

# Oberflächenstrukturierung mittels gepulster Laserinterferenz: Grundlagen und Anwendungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

*Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)*

an der Universität Konstanz  
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Sektion  
Fachbereich Physik

vorgelegt von

**Stephen Riedel**

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Dezember 2012

1. Referent: Prof. Dr. Johannes Boneberg
2. Referent: Prof. Dr. Paul Leiderer



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	Interferenz . . . . .	4
2.2	Licht-Materie-Wechselwirkung . . . . .	7
2.3	Wärmeleitung und thermische Ausdehnung . . . . .	8
2.4	Eigenschaften von dünnen Flüssigkeitsfilmen . . . . .	10
2.5	Balkenschwingungen . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Stand der Forschung</b>	<b>14</b>
3.1	cw-Interferenz . . . . .	14
3.2	fs-Strukturierung . . . . .	17
3.3	ns-Interferenz . . . . .	21
<b>4</b>	<b>Experiment</b>	<b>24</b>
4.1	Probenpräparation und experimenteller Aufbau . . . . .	24
4.1.1	Probenpräparation . . . . .	24
4.1.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	25
4.2	Homogenität . . . . .	29
4.3	Dünne Filme . . . . .	32
4.3.1	Schmelzen - Rekristallisieren . . . . .	32
4.3.2	Hohlstrukturen . . . . .	35
4.3.3	Kontraktion am Schmelzpunkt . . . . .	40
4.3.4	Zeitaufgelöste Messungen . . . . .	44
4.3.5	Dicke Filme . . . . .	53
4.3.6	Strukturierungsmodell . . . . .	55
4.3.7	Hohlstrukturen mit Fuß . . . . .	58
4.3.8	Entnetzung . . . . .	60

4.4	Anwendungen der Laserinterferenz-Lithographie . . . . .	70
4.4.1	Laserinterferenz zur Herstellung periodischer Nanopartikel . . . . .	70
4.4.2	Laserinterferenz in der Photovoltaik . . . . .	75
<b>5</b>	<b>Ausblick</b>	<b>80</b>
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>83</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>85</b>
A.1	Simulation von Vielstrahl-Interferenz . . . . .	85
A.2	Berechnungen zum Einstellen der Periodizität im experimentellen Aufbau	91
A.3	Zeitaufgelöste Messungen . . . . .	93
A.4	Dreiecke . . . . .	95
A.5	Molekülmonolagen und Mizellen . . . . .	97
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>101</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>113</b>

# 1 Einleitung

Nanotechnologie ist heutzutage ein sehr schnell wachsendes Forschungsgebiet in der Biologie, Chemie und Physik. Dies ist vor allem den enormen Fortschritten bei Analyseverfahren auf der Nanometer- und Nanosekunden-Zeitskala zu verdanken. Ein zentrales Thema dabei ist die Herstellung von Nanostrukturen. Dafür gibt es viele verschiedene Ansätze [Gei04] wie zum Beispiel Mikrokontaktstempeln [Ber00], kolloidale Monolagen [Mün01, Kos04, Kol11], Rasterkraftmikroskopie [Mül04] oder lithographische Verfahren wie optische Lithographie oder Elektronenstrahl Lithographie [Gri09, Sun02]. Einige dieser Techniken sind allerdings sehr zeitaufwendig und kostenintensiv. Aufgrund der rasanten Fortschritte im Bereich der Laserentwicklung, vor allem was die Kosten und die Leistung solcher Systeme betrifft, werden auch immer häufiger unterschiedlichste Lasersysteme verwendet, um direkt Nanostrukturen zu erzeugen<sup>1</sup> [Zou04, Deu04]. Die dabei involvierten Entstehungsmechanismen sind jedoch oft noch nicht vollständig verstanden.

Aus dieser Vielzahl an Möglichkeiten, Nanostrukturen zu erzeugen und zu untersuchen, folgt eine ebenso mannigfaltige Forschung bezüglich deren Anwendung. Speziell periodische Anordnungen von Nanostrukturen weisen oft zusätzliche Funktionalitäten auf. In der Biologie wird beispielsweise die Motilität und das Wachstum von Zellen auf nanostrukturierten Oberflächen insbesondere auch in Hinblick auf Entwicklung von Implantaten untersucht [Lan12]. In der Physik werden periodische Nanostrukturen unter anderem zur Herstellung von photonischen Kristallen [Deu04], schaltbaren Gittern [Kar10], Plasmonen-Optik und magnetischer Datenspeicherung verwendet [Bar03, Alb05].

Diese Arbeit soll nun die Herstellung von periodischen Nanostrukturen mittels eines Nanosekunden Lasers untersuchen. Der Fokus wird dabei auf der Strukturierung von dünnen Metallfilmen liegen. Mit einem geeigneten optischen Aufbau wird der Laserpuls in mehrere Teilstrahlen aufgespalten und aus verschiedenen Richtungen kommend auf der Probenoberfläche zur Interferenz gebracht. Die dabei entstehenden periodischen

---

<sup>1</sup>Die Firma Nanoscribe beispielsweise vertreibt diverse lasergestützte Systeme zur dreidimensionalen Micro- und Nano-Strukturierung.

Strukturen werden mit dem Rasterelektronenmikroskop und dem Rasterkraftmikroskop untersucht um die zugrunde liegenden Entstehungsmechanismen dieser Strukturen zu verstehen. Die dabei gewonnen Erkenntnisse werden dann in einem Modell zur Strukturentstehung zusammengefasst. Weiterhin werden neben den fundamentalen Fragestellungen der gepulsten Laserinterferenz auch ein paar Anwendungen dieser Technik diskutiert. Dabei trägt die erste Anwendung weiter zur Grundlagenforschung bei, während die zweite sich schon in Richtung industriellen Einsatz orientiert.

Zum Einstieg werden in Kapitel 2 die Grundlagen der Interferenz, Licht-Materie-Wechselwirkung und Wärmeleitung vorgestellt. Ein Abschnitt über die Eigenschaften dünner Flüssigkeitsfilme sowie die theoretische Herleitung der Eigenfrequenzen eines nanomechanischen Oszillators beschließen dieses Kapitel. Im folgenden 3. Kapitel wird der aktuelle Forschungsstand zur direkten Erzeugung von Nanostrukturen mit Lasern, im Speziellen auch mit Interferenztechniken, präsentiert. Das 4. Kapitel beginnt mit einer Beschreibung der Probenpräparation sowie des experimentellen Aufbaus. Anschließend werden die Ergebnisse der erfolgreichen Strukturierung von dünnen Filmen mittels Laserinterferenz vorgestellt und diskutiert. Zum Abschluss dieses Kapitels werden noch zwei Anwendungsbeispiele im Zuge von Kooperationen mit anderen Arbeitsgruppen diskutiert. Kapitel 5 liefert einen kurzen Ausblick auf noch offene Fragen und weitere potentielle Experimente und Anwendungen der gepulsten Laserinterferenz. Abgeschlossen wird diese Arbeit durch die Zusammenfassung in Kapitel 6.

---

## **Veröffentlichungen, welche im Rahmen dieser Doktorarbeit entstanden sind:**

Im Rahmen der Dissertation wurde das Patent mit dem Titel

„*Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen einer Solarzelle mit durch Laser strukturierter Metallschicht*“

eingereicht und folgende Arbeiten veröffentlicht:

S. Riedel, M. Schmotz, P. Leiderer and J. Boneberg, *Nanostructuring of thin films by ns pulsed laser interference*, Applied Physics A: Materials Science & Processing, Vol. 101, No. 2, 309-312 (2010).

S. Riedel, P. Leiderer, E. Scheer and J. Boneberg, *Pulsed Laser Interference Patterning of Metallic Thin Films*, Acta Physica Polonica A, Vol. 121, No. 2, 385 (2012).

R. Peláez, G. Baraldi, C. Afonso, S. Riedel, J. Boneberg, P. Leiderer, *Selective gold nanoparticles formation by pulsed laser interference*, Applied Surface Science, 258(23), 9223 (2012).

M. Schmotz, D. Gollmer, F. Habel, S. Riedel and L. Leiderer, *Laser-induced surface phonons and their excitation of nanostructures*, Chinese Journal of Physics, Vol. 49, No. 1, 527 (2011).

M. Hettich, A. Bruchhausen, S. Riedel, T. Geldhauser, S. Verleger, D. Issenmann, O. Ristow, R. Chauhan, J. Dual, A. Erbe, E. Scheer, P. Leiderer and T. Dekorsy, *Modification of vibrational damping times in thin gold films by self-assembled molecular layers*, Applied Physics Letters, Vol. 98, No. 26 (2011).

# 2 Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die wichtigsten Grundlagen für die durchgeführten Experimente dieser Dissertation vorgestellt werden. In Abschnitt 2.1 wird die Entstehung eines periodischen Intensitätsprofils bei Überlappung mehrerer kohärenter Laserstrahlen hergeleitet. In den Abschnitten 2.2 und 2.3 werden kurz die wichtigsten Größen bei der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie vorgestellt und anschließend die grundlegenden Effekte bei der Erwärmung eines Substrates durch die Laserbestrahlung beschrieben. Der Abschnitt 2.4 soll die wichtigsten Eigenschaften von Flüssigkeiten und flüssigen Filmen auf festen Oberflächen vorstellen und zum Abschluss dieses Kapitels wird in Abschnitt 2.5 das Schwingungsverhalten von Euler-Bernoulli-Balken hergeleitet.

## 2.1 Interferenz

Die Erzeugung einer periodischen Intensitätsverteilung durch Interferenz von gepulsten Laserstrahlen geschieht durch Aufspalten des ursprünglichen Laserstrahls in mehrere Teilstrahlen und durch anschließendes Übereinanderführen dieser Teilstrahlen in einem beliebigen festen Punkt. Die Unterschiede in den Lauflängen der einzelnen Teilstrahlen dürfen die Kohärenzlänge nicht überschreiten, da ansonsten keine Interferenz mehr möglich ist. Dies bedeutet, dass je schlechter die Kohärenz, desto exakter und aufwendiger die Justage der Strahlengänge jedes einzelnen Teilstrahles erfolgen muss.

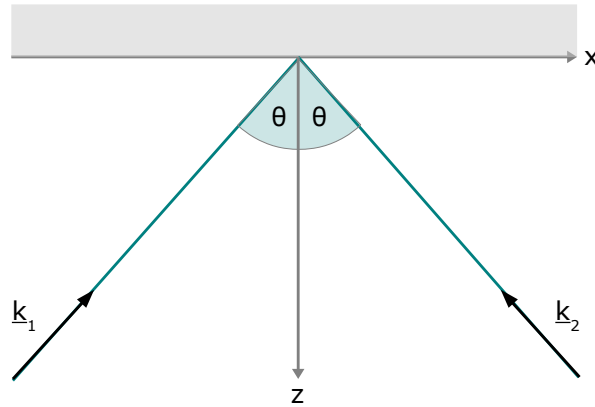
Die Berechnung der Intensitätsverteilung erfolgt durch Addieren der elektrischen Felder und anschließendes Quadrieren:

$$I \propto |\underline{E}_m + \underline{E}_m + \dots|^2 = (\underline{E}_m + \underline{E}_m + \dots) \cdot (\underline{E}_m + \underline{E}_m + \dots)^*, \quad (2.1)$$

$$\underline{E}_m(\underline{r}, t) = \hat{\underline{E}}_m \cdot e^{i(\underline{k}_m \underline{r} - \omega t + \varphi_m)} \quad m = 1, 2, \dots, \quad (2.2)$$

dabei gibt  $\varphi_m$  die Phasenverschiebung,  $\underline{k}_m$  den Wellenvektor und die Größe  $\hat{\underline{E}}_m$  den elektrischen Feldstärkevektor und damit auch die Polarisierung an. Nach dem ersten Fresnel-Argo Gesetz [Hec01] können zwei senkrechte Polarisationszustände nicht mit-

einander interferieren. Dies bedeutet, dass bei zwei Strahlen ungleicher Polarisation nur die parallelen Anteile interferieren und die restlichen Anteile einen homogenen Untergrund erzeugen.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung zur Herleitung von Zweistrahl-Interferenz.

Im einfachsten Fall interferieren zwei Strahlen gleicher Energie, Polarisation, Phase und Einfallswinkel auf einer Probenoberfläche, wobei der Einfallswinkel mit  $\theta$  bezeichnet (siehe Abbildung 2.1) und vom einfallenden Strahl und der Oberflächennormalen aufgespannt wird. Die Intensitätsverteilung im Überlappbereich beider Strahlen ergibt sich dann zu:

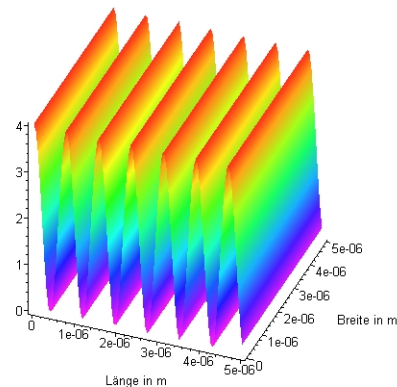
$$I(x) = 2 I_0 \{ \cos(2 k x \cdot \sin(\theta)) + 1 \} = 4 I_0 \cos^2(k x \cdot \sin(\theta)), \quad (2.3)$$

wobei  $I_0$  die Intensität eines Teilstrahles angibt und  $|\underline{k}_m| = k = \frac{2\pi}{\lambda}$  ist. Somit ergibt sich bei Interferenz zweier Strahlen eine sinusförmige Intensitätsverteilung (siehe Abbildung 2.2) mit einer Intensität in den Maxima von  $I_{\max} = 4 \cdot I_0$ . Die Abstände der Intensitätsmaxima kann mit

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin(\theta)} \quad (2.4)$$

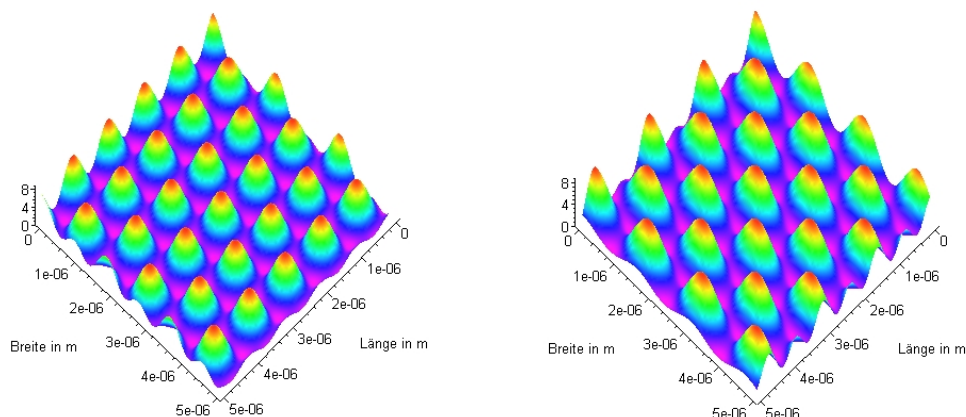
angegeben werden. Wie aus Gleichung 2.4 ersichtlich, liegt der kleinstmöglich realisierbare Abstand der Maxima bei  $d_{\min} = \frac{\lambda}{2}$ . Bei bekannter Geometrie des experimentellen Aufbaus kann man damit die erforderlichen Spiegelpositionen für eine beliebige Periode des Intensitätsmusters bestimmen.

Verwendet man nun mehr als zwei Strahlen und beliebige Polarisationen, so wird die ganze Rechnung schnell sehr umfangreich, lässt sich aber analog zu derjenigen für zwei Strahlen ausführen. Schon bei drei interferierenden Strahlen gilt es zu beachten, dass ungleiche Polarisationen nicht nur einen zusätzlichen homogenen Untergrund erzeugen,



**Abbildung 2.2:** Simulierte Intensitätsverteilung zweier interferierender Laserstrahlen.

sondern auch die Form des periodischen Musters beeinflussen können. Auch der azimutale Winkel der einzelnen Strahlen hat eine signifikante Auswirkung auf die Geometrie der Intensitätsverteilung. In Abbildung 2.3 sind zwei simulierte Intensitätsverteilungen für drei interferierende Strahlen zu sehen, welche sich in allen Parametern bis auf die azimutalen Winkel gleichen. Man kann deutlich die Verzerrung der einzelnen Maxima im rechten Bild bei der Simulation mit ungleichen azimutalen Winkeln erkennen. Die simulierten Intensitätsverteilungen wurden mit einer selbstgeschriebenen Rechenroutine erstellt, welche im Anhang (A.1) zu finden ist.



**Abbildung 2.3:** Simulierte Intensitätsverteilung dreier interferierender Laserstrahlen; links mit einem azimutalen Winkel von je  $120^\circ$  und rechts mit einem azimutalen Winkel von  $0^\circ$ ,  $90^\circ$  und  $180^\circ$ .

## 2.2 Licht-Materie-Wechselwirkung

Soll mit dieser periodischen Intensitätsverteilung des Lichtfeldes direkt eine Oberfläche strukturiert werden, muss man die Wechselwirkung des Laserlichtes mit dem zu strukturierenden Material betrachten. Die wichtigsten Größen hierbei sollen im Folgenden kurz erläutert werden. Die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie, wie zum Beispiel Reflexion und Absorption, wird durch die dielektrische Konstante  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  bestimmt, welche wiederum mit dem komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}^2 = (n + ik)^2 = \varepsilon$  verknüpft ist. Hierbei stellt  $n$  den reellen Brechungsindex und  $k$  den Extinktionskoeffizient dar. Mit diesen Größen lassen sich alle wichtigen Parameter beschreiben; im Allgemeinen sind diese wellenlängen- und temperaturabhängig:

$$n(\lambda, T) = \sqrt{\frac{1}{2} \left\{ \varepsilon_1(\lambda, T) + \sqrt{\varepsilon_1^2(\lambda, T) + \varepsilon_2^2(\lambda, T)} \right\}}, \quad (2.5)$$

$$k(\lambda, T) = \sqrt{\frac{1}{2} \left\{ -\varepsilon_1(\lambda, T) + \sqrt{\varepsilon_1^2(\lambda, T) + \varepsilon_2^2(\lambda, T)} \right\}}, \quad (2.6)$$

$$\alpha(\lambda, T) = \frac{4\pi k(\lambda, T)}{\lambda}, \quad (2.7)$$

$$R(\lambda, T)_\perp = \left| \left( \frac{\tilde{n}(\lambda, T) - 1}{\tilde{n}(\lambda, T) + 1} \right)^2 \right|, \quad (2.8)$$

wobei  $\alpha(\lambda, T)$  den Absorptionskoeffizienten angibt und  $R(\lambda, T)_\perp$  die Reflektivität bei senkrechtem Einfall [Bor99, Gol89]. Im Allgemeinen unterscheidet sich die Reflektivität von Licht, welches parallel zur Einfallsebene polarisiert ist, und Licht, welches senkrecht zur Einfallsebene polarisiert ist. Mit Hilfe des Beerschen Absorptionsgesetzes kann die Intensität in Abhängigkeit von der Tiefe ( $z$ ) angegeben werden:

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\alpha z}. \quad (2.9)$$

Die primären Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie sind stets nicht-thermisch. Bei Metallen werden hauptsächlich Elektronen des Leitungsbandes in höhere Zustände angeregt. Diese relaxieren anschließend durch Elektron-Elektron Stöße auf einer Zeitskala von  $\tau_{e-e} = 10^{-14} \text{ s} - 10^{-12} \text{ s}$  sowie durch Elektron-Phonon Stöße mit  $\tau_{e-ph} = 10^{-12} \text{ s} - 10^{-10} \text{ s}$  [Bäu00]. Da diese Prozesse im sub-Nanosekunden Bereich ablaufen, kann ein Laserpuls mit einer Pulslänge von einigen Nanosekunden als rein thermisch bzw. als schneller Heizpuls betrachtet werden.

