.txt'; 'abs_sum.txt'; 'Cb.txt'; ...
    'cos_teta.txt'; 'Cb_Csca.txt'; 'sca_dipol_e.txt'; ...
    'eff_quadro_m.txt'; 'eff_hexa_m.txt'; 'eff_octa_m.txt'; 'eff_deca_m.
    txt'};

    for count=5:50
        savevariable=[a(:,1),a(:,count)];
    end;

```

A. Begleitmaterial

```
save ([dateiname char(savenamen(count-4))], 'savevariable', '-ascii'  
    , '-double', '-tabs');  
end;
```

% Diagramm mit Beispieleradius

```
figure(1);  
subplot(2,2,1); plot(a(:,1), a(:,6), a(:,1), a(:,11), a(:,1), a(:,12)  
    ,...  
    a(:,1), a(:,13), a(:,1), a(:,16), a(:,1), a(:,17), a(:,1), a(:,18)) ;  
legend('sca', 'dipol_E', 'quadropol_E', 'hexapol_E', 'dipol_M', '  
    quadropol_M', 'hexapol_M');  
title(sprintf('Csca')); xlabel('nm');  
subplot(2,2,4); plot(a(:,1), a(:,8)) ;  
title(sprintf('Cback')); xlabel('nm'); hold off;
```

% Diagramm Sca, Abs, Eff-Sca

```
cd(ursprung);  
figure(2);  
    subplot(2,2,1);  
        plot_mie(zeichenmatrix.sca, Settings.startradius, Settings.  
            endradius, ...  
            Settings.startwelle, Settings.endwelle, 'Csca');  
    subplot(2,2,2);  
        plot_mie(zeichenmatrix.abs, Settings.startradius, Settings.  
            endradius, ...  
            Settings.startwelle, Settings.endwelle, 'Cabs');  
    subplot(2,2,3);  
        zeichenmatrix.eff=zeichenmatrix.sca./(zeichenmatrix.  
            sca+zeichenmatrix.abs);  
        plot_mie(zeichenmatrix.eff, Settings.startradius,  
            Settings.endradius, ...  
            Settings.startwelle, Settings.endwelle, 'Ceff');
```

% Diagramm mit Einzeldiagrammen der Moden

```
    figure(3);  
    subplot(2,2,1);  
    plot_mie(zeichenmatrix.sca, Settings.startradius, Settings.endradius  
        ,...  
        Settings.startwelle, Settings.endwelle, 'Csca');  
  
    subplot(2,2,2);  
    plot_mie(zeichenmatrix.sca1_e+zeichenmatrix.sca1_m, Settings.  
        startradius, Settings.endradius, ...  
        Settings.startwelle, Settings.endwelle, 'Csca1');
```

```

subplot(2,2,3);
plot_mie( zeichenmatrix.sca2_e+zeichenmatrix.sca2_m, Settings .
    startradius , Settings . endradius , ...
        Settings . startwelle , Settings . endwelle , 'Csca2' );

    subplot(2,2,4);
plot_mie( zeichenmatrix.sca3_e+zeichenmatrix.sca3_m, Settings .
    startradius , Settings . endradius , ...
        Settings . startwelle , Settings . endwelle , 'Csca3' );

figure (4);
subplot(2,2,1);
plot_mie( zeichenmatrix.abs, Settings . startradius , Settings . endradius
    , ...
        Settings . startwelle , Settings . endwelle , 'Cabs' );

subplot(2,2,2);
plot_mie( ( zeichenmatrix . ext1_e+zeichenmatrix . ext1_m ) - ...
    ( zeichenmatrix . sca1_e+zeichenmatrix . sca1_m ) , Settings .
    startradius , Settings . endradius , ...
        Settings . startwelle , Settings . endwelle , 'Cabs1' );

subplot(2,2,3);
plot_mie( ( zeichenmatrix . ext2_e+zeichenmatrix . ext2_m ) - ...
    ( zeichenmatrix . sca2_e+zeichenmatrix . sca2_m ) , Settings .
    startradius , Settings . endradius , ...
        Settings . startwelle , Settings . endwelle , 'Cabs2' );

    subplot(2,2,4);
plot_mie( ( zeichenmatrix . ext3_e+zeichenmatrix . ext3_m ) - ...
    ( zeichenmatrix . sca3_e+zeichenmatrix . sca3_m ) , Settings .
    startradius , Settings . endradius , ...
        Settings . startwelle , Settings . endwelle , 'Cabs3' );