## 2.3 Wärmeleitung und thermische Ausdehnung

Wird nun die Oberfläche von einem ns-Laserpuls erhitzt, so steigt die Temperatur im beleuchteten Gebiet an. Gleichzeitig breitet sich die Wärme sowohl lateral als auch senkrecht zur Oberfläche aus. Die zeitliche Entwicklung der Temperaturverteilung an einem beliebigen Ort wird durch die Wärmeleitungsgleichung beschrieben [Bäu00]:

$$Q(\underline{x}, t) = \rho(T)c_p(T)\frac{\partial T(\underline{x}, t)}{\partial t} - \nabla[\kappa(T)\nabla T(\underline{x}, t)] + \Delta H_m, \quad (2.10)$$

hierbei gibt  $Q(\underline{x}, t)$  die Heizquelle,  $\rho(T)$  die Dichte,  $c_p(T)$  die spezifische Wärme und  $\kappa(T)$  die thermische Leitfähigkeit an. Sobald die Temperaturen so hoch sind, dass Effekte wie beispielsweise Schmelzen, Verdampfen oder chemische Reaktionen auftreten, muss man entsprechende Enthalpien berücksichtigen. Im Falle dieser Arbeit sollen andere Effekte als das Schmelzen vernachlässigt werden; dies bedeutet, dass in Formel 2.10 die latente Wärme  $\Delta H_m$  beim Schmelzen hinzugefügt wird. Für uniforme isotrope Materialien kann die Strecke  $l_T$ , welche die Wärme während des Laserpulses zurücklegt, als

$$l_T = 2\sqrt{D\tau} \quad (2.11)$$

angegeben werden. Dabei gibt  $\tau$  die Pulslänge des Lasers und  $D$  die Diffusionskonstante an. Letztere lässt sich aus Dichte, thermischer Leitfähigkeit und spezifischer Wärme bestimmen:

$$D = \frac{\kappa}{\rho c_p}. \quad (2.12)$$

Mit der Erwärmung des Materials geht auch dessen thermische Ausdehnung einher. Die Längenänderung  $\Delta l = l(T) - l_0$  des Materials, wobei  $l_0$  die Länge bei  $T = 0^\circ\text{C}$  ist, kann nach steigenden Potenzen der Temperatur entwickelt werden. Allerdings wird die Entwicklung meist nach dem zweiten Glied abgebrochen [Hän93]:

$$l(T) = l_0(1 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2). \quad (2.13)$$

Die Größen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  sind hierbei temperaturunabhängige Materialkonstanten. Jedoch wird oftmals für ein begrenztes Temperaturintervall ein mittlerer Ausdehnungskoeffizient  $\bar{\alpha}$  verwendet. Entsprechend lässt sich die thermische Volumenausdehnung und damit die temperaturabhängige Dichte beschreiben mit

$$\rho(T) = \frac{\rho_0}{1 + \gamma_1 T + \gamma_2 T^2}. \quad (2.14)$$

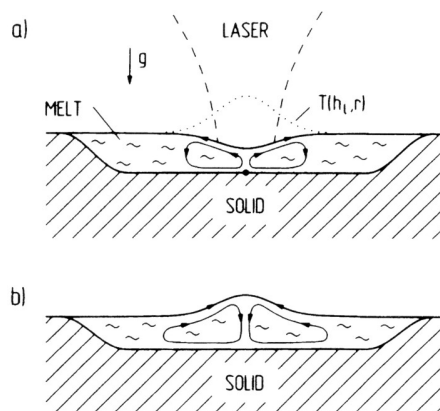
Analog zur linearen Ausdehnung stellen  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  Temperatur unabhängige Volumenausdehnungskoeffizienten dar. Metalle besitzen im Allgemeinen einen Dichtesprung am Schmelzpunkt, das heißt innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls findet eine große Abnahme der Dichte statt. Einige wenige Materialien weisen dort zudem eine sogenannte Dichteanomalie auf, was bedeutet, dass ihre Dichte beim Schmelzen nicht abnimmt, sondern größer wird.

## 2.4 Eigenschaften von dünnen Flüssigkeitsfilmen

In einer Flüssigkeit ist ein Molekül an der Oberfläche energetisch benachteiligt gegenüber einem Molekül, welches sich mitten in der Flüssigkeit befindet. An der Oberfläche besitzt ein Molekül weniger Bindungspartner und ist damit schwächer gebunden. Aus diesem Grund versucht eine Flüssigkeit ihre Oberfläche stets zu verkleinern und würde in Abwesenheit von anderen Grenzflächen idealerweise eine Kugelgestalt annehmen. Eine Vergrößerung der Oberfläche ist nur unter Energieaufwand möglich; die dabei verrichtete Arbeit pro Fläche wird als Oberflächenspannung  $\sigma$  bezeichnet.

Die Oberflächenspannung eines bestimmten Materials ist dabei nicht konstant, sondern von der Temperatur abhängig. Auf Grund dessen kann der sogenannte Marangoni-Effekt auftreten. Wird beispielsweise eine Flüssigkeit mit einem fokussierten Laserstrahl beleuchtet, entsteht in Folge des daraus resultierenden Temperaturgradienten auch ein Gradient in der Oberflächenspannung. Dieser ist die treibende Kraft für einen Materialtransport in Bereiche höherer Oberflächenspannung (siehe Abbildung 2.4).

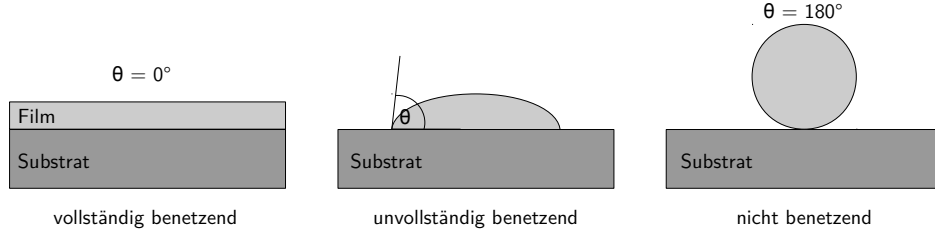
Bisher wurde nur die Grenzfläche zwischen der Flüssigkeit und der Gasphase betrachtet.



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung des Marangoni-Effektes für  $\frac{d\sigma}{dT} < 0$  (a) und  $\frac{d\sigma}{dT} > 0$  (b) [Bäu00].

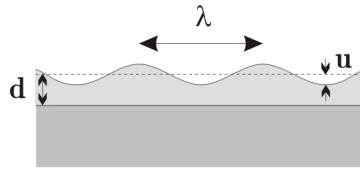
Kommt nun eine feste Oberfläche hinzu, muss auch die Wechselwirkung zwischen der Flüssigkeit und dem Substrat berücksichtigt werden. Dominiert die Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit und Substrat, bildet sich ein glatter Flüssigkeitsfilm und man spricht von vollständigem Benetzen. Dominiert hingegen die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, so versucht diese eine möglichst kleine Kontaktfläche mit dem Substrat auszubilden. Dabei formt sich ein annähernd runder Tropfen und man spricht von nicht benetzend; die Zwischenstadien werden als unvollständig benetzend bezeichnet. Alle Stadien wer-

den durch den sogenannten Kontaktwinkel charakterisiert, wobei ein Kontaktwinkel von  $\theta = 0^\circ$  vollständigem Benetzen entspricht und ein Kontaktwinkel von  $\theta = 180^\circ$  dem Nicht-Benetzen (siehe Abbildung. 2.5). Im Bereich der vollständigen Benetzung ist ein



**Abbildung 2.5:** Verschiedene Benetzungsverhalten von dünnen Flüssigkeitsfilmen.

Film stets stabil, wohingegen bei unvollständiger Benetzung ein Film unterhalb einer kritischen Schichtdicke instabil wird [Gen03]. Dieser kann zum einen über Nukleation entnetzen; dabei reißt der flüssige Film statistisch meist an einer Korngrenze oder einem Defekt auf (heterogene Nukleation) und es entsteht ein Loch, von welchem aus das Entnetzen des Filmes startet. Zum anderen kann es zu spinodalem Entnetzen kommen. Hierbei treten Instabilitäten aufgrund von thermisch angeregten Fluktuationen der Filmdicke  $d$  auf (siehe Abbildung 2.6). Fluktuationen mit einer Wellenlänge von



**Abbildung 2.6:** Schematische Skizze zur spinodalen Entnetzung [Bis96a].

$\lambda > \lambda_{krit} = \frac{2\pi d^2}{a\sqrt{3}}$  werden verstärkt, dabei stellt  $a$  einen materialabhängigen Parameter dar [Bis96b]. Die schnellste sich entwickelnde Mode besitzt eine Wellenlänge von  $\lambda_m = \sqrt{2}\lambda_{krit}$  und deren Amplitude  $u$  wächst exponentiell mit der charakteristischen Anstiegszeit

$$\tau = \frac{4}{3} \frac{d^5}{a^4 v} \quad (2.15)$$

mit einer Geschwindigkeit  $v$ , die ungefähr dem Verhältnis zwischen Oberflächenspannung und Viskosität entspricht. Große Wellenlängen erfordern einen Materialtransport über große Strecken, was zu langsameren Anstiegszeiten führt. Zu kleineren Wellenlängen hin dominiert hingegen die Oberflächenenergie, die versucht den Film wieder zu glätten. Ist die Amplitude der Welle groß genug geworden, kommt es an den dünnsten Stellen zur Nukleation eines Loches, von dem aus der Film dann entnetzen kann.

## 2.5 Balkenschwingungen

Die Problematik eines schwingenden Balkens kann in vielen Standardwerken gefunden werden [Lan70, Hag07]; in diesem Abschnitt soll die theoretische Beschreibung eines solchen Problems nun kurz skizziert werden.

Betrachtet man das Verbiegen eines Balkens, so werden einige Fasern entlang des Balkens gestreckt, während andere gestaucht werden. Es gibt allerdings auch Fasern, welche weder gestreckt noch gestaucht werden; diese werden als neutrale Fasern bezeichnet. Die Scherkräfte sollen dabei vernachlässigt werden. Zur Beschreibung dieses Balkens werden nun kartesische Koordinaten gewählt und die Verbiegung bzw. die Schwingung soll in der  $xz$ -Ebene liegen. Bei einem Balken der Höhe  $d$  und der Länge  $l$  befindet sich die neutrale Faser dann bei  $\frac{d}{2}$ . Die Auslenkung des Balkens in  $z$ -Richtung an einem beliebigen Ort  $x$  und zu einer beliebigen Zeit  $t$  wird hierbei durch die Feldvariable  $w(x,t)$  beschrieben. Das Biegemoment an einer beliebigen Stelle des Balkens kann mit  $M(x,t) = E \cdot I(x) \cdot w_{,xx}(x,t)$ <sup>1</sup> angegeben werden. In dieser Notation bezeichnet  $E$  das Youngsche Modul und  $I(x)$  das Flächenträgheitsmoment bezüglich der neutralen Achse des Balkens. Die newtonsche Bewegungsgleichung eines schwingenden Balkens ergibt sich damit zu:

$$\rho A w_{,tt} + [EI w_{,xx}]_{,xx} = 0, \quad (2.16)$$

was auch als *Euler-Bernoulli*-Balkenmodell bezeichnet wird. Dabei beschreibt  $\rho$  die Dichte und  $A$  die Querschnittsfläche des Balkens.

Zur Beschreibung einer freien Schwingung müssen die Eigenfrequenzen des Systems bestimmt werden. Dazu postuliert man einen Lösungsansatz der Form

$$w(x,t) = W(x)e^{i\omega t}, \quad (2.17)$$

wobei  $\omega$  die Eigenfrequenz und  $W(x)$  die Eigenfunktion angibt. Verwendet man diesen Lösungsansatz in Gleichung 2.16, ergibt sich:

$$-\omega^2 \rho A W + (EI W'')'' = 0. \quad (2.18)$$

Da  $W$  nur vom Ort  $x$  und nicht von der Zeit  $t$  abhängt, steht die Notation  $[\cdot]'$  für die gewöhnliche Ortsableitung. Setzt man den Lösungsansatz

$$W(x) = B e^{\tilde{\beta} x} \quad (2.19)$$

---

<sup>1</sup>Die Notation  $[\cdot]_{,xx}$  bezeichnet dabei die zweite partielle Ableitung nach  $x$

in Gleichung 2.18 ein, erhält man

$$\begin{aligned} -\rho A \omega^2 + EI \tilde{\beta}^4 &= 0 \\ \Rightarrow \tilde{\beta}^2 &= \sqrt{\frac{\omega^2 \rho A}{EI}}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Mit den vier Lösungen  $\tilde{\beta} = \pm\beta, \pm i\beta$  lässt sich die allgemeine komplexe Lösung schreiben als

$$W(x) = A_1 e^{\beta x} + A_2 e^{-\beta x} + A_3 e^{i\beta x} + A_4 e^{-i\beta x}, \quad (2.21)$$

wobei die  $A_i$ 's komplexe Konstanten sind. Betrachtet man jetzt ausschließlich Realteile, so erhält man

$$W(x) = B_1 \cosh \beta x + B_2 \sinh \beta x + B_3 \cos \beta x + B_4 \sin \beta x, \quad (2.22)$$

wobei die  $B_i$ 's nun reelle Konstanten sind.

Zur Bestimmung dieser Konstanten müssen die Randbedingungen betrachtet werden. Hier sollen beide Enden des Balkens als einfach unterstützt angenommen werden. Dies bedeutet, dass an diesen Punkten weder eine Auslenkung noch eine Krümmung auftritt:

$$W(0) = 0, \quad W''(0) = 0, \quad W(l) = 0, \quad W''(l) = 0. \quad (2.23)$$

Ein Vergleich der ersten beiden Randbedingungen mit Gleichung 2.22 führt direkt zu  $B_1 = B_2 = 0$ . Verwendet man die letzten beiden Randbedingungen und schließt dabei die Trivillösung  $B_3 = B_4 = 0$  aus, muss gelten:

$$\sinh \beta l = 0 \quad \text{oder} \quad \sin \beta l = 0. \quad (2.24)$$

Schließt man nun auch die Trivillösung  $\beta l = 0$  aus, so muss  $\sin \beta l = 0$  gelten und damit  $B_3 = 0$  sowie

$$\beta_n = \frac{n\pi}{l}, \quad n = 1 \dots \infty. \quad (2.25)$$

Die Eigenfrequenzen lassen sich dann durch Einsetzen in 2.20 und anschließendes Auflösen nach  $\omega$  zu

$$\omega_n = \frac{n^2 \pi^2}{l^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho A}} \quad (2.26)$$

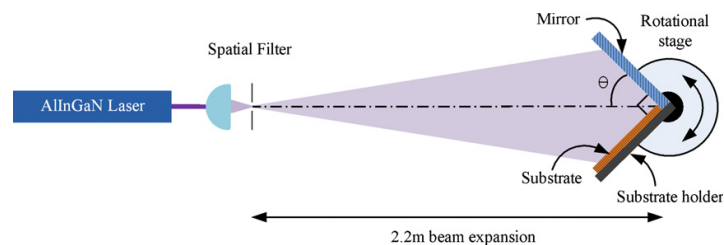
bestimmen.

# 3 Stand der Forschung

In diesem Kapitel sollen einige zentrale Veröffentlichungen zur Erzeugung von periodischen Strukturen mittels interferierender Laserstrahlen sowie Arbeiten zur Entstehung einzelner Strukturen durch einen fokussierten Laserpuls vorgestellt werden. Das Kapitel ist in drei Abschnitte unterteilt, die sich in der Pulslänge des zur Strukturierung verwendeten Lasers unterscheiden. Im ersten Abschnitt wird stets ein Laser im Dauerstrichbetrieb (*cw*-Betrieb, aus dem Englischen: **c**ontinuous **w**ave) verwendet. Im darauffolgenden Abschnitt werden Strukturen mit Pulslängen im Femtosekunden Bereich (fs) erzeugt und im abschließenden Abschnitt mit Nanosekunden (ns).

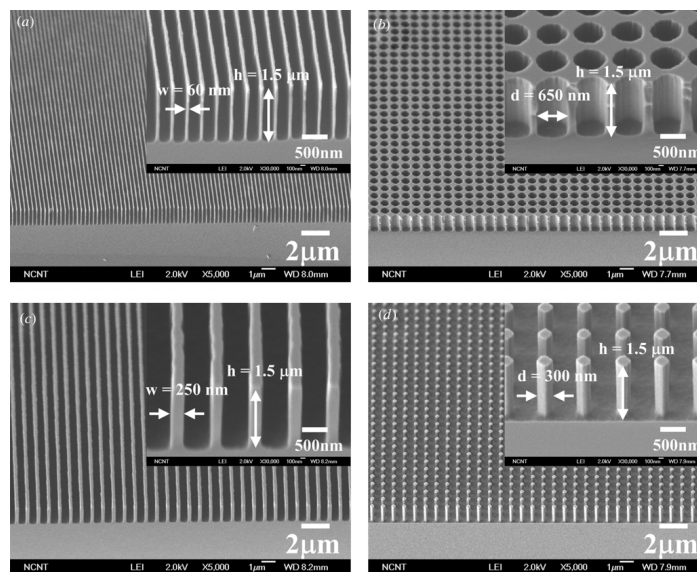
## 3.1 cw-Interferenz

Eine sehr verbreitete Methode zur Erzeugung periodischer Mikro- und Nanostrukturen ist die Laserinterferenz Lithographie (LIL). Dabei handelt es sich um eine indirekte Strukturierungsmethode. Das bedeutet, dass mit der Laserbestrahlung selbst nicht die gewünschte Struktur erzeugt wird, sondern dass diese durch weitere Prozessierungsschritte erst hergestellt wird. Im einfachsten Fall wird auf ein Substrat eine Schicht aus Photolack aufgebracht, welcher dann durch die interferierenden Laserstrahlen periodisch belichtet wird [Byu10, Lim06]. Meist wird der Interferenzaufbau durch ein Lloyd-Interferometer mit drehbarem Verschiebetisch realisiert (siehe Abbildung 3.1).



**Abbildung 3.1:** Schematischer Aufbau eines Lloyd-Interferometers bei der Laserinterferenz Lithographie [Byu10].

Der Vorteil dieser Anordnung ist, dass man den Winkel durch Drehen des Proben-tisches sehr leicht variieren kann, ohne den ganzen Aufbau erneut zu justieren. Für zweidimensionale periodische Muster müssen allerdings Mehrfachbelichtungen vorgenommen werden, wobei die Probe dazwischen um  $90^\circ$  senkrecht zur Ebene des Drehtisches rotiert wird. Ein weiterer Nachteil befindet sich in der mangelnden Flexibilität bezüglich komplexeren Interferenz-Experimenten. Größen wie beispielsweise die Polarisation, Intensität oder der Winkel der zu interferierenden Strahlen lassen sich nicht unabhängig voneinander ändern.



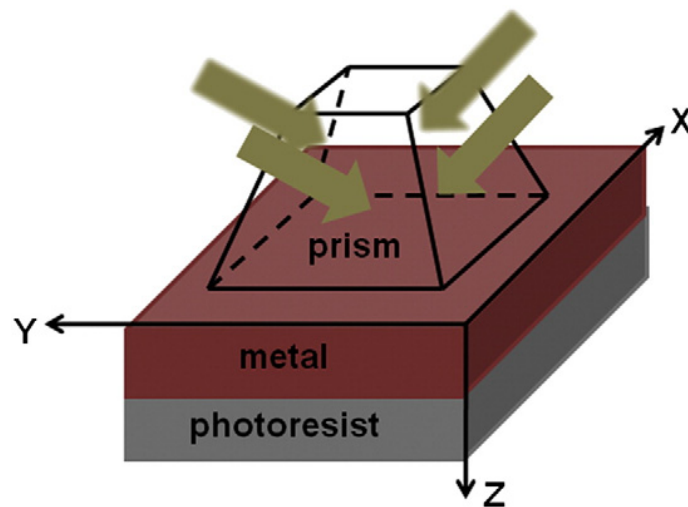
**Abbildung 3.2:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von Nanostrukturen nach Laserinterferenz Lithographie und einem Siliziumtiefenätzverfahren DRIE (aus dem Englischen: **d**eep **r**eactive **i**on **e**tching) [Byu10].

Durch anschließende Entwicklung der beleuchteten Probe entsteht nun ein periodisch nicht von Photolack bedecktes Substrat. Damit kann im Anschluss durch weitere Prozessschritte, wie zum Beispiel reaktives Ionenätzen oder durch nasschemische Ätzenverfahren, die gewünschte Struktur hergestellt werden. Dieses Grundprinzip lässt sich durch weitere funktionale Schichten an spezielle Anforderungen anpassen. Um etwaige zusätzliche ungewollte Interferenzen durch Reflexionen am Substrat zu verhindern, kann man eine Antireflexschicht zwischen Photolack und Substrat aufbringen [Xie08]. In Abbildung 3.2 sind exemplarisch ein paar auf diese Art gewonnen Strukturen dargestellt. Zur Herstellung von Mikrolinsenarrays kann der Photolack nach Entwicklung auch getempert werden [Lim06], Metallschichten können beispielsweise bei der Herstellung von

Mikrosieben als Ätzmaske verwendet werden [Rij99, Kui01]. Mit komplexeren Schichtsystemen können auch entsprechend komplexe Strukturen, wie zum Beispiel photonische Kristalle, erzeugt werden [Pro04, Vog01].

In jüngerer Zeit sind einige Nahfeld-Lithographie-Techniken zur Herstellung von periodischen Nanostrukturen mit Perioden im Bereich von 150 nm und Größen einer einzelnen Struktur von unter hundert Nanometern diskutiert worden. Bei der evaneszenten Interferenz-Lithographie werden die evaneszenten Beugungsordnungen eines Gitters oder diejenigen bei Totalreflexion verwendet, um den Photolack zu belichten [Bla01, Chu07].

Wird über dem Photolack eine kleine Silber- oder Goldschicht und ein geeignetes Prisma aufgebracht, so lassen sich über das Prisma Oberflächenplasmonen erzeugen (siehe Abbildung 3.3). Bei Anregung aus verschiedenen Richtungen kann man die Oberflächenplasmonen zur Interferenz bringen und damit den Photolack periodisch belichten [Sre10, Sre11]. Diese Nahfeld-Lithographie-Techniken haben den Vorteil auch bei kleinen Perioden hohe Kontraste in der Lichtintensität zu besitzen. Sie sind allerdings nicht so flexibel bezüglich Variation einzelner Parameter.

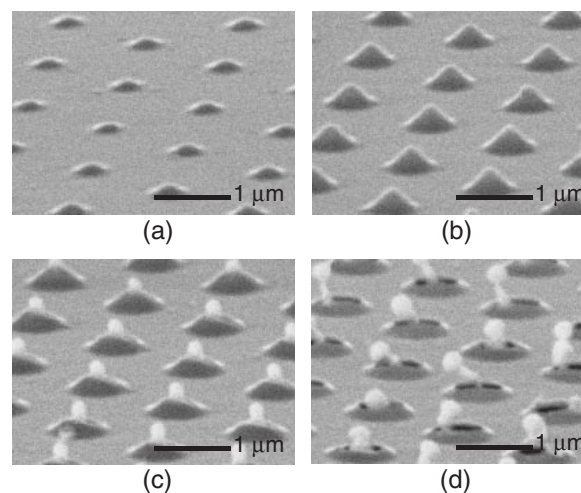


**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung der Oberflächenplasmonen Interferenz Lithographie [Sre11].

## 3.2 fs-Strukturierung

Möchte man ohne zusätzliche Prozessschritte wie Belichten oder Ätzen die Oberfläche direkt mit dem Laser strukturieren, so lässt sich dies mit Lasern im Dauerstrichbetrieb nur bedingt realisieren. Unter Verwendung von Femtosekunden-Lasersystemen ist eine direkte Strukturierung der Oberfläche jedoch sehr einfach. Schon mit einem Strahl lassen sich in einer Dimension periodische Strukturen, sogenannte *ripples*, in Isolatoren, Halbleitern und auch in Metallen erzeugen [Cos03, Yas03, Sak09, Oka10]; die notwendigen Energien liegen dabei im Ablationsbereich. Dazu wird ein Bereich der Oberfläche nacheinander mit einer hohen Anzahl an Pulsen ( $\approx 1000 - 10000$ ) bestrahlt. Ausrichtung und Periode lassen sich durch Verändern der Laserenergie und der Polarisation variieren, allerdings wird der für die Entstehung verantwortliche Mechanismus immer noch kontrovers diskutiert. Diese Strukturen sind jedoch meist nicht über große Bereiche homogen und für viele Anwendungen wäre gerade dies wünschenswert.

Mit einem Laserinterferenz-Aufbau ausgelegt für vier interferierende Strahlen lassen sich

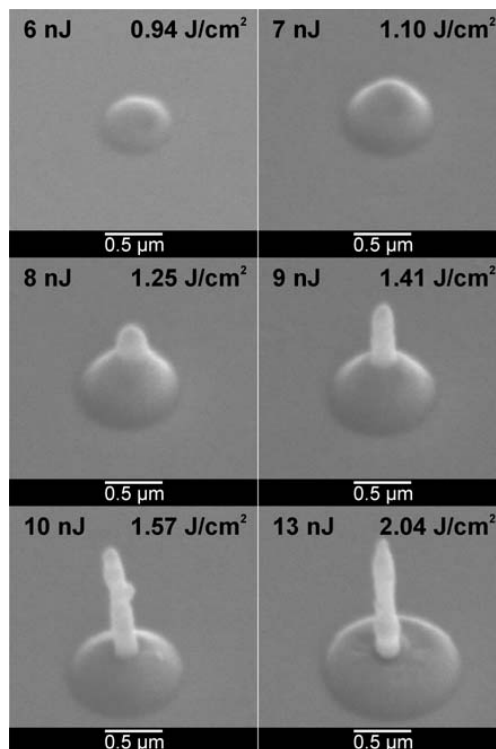


**Abbildung 3.4:** REM-Aufnahmen eines mit 4 interferierenden Femtosekunden Laserstrahlen bestrahlten Goldfilms bei verschiedenen Laserenergien [Nak03].

homogene periodische Strukturen in zwei Dimensionen erzeugen (siehe Abbildung 3.4). Aufgrund der kurzen Pulse der Laserstrahlen und den daraus resultierenden Schwierigkeiten, diese nach Aufspaltung wieder interferenzfähig auf der Probenoberfläche zu überlagern, wird oftmals ein Beugungsgitter zur Aufspaltung des Laserstrahls verwendet [Nak03, Nak07]. Nachdem der Laserstrahl vom Gitter aufgespalten wurde, wird die nullte Beugungsordnung ausgeblendet und die ersten Beugungsordnungen durch eine Linse auf die Oberfläche gelenkt. Dies hat den großen Vorteil, dass die optische Weglänge und

die Intensitäten der Teilstrahlen gleich und diese damit voll interferenzfähig sind. Anstelle des Beugungsgitters lassen sich auch Strahlteiler verwenden [Jia09]. Hierbei müssen die einzelnen Strahlengänge jedoch sehr genau justiert werden, damit die Laserpulse gleichzeitig auf der Probenoberfläche ankommen. Variable Verzögerungsstrecken in den einzelnen Strahlen stellen eine Möglichkeit dar, dies sicherzustellen.

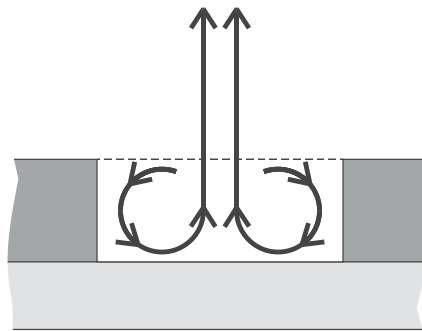
Mittels fs-Pulsen lassen sich bei hohen Energien Mirko- und Nanostrukturen durch Ablation herstellen [Kor03, Koc06, Jia09, Nak10]. Oftmals möchte man jedoch keinen Materialverlust haben, sondern lediglich die Oberflächentopographie eines dünnen Filmes ändern (siehe Abbildung 3.4). Die Frage, welche Effekte bei der Entstehung dieser Strukturen auftreten, wird noch immer diskutiert. Die Anwendung von Interferenz-Experimenten hat den Vorteil, dass man mit einem einzigen Experiment sehr viele Einzelstrukturen erzeugen und untersuchen kann. Die Justage dieser Experimente kann jedoch sehr aufwendig sein. Einfacher ist die Verwendung eines einzelnen stark fokussierten Strahls, welcher dann allerdings auch nur eine einzelne Struktur erzeugt. Wie ein Vergleich zwischen Abbildung 3.4 und Abbildung 3.5 zeigt, sind die charakteristischen Merkmale der einzelnen Strukturen sehr ähnlich. Bei niedrigen Energien entstehen



**Abbildung 3.5:** REM-Aufnahmen von einzelnen Strukturen in einem 60 nm Goldfilmes bei unterschiedlichen Energien nach Bestrahlung mit einem stark fokussierten Femtosekunden-Puls [Kor04].

Hügel, die sich bei genauerer Betrachtung als hohl herausstellen. Zu höheren Energien hin wächst ein sogenannter *Nanojet* aus diesem Hügel heraus. Der Marangoni Effekt (siehe Kapitel 2.4) als ein möglicher Mechanismus wird von Korte et al. und Koch et al. diskutiert [Kor04, Koc05]. Für die meisten Metalle sinkt die Oberflächenspannung mit steigender Temperatur, was aufgrund des Marangoni Effektes zu einem Materialfluss von den heißen in die kalten Gebiete führt (siehe Abbildung 3.6). Die dadurch gestartete Konvektion kann, wenn sie im Zentrum dann kollidiert, diese hohlen Strukturen mit Nanojets erzeugen.

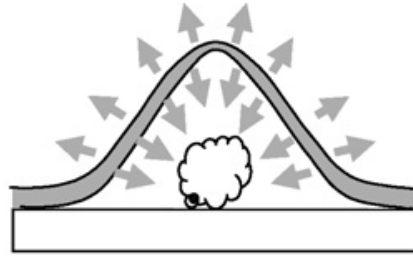
Nakata et al. verwerfen den Marangoni Effekt als dominanten Mechanismus der Struk-



**Abbildung 3.6:** Mögliche Marangoni-Konvektion von geschmolzenem Material auf Grund von sehr starken radialen Temperaturgradienten [Kor04].

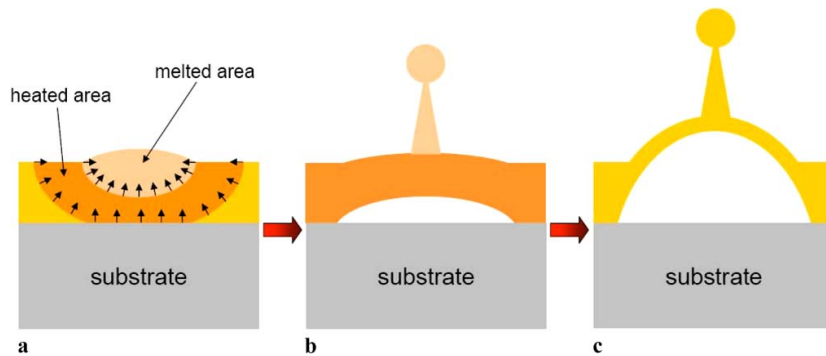
turbildung. Aufgrund der geringen Schichtdicke der Filme (im Bereich um 50 nm) ist der thermische Gradient zwischen Filmoberseite und Substrat zu schwach, um Konvektion zu ermöglichen [Nak07]. Der dominierende Effekt in der Strukturbildung wird von Nakata et al. mit dem Verdampfungsdruck identifiziert. Der lokal durch die Laserbestrahlung flüssig gewordene Film verdampft Material sowohl an der Grenzschicht Flüssigkeit-Luft als auch an der Grenzschicht Flüssigkeit-Substrat. Da der Druck der beim Verdampfen an der Grenzschicht zwischen Flüssigkeit und Substrat im Gegensatz zu dem an der anderen Grenzschicht nicht entweichen kann, kommt es zur Ausbildung eines hohlen Hügels (siehe Abbildung 3.7). Koch et al. und Ivanov et al. diskutieren schließlich die durch Verdampfen im flüssigen Film entstehende Blasen als Ursache der Entstehung hohler Strukturen [Iva03, Koc05].

Ein anderer Effekt als dominierenden Mechanismus bei der Strukturbildung beginnt sich bei experimentellen und theoretischen Gruppen immer mehr durchzusetzen, nämlich thermisch induzierter Stress [Mes06, Iva08, Kuz09, Iva10]. Durch die Bestrahlung der Oberfläche mit dem Laserstrahl wird diese lokal stark erhitzt und beginnt sich aufgrund der thermischen Expansion auszudehnen. Da sich um den bestrahlten Bereich herum



**Abbildung 3.7:** Möglicher Mechanismus der Strukturbildung durch Verdampfungsdruck [Nak07].

„kaltes“ Material befindet und sich der heiße Film in diese Richtung nicht ausdehnen kann, baut sich eine Kompressionsspannung auf. Überschreitet diese einen kritischen Wert, relaxiert der Film indem er sich in die einzige mögliche Richtung, senkrecht vom Substrat weg, bewegt [Iva08]. Zusätzlich zu den auf diese Art entstehenden hohlen Strukturen erklärt Kuznetsov et al. das Entstehen der Nanojets [Kuz09]. Der sich aufgrund der thermischen Expansion ausdehnende feste heiße Film übt eine Kraft senkrecht zur Grenzfläche zwischen festem und flüssigem Film aus (siehe Abbildung 3.8). Der flüssige Teil des Films wird somit seinerseits von dem sich bewegenden festen Film weg beschleunigt und kann auf diese Weise einen Nanojet erzeugen.

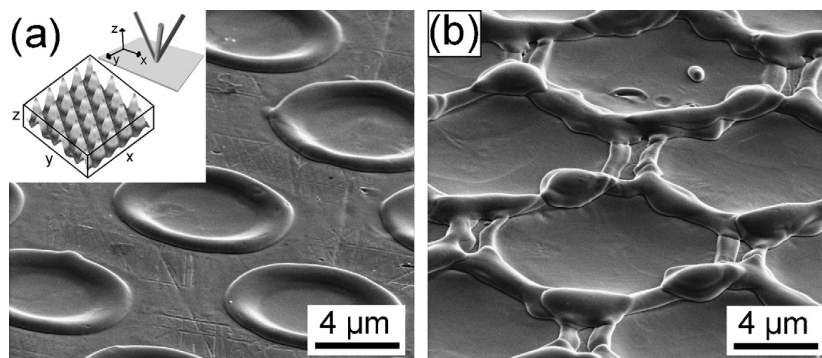


**Abbildung 3.8:** Schematische Darstellung der Strukturentwicklung durch thermisch induzierten Stress [Kuz09].

### 3.3 ns-Interferenz

Oberflächenstrukturierung mit Nanosekunden-Laserpulsen wird oftmals, ähnlich wie bei Femtosekunden Experimenten, über den Mechanismus der Ablation realisiert [Avr04, Tan09, Las11], aber sie kann auch bei der Oberflächenmodifikation dünner Filme mit vernachlässigbarer Ablation erfolgreich eingesetzt werden. Da im Gegensatz zu den Experimenten mit Femtosekunden-Pulsen hier die Pulslänge wesentlich größer ist als die Zeitskala der Relaxationsprozesse der durch den Laser angeregten Elektronen (siehe Kapitel 2.2), können die dominierenden Mechanismen der Strukturbildung ganz andere sein.

In vielen Veröffentlichungen spielt die Oberflächenspannung eine zentrale Rolle. Lasagni et al. beobachten beim Strukturieren von Bulk-Materialien (Edelstahl, Aluminium, Kupfer) einen Materialtransport in die *kalten* Gebiete (siehe Abbildung 3.9), also in die Interferenzminima und identifizieren dies mit dem Marangoni-Effekt [Las07].

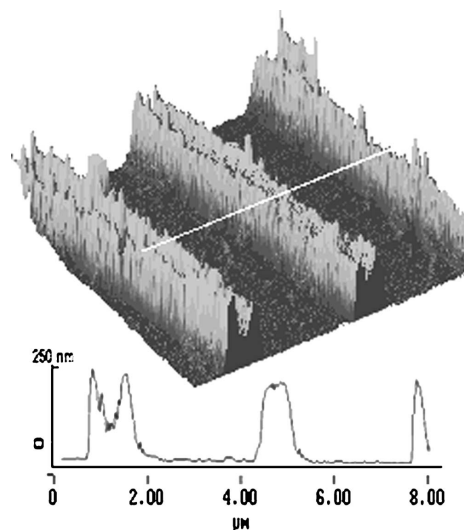


**Abbildung 3.9:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen einer mit drei interferierenden Laserstrahlen beleuchteten Edelstahloberfläche [Las07].

Auch bei der Laserstrukturierung von magnetischen Disksubstraten (Bennett et al.) und der Interferenzstrukturierung von Silizium Wafern (Schwarz-Selinger et al. und Tavera et al.) wird ein Gradient der Oberflächenspannung als treibende Kraft der Strukturentstehung beschrieben [Ben97, SS01, Tav11]. Doch nicht nur an Bulk Systemen wurde der Marangoni-Effekt als dominierender Mechanismus diskutiert. Die von Balandin und Willis beobachteten Strukturen nach Laserbestrahlung dünner Metallfilme wurden ebenfalls damit erklärt [Bal95, Wil00]. Nun wurden bei den Experimenten sowohl hügelartige als auch talartige Strukturen in den Bereichen der maximalen Laserintensität gefunden. Da der thermisch induzierte Gradient in der Oberflächenspannung einen Materialfluss in die kalten Gebiete bewirkt, lassen sich die hügelartigen Strukturen damit nicht erklären.

Es kann jedoch auch ein Gradient in der chemischen Zusammensetzung, beispielsweise in der Konzentration an Verunreinigungen einen Materialfluss bewirken (chemischer Marangoni-Effekt). Dieser kann abhängig von den Auswirkungen der Verunreinigungen auf die Oberflächenspannung sowohl in Richtung der Intensitätsmaxima als auch der Intensitätsminima wirken. Mit dem thermischen oder chemischen Marangoni-Effekt oder einer Kombination aus beiden wurden diese unterschiedlichen Strukturen erklärt.