%Speichern aller Figuren
    cd( 'Ergebnisse\' ); cd( dateiname );

figure (1);
saveas( gcf , [ dateiname '_einzel' ] );
figure (2);
saveas( gcf , [ dateiname '_sizescatteringeff' ] );
figure (3)
saveas( gcf , [ dateiname '_sizemoden_sca' ] );
figure (4);
saveas( gcf , [ dateiname '_sizemoden_abs' ] );
cd( ursprung );

```

end

Die eigentliche Berechnung der Mie-Streuung wird in der Mie Funktion durchgeführt. Diese basiert auf [45], allerdings wurden Änderungen vorgenommen, um die einzelnen Moden zu ermitteln. Als Eingabe dient das Verhältnis m der Brechungsindizes zwischen Medium und Teilchen und das Verhältnis von Radius des Teilchens und der Wellenlänge x . Diese Funktion muss für jede Wellenlänge neu berechnet werden. $f = \text{Mie_abcd}(m,x)$ ermittelt die Mie-Koeffizienten [20].

```

function result = Mie( m,x )
%MIE Summary of this function goes here
% Detailed explanation goes here
if x==0 %to avoid a singularity at x=0
    result=[real(m) imag(m) 0 0 0 0 0 0 1.5];
elseif x>0 %this is the normal situation
    nmax=round(2+x+4*x^(1/3));
    n1=nmax-1;
    n=(1:nmax);cn=2*n+1;c1n=n.*(n+2)./(n+1);c2n=cn./n./(n+1);
    x2=x*x;
    f=Mie_abcd(m,x);
    anp=(real( f ( 1 ,: ) ));anpp=(imag( f ( 1 ,: ) ));
    bnp=(real( f ( 2 ,: ) ));bnpp=(imag( f ( 2 ,: ) ));

    g1(1:4,nmax)=[0;0;0;0]; % displaced numbers used for
    g1(1,1:n1)=anp(2:nmax); %asymmetry parameter p.120
    g1(2,1:n1)=anpp(2:nmax);
    g1(3,1:n1)=bnp(2:nmax);
    g1(4,1:n1)=bnpp(2:nmax);

    dn=cn.*(anp+bnp);
    dna=cn.*anp; %neu
    دنب=cn.*bnp; %neu

    [~, rrr]=size(dn);
    for pro=1:5
        if rrr<pro
            qexta_einzel(pro)=0;
            qextb_einzel(pro)=0;
        else
            qexta_einzel(pro)=2*dna(pro)/x2;
            qextb_einzel(pro)=2*dnb(pro)/x2;
        end;end;

    q=sum(dn);
    qext=2*q/x2;
    en=cn.*(anp.*anp+anpp.*anpp+bnp.*bnp+bnpp.*bnpp);
    ena=cn.*(anp.*anp+anpp.*anpp); qa=sum(ena); qscaa=2*qa/x2; %
    neu

```

```

enb=cn.*(bnp.*bnp+bnpp.*bnpp); qb=sum(enb); qscab=2*qb/x2;%
    neu
q=sum(en);
qsca=2*q/x2;
[~, rrr]=size(en);
for pro=1:5
    if rrr < pro
        qscaa_einzel(pro)=0;
        qscab_einzel(pro)=0;
    else
        qscaa_einzel(pro)=2*ena(pro)/x2;
        qscab_einzel(pro)=2*enb(pro)/x2;
    end;end;

qabs=qext-qsca;
fn=(f(1,:)-f(2,:)).*cn;
gn=(-1).^n;
f(3,:)=fn.*gn;
q=sum(f(3,:));
qb=q*q'/x2;
asy1=c1n.*(anp.*g1(1,:)+anpp.*g1(2,:)+bnp.*g1(3,:)+bnpp.*g1
    (4,:));
asy2=c2n.*(anp.*bnp+anpp.*bnpp);
asy=4/x2*sum(asy1+asy2)/qsca;
qratio=qb/qsca;

qabsa_einzel=qexta_einzel-qscaa_einzel;
qabsb_einzel=qextb_einzel-qscab_einzel;

qscaeffa_einzel=qscaa_einzel./(qscaa_einzel+qabsa_einzel);
qscaeffb_einzel=qscab_einzel./(qscab_einzel+qabsb_einzel);

result=[real(m) imag(m) x qext qsca qabs qb asy qratio
    qscaa_einzel qscab_einzel qexta_einzel qextb_einzel...
    qabsa_einzel qabsb_einzel qscaeffa_einzel qscaeffb_einzel]
    ;
end;

end

```

A.4.2. Berechnung des konstanten Abstandes für COMSOL Simulationen SNOM

Die Berechnung des konstanten Abstand-Modus eines Rastermikroskops konnte iterativ vorgenommen werden. So wird nach Eingabe von Messbereich *boxsize* und Schrittweite der Spitzenbewerung *scan_resolution*, die Spitze konfiguriert *Opening, Coating, distance* und anschließend die Messumgebung (Anzahl, Lage und Größe der Teilchen) abgerufen.

A. Begleitmaterial

Die Bewegungen in der Simulation werden berechnet und jedes Mal, wenn der Abstand zwischen Spitze und Teilchen nicht mehr eingehalten wird, wird die Spitze nach oben bewegt. Da dies zu immer größeren Spitzenhöhen führen würde, wird stets geprüft, ob ein Absenken der Spitze zu einer Berührung führt. Ist dies nicht der Fall, wird die Spitzenhöhe nach unten korrigiert.