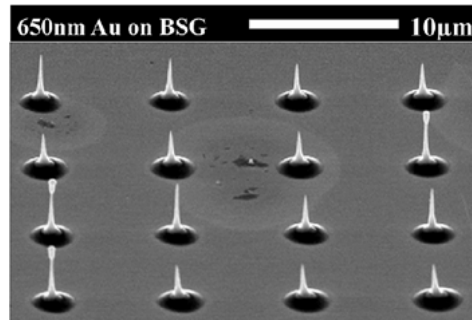
Kaganovskii et al. betrachten durch Laserinterferenz erzeugte Strukturen auf dünnen Goldfilmen (5 – 50 nm) [Kag06, Kag07]. Für Schichtdicken unterhalb einer kritischen Dicke beobachten sie in den heißen Gebieten ein Aufreißen des Filmes in Tröpfchen, oberhalb dieser Dicke finden sie einen vollständigen Materialtransport in die kalten Gebiete. Sobald der Film in den heißen Gebieten schmilzt, wird er instabil, da das flüssige Gold das Substrat nicht benetzen möchte, und sie erwarten Entnetzung durch Nukleation oder durch spinodales Entnetzen. Wenn der Film angefangen hat zu Entnetzen, sorgt die Oberflächenspannung für den Materialtransport zu den kalten Bereichen (siehe Abbildung 3.10).



**Abbildung 3.10:** Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme eines mit zwei interferierenden Laserstrahlen beleuchteten 18 nm Goldfilms [Kag06].

In neuerer Zeit wird der Begriff der thermo-elastischen Kräfte auch bei Experimenten mit Nanosekunden-Pulsen immer öfter diskutiert [Xia04, Shi10, Las09, Moe09]. Der zu strukturierende Film wird durch die Bestrahlung mit einem Nanosekunden-Puls geheizt, ohne zu schmelzen; auf Grund der thermischen Ausdehnung entsteht dabei eine starke Spannung. Diese bewirkt dann eine Beschleunigung der unter Spannung stehenden Be-

reiche des Films vom Substrat weg und führt zu hohlen Strukturen. Speziell Moening et al. finden bei dicken Goldfilmen ( $d = 650 \text{ nm}$ ) ganz ähnliche Strukturen wie bei den im vorigen Abschnitt vorgestellten Experimenten mit Femtosekunden-Pulsen (siehe Abbildung 3.11). Zusätzlich zu den gewöhnlichen hohlen Strukturen beobachten sie auch eine



**Abbildung 3.11:** Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme eines mit drei interferierenden Laserstrahlen beleuchteten 650 nm Goldfilms unter leichtem Vakuum [Moe09].

Art Nanojets, deren Entstehung sie dem lokalen Schmelzen des Filmes im Zentrum der hohlen Struktur zuschreiben.

Bei der Erklärung zur Entstehung der Hohlstrukturen durch thermo-elastische Kräfte bleibt allerdings eine Frage bestehen. Warum relaxiert die Struktur nach dem Abkühlen nicht wieder in den Ausgangszustand? Denn mit dem Abkühlen schrumpft der abgehobene Film auch wieder auf die ursprüngliche Größe und sollte keine Hohlstruktur mehr bilden können.

# 4 Experiment

In dieser Arbeit wird die Einzelpuls-Laser-Interferenz-Lithographie (SPLIL, aus dem Englischen *Single Pulse Laser Interference Lithography*) verwendet, um dünne Filme (10 – 300 nm) und auch Bulk-Systeme zu strukturieren und damit periodische Mikro- und Nanostrukturen zu erzeugen. Dabei werden die Mechanismen, die für die strukturellen Veränderung verantwortlich sind, näher untersucht und zum Schluss noch einige Anwendungen vorgestellt. Bei diesen Experimenten werden zwei unterschiedliche Strukturtypen gefunden, anhand derer man die zu strukturierenden Materialien in zwei Klassen einteilen kann. Innerhalb einer Materialklasse gleichen sich die Strukturen, und es werden im Folgenden die aussagekräftigsten Beispiele vorgestellt.

Im Abschnitt 4.1 werden die Probenherstellung und die verwendeten experimentellen Aufbauten beschrieben. Der darauf folgende Abschnitt zeigt die Reproduzierbarkeit und Gleichförmigkeit der Strukturen auf, welche man mit SPLIL erreichen kann. Abschnitt 4.3 präsentiert die Ergebnisse der an dünnen Filmen durchgeführten Experimente und stellt ein Strukturierungsmodell für die Entstehung der periodischen Muster vor. Zum Abschluss dieses Kapitel präsentiert der Abschnitt 4.4 noch zwei Kooperationen, bei denen die Technik der gepulsten Laserinterferenz zur Anwendung kam.

## 4.1 Probenpräparation und experimenteller Aufbau

### 4.1.1 Probenpräparation

Die Mehrzahl der in den Experimenten dieser Arbeit verwendeten Metallfilme wurde durch thermisches Verdampfen selbst hergestellt. Der typische Druck in der Kammer der Aufdampfanlage (Balzers Bal-Tec, BAE 250) beim Aufdampfprozess bewegte sich im niedrigen  $10^{-6}$  mbar-Bereich. Als Substrate wurden Mikroskop-Deckplättchen der Firma *Menzel-Gläser* aus Borsilikatglas sowie polierte Silizium(111)-Wafer der Firma *Siltronic AG* verwendet. Beide Substrattypen wurden vor dem Aufdampfen über zwei Reinigungsprozeduren gesäubert.

Zuerst wurde ein sogenanntes RCA-Cleaning durchgeführt. Diese Reinigungsroutine ist ein zweistufiges Verfahren. In einem ersten Schritt sollen nasschemisch Partikel und organische Reste von der Oberfläche entfernt werden. Dazu wird eine Mischung aus Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), Ammoniumhydroxid ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) im Verhältnis 1:1:5 angesetzt. Die Substrate verbleiben bei ungefähr  $80^\circ\text{C}$  für ca. 10 min in dieser Lösung. Nach gründlichem Abspülen mit Reinstwasser und einem 10-minütigem Ultraschallbad werden die Substrate für 30 min bei  $80^\circ\text{C}$  in eine zweite Lösung getaucht. Diese besteht aus Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), Salzsäure ( $\text{HCl}$ ) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) im Verhältnis 1:1:6 und entfernt ionische und metallische Verschmutzungen. Ein abschließendes Spülen und Ultraschallbad in Reinstwasser sowie ein Trockenblasen mit Stickstoff beenden diese Reinigungsroutine.

Anschließend wurden die Substrate für 10 min mit einem Sauerstoffplasma gereinigt. Dabei entfernt das Sauerstoffplasma auch kleinste organische Rückstände. Ähnlich wie bei einer Verbrennung verbinden sich die organischen Rückstände mit den Sauerstoffradikalen. Nach diesen Reinigungsschritten wurden diese Substrate dann direkt in die Aufdampfanlage eingebaut.

Im Falle von Goldfilmen auf Glas-Substraten wurde zusätzlich ein 1 – 3 nm dicker Chromfilm als Haftvermittler zwischen Film und Substrat aufgedampft. Die Tantal-schichten wurden von der Firma *OC Oerlikon Corporation in Balzers, Liechtenstein* durch ein Racetrack Sputtersystem auf HOYA-Glas<sup>1</sup> aufgebracht. Zur Oberflächenanalyse der bestrahlten Proben wurde zum einen ein Rasterkraftmikroskop (AFM<sup>2</sup>) des Typs „Multimode V“ der Firma Veeco im Tapping Modus verwendet und zum anderen ein Rasterelektronenmikroskop (REM) der Firma Zeiss (Cross-Beam XB 1540) verwendet.

### 4.1.2 Experimenteller Aufbau

Das Kernstück der Interferenz Experimente dieser Arbeit ist ein Nd:YAG Laser mit Injection Seeder aus der Serie *Powerlite DLS 9010* der Firma Continuum mit einer Pulslänge von  $\tau \approx 13$  ns bei einer Wellenlänge von 532 nm. Ein unverzichtbarer Bestandteil des Lasers für die Experimente dieser Arbeit ist der Injection Seeder. In dem verwendeten Nd:YAG Laser ist der Injection Seeder durch einen diodengepumpten Ringlaser durch

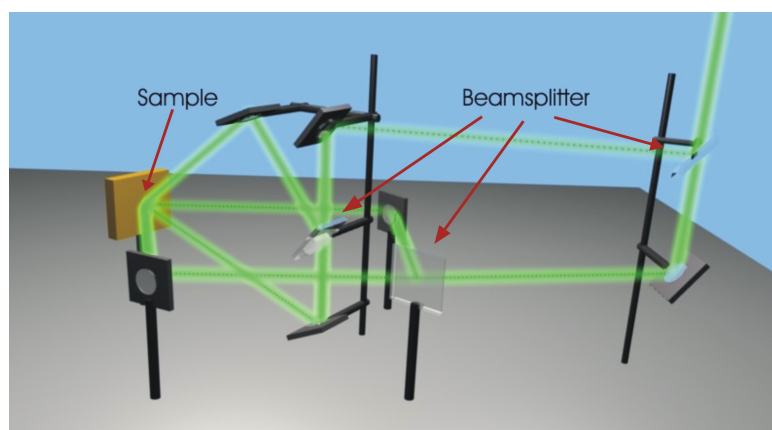
---

<sup>1</sup>Dieses Glas wird heutzutage auch als Substrat in Festplatten verwendet.

<sup>2</sup>Dieses auch im Deutschen übliche Akronym rührt von der englischen Bezeichnung **A**tomic **F**orce **M**icroscope her.

einen sogenannten MISER Resonator<sup>3</sup> [Kan85] realisiert. Dieser emittiert monomodig in den Resonator des Host Lasers, was diesen dazu veranlasst, bevorzugt auf dieser Mode anzuschwingen. Andere Moden, die auf Grund der Resonator Geometrie auch möglich wären, müssen sich erst aus dem Rauschen durch spontane Emission langsam entwickeln. Betrachtet man den Prozess des Anschwingens von Lasermoden im Resonator, so ist auf dieser Zeitskala die Intensität der eingespeisten Mode des Seeders um mehr als sechs Größenordnungen höher als die Intensitäten der durch spontane Emission erzeugten Moden. Die Seedmode kann damit viel effektiver und somit auch schneller die Besetzungsinversion des Gain Mediums leeren. Durch diesen zeitlichen Vorsprung können die restlichen Moden nicht mehr ausreichend verstärkt werden. Damit erhöht sich die Kohärenzlänge des Host Lasers, was die Justage des Strahlenganges ungemein vereinfacht. Interferenz-Experimente mit ungeseedetem Laser erforderten wesentlich höheren Aufwand bei der Justage der Spiegelpositionen und lieferten im direkten Vergleich zu Experimenten mit geseedetem Laser auf großen Flächen nur sehr inhomogen periodische Strukturen.

Es wurden sowohl Experimente mit dem frequenzverdoppelten ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) als auch mit dem frequenzvervierfachen ( $\lambda = 266 \text{ nm}$ ) Nd:YAG Laser durchgeführt. Für jede der beiden Wellenlängen wurde ein eigenes Setup aufgebaut. Da diese beiden Setups sich prinzipiell nur um die den Wellenlängen entsprechenden Spiegel und Strahlteiler unterscheiden, soll an dieser Stelle (siehe Bild 4.1) beispielhaft der Aufbau für die grüne Wellenlänge vorgestellt werden.



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung des Mehrstrahlinterferenzaufbaus mit der verwendeten Laserwellenlänge von 532 nm.

---

<sup>3</sup>Dieses Akronym ist dem Englischen **M**onolithic **I**solated **S**ingle-mode **E**nd-pumped **R**ing entlehnt.

Der Eingangslaserstrahl wird durch einen Strahlteiler in zwei gleich intensive Strahlen aufgespalten. Jeder dieser beiden Strahlen wird seinerseits erneut mit je einem Strahlteiler in zwei gleich intensive Strahlen aufgespalten. Die resultierenden vier Strahlen mit einem Viertel der ursprünglichen Intensität werden dann über Spiegel auf der Probenoberfläche zur Deckung gebracht. Der Winkel, welchen die Teilstrahlen mit der Flächennormalen der Probenoberfläche einschließen, wird als Einfallswinkel bezeichnet.

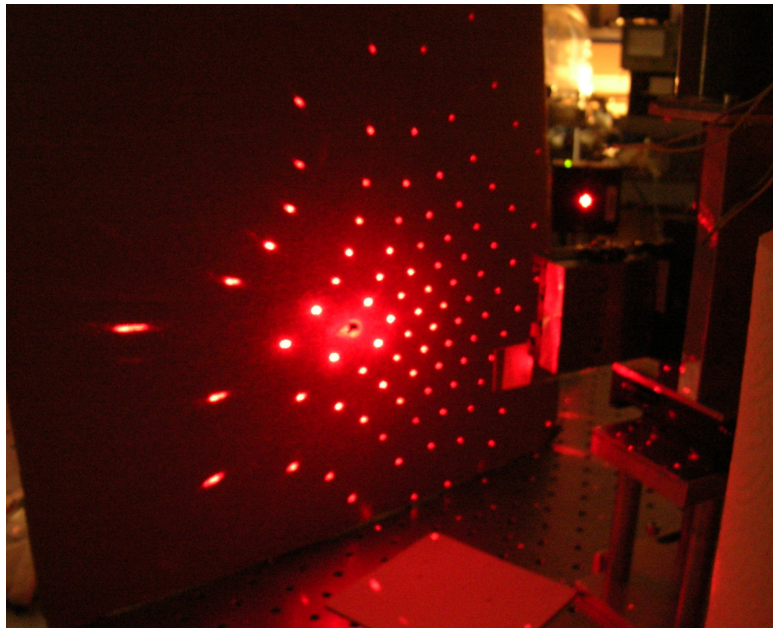
Abhängig von den Wünschen an das periodische Intensitätsprofil auf der Probenoberfläche können alle vier Strahlen für das Experiment verwendet werden oder bei Bedarf können auch einzelne Strahlen ausgeblendet werden. Weiterhin ist es ohne großen Aufwand möglich, den Einfallswinkel jedes einzelnen Teilstrahles separat zu variieren. Hierfür wird der jeweilige Spiegel entlang der zugehörigen Strahlachse verschoben. Damit können sowohl Periode als auch Geometrie des periodischen Musters innerhalb kürzester Zeit verändert werden.

Am Beispiel einer Zweistrahl-Interferenz soll kurz die Justage Prozedur erläutert werden. Bei bekannter Geometrie des experimentellen Aufbaus lassen sich die Einfallswinkel der Teilstrahlen und damit die Periodizität des Intensitätsmusters aus dem Abstand der Probe zum Strahlteiler und dem Abstand der Spiegel der Teilstrahlen zum Strahlteiler berechnen. Für einige feste Werte des Abstandes zwischen Probe und Strahlteiler wurde die Periode in Abhängigkeit des Abstandes zwischen Spiegel und Strahlteiler berechnet. Analoge Graphen wurden für einige feste Abstände zwischen Spiegel und Strahlteiler erstellt. Damit lässt sich die Periodizität des Intensitätsmusters ohne Messung der Einfallswinkel auf ungefähr 100 nm genau einstellen.

Für die Justage des Aufbaus wurde zusätzlich eine Laserdiode mit  $\lambda = 660$  nm in den Aufbau integriert. Eine Justierprobe mit Markierung wird in den Probenhalter gespannt und der Strahl der Laserdiode darauf ausgerichtet. Anschließend wird dieser Strahl abgedeckt und die Teilstrahlen des Nd:YAG Lasers einzeln ebenfalls auf diese Markierung ausgerichtet. Somit überlappen nun die Teilstrahlen des Nd:YAG Lasers sowie der Strahl der roten Laserdiode am Ort der Markierung. Sobald man nun eine zu strukturierende Probe in den Halter einbaut, gibt der Strahl der roten Laserdiode den Ort auf der Probe an, welcher strukturiert werden wird. Damit lassen sich gezielt Gebiete auf der Probe auswählen, um genau diese zu strukturieren.

Der Strahl der roten Laserdiode hat noch eine weitere Funktion: er liefert eine schnelle Möglichkeit, um zu überprüfen, ob das Strukturierungsexperiment erfolgreich war. Nach dem Strukturierungspuls bestrahlt die rote Laserdiode eine periodisch modulierte Oberfläche und in Reflexion kann man Beugungsreflexe beobachten (siehe Abbildung 4.2).

Die zeitaufgelösten Messungen während des Strukturierens benötigen eine kleine Er-



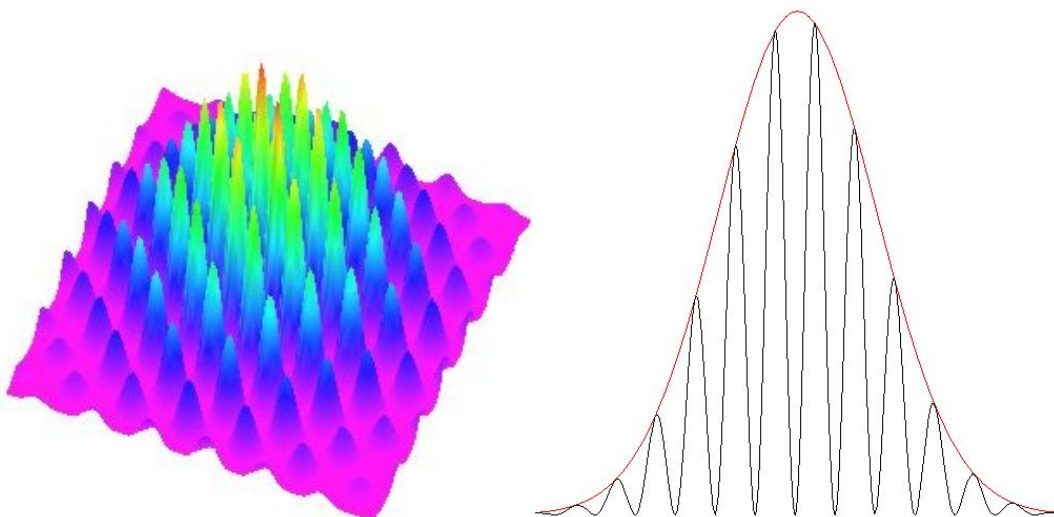
**Abbildung 4.2:** Photo der Beugungsordnungen in Reflexionsrichtung, welche nach Beleuchten einer Oberfläche mit periodischen Strukturen durch eine rote Laserdiode entstehen.

weiterung des Messaufbaus. Die oben schon erwähnte rote Laserdiode mit  $\lambda = 660 \text{ nm}$  bekommt hier nun eine dritte Funktion zugewiesen. Nach einem Strukturierungsexperiment kann durch Hinzufügen von Photodioden das Signal der roten Laserdiode in Reflexion aufgenommen werden, und zwar sowohl das Signal der nullten Beugungsordnung als auch das der ersten. Da vor Beginn der Interferenz-Bestrahlung die Probenoberfläche noch keine periodische Struktur aufweist, existiert auch noch keine erste Beugungsordnung. Das bedeutet, dass ein Probeschuss notwendig ist. Danach existiert ein periodisches Oberflächenprofil auf der Probe und man kann eine Photodiode in die erste Beugungsordnung einjustieren. Anschließend wird eine unbeschossene Stelle auf der Probe angefahren, ohne den Winkel der Probenoberfläche im Verhältnis zu den Laserstrahlen zu verändern. Bei einem erneuten Strukturierungspuls kann in situ das dabei entstehende Signal in der nullten und ersten Beugungsordnung mit den zuvor platzierten Photodioden aufgenommen werden. Dies ermöglicht Aufschluss über die Zeitskalen bei der Entstehung der periodischen Strukturen. Zu beachten dabei ist allerdings, dass der Puls des Nd:YAG Lasers sehr viel intensiver als die rote Laserdiode ist und daher das Signal vollständig überdecken würde. Um dies zu verhindern, müssen die Photodioden mit Hilfe von Filtern vor dem grünen Laserlicht abgeschirmt werden.

## 4.2 Homogenität

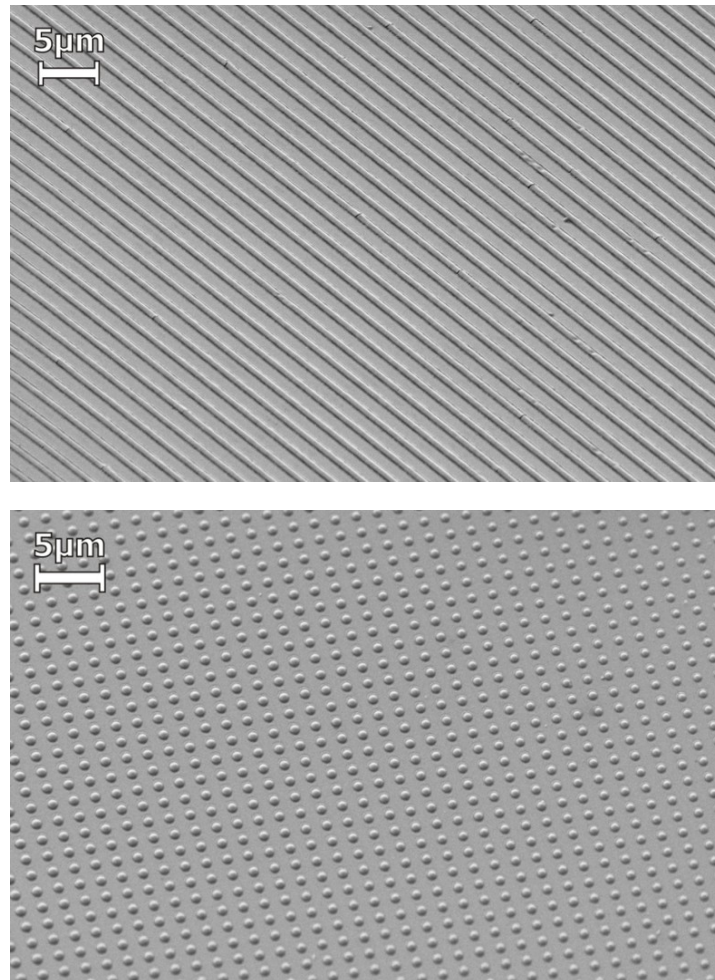
Mit Hilfe von Nanosekunden-Lasern kann man durch einen Interferenz-Aufbau periodische Oberflächenmuster erzeugen, zum Beispiel periodische Hügel- oder Tälerlandschaften. Ein wichtiger Punkt bei diesen Experimenten ist, wie exakt sich die einzelnen Strukturen eines solchen Musters gleichen und wie groß solch strukturierte Bereiche erzeugt werden können.

Bei Betrachtung der Proben nach erfolgreicher Bestrahlung können, abhängig vom Materialsystem, periodisch strukturierte Flächen im Bereich von einigen  $\text{mm}^2$  beobachtet werden. Der Strahl des verwendeten Nd:YAG Lasers besitzt ein laterales Gaußprofil, daher sind die dabei entstehenden Strukturen nicht über den gesamten strukturierten Bereich hinweg identisch. Aufgrund des Gaußprofils befindet sich ein Ort maximaler Energiedichte oder auch Fluenz im Zentrum des Bestrahlungsflecks; zum Rand hin nimmt die Fluenz dann kontinuierlich ab. Die sinusförmige Intensitätsverteilung, die auf Grund der Interferenz entsteht, wird folglich von dieser Gaußkurve überlagert; dieser Sachverhalt ist in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt. Damit wird klar, dass eine einzelne Struktur aus dem zentralen Bereich mit einer höheren Fluenz bestrahlt wurde als eine Struktur aus dem Randbereich.



**Abbildung 4.3:** Simulierte Intensitätsverteilung dreier interferierender Laserstrahlen unter Voraussetzung eines räumlichen Gaußprofils der Strahlen (links) und ein zwei dimensionaler Querschnitt durch diese Intensitätsverteilung (rechts).

Bei Experimenten mit einem fokussierten Laserstrahl wird eine Serie von Bestrahlungen mit steigender Fluenz nebeneinander gesetzt, um damit verschiedene Stadien der Strukturentwicklung „einzufrieren“<sup>4</sup>.



**Abbildung 4.4:** REM-Aufnahmen eines 50 nm dicken Tantalfilms mit zwei interferierenden Strahlen beleuchtet (oben) und mit drei interferierenden Strahlen beleuchtet (unten).

Die Überlagerung einer periodischen Intensitätsverteilung mit einem räumlichen Gaußprofil über den gesamten Bestrahlungsbereich vereinfacht die Beobachtung der verschiedenen Stadien. Hierbei reicht eine einzige Bestrahlung aus, da in diesem Fall das Gaußprofil kontinuierlich steigende Fluenzen vom Rand der Bestrahlung bis ins Zentrum realisiert. Bei geeigneter Pulsenergie stellt damit eine Struktur aus den Randberei-

---

<sup>4</sup>Steigende Fluenzen bedeuten, dass das Material länger flüssig ist und somit die Struktur mehr Zeit hat sich zu entwickeln.

chen ein frühes Entwicklungsstadium dar, wohingegen eine Struktur aus dem Zentrum ein fortgeschrittenes Stadium zeigt. Für manche Experimente und vor allem für Anwendungen ist es oft vorteilhafter, möglichst gleichartige Strukturen über Zentimeter große Bereiche zu verwenden. Dazu müsste man die Interferenz-Experimente mit einem *Tophat*-Laserstrahl-Profil durchführen, da dieses nahezu gleiche Intensitäten über den gesamten Strahlquerschnitt besitzt. Aber auch mit einem gaußschen Strahlprofil können homogenen Strukturen auf einer Längenskala im Bereich von 100  $\mu\text{m}$  hergestellt werden.

Abbildung 4.4 zeigt exemplarisch zwei REM-Aufnahmen von 50 nm dicken Tantalfilmen, welche mit Zwei- beziehungsweise Dreistrahl-Interferenz strukturiert wurden; dabei entsprechen die Hügel den Interferenzmaxima, wie ein Vergleich mit den simulierten Intensitätsverteilungen in den Abbildungen 4.3 oder 2.3 zeigt. Anhand von Zweistrahl-Interferenz-Experimenten lässt sich das noch nicht mit Sicherheit sagen, da die simulierte Intensitätsverteilung ein Übereinstimmen der Hügel mit den Interferenzminima ebenfalls zulässt. Die Dreistrahl-Interferenz allerdings zeigt einzelne periodisch auftretende Hügel und auch bei niedrigen Fluenzen, bei denen der Film gerade anfängt sich zu verändern, geschehen diese Veränderungen in diesen kleinen periodisch auftretenden runden Bereichen. Im Falle eines Zusammenhangs zwischen den Minima und den Hügeln müssten in diesen Außenbereichen Veränderungen nur außerhalb der runden Bereiche geschehen, doch dies ist nicht der Fall.

## 4.3 Dünne Filme

### 4.3.1 Schmelzen - Rekristallisieren

Möchte man wissen, was die Voraussetzungen für die Strukturbildung sind, muss man diejenigen Stadien beobachten, die sich direkt aus dem flachen Film heraus entwickeln. Bei Experimenten, bei denen eine einzelne Struktur pro Puls erzeugt wird, kann dies sehr aufwendig werden. Man muss hierbei verschiedene Fluenzen ausprobieren, um anschließend zu untersuchen, ob bei diesen Energiedichten schon unterschiedliche Stadien zu beobachten sind, und bei Bedarf das Energiefenster zu vergrößern. Findet man zwei unterschiedlichen Stadien, kann es allerdings auch sein, dass diese beiden nicht direkt aufeinander folgen, sondern dass es noch Zwischenstadien gibt, welche von den verwendeten Fluenzen nicht aufgelöst werden können. Wie schon in Abschnitt 4.2 beschrieben, kann mit einem einzigen Interferenz-Experiment mit gaußschem Strahlprofil ein kontinuierlicher Übergang von vollständig entwickelten Strukturen über Zwischen- und Anfangsstadien bis hin zum flachen Film beobachtet werden.

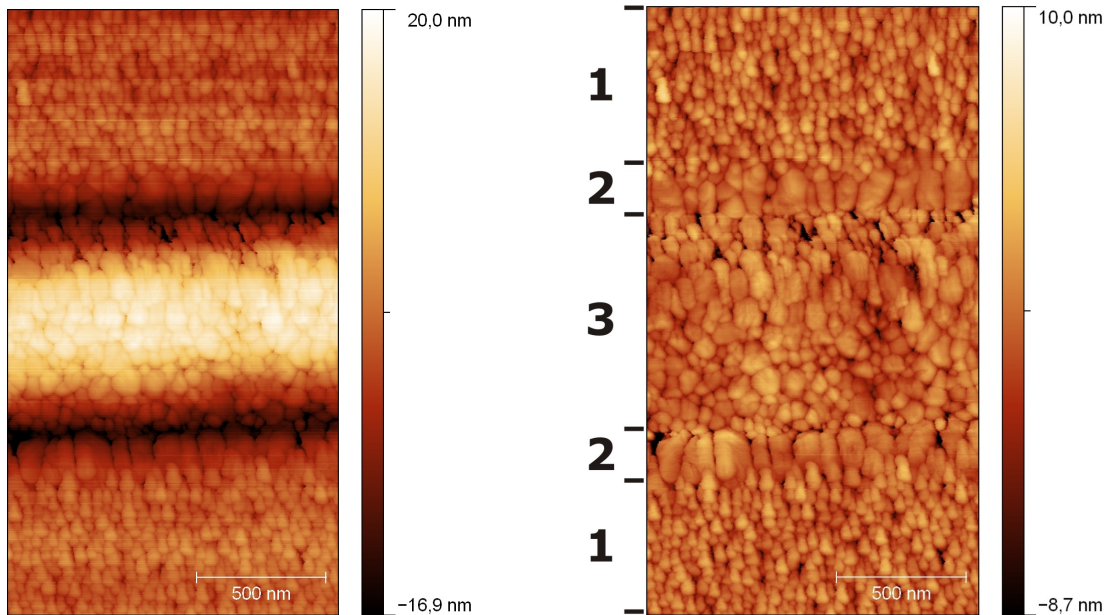
Betrachtet man nun einen Bereich, in welchem gerade die ersten topographischen Veränderungen sichtbar sind, kann man erkennen, dass der Schmelzprozess eine entscheidende Rolle bei der Strukturentwicklung spielt. Hierzu wurde ein 50 nm dicker Goldfilm auf einen Silizium(111)-Wafer präpariert und anschließend mit einer Zweistrahl-Interferenz beleuchtet. Eine anschließende Untersuchung per Rastertunnelmikroskop (STM<sup>5</sup>) zeigt einen deutlichen Unterschied in der Körnung des Filmes (siehe Abbildung 4.5).

Das linke Bild in Abbildung 4.5 zeigt die Original STM-Aufnahme, bei der die Körnung aufgrund des Höhenkontrastes zwischen zentralem Hügel, Übergangsbereich und ursprünglichem flachen Film nur sehr undeutlich zu erkennen ist. Aus diesem Grund wurde im rechten Bild eine Mittelung über die Linien durchgeführt und diese von jeder einzelnen Linie abgezogen (*line-by-line subtraction*). Damit wird effektiv die Höheninformation zwischen dem flachen Film und dem zentralen Hügel heraus gerechnet und die Körnung kann sehr viel deutlicher dargestellt werden. Der Bereich **(1)** kennzeichnet den unbestrahlten Film mit der ursprünglichen Körnung des Goldfilms im Bereich bis 50 nm. Die Korngröße im Bereich **(3)** des zentralen Hügels hat sich fast verdoppelt. Auch im Übergangsbereich **(2)** ist die Korngröße deutlich angewachsen; im Gegensatz zum zentralen Bereich sind diese aber in die Länge gestreckt<sup>6</sup>. An diesem Bereich

---

<sup>5</sup>Dieses auch im Deutschen übliche Akronym rührt von der englischen Bezeichnung **Scanning Tunneling Microscope** her.

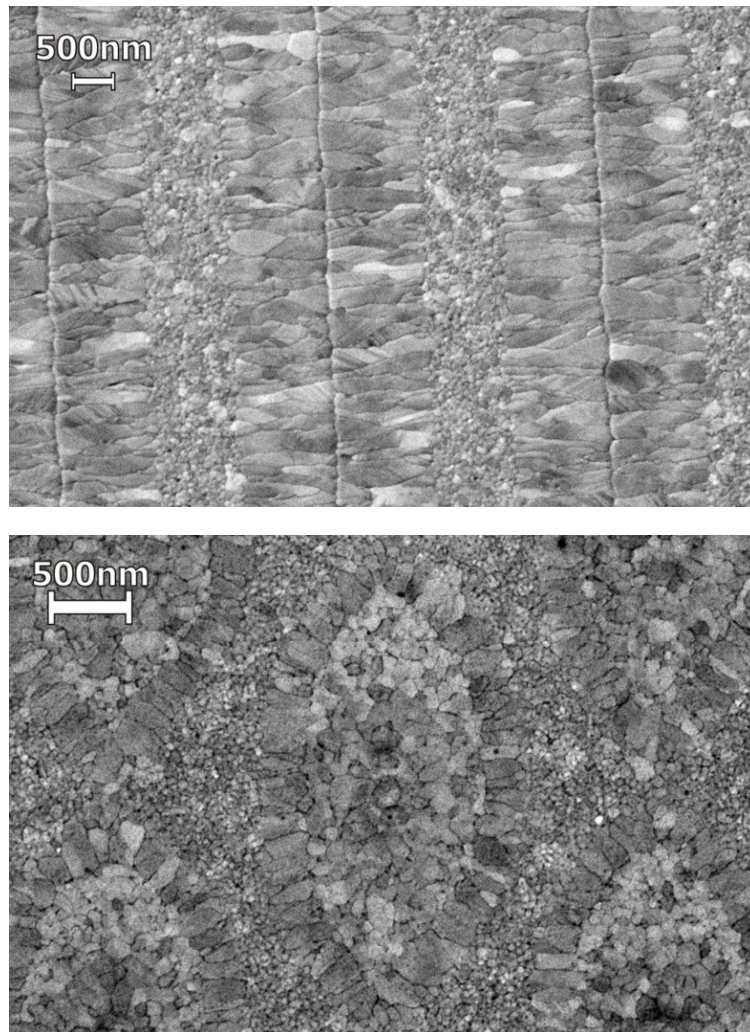
<sup>6</sup>Im Englischen wird derartiges Wachstum auch *super lateral growth* (SLG) genannt.



**Abbildung 4.5:** STM-Aufnahmen eines mit Zweistrahl-Interferenz strukturierten 50 nm Goldfilms auf einem Silizium(111)-Substrat. Das linke Bild zeigt die Originalaufnahme, während für das rechte Bild zur Verdeutlichung der Körnungsunterschiede eine *line-by-line subtraction* durchgeführt wurde. Die Bereiche (1), (2) und (3) kennzeichnen jeweils den ursprünglichen flachen Film, den Übergangsbereich und den zentralen Hügel.

kann man sehr schön das laterale Wachstum der Körner entlang des Temperaturgradienten beim Rekristallisieren beobachten. Ähnliches haben auch Gachot et al. bei der Interferenz-Strukturierung von Metallfilmen mit Filmdicken im Bereich von 300 nm gefunden [Gac09].

Abbildung 4.6 unten zeigt eine REM-Aufnahme eines 40 nm Goldfilms auf einem Silizium(111)-Wafer, welcher mit einer Dreistrahl-Interferenz strukturiert wurde. Analog zu der in Abbildung 4.5 gezeigten STM-Aufnahme können ähnliche Bereiche identifiziert werden. Man sieht deutlich die feine Körnung des ursprünglichen Films, den zentralen Hügel mit größeren Körnern und einen Übergangsbereich mit langgezogenen Körnern entlang des thermischen Gradienten. Die obere REM-Aufnahme in Abbildung 4.6 zeigt einen mit Zweistrahl-Interferenz strukturierten 40 nm Goldfilm auf einem Glas Substrat. In diesem Fall sind nur zwei unterschiedliche Bereiche zu erkennen: der Bereich des ursprünglichen Films und den der langgezogenen Körner entlang des Temperaturgradienten. Eine mögliche Erklärung für das Fehlen des zentralen Bereiches kann hierfür das Substrat liefern. Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Gachot et al. mit Schichtdicken von 300 nm spielt bei den in dieser Arbeit präsentierten Experimenten mit



**Abbildung 4.6:** REM-Aufnahmen eines mit Zweistrahl-Interferenz strukturierten 60 nm Goldfilms auf einem Glas-Substrat (oben) und eines mit Dreistrahl-Interferenz strukturierten 60 nm Goldfilms auf einem Silizium(111)-Wafer (unten).

Schichtdicken im Bereich bis 50 nm das Substrat eine wesentlich größere Rolle für den Abtransport der Wärme.

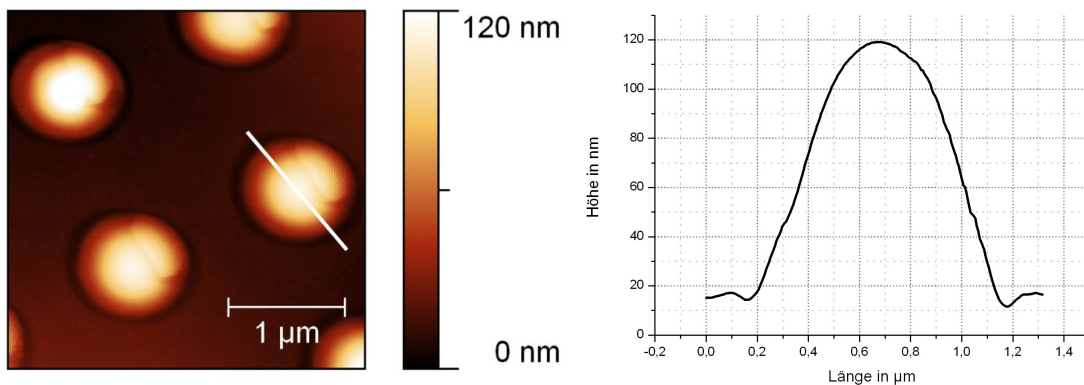
In der Nähe des Maximums der sinusartigen Intensitätsverteilung ist der laterale thermische Gradient verhältnismäßig schwach. Im Falle eines Silizium-Wafers als Substrat kann dieses mit einer Wärmeleitfähigkeit, die ungefähr halb so groß wie diejenige von Gold ist, in diesem Bereich effizient Wärme abtransportieren. Hier setzt Rekristallisation sowohl lateral von den kalten Rändern her ein, als auch im Zentrum von unten vom Substrate her. Bei einer Schichtdicke von 60 nm kann die Rekristallisation vom Substrat her schon abgeschlossen sein, bevor die laterale Rekristallisationsfront das Zentrum erreicht.