```
function [ TIP_pos ] = TipScanningCalculation( ~ )

boxsize=3000;
scan_resolution=10;
tip_resolution=1;

%Tip – configuration
Opening=50;
Coating=200;
distance=20;
TIP=[0, distance ];

for x_move=-(Opening+Coating)+1:tip_resolution:Opening+Coating-1
    TIP=[TIP;x_move, distance ];
end
for x_move=Opening+Coating:tip_resolution:Opening+Coating+450
    TIP=[TIP;x_move, (x_move-(Opening+Coating))*1000/450+distance ];
end
for x_move=-450-(Opening+Coating):tip_resolution:-(Opening+Coating)
    )
    TIP=[TIP;x_move, (x_move+(Opening+Coating))*-1000/450+distance
    ];
end

[a,~]= size (TIP)

number_of_particles=2;
sphere_d=zeros(number_of_particles,1);

%Surface – configuration (with INPUT mask)
for particle=1:number_of_particles
    prompt = { 'Enter_Sphere_Diameter:', 'Enter_Sphere_Position:' };
    dlg_title = 'Input';
    num_lines = 1;
    def = { '100', '1000' };
    answer= inputdlg(prompt, dlg_title , num_lines , def );
    sphere_d(1,1,particle)=str2num(answer{2,1});
    sphere_d(1,2,particle)=str2num(answer{1,1})+distance/2;
end;

TIP_pos=zeros(boxsize/scan_resolution,2);
```

```

TIP_standard=TIP;
%Moving line calculation
for particle=1:number_of_particles
    TIP_pos_var=[];
    TIP=TIP_standard;
for scan_x=0:scan_resolution:boxsize
    sphere=ones(size(TIP,1),1)*sphere_d(1, :, particle);
    [nearpoint, min_pos]=min(sqrt(sum((((TIP-sphere).^2)'))));

    %TIP is too close – go up
    while nearpoint<sphere_d(1,2,particle)
        TIP(:,2)=TIP(:,2)+1;
        [nearpoint, min_pos]=min(sqrt(sum((((TIP-sphere).^2)'))));
    end;

    % TIP is too far away – go down but stop at distance
    while (nearpoint>sphere_d(1,2,particle)) && (TIP(1,2)>distance)
        TIP(:,2)=TIP(:,2)-1;
        [nearpoint, min_pos]=min(sqrt(sum((((TIP-sphere).^2)'))));
    end;
    %save the TIP position (middle)
    TIP_pos_var=[TIP_pos_var;scan_x,TIP(1,2)];
    TIP(:,1)=TIP(:,1)+scan_resolution;
end;

for run=1:1:size(TIP_pos,1)
    if TIP_pos(run,2)<TIP_pos_var(run,2)
        TIP_pos(run,:)=TIP_pos_var(run,:);
    end;
end;

end;

plot(TIP_pos(:,1),TIP_pos(:,2));
TIP_pos(:,1)=TIP_pos(:,1)-boxsize/2;
a=TIP_pos(:,1);
b=TIP_pos(:,2);
plot(a,b);

distance_str=num2str(distance);
boxsize_str=num2str(-boxsize/2);

array_a=sprintf('%s%s','position_{',boxsize_str);
for run=2:1:boxsize/scan_resolution
array_a=sprintf('%s%s%s',array_a,',',',',num2str(a(run)));
end;
array_a=sprintf('%s%s',array_a,'}');

```

A. Begleitmaterial