Dadurch erhält man außen große<sup>7</sup> lateral elongierte Körner und im Zentrum ebenfalls große Körner, jedoch ohne laterale Vorzugsrichtung. Betrachtet man nun den Bereich um das Intensitätsmaximum im Falle eines Glas-Substrates, so wird hier nur sehr langsam Wärme ins Substrat abgeführt; die Wärmeleitfähigkeit des Glas-Substrates ist um mehr als zwei Größenordnungen kleiner als diejenige von Gold. Folglich dauert es länger bis genügend Wärme ins Substrat abgeführt wird, damit die Rekristallisation auch von hier einsetzen kann. Dieser Umstand lässt der lateralen Rekristallisationsfront genügend Zeit bis ins Zentrum vorzustoßen. Dementsprechend reichen die beobachteten langgezogenen Körner bis ganz ins Maximum der Intensitätsverteilung.

### 4.3.2 Hohlstrukturen

Im vorigen Abschnitt wurden niedrige Energiedichten betrachtet, wo die Strukturen gerade anfangen, sich aus dem flachen Film heraus zu entwickeln. Untersucht man nun einen Bereich höherer Fluenzen, so kann man ein Anwachsen der Strukturhöhen feststellen. Bei genauerem Hinsehen erkennt man, dass die Strukturhöhen teilweise um ein Vielfaches größer sind als die Schichtdicke des Filmes.

In Abbildung 4.7 ist die AFM-Aufnahme eines 25 nm dicken Tantalfilms sowie ein Querschnitt durch einen Hügel dieser periodischen Struktur dargestellt. In diesem Fall wurde



**Abbildung 4.7:** AFM-Aufnahme eines mit Dreistrahl-Interferenz strukturierten 25 nm Tantalfilms auf einem Glas-Substrat (links) und ein daraus entnommener Querschnitt durch einen Hügel (rechts).

eine Dreistrahl-Interferenz zur Strukturierung verwendet. Aus dem vorangegangenen Abschnitt ging hervor, dass der Schmelzprozess für die Strukturentwicklung eine ent-

<sup>7</sup>„Groß“ soll hier im Vergleich zur Körnung des unbestrahlten Films gesehen werden.

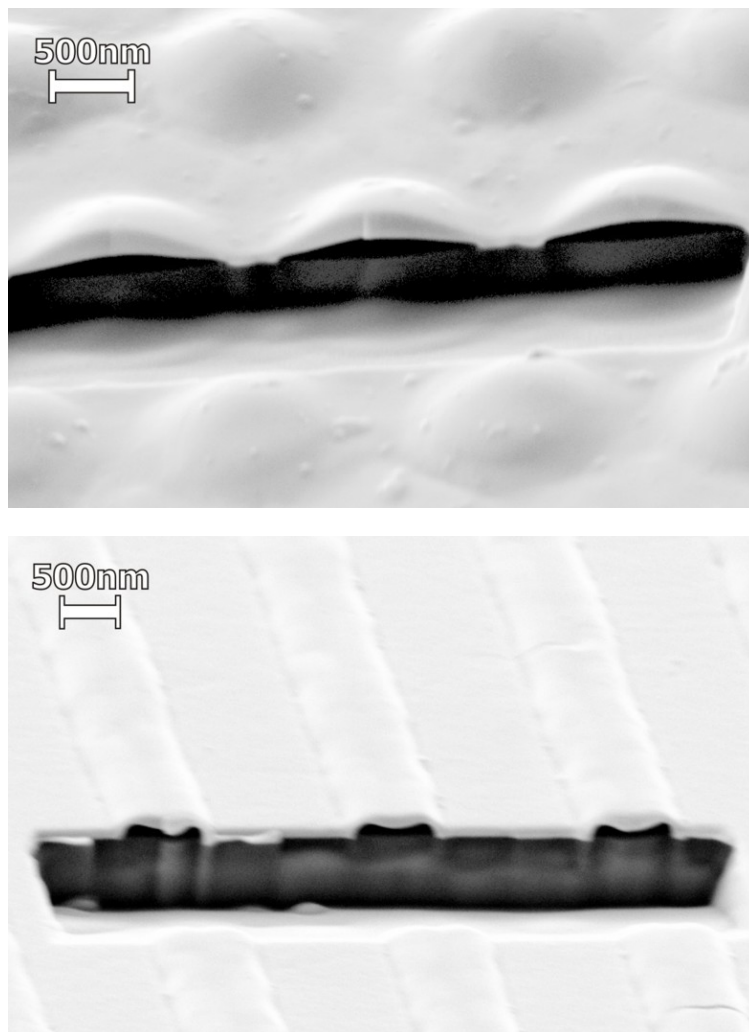
scheidende Rolle spielt und man in Bereichen topographischer Veränderungen auch stets Anzeichen für abgelaufene Schmelz- und Rekristallisationsprozesse beobachten kann. Ein viel diskutierter Mechanismus für den Materialtransport bei der Strukturierung von Metallen mit Nanosekunden-Pulsen ist der Marangoni-Effekt [Ben97, SS01, Tav11, Bal95, Wil00]. Wie schon in Abschnitt 3.3 beschrieben, lässt sich ein Materialtransport in die Intensitätsmaxima mit dem chemischen Marangoni-Effekt erklären. Bei genauerer Betrachtung des Querschnitts in Abbildung 4.7 stellt man fest, dass die Höhe des Hügels in Bezug auf den flachen Film etwa 100 nm beträgt und damit ungefähr viermal so groß ist wie die Schichtdicke des ursprünglichen Films. Außerdem hat sich um jeden Hügel herum ein ringförmiges Tal gebildet. Material aus diesen ringförmigen Bereichen wurde zum jeweiligen Zentrum hin transportiert. Für eine grobe Abschätzung hinsichtlich der Materialerhaltung bei diesem Transportprozess werden das Volumen des zentralen Hügels sowie das Hohlvolumen des ringförmigen Tals über den Querschnitt abgeschätzt. Das Volumen des zentralen Hügels wird als Rotationsparaboloid genähert mit einem Schnittkreisradius von 500 nm und einer Höhe von 100 nm und ergibt sich damit zu  $4 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^3$ . Das Hohlvolumen des ringförmigen Tales wird über einen horizontal halbierten Torus genähert mit einem Radius von 500 nm und einer Parabelfläche als Querschnitt mit  $3 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^2$  und ergibt sich mit diesen Angaben zu  $5 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^3$ . Ein Vergleich beider Volumina zeigt, dass das Hohlvolumen um zwei Größenordnungen kleiner als das Volumen des Hügels ist. Schlussfolgernd kann der zentrale Hügel nicht massiv sein, da ansonsten die Materialerhaltung nicht gewährleistet ist.

Zur Untersuchung der inneren Struktur der Hügel wurden mit Hilfe eines in das REM integrierten fokussierten Ionenstrahls (FIB<sup>8</sup>) Schnitte auf der Mikrometer Skala durch die Strukturen gemacht (siehe Abbildung 4.8). Das Prinzip hinter einem fokussierten Ionenstrahl ist recht simpel; er funktioniert recht ähnlich wie ein Rasterelektronenmikroskop, außer dass er einen fein fokussierten Strahl von Gallium-Ionen anstelle eines Elektronenstrahls verwendet. Bei niedrigen Strahlströmen trifft der Ionenstrahl auf die Oberfläche und sputtert eine kleine Menge an Material aus der Oberfläche als sekundäre Ionen und Elektronen heraus; diese werden gesammelt und zur Bilderzeugung verwendet. Bei höheren Strahlströmen kann sehr viel mehr Material entfernt werden und aufgrund des fein fokussierten Strahles werden damit präzise Schnitte in die Oberfläche auf einer Submikrometer Skala möglich.

Auf den beiden REM-Aufnahmen in Abbildung 4.8 kann man aufgrund des präzisen

---

<sup>8</sup>Dieses auch im Deutschen übliche Akronym rührt von der englischen Bezeichnung **F**ocused **I**on **B**eam her.



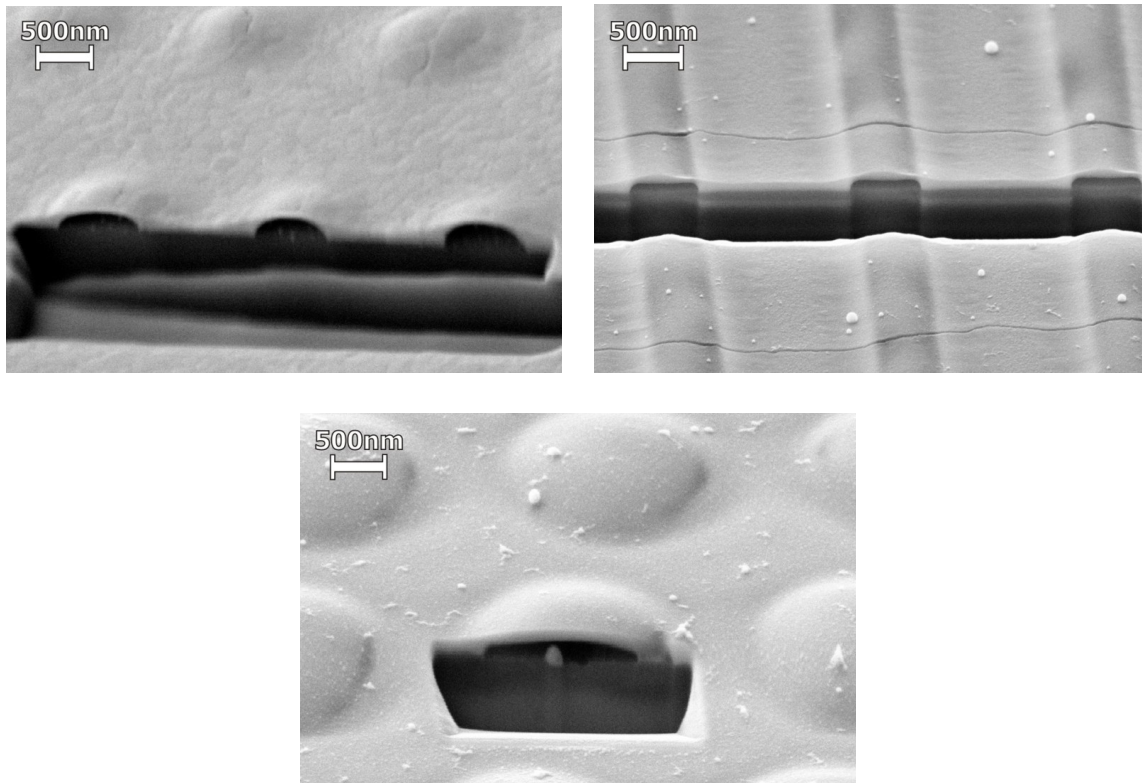
**Abbildung 4.8:** REM-Aufnahmen nach einem Schnitt mit dem fokussierten Ionenstrahl eines mit Dreistrahl-Interferenz strukturierten 100 nm Tantalfilms (oben) und eines mit Zweistrahl-Interferenz strukturierten 100 nm Tantalfilms (unten).

Schnittes mit der FIB die Hügellandschaft der beiden strukturierten Tantalproben im Querschnitt betrachten. Wie schon aus der Überlegung zur Materialerhaltung gefolgert, erkennt man auf den Aufnahmen, dass die erzeugten Strukturen nicht massiv sondern hohl sind. Diese Hohlstrukturen lassen sich mit dem in der Literatur diskutierten Marangoni-Effekt als dominierenden Mechanismus nicht erklären. Mit dem chemischen Marangoni-Effekt ließe sich der Materialtransport in die Intensitätsmaxima erklären, das Abheben der Filme vom Substrat in diesen Bereichen jedoch nicht. Da der Marangoni-Effekt lateral wirkt, muss die für das Abheben des Filmes verantwortliche Kraft senkrecht zur Oberfläche von einem anderen Mechanismus herrühren.

Ein möglicher Mechanismus, der im Zuge von durch fs-Laserpulse erzeugten Hohlstrukturen diskutiert wurde, ist der Verdampfungsdruck [Iva03, Koc05, Nak07]. Speziell Nakata et al. beschreiben den Druckunterschied aufgrund des Verdampfens des flüssigen Filmes zwischen der Umgebung und dem Volumen, das von Film und Substrat eingeschlossen wird (siehe Abbildung 3.7) als treibenden Mechanismus bei der Entstehung der Hohlstrukturen. Hinsichtlich dieses Gesichtspunktes wurden Strukturierungsexperimente bei Raumbedingungen direkt mit Experimenten unter leichtem Vakuum ( $\approx 10^{-2}$  bar) verglichen. Unter Vakuumbedingungen sollte schon bei niedrigeren Fluenzen hohle Strukturen erzeugt werden und aufgrund des lateralen Gaußprofils des Lasers sollte der Bereich mit Hohlstrukturen vom Zentrum des Bestrahlungsflecks weiter nach außen reichen. Allerdings ließ sich ein solcher Zusammenhang nicht nachweisen; die beobachteten Unterschiede waren marginal. Somit wird der Verdampfungsdruck bei diesen Experimenten als treibende Kraft verworfen.

Ähnliche mit fs-Laserpulsen erzeugten Hohlstrukturen waren in der Literatur häufig auf Goldfilme beschränkt [Kuz09, Kor03, Kor04, Koc05, Koc06, Nak03]. Auch von theoretischer Seite wurde vorhergesagt, dass aufgrund von besonderen thermischen und elastischen Eigenschaften Gold eines der vielversprechendsten Materialien darstellt, während refraktorische Metalle wie beispielsweise Tantal oder Vanadium keine derartigen Strukturen ausbilden sollten [Mes06]. Die Experimente dieser Arbeit zeigen, dass mit ns-Laserpulsen Hohlstrukturen auf einem wesentlich größerem Spektrum von Materialien erzeugt werden können. Abbildung 4.9 zeigt, dass neben den zu erwartenden Gold-Strukturen auch hohle Vanadium-Strukturen erzeugt werden können. Hohlstrukturen sowohl auf Vanadium als auch auf Tantal (siehe Abbildung 4.8) wurden von Meshcheryakov et al. ausgeschlossen. Weiterhin wurden hohle Strukturen ebenfalls bei dünnen Filmen aus Kupfer, Nickel oder Cobalt beobachtet. Selbst in komplexeren Schichtsystemen ließen sich Hohlstrukturen erzeugen. In Abbildung 4.9 unten sind Hohlstrukturen in einem strukturierten Nickel-Titan Schichtsystem zu beobachten. Dabei wurde zweimal abwechselnd 50 nm Titan und 28 nm Nickel aufgedampft. Man sieht, dass eine Vielzahl an Materialien zur Verfügung steht, um hohle Strukturen zu erzeugen. Es ist auf Grund dessen unwahrscheinlich, dass für den Strukturierungsprozess besondere thermische und elastische Eigenschaften notwendig sind. Vielmehr scheint es sich um ein allgemeines Phänomen beim Heizen eines dünnen Filmes zu handeln und wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben mit dem Schmelzprozess zu korrelieren.

Ein naheliegender Effekt diesbezüglich ist die thermische Ausdehnung und im Speziellen der Dichtesprung beim Phasenübergang von fest zu flüssig. Bei der Strukturierung



**Abbildung 4.9:** REM-Aufnahmen mit FIB Schnitt eines 50 nm Goldfilms (links), eines 70 nm Vanadiumfilms (rechts) und eines 156 nm Nickel-Titan Schichtsystems (unten).

mittels Laserinterferenz werden periodisch lokal sehr begrenzte Bereiche bestrahlt und hierdurch auch geheizt. Die Temperatur in diesen Bereichen steigt und infolgedessen dehnt sich der Film dort aus. Allerdings sind die Gebiete der Intensitätsminima kalt; folglich kann sich der Film dorthin nicht ausdehnen. In Richtung des Substrates kann er sich ebenfalls nicht ausdehnen und somit bleibt nur die Richtung senkrecht von der Oberfläche weg.

Zur Klärung der Frage, ob die lokale thermische Ausdehnung des Films überhaupt nennenswerte Auswirkungen auf die Form hat, wird ein einfaches Modellsystem herangezogen. Dazu werden die Abmessungen der Tantalstruktur aus Abbildung 4.7 verwendet. Der Tantalfilm im Bereich des Hügels wird als 1000 nm langer Tantalstab mit vernachlässigbarer Dicke genähert, und somit wird ausschließlich die thermische Längenausdehnung berücksichtigt. Dieser Stab wird nun von Raumtemperatur ( $T_{Raumtemp} = 293 \text{ K}$ ) bis zum Schmelzpunkt von Tantal ( $T_{Schmelz} = 3290 \text{ K}$  [Lid99]) erhitzt. Mit dem thermischen Längenausdehnungskoeffizienten von Tantal ( $\alpha = 6,3 \mu\text{m}/\text{mK}$  [Lid99]) und der Länge des Stabes bei Raumtemperatur  $l(T_{Raumtemp}) = 1000 \text{ nm}$  ergibt sich die Länge des Stabes beim Schmelzpunkt zu:  $l(T_{Schmelz}) = l(T_{Raumtemp})(1 + \alpha \cdot \Delta T)$ , wobei  $\Delta T$  den Tem-

peraturunterschied zwischen dem Schmelzpunkt und Raumtemperatur beschreibt. Ein Einsetzen der Zahlenwerte liefert eine Länge des Tantalstabes nach Erhitzung bis zum Schmelzpunkt von  $l(T_{Schmelz}) = 1017 \text{ nm}$ . Der Stab wird nun an den beiden Endpunkte des Stabes bei Raumtemperatur eingespannt und als Kreisbogen über der Oberfläche genähert. Daraus ergibt sich eine Höhe des Kreisbogens zu  $h_{Kreisbogen} = 80 \text{ nm}$  und ein Vergleich mit den Abmessungen der Tantalstruktur aus Abbildung 4.7 zeigt, dass hier die Strukturhöhe bei  $100 \text{ nm}$  liegt. Allerdings muss hierbei beachtet werden, dass die thermische Ausdehnung ein reversibler Prozess ist. Nach dem Abkühlen sollte der Stab wieder auf die ursprüngliche Größe schrumpfen und somit wieder flach liegen. Dies bedeutet, dass während des Strukturierungsprozesses weitere Effekte hinzukommen, welche dieses einfache Modell noch nicht erfasst.

Dieses simple Modell zeigt trotzdem eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden und legt die thermische Expansion als wichtigen Mechanismus beim Strukturierungsprozess nahe. Wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, wird das Schmelzen des Filmes ebenfalls als wichtiger Schritt im Strukturierungsprozess postuliert. Hinsichtlich dieses Gesichtspunktes soll das Verhalten am Schmelzpunkt der bisher betrachteten Materialien näher untersucht werden. Alle bisher gezeigten Materialien, die Hohlstrukturen beim Strukturieren ausbilden, expandieren während des Phasenübergangs beim Schmelzen. Spielt der Schmelzprozess eine wichtige Rolle, sollten folglich Materialien, welche am Phasenübergang kontrahieren, anders geartete Strukturen ausbilden.