```
array_b=sprintf( '%s%s', 'hohe_{', distance_str );  
for run=2:1:boxsize/scan_resolution  
array_b=sprintf( '%s%s%s', array_b, ',', num2str(b(run)) );  
end;  
array_b=sprintf( '%s%s', array_b, '}' );  
  
fileID = fopen( 'array_position.txt', 'w' );  
fprintf( fileID, '%s', array_a );  
fclose( fileID );  
  
fileID = fopen( 'array_hohe.txt', 'w' );  
fprintf( fileID, '%s', array_b );  
fclose( fileID );  
  
save( 'softscan.txt', 'TIP_pos', '-ascii' );  
save( 'softscan1.txt', 'array_a', '-ascii' );  
save( 'softscan2.txt', 'array_b', '-ascii' );  
  
end
```

A.4.3. Überlagerung der Messbilder der SNOM Messung zur quantitativen Berechnung der Absorption

Durch den flexiblen Messaufbau des SNOMs ist es möglich sowohl im Beleuchtungsmodus als auch im Sammelmodus Reflexions- und Transmissionsdaten zu gewinnen. Diese können in der Regel dafür eingesetzt werden um die Absorption bzw. Streuung zu berechnen. Allerdings nur wenn ein Absolutwert oder eine Referenz bekannt ist. Der Absolutwert von 1 ist in einer SNOM Messung nicht bestimmbar, da sowohl die Kopplungseffizienz als auch die Messung der Spektrometer höchst unterschiedlich sein kann. D.h. durch den Aufbau kann nicht gewährleistet werden, dass ohne Kalibrierung die Messeffizienz in Transmission und Reflexion immer identisch sind. Eine entsprechende Referenzprobe wäre ein perfekter Nahfeldstreuung, ähnlich eines Weißstandards für UV/VIS Messung. Nach aktuellem Stand der Wissenschaft ist so etwas nicht bekannt. Deshalb wurde die Kalibrierung auf der Probe mit einer teilchenfreien Glasfläche durchgeführt. Die Reflexions- und Transmissionswerte konnten damit als Referenz übertragen werden (Transsumcompl, Reflsumcompl). Durch die Angabe der Messdateien kann nun eine normalisierte Überlagerung von Topographie und optischen Daten erzeugt werden.

```
function [ Topo_Pic, Final_Pic ] = MoreColor( input_args )  
  
%File station  
Topo_file = fopen( 'Messung2_topo_proc' ); %TOPO: change file name  
Trans_file = fopen( 'Messung2_trans_proc' ); %Trans: change file name  
Refl_file = fopen( 'Messung2_refl_proc' ); %Refl: change file name
```



```

%Loading topography
Topo=textscan( Topo_file , '%f' , 'delimiter' , sprintf( '\f' ));
Topo=Topo{1,1};

[size_ROW,~]= size (Topo) ;
size_ROW=round( sqrt(size_ROW) ) ;

Topo_Pic=zeros(size_ROW) ;
x=1;y=1;
for z1=1:(size_ROW)^2
    Topo_Pic(x,y)=Topo(z1,1) ;
    x=1+x;
    if mod(z1,size_ROW)==0
        y=y+1;x=1;
    end
end

%Show Picture TOPO
imagesc(Topo_Pic)

%Loading Transmission
Trans=textscan( Trans_file , '%f' , 'delimiter' , sprintf( '\f' ));
Trans=Trans{1,1};

[size_ROW,~]= size (Trans) ;
size_ROW=round( sqrt(size_ROW) ) ;

Trans_Pic=zeros(size_ROW) ;
x=1;y=1;
for z1=1:(size_ROW)^2
    Trans_Pic(x,y)=Trans(z1,1) ;
    x=1+x;
    if mod(z1,size_ROW)==0
        y=y+1;x=1;
    end
end

%Show Picture TOPO
figure(2);
imagesc(Trans_Pic)

%Loading Refl
Refl=textscan( Refl_file , '%f' , 'delimiter' , sprintf( '\f' ));
Refl=Refl{1,1};

[size_ROW,~]= size (Refl) ;
size_ROW=round( sqrt(size_ROW) ) ;

```

A. Begleitmaterial

```
Refl_Pic=zeros(size_ROW);
x=1;y=1;
for z1=1:(size_ROW)^2
    Refl_Pic(x,y)=Refl(z1,1);
    x=1+x;
    if mod(z1,size_ROW)==0
        y=y+1;x=1;
    end
end
end

%Show Picture TOPO
figure(3);
imagesc(Refl_Pic)

%Rescaling all images from 0 - 1
Topo_Pic= (Topo_Pic-min(min(Topo_Pic)))/(max(max(Topo_Pic))-min(
    min(Topo_Pic)));

Refl_Pic(Refl_Pic<0)=0;
Trans_Pic(Trans_Pic<0)=0;

Trans_sum_compl=250;
Refl_sum_compl=25;

sum_compl=Trans_sum_compl+Refl_sum_compl;

Trans_Pic= Trans_Pic/max(max(Trans_Pic+Refl_Pic));
Refl_Pic= Refl_Pic/max(max(Trans_Pic+Refl_Pic));

Final_Pic=Trans_Pic+Refl_Pic;
Datax=zeros(100);

Final_Pic=[[Refl_Pic] [Trans_Pic] [Datax]]; %calculation between
the optics
Final_Pic=reshape(Final_Pic,100,100,3);

image(Final_Pic)

%Topo_Cont=rgb2gray(Topo_Pic);

Final_Pic=Trans_Pic+Refl_Pic;
%image(Final_Pic)
imagesc(Trans_Pic+Refl_Pic)
hold on
contour(Topo_Pic,5,'LineWidth',2);
colormap(gray);
end
```

A.4.4. Anpassung der Spektrometersoftware

Für die Messung der optischen Informationen im SNOM wurden Avantes Spektrometer verwendet. Diese zeichnen sich durch ein kompaktes Design aber auch einfache Handhabung aus. Die Spektrometer sind trotz ihrer kleinen Bauweise hochauflösend und durch ein SMA Verbinder fasergekoppelt. Dadurch ist es Möglich Licht durch einen Wellenleiter zum Spektrometer zu führen. Um Transmissions- und Reflexionsaufnahmen im Beleuchtungsmodus durchzuführen wurde eine Mutlimoden Glasfaser verwendet, die mit einer Faserkoppleroptik von Thorlabs ausgestattet wurde. Zum Messen einer Referenz der Lichtquelle, während des Abrastervorgangs, der Transmission und der Reflexion wurden drei dieser Spektrometer verwendet (Avantes AvaSpec ULS2048, 300 1/mm, 350-1100 nm Wellenlängenbereich, 50 μm bzw. 100 μm interner Spalt).

Mit der zum Produkt gehörigen Software konnte nicht gearbeitet werden, da die spektralen Daten entweder zu langsam gespeichert wurden oder eine Art interner Speicher aufgebraucht wurde. Deshalb mussten die Spektrometer in das bestehende LabVIEW Programm integriert werden. Im Folgenden soll kurz auf die Programmierung eingegangen werden.

Zuerst wurden die Spektrometer initialisiert und geprüft, ob diese in das System aufgenommen wurden. Dies ist insofern kritisch, da nicht angeschlossene Spektrometer ignoriert werden, bis eine Messung gestartet wird. Erst dann bricht das Programm alle laufenden Prozesse ab. Einmal nicht ordnungsgemäß abgemeldete Spektrometer, stehen bis zum neu Start der Messung nicht mehr zur Verfügung. (Abbildung A.9)

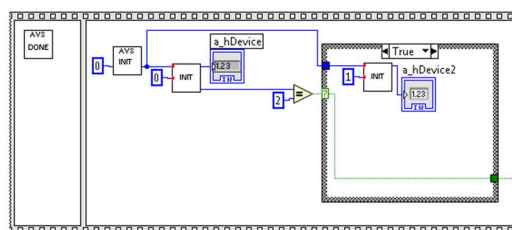


Abbildung A.9.: LabVIEW: Initialisierung der Spektrometer.

Sind die Spektrometer in das Programm eingebunden, muss das häufig auftretende Problem des Zeitmanagements im Programm gelöst werden. Dies ist eine typische Herausforderung für LabVIEW Programme. Im ersten Schritt wurde versucht die Spektrometer mit einem externen Trigger zu verbinden und die Messung parallel zur Topographiemessung aufzunehmen. Dabei kann es vorkommen, dass eine Messung nicht gestartet wurde, ist dies der Fall bleibt i.d.R. genug Zeit das Spektrometer intern noch einmal zu starten. Die Herausforderungen hier ist die Gleichzeitigkeit von Topographie und Optik. (Abbildung A.10)

A. Begleitmaterial

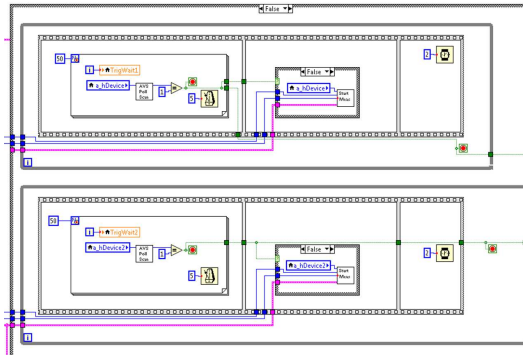


Abbildung A.10.: LabVIEW: Nutzung der Spektrometer nach dem Start der Messung mit externen Trigger.

In den Messung wurde festgestellt, dass wenn ein Spektrometer nicht startet, die gesamte Messung verschoben aufgenommen wird. Da die topographische Messung bereits bei Pixel n ist, während die Optik noch für das Bildpixel $n - 1$ ermittelt wird. In Abbildung A.11 wurde das Problem durch die Einführung eines internen Triggers gelöst. Nach einer gewissen Zeit und Pufferzeit, geht die Messung automatisch weiter, aber nur wenn auch die topographische Messung abgeschlossen ist. Dadurch kommt es zu einer Messzeitverlängerung von ca. 10 %. Aber beide Bilder werden synchron und an der selben Stelle erhalten.

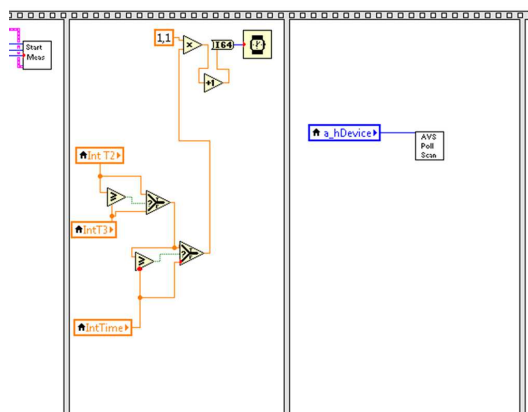


Abbildung A.11.: LabVIEW: Zeitmanagement ohne Trigger mit leichter Verzögerung.

Anschließend werden die Messwerte, wie in Abbildung A.12 gezeigt gespeichert.

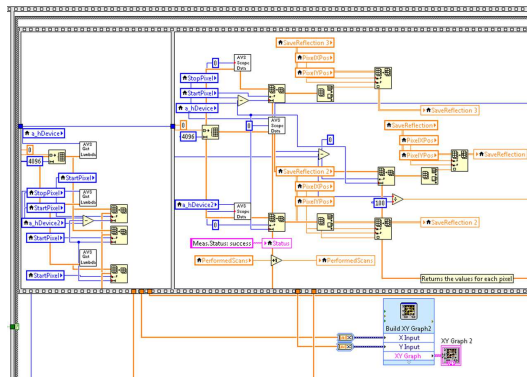


Abbildung A.12.: LabVIEW: Speichern der optischen SNOM Messung bzw. Darstellung als XY Graph.

B. Anhang

B.1. Kurzfassung