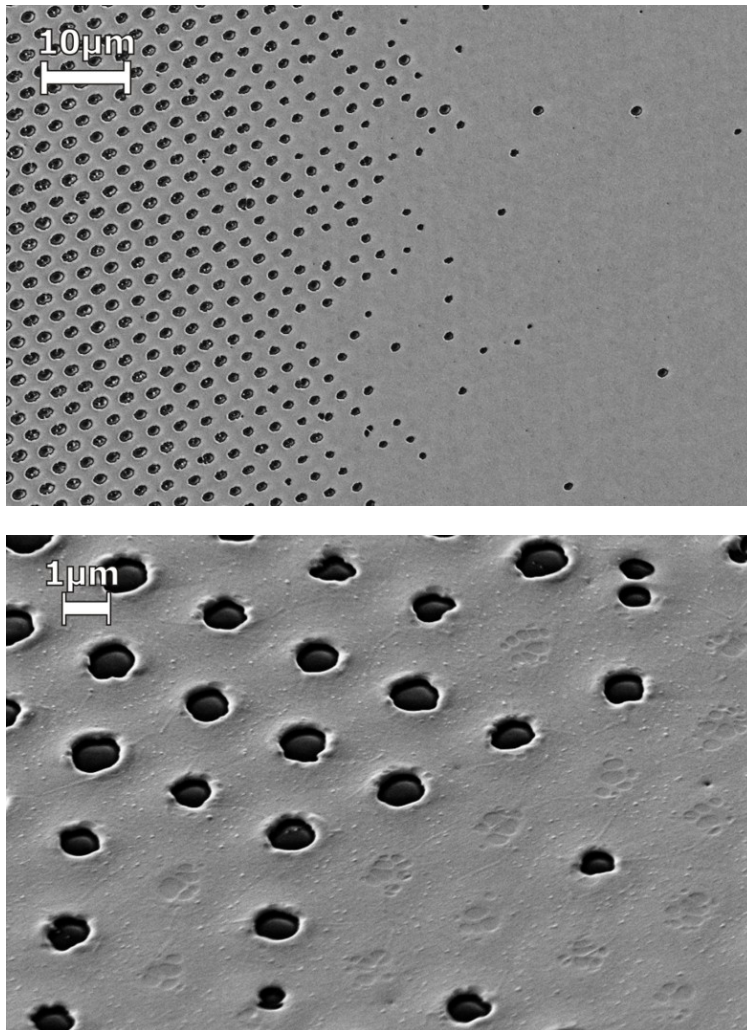
### 4.3.3 Kontraktion am Schmelzpunkt

Die meisten Stoffe expandieren beim Schmelzen, allerdings gibt es einige wenige Ausnahmen. Der wohl prominenteste Vertreter mit einer sogenannten Dichteanomalie beim Schmelzpunkt ist das Wasser, welches beim Schmelzen kontrahiert und seine größte Dichte bei ungefähr  $4^\circ\text{C}$  erreicht, bevor es wieder expandiert. Weiterhin findet man diese Anomalie bei einigen Verbindungen, aber auch bei den chemischen Elementen Antimon, Bismut, Silizium, Germanium, Plutonium und Gallium.

Unter diesen Stoffen wurden sehr einfach handhabbare ausgewählt, um dünne Schichten daraus herzustellen und diese bezüglich der erzeugten Strukturen im Anschluss an die Bestrahlung mit Laserinterferenz zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden Bismutfilme auf Glassubstraten durch thermisches Verdampfen hergestellt. Allerdings war die Rauigkeit dieser Filme derartig groß, dass nur sehr verrauschte AFM-Aufnahmen davon gemacht werden konnten. Daher wurden diese Filme in der Arbeitsgruppe von Professor

Carmen Afonso<sup>9</sup> planarisiert. Dazu wurden die Proben homogen mit einem rechteckigen Laserprofil derart abgerastert, dass das Bismut anschmelzen und sich durch die Oberflächenspannung glattziehen konnte. Eine anschließende AFM-Aufnahme zeigte einen starken Rückgang der Rauigkeit der Filme, so dass wieder zuverlässige AFM-Aufnahmen möglich waren.

Abbildung 4.10 zeigt zwei REM-Aufnahmen eines planarisierten 60 nm Bismutfilms nach

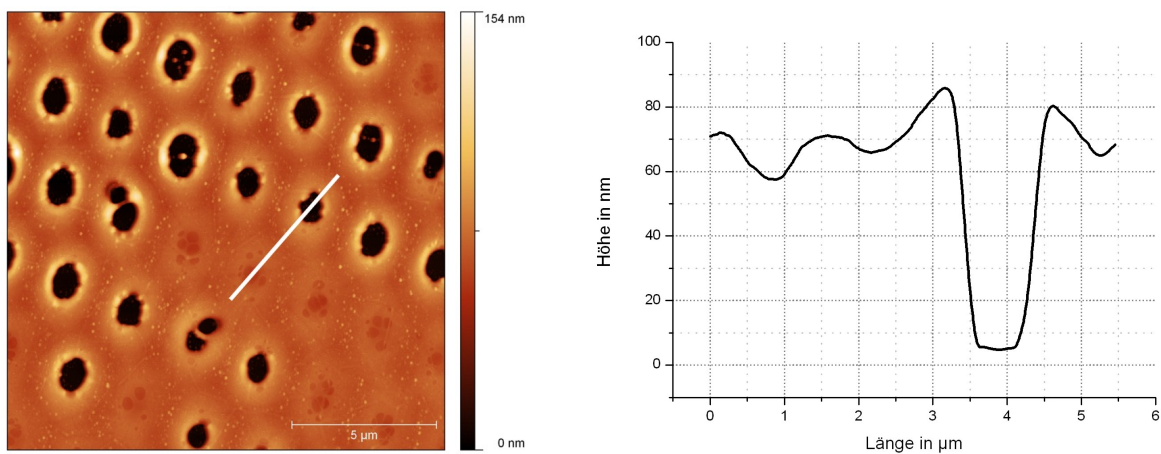


**Abbildung 4.10:** REM-Aufnahmen eines 60 nm Bismutfilms nach Bestrahlung mit Dreistrahl-Interferenz.

dem Strukturieren durch Dreistrahl-Interferenz. In der oberen Abbildung erkennt man am rechten Bildrand noch den flachen Film, während ab der Mitte des Bildes deutliche Strukturen auftauchen. Die untere Aufnahme wurde mit einer höheren Vergrößerung

<sup>9</sup>Prof. Carmen N. Afonso, Instituto de Optica, CSIC, Madrid

erstellt und hier kann man nun deutlich erkennen, dass es sich bei den Strukturen um Löcher im Film handelt. Die Orte des periodischen Gitters, an denen noch keine Löcher entstanden sind, haben dennoch eine strukturelle Änderung durchgemacht. Ein erster Eindruck deutet darauf hin, dass sich keine Erhebungen ausgebildet haben. Allerdings kann der nicht sehr gute Höhenkontrast im REM gelegentlich etwas irreführend sein. Daher wurde diese Probe ebenfalls mit dem AFM untersucht und eine solche Aufnahme mit dazugehörigem Querschnitt ist in Abbildung 4.11 gezeigt.

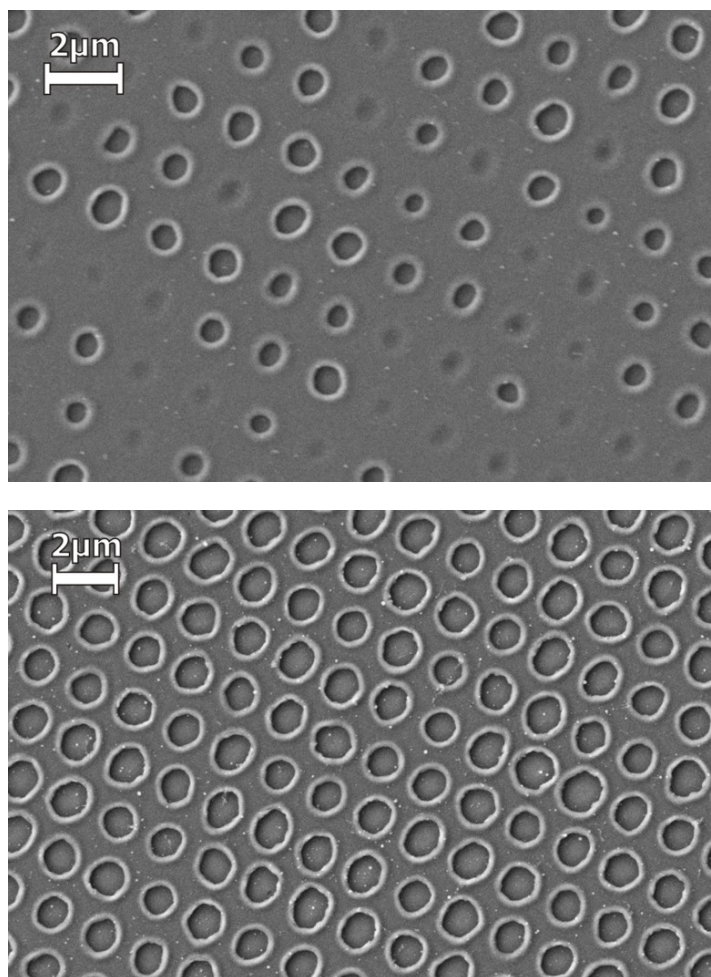


**Abbildung 4.11:** AFM-Aufnahme eines 60 nm Bismutfilmes nach Bestrahlung mit Dreistrahl-Interferenz (links) und ein daraus entnommener Querschnitt (rechts).

Die rechte Hälfte des Querschnitts macht sehr schnell deutlich, dass im Bereich der Löcher der Film tatsächlich bis auf das Substrat hinunter aufgerissen ist. Die Tiefe der Löcher liegt im Bereich der Schichtdicke und um diese Löcher herum hat sich ein hügelartiger Wulst mit einer Höhe im Bereich von 10 nm gebildet. Die linke Hälfte des Querschnitts zeigt einen Ort des periodischen Gitters, an welchem sich noch kein Loch ausgebildet hat. Aber auch hier erkennt man keine hügelartige Struktur, sondern ein ungefähr 10 nm tiefes Tal. Zusammenfassend entwickeln sich aus dem flachen Film talartige Strukturen, welche bei höheren Fluenzen bis zum Substrat hinunter aufreißen. Möchte das flüssige Material das Substrat nicht benetzen, wie im Falle von Bismut auf Glas, so ziehen sich die Ränder der Löcher anschließend zurück, bis die Rekristallisation einsetzt. Bei höheren Fluenzen bleibt das Material länger flüssig und somit können die Ränder weiter laufen. Dies bedeutet, dass die Löcher in Richtung des Zentrums des Bestrahlungsflecks größer werden (siehe Abbildung 4.10 oben).

Ein in der Wissenschaft und Industrie sehr verbreitetes Material, welches ebenfalls eine Dichteanomalie beim Schmelzen aufweist, ist das Element Silizium. Zwei REM-Aufnahmen eines mit Dreistrahl-Interferenz strukturierten 40 nm dicken Siliziumfilms sind in Abbildung 4.12 gezeigt. Die obere REM Aufnahme entstammt dem Bereich, in welchem die Täler gerade beginnen bis auf das Substrat hin aufzureißen, während die untere REM-Aufnahme im zentralen Bereich des Beleuchtungsflecks aufgenommen wurde. Dort war die Fluenz so hoch, dass alle Täler Zeit hatten zu entnetzen.

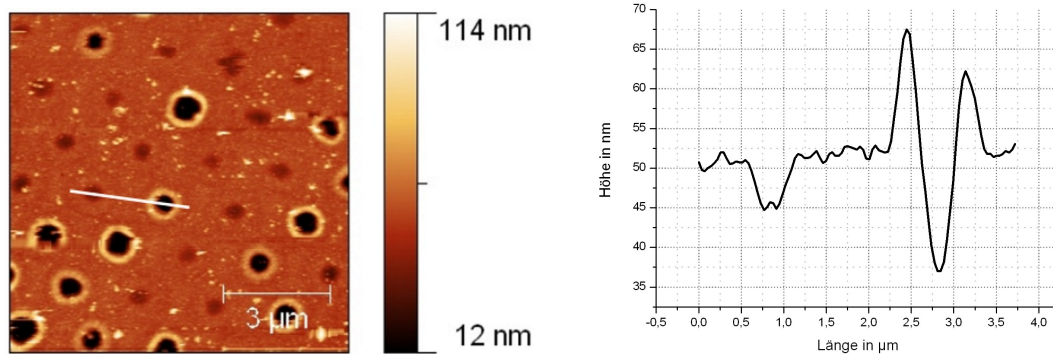
Abbildung 4.13 zeigt eine AFM-Aufnahme und den dazugehörigen Querschnitt der



**Abbildung 4.12:** REM-Aufnahmen eines mit Dreistrahl-Interferenz strukturierten 40 nm Siliziumfilms.

gleichen Siliziumfilms. Anhand des Querschnittes kann man gut die Ähnlichkeit zu den vorher gezeigten Experimenten mit den Bismutfilmen erkennen. In der rechten Hälfte des Querschnittes kann man ein tiefes Loch erkennen, welches von einem sehr ausgeprägten

hügelartigen Wulst umgeben ist. Die Orte des periodischen Gitters an denen sich noch keine Löcher ausgebildet haben, sind in der linken Hälfte des Querschnittes wieder als kleines Tal zu sehen.



**Abbildung 4.13:** AFM-Aufnahme eines mit Dreistrahl-Interferenz strukturierten 40 nm Siliziumfilms (links) mit dazugehörigem Querschnitt

Germanium, ein weiteres Material, welches eine Dichteanomalie am Schmelzpunkt aufweist, wurde ebenfalls zum Herstellen dünner Filme durch thermisches Verdampfen verwendet und anschließend per Laserinterferenz strukturiert; doch leider war die Qualität der Filme sehr schlecht. Dessen ungeachtet wurden auch auf diesen Proben keine hügelartigen Strukturen, sondern ausschließlich Löcher gefunden.

Alle betrachteten Materialien mit Dichteanomalie am Schmelzpunkt zeigten sehr ähnliche Strukturen. Im Gegensatz zu den Materialien ohne Dichteanomalie wurden ausschließlich talartige Strukturen oder bei höheren Fluenzen Lochstrukturen beobachtet. Aus dem flachen Film entwickeln sich direkt Talstrukturen, das heißt hier wirkt eine treibende Kraft in Richtung des Substrates, während bei den Hohlstrukturen diese Kraft weg vom Substrat wirkte. Die Ergebnisse beider Materialklassen bestätigen die Vermutung, dass das Verhalten am Schmelzpunkt eine entscheidende Rolle beim Strukturierungsprozess spielt.

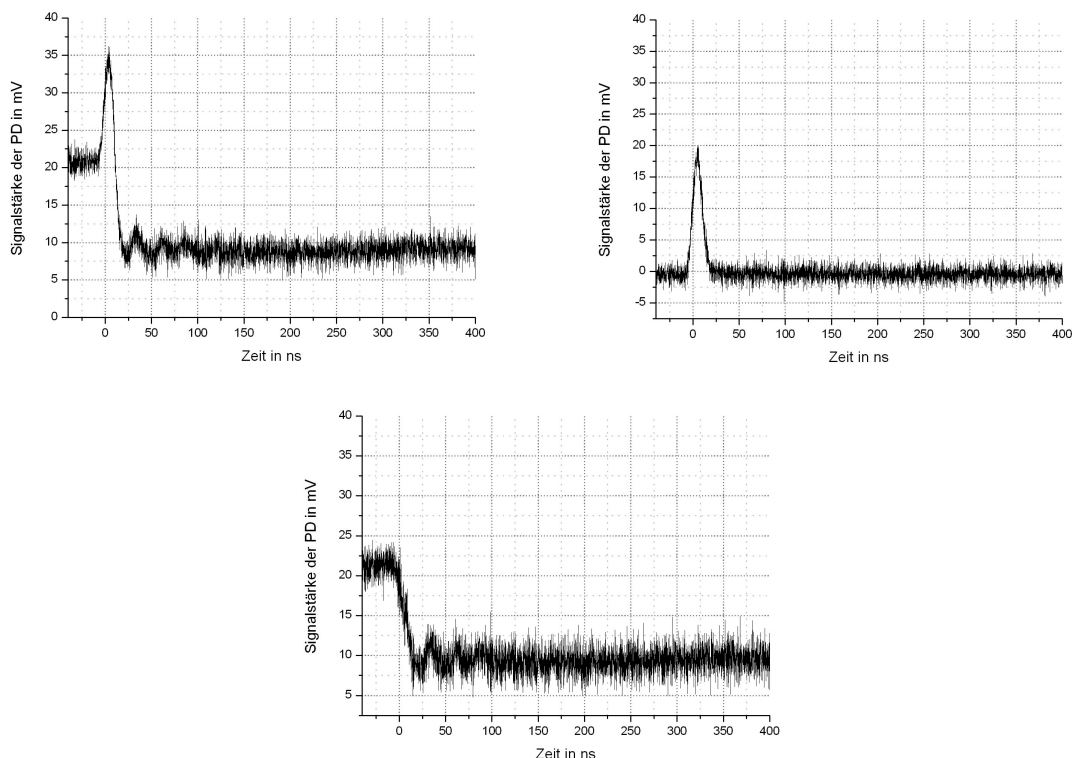
### 4.3.4 Zeitaufgelöste Messungen

In diesem Abschnitt soll ein Blick auf die Zeitskalen der Strukturentwicklung geworfen werden. Zu diesem Zweck wurde das zeitliche Entstehen des periodischen Gitters beginnend mit dem Strukturierungspuls untersucht. Wie schon in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, wurde der Ort der interferierenden Laserstrahlen zusätzlich mit einer roten Laserdiode ( $\lambda = 660 \text{ nm}$ ) beleuchtet. Nach der Justage des Aufbaus auf die gewünschte Periodizität

wird ein erstes Gebiet auf der Probe strukturiert. In Reflexionsrichtung der roten Laserdiode kann man den direkt reflektierten Strahl beobachten sowie die nun zusätzlich auftretenden Reflexe aufgrund der Beugung am gerade erzeugten Gitter. Als Nächstes wird jeweils eine Photodiode derart dem Aufbau hinzugefügt, dass sowohl die nullte Beugungsordnung als auch die erste Beugungsordnung aufgenommen werden kann. Um sicherzustellen, dass die aufgenommenen Signale von der roten Laserdiode stammen und nicht vom Nd:YAG Laser, wurden die Photodioden mit Farbfiltern versehen.

Bei hohen Pulsenergien des Nd:YAG Lasers konnte jedoch trotz der Filter ein Übersprechen des Nd:YAG Pulses in beide Signale festgestellt werden. Um die Signale von diesem Übersprechen zu bereinigen, wurde jede Messung noch ein weiteres Mal durchgeführt. Die Parameter für diese zweite Messung wurden beibehalten, allerdings wurde ein noch unbestrahlter Ort auf der Probe angefahren und der Strahl der roten Laserdiode blockiert. Die derart aufgenommenen Signale wurden somit ausschließlich vom Nd:YAG Laser hervorgerufen und als Untergrundmessung von den Signalen des ersten Experimentes abgezogen.