In dieser Arbeit werden Nanostrukturen auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Dabei soll ihr Potential für eine gesteigerte Lichtabsorption in Solarzellen diskutiert werden. Betrachtet werden metallische Nanoteilchen und ihre Licht-Materie Wechselwirkung. Zusätzlich zur Lichtstreuung, die auch bei dielektrischen Teilchen auftritt, kann eine plasmonische Resonanz nachgewiesen werden. Für bestimmte Wellenlängen ist diese besonders ausgeprägt und weist ein charakteristisches Fernfeldverhalten auf.

Die Silbernanoteilchen werden mit Hilfe der thermischen Entnetzung von dünnen Silberfilmen hergestellt. Diese Entnetzung ist zum Teil abhängig von der Methode des Aufbringens des Silberfilms wird aber von der Materialmenge und dem thermischen Prozess dominiert. Schichtdicke, Temperatur und Temperdauer stellen die Hauptparameter für die Erzeugung von stochastischen Teilchenverteilungen dar. Die Schichtdicke bestimmt die entstehende Teilchengröße und legt damit auch die Resonanzfrequenz der Teilchenverteilung fest. Es ist festzustellen, dass eine Temperatur um 500 °C bei einer Ausgangsschichtdicke von 45 nm zu einer Ausprägung von kugelförmigen und gleichgroßen Teilchen führt.

Diese sind in der Lage nicht nur die Transmission und Reflexion eines Substrates zu verändern, sondern weisen auch eine charakteristische Streuung auf. Zufällig verteilte Silbernanoteilchen zeigen ein Streuvermögen mit sehr großem Streubereich, dabei ist die gemittelte Streuintensität der gemessenen Probenstelle über einen großen Winkelbereich und Wellenlängenbereich konstant. Allerdings ist die Gesamtstreuintensität teilweise niedrig. Deshalb werden auch regelmäßige Siliziumoxidteilchen untersucht, die eine um den Faktor zehn höhere Streuintensität zeigen. Im Vergleich zu den dielektrischen Teilchen, lassen sich aber im Nahfeld plasmonische Verstärkungen gerade bei Edelmetallen wie Silber nachweisen.

Dabei liegt die Herausforderung in der Komplexität der Messverfahren. In dieser Arbeit wird das optische Rasternahfeldmikroskop (SNOM) für die Untersuchung der lokalen elektrischen Felderhöhung eingesetzt. Dabei werden die Messungen der optischen Informationen im Beleuchtungs- und Sammelmodus in Reflexion und Transmission durchgeführt. Während weit separierte Teilchen eine eher gleich verteilte Nahfelderhöhung zeigen, wird bei stochastisch verteilten Silberteilchen die Erhöhung neben benachbarten Teilchen festgestellt.

Um ein grundlegendes Verständnis für die Einflussfaktoren für eine SNOM Messung zu erhalten und die Auswertung zu unterstützen, wurden mit Hilfe der Methode der finiten Elemente Simulationen durchgeführt. Diese Simulationsmethode ist, durch die Zerlegung der Geometrie in kleinere Elemente, in der Lage numerische Berechnungen auch für komplexe realistische Messbedingungen durchzuführen. So konnten ganze Abrasterungen mit Sonde, Teilchen und Substrat simuliert werden. Die kritischste Größe ist bei einer Veränderung der Spitzenhöhe zu sehen, wenn diese den Kontaktmodus der Probe verlässt. Eine Änderung zwischen anderen Parametern oder der Gesamtgeometrie der Spitze, führt nicht zu einer Veränderung des detektierten optischen Effektes.

Im Vergleich mit den realistischen Messungen lassen sich Übereinstimmungen feststellen. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Verlauf der Feldverstärkungen. Es wird gezeigt, dass die Interaktion zwischen Teilchen mit der Spitze und der Interaktion der Spitze mit sich selbst sensitiver ist, als angenommen.

B.2. Abstract

In order to save material in solar cell applications, the scientific community and solar cell industry have moved towards increasingly thin absorber films with corresponding higher transmission losses. However, the main aim of research and development remains gaining efficiency. For this, new nano optical concepts are required.

In this work, the properties of nanostructures are studied. Therefore the near field and the far field behaviour has to be characterised. It is well known that nanostructures can scatter light and in addition, metallic nanostructures can also enhance the near field at certain wavelengths where they show plasmonic resonance.

Silver particles can be produced by thermal annealing of thin silver films. The dewetting of such films will result in particles with a certain size, shape and nearest-neighbour distribution. It is possible to adjust these parameters by choosing different film thicknesses, annealing temperatures and annealing times. With a temperature of 500 °C and a film thickness of 45 nm, spherical same size particles can be produced with a large distance between one another.

The position of the typical plasmonic resonance in the reflection and transmission measurement was supplemented with an angle resolved scattering measurement. The stochastic distribution of silver nanoparticles shows a broad angle scattering over a long wavelength range. However, the total intensity is very low. Therefore, we investigated larger dielectric particles, which generate 10 times higher scattering intensity than the metallic structures for very specific scattering angles. The advantage of metallic particles is the near-field enhancement.

The challenge of the near-field measurement lies in achieving a good near-field resolution in a complex measurement system. In this study, near-field optical microscopy is used to investigate the local field enhancement of interacting nano particles. For this, the measurement set-up was improved to get a deeper understanding of the optical imaging. In this experiment it was possible to measure all optical modes and sub modes simultaneously (illumination mode: reflexion and transmission, collection mode: reflexion and transmission). It can be shown that periodic silver nano particles develop a homogenous near-field enhancement around themselves. In comparison, random nanoparticles can form a much higher enhancement, when highly dense clusters are present.

To gain a better understanding of how geometric factors can influence the SNOM measurement, we supported the evaluation of the near-field images with Finite-Element-Method (FEM) simulations. This simulation method deconstructs the simulation geometry in small elements and is able to solve wave problems even for complex structures. With this technique, it was possible to simulate a realistic scan of a SNOM with probe, substrate and particle. The measurement height was considered the most critical parameter. Other parameters such as the coating of the probe, aperture diameter or angle of the fibre will not affect the optical image significantly.

Real measurements show good agreement with the realistic simulation. Although, the measurement is extremely sensitive to interactions between particle and the probe. With the data from far-field and near-field measurements, it can be concluded that silver nano particles exhibit high potential to be used as scatter and electric-field enhancers in solar cells.

B.3. Liste der Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

G. Yin, A. Steigert, P. Andrae, M. Goebelt, M. Latzel, P. Manley, I. Lauer mann, S. Christian sen, M. Schmid, „Integration of plasmonic Ag nanoparticles as a back reflector in ultra-thin Cu(In,Ga)Se₂ solar cells“, Applied Surface Science, 355, 800-804, (2015).

M. Schmid, S. Tsakanikas, G. Mangalgiri, P. Andrae, M. Song, G. Yin, W. Riedel, P. Manley, „Nano-optical concept design for light management“ Proc. SPIE, Optical Design and Engineering VI 9626 (2015).

P. Andrae, M. Song, M. Haggui, P. Fumagalli, M. Schmid „Mapping near-field plasmonic interactions of silver particles with scanning near-field optical microscopy measurements“ Proc. SPIE, Plasmonics: Metallic Nanostructures and Their Optical Properties XIII 9547, 95470E (2015).

P. Andrae, P. Fumagalli, M. Schmid, „Comparative scanning near-field optical microscopy studies of plasmonic nanoparticle concepts“, Proc. SPIE, Optical Micro- and Nanometrology V 9132, 91320F (2014).

M. Schmid, P. Andrae, P. Manley, „Plasmonic and photonic scattering and near fields of nanoparticles“, Nanoscale Research Letters, 9:50, (2014).

P. Andrae, M. Schmid, P. Fumagalli, „Scanning near-field optical microscopy studies: correlation between reflection and transmission measurement at high spatial resolutions“, COST Optical Nanospectroscopy I, Tübingen, Germany, (2014), Poster presentation.

P. Andrae, P. Fumagalli, M. Schmid, „Optical properties of nanoparticle distributions“, Advanced Study Institute „Nanomaterials and Nanoarchitectures“, Cork, Ireland, (2013), Poster presentation.

B.4. Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

B.5. Danksagung

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Unterstützung vieler Gruppenleiter und -mitglieder am Helmholtz-Zentrum Berlin und der Freien Universität Berlin.

Ein ganz besonderer Dank gilt Frau Prof. Martina Schmid und Herrn Prof. Paul Fumagalli. Es ist sicher nicht immer eine leichte Aufgabe Lernende in einem Prozess der Forschung, der Erweiterung der experimentellen Fähigkeiten und der persönlichen Entwicklung zu unterstützen. In wöchentlichen Besprechungen haben wir nicht nur neue Ergebnisse begutachtet, sondern auch immer wieder neue Forschungsfragen aufgeworfen. So ist es gelungen einen ganzheitlichen Eindruck über das Wirken von Teilchen zu gewinnen. In kleinen Schritten näherte ich mich langsam einem Messgerät, welches zwar ein gewisses Eigenleben besitzt, aber robust Nahfeldmessungen ermöglicht. Durch die Unterstützung von Herrn Prof. Paul Fumagalli ist es gelungen auf einem nahezu leeren optischen Tisch, ein hochflexibles und effektiveres SNOM zu entwickeln und zu erforschen. Daher möchte ich beiden für ihre hohe Gesprächsbereitschaft, ihre Hilfe und die Begutachtung der Arbeit danken.

Ein Großteil der Arbeitszeit war von Arbeiten am SNOM geprägt. Daher möchte ich Celine Fumagalli für die Programmierung des Messprogramms danken; Mohammed Haggui für die Diskussionen in Bezug auf den Aufbau und die Messvarianten und Hans Badow für die unermüdliche Unterstützung beim Entwurf von Spitzenhaltern und allen anderen technischen Dingen. Zusätzlich zu experimentellen Aufgaben standen, theoretische Überlegungen im Mittelpunkt. Für die fachlichen Diskussionen möchte ich mich bei Philipp Manley und Guanchao Yin bedanken. Ich danke auch der gesamten NanooptiX Gruppe.

Einen sehr großen Dank möchte ich allen aussprechen, die mit mir eng zusammen gearbeitet haben: Min Song für die Übernahme der SNOM Messungen, Steven Kämmer für die Zusammenarbeit am SNOM, Mario Bomers für den Aufbau der Polymermessmethode zum Nachweis des Nahfeldes, Hugo Suarez Orduz und Daniel Pereira für die Darstellung einer unendlichen Anzahl von Nanoteilchen und Anna Lombardi, die mich so herzlich in Cambridge aufgenommen hat und mich in die Kunst der Bedienung des OPOs heranführte, um kleine Nanoteilchen zum Strahlen zu bringen.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Freunden und meiner Familie für die Unterstützung bedanken. Daniel Runge, Katja Bauer und Alexander Goschew möchte ich ganz besonders herzlich für die fachliche und motivierende Unterstützung vor, während und am Ende der Promotion danken.

Für die Finanzierung dieser Arbeit möchte ich mich bei der Stiftung der Deutschen Wirtschaft und bei der Helmholtz-Gesellschaft im Rahmen der Nachwuchsgruppenförderung (VH-NG-928) bedanken.

B.6. Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Patrick Andrä, die vorliegende Dissertation mit dem Titel *Optische Untersuchung von Nanostrukturen zur gesteigerten Lichtabsorption in Solarzellen* selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt zu haben. Bei der Verfassung der Dissertation wurden keine anderen als die im Text aufgeführten Hilfsmittel verwendet.

Ein Promotionsverfahren zu einem früheren Zeitpunkt an einer anderen Hochschule oder bei einem anderen Fachbereich wurde nicht beantragt.

Berlin, den 16.05.2016

Patrick Andrä