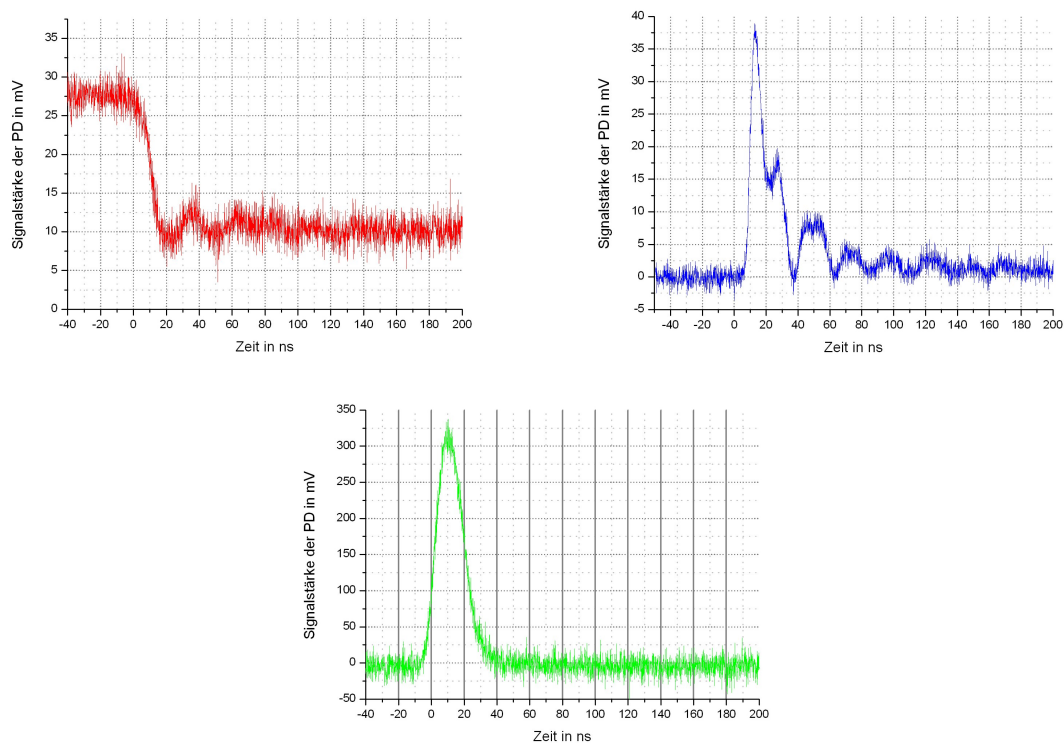
Abbildung 4.14 zeigt das gerade beschriebene Vorgehen beispielhaft anhand einer her-



**Abbildung 4.14:** Photodiodensignal der nullten Beugungsordnung: un bearbeitet (links), mit blockierter Laserdiode (rechts) und bereinigt als die Differenz der beiden oberen Signale (unten).

ausgegriffenen Messung der nullten Beugungsordnung eines Goldfilms. Der Graph links oben zeigt das Originalsignal, während das Signal rechts oben bei blockierter Laserdiode aufgenommen wurde; hier kann man deutlich die Anteile des Nd:YAG-Pulses erkennen, die trotz Filter die Photodiode erreichen. Indem man nun dieses Signal als Untergrundmessung vom Originalsignal subtrahiert, erhält man das in Abbildung 4.14 unten dargestellte vom Nd:YAG bereinigte Signal.

Bei allen zeitaufgelösten Messungen wurde das Strukturierungsexperiment ausschließlich in Zweistrahl-Konfiguration durchgeführt. Abbildung 4.15 zeigt links das Signal der nullten und rechts das der ersten Beugungsordnung beim Strukturieren eines 40 nm Goldfilms sowie unten den dabei verwendeten Strukturierungspuls des Nd:YAG Lasers. Man

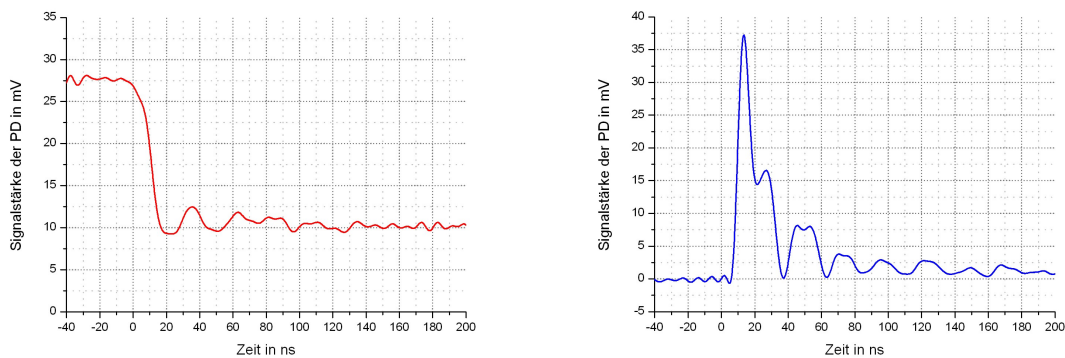


**Abbildung 4.15:** Zeitaufgelöstes Signal der roten Laserdiode während des Strukturierens eines 40 nm Goldfilms mit Zweistrahl-Interferenz: nullte Beugungsordnung (links), erste Beugungsordnung (rechts) und der Nd:YAG-Puls (unten).

sieht, dass noch während des Strukturierungspulses das Signal der nullten Beugungsordnung auf weniger als die Hälfte des ursprünglichen Wertes abfällt. Dieser Abfall lässt sich mit der Entstehung des Gitters erklären; sobald auf der Oberfläche ein periodisches Muster entsteht, wird aufgrund von Beugung Licht aus dem direkt reflektierten Strahl in die Beugungsordnungen transferiert. Analog kann man auch das grundlegende Verhalten des Signals der ersten Beugungsordnung beschreiben. Beim flachen Film existieren noch

keine Beugungsordnungen und somit startet das Signal von null. Aufgrund des entstehenden Gitters und der dadurch hervorgerufenen Beugung steigt das Signal während des Strukturierungspulses an und nimmt für lange Zeiten ( $t > 200$  ns) einen festen Wert größer null an; in diesem Fall ungefähr 1 mV.

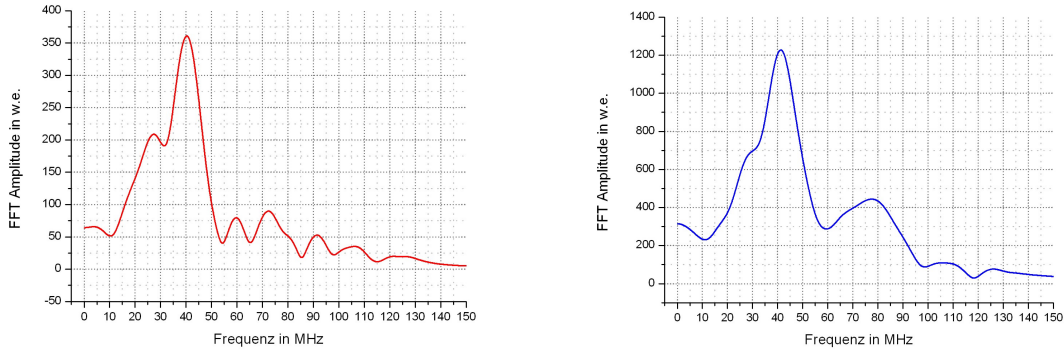
Auffällig an beiden Signalen, vor allem aber am Signal der ersten Beugungsordnung, ist das oszillatorische Verhalten. Betrachtet man die Topographie eines derart strukturierten Goldfilms, so findet man die entstehenden linienartigen Goldhügel wie in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen als Hohlstrukturen. Damit solche hohlen Strukturen entstehen, muss der flache Goldfilm vom Substrat weg beschleunigt werden. Ist der Film dabei flüssig, stellt die Oberflächenspannung eine rücktreibende Kraft des Systems dar. Somit kann der Film, ausgelöst durch die Anfangsbeschleunigung, weg vom Substrat zu Schwingungen angeregt werden. Unter diesem Gesichtspunkt soll nun das oszillatorische Verhalten der beiden Signale quantitativ betrachtet werden. Zur einfacheren Auswertung wurde zunächst eine Glättung der Kurven vorgenommen (siehe Abbildung 4.16).



**Abbildung 4.16:** Geglättete Kurven der zeitaufgelösten Signale des 40 nm Goldfilms mit Zweistrahl-Interferenz: nullte Beugungsordnung (links), erste Beugungsordnung (rechts).

Extrahiert man aus der Kurve der nullten Beugungsordnung den Abstand der Minima und rechnet diesen in eine Frequenz um, so erhält man 40 MHz. In der Kurve der ersten Beugungsordnung kann man Doppelpeaks erkennen. Betrachtet man den Abstand von einem Doppelpeak zum nächsten Doppelpeak, so ergibt sich ebenfalls eine Frequenz im Bereich von 40 MHz. Eine Fourier Analyse der beiden Signale ist in Abbildung 4.17 zu sehen. Beide Kurven zeigen einen prominenten Peak bei 40 MHz, was sich sehr gut mit den vorherigen Ergebnissen deckt.

Um zu überprüfen, ob die aus dem Experiment gewonnenen Frequenzen derartige Membranschwingungen beschreiben können, sollen nun die Eigenfrequenzen der beim Experiment erzeugten Membranen berechnet werden. In Abschnitt 2.5 wurden die Eigenfrequenzen eines schwingenden Balkens hergeleitet, welche sich auf die experimentell



**Abbildung 4.17:** Fourier Analyse der zeitaufgelösten Signale des 40 nm Goldfilms mit Zweistrahl-Interferenz: nullte Beugungsordnung (links), erste Beugungsordnung (rechts).

erzeugten Membranen übertragen lassen. Die Länge  $l$  des Balkens in x-Richtung und die Dicke  $d$  in z-Richtung können direkt übertragen werden; die Breite  $b$  des Balkens in y-Richtung wird hier sehr groß und geht gegen unendlich<sup>10</sup>. Berücksichtigt man in Vergleich zur in Abschnitt 2.5 vorgestellten Herleitung zusätzlich noch die Querkontraktion der Membran, so ergibt sich Gleichung 2.26 zu:

$$\omega_n = \frac{n^2 \pi^2}{l^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho A (1 - \nu^2)}}, \quad (4.1)$$

dabei gibt  $\nu$  die Poissonzahl an. Das Flächenträgheitsmoment  $I$  berechnet sich unter Berücksichtigung der vorliegenden Geometrie der Membran sowie der Querschnittsfläche  $A = b \cdot d$  zu:

$$I = \int_A z^2 dA = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} z^2 b dz = \frac{d^3 b}{12}. \quad (4.2)$$

Setzt man dieses Ergebnis nun in Formel 4.1 ein, ergibt sich die Grundmode ( $n = 1$ ) zu:

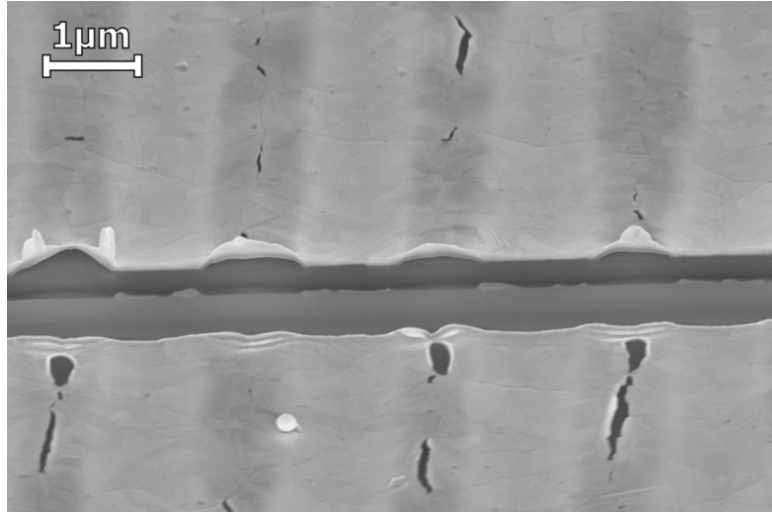
$$\omega_1 = \frac{\pi^2}{l^2} \sqrt{\frac{E d^3 b}{12 \rho (1 - \nu^2) d b}} = \frac{\pi^2}{l^2} \sqrt{\frac{E d^2}{12 \rho (1 - \nu^2)}}. \quad (4.3)$$

Das Youngsche Modul für Gold am Schmelzpunkt wird mit  $E = 38,8$  GPa angegeben, die feste Dichte am Schmelzpunkt<sup>11</sup> mit  $\rho = 18413$  kg/m<sup>3</sup> und die Poissonzahl mit  $\nu = 0,44$  [Kay66, Iid88]. Die restlichen Parameter zur Berechnung der Eigenfrequenz werden mit Hilfe einer REM-Aufnahme abgeschätzt. Dazu wurde dem 40 nm Goldfilm des zeitaufge-

<sup>10</sup>Geht man bei der theoretischen Betrachtung von einer Rechtecksmembran aus und lässt eine Seite gegen unendlich laufen, führt dies zu der gleichen Formel für die Eigenfrequenzen.

<sup>11</sup>Anhand der flüssigen Dichte sowie der Volumenänderung am Schmelzpunkt aus [Iid88] wurde die feste Dichte am Schmelzpunkt bestimmt.

lösten Strukturierungsexperiments im Bereich der Hohlstrukturen mit dem fokussierten Ionenstrahl ein Schnitt beigebracht (siehe Abbildung 4.18) Der Abstand zwischen den



**Abbildung 4.18:** REM-Aufnahme des 40 nm Goldfilms nach der zeitaufgelösten Messung. Dabei wurde ein Schnitt mit dem fokussierten Ionenstrahl senkrecht zu den Linien im Bereich der Hohlstrukturen durchgeführt.

zwei Berührungspunkten der Membran mit dem Substrat wird mit  $l^* = 850 \text{ nm}$  bestimmt und die Höhe der Hohlstruktur mit  $h = 100 \text{ nm}$ . Damit ergibt sich die Länge der Membran als Kreisbogen zu  $l \approx \sqrt{(l^*)^2 + \frac{16}{3}h^2} = 880 \text{ nm}$ . Die Dicke  $d$  des Goldfilms beträgt  $40 \text{ nm}$ . Mit diesen Parametern berechnet sich die Frequenz der Grundmode zu  $\omega \approx 238 \text{ MHz}$ .

Die bisherige Rechnung und die zugehörigen Parameter waren auf eine Festkörpermembran ausgelegt. In den unternommenen Experimenten handelt es sich aber um eine flüssige Membran, die auf der Nanosekunderskala, das heißt eventuell bereits während der Schwingung, rekristallisiert. So kann die Rechnung anhand einer festen Membran ausschließlich eine obere Grenze für die tatsächliche Frequenz angeben. Eine untere Grenze lässt sich mit einer zu allen Zeiten flüssigen Membran berechnen. Dazu müssen an Gleichung 4.3 einige Anpassungen vorgenommen werden. In der flüssigen Phase verschwindet sowohl das Elastizitätsmodul als auch die Poissonzahl. Die rücktreibenden Kräfte sind hier nicht mehr von den elastischen Eigenschaften der Membran bestimmt, sondern von deren Oberflächenspannung  $\sigma$  und deren Krümmungsradius  $r$ . Der Umstand, dass sowohl die Oberseite als auch die Unterseite der Membran einen Beitrag liefert, wird mit einem Faktor 2 berücksichtigt. Die Kapillaritätskonstante für Gold beträgt  $a = \sqrt{\frac{2\sigma}{g\rho}} = 3,7 \text{ mm}$  und ist groß gegenüber den Abmessungen der Membran, wobei  $g$  die Erdbeschleunigung angibt; somit kann die Gravitation bei der Rechnung vernachlässigt werden. Unter die-

sen Voraussetzungen ergibt sich die Gleichung der Eigenfrequenz der flüssigen Membran zu:

$$\omega_{fl} = \frac{\pi^2}{l^2} \sqrt{\frac{d^2 2\sigma}{12 \rho r}}. \quad (4.4)$$

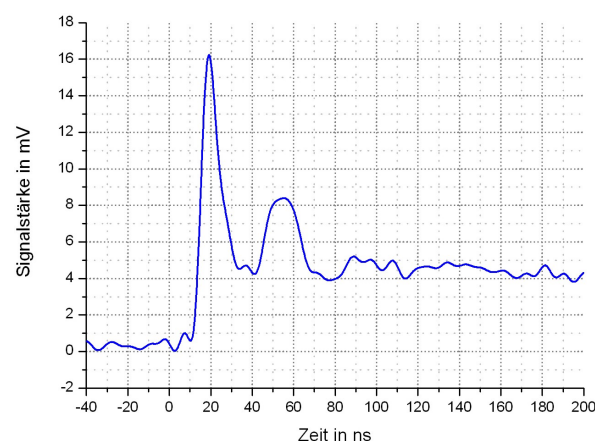
Die Länge  $l$  und die Dicke  $d$  der Membran bleiben gleich, die Dichte des flüssigen Goldes wird mit  $\rho_{fl} = 17400 \text{ kg/m}^3$  angenommen und die Oberflächenspannung mit  $\sigma = 1,169 \text{ N/m}$  [lid88]. Der Krümmungsradius berechnet sich zu:  $r \approx \frac{h}{2} + \frac{(l^*)^2}{8h} = 950 \text{ nm}$ . Damit erhält man als Frequenz der Grundmode der flüssigen Membran  $\omega_{fl} = 1,75 \text{ MHz}$ . Die aus dem Experiment gewonnene Frequenz von etwa 40 MHz liegt somit in jenem Bereich, welcher von unten durch die 1,75 MHz Eigenfrequenz einer schwingenden flüssigen Membran und von oben durch die 238 MHz Eigenfrequenz einer schwingenden festen Membran begrenzt wird. Dieses Ergebnis unterstützt die Annahme, dass das oszillatorische Verhalten der zeitaufgelösten Messung durch schwingende Hohlstrukturen während des Strukturierungsprozesses verursacht wird.

Betrachtet man die Kurve der ersten Beugungsordnung in Abbildung 4.16 rechts genauer, so kann man erkennen, dass die beiden Maxima der Doppelpeaks jeweils vergleichbare Höhen ausweisen mit Ausnahme des ersten Doppelpeaks; hier ist das erste Maximum wesentlich größer. Ein Vergleich mit den Kurven anderer Materialsysteme (siehe Anhang A.3) zeigt, dass auch bei diesen ein prominenter Peak in den ersten 20 Nanosekunden auftritt. Dies trifft beispielsweise auch auf die Kurven von Bismutfilmen zu, welche Täler ausbilden, dann entnetzen und wo sicherlich keine Schwingungen auftreten. Da dieser Peak vom Materialsystem unabhängig auftritt, könnte man diesen mit dem örtlich periodisch auftretenden Phasenübergang beim Schmelzen korrelieren. In der rechten Kurve in Abbildung 4.16 fällt nun dieses vom Phasenübergang stammende Signal mit dem des ersten Maximums des ersten Doppelpeaks zusammen und könnte somit die Diskrepanz in den Höhen der beiden Maxima erklären.

Das Auftreten von Doppelpeaks kann über die Beugungseffizienz von metallischen Gittern beschrieben werden. Moharam et al. finden für rechtecksförmige Metallgitter eine oszillierende Beugungseffizienz sowohl in der nullten als auch in der ersten Beugungsordnung bei steigendem Aspektverhältnis [Moh86]. Betrachtet man nun die erste Hälfte der Membranschwingung, so hebt die Membran ab und bewegt sich weg vom Substrat. Dabei steigt die Beugungseffizienz stetig an und man erhält ein Anwachsen des Signals. Überschreitet die Höhe der Membran einen gewissen Wert ( $h_1$ ) sinkt die Beugungseffizienz und das Signal beginnt solange kleiner zu werden, bis der obere Umkehrpunkt erreicht ist. Nach diesem bewegt sie sich wieder auf das Substrat hin zu und das Signal

steigt wieder an bis die Höhe  $h_1$  erreicht ist. Danach wird das Signal stetig kleiner bis zum Minimum, womit der gesamte Doppelpeak beschrieben wurde.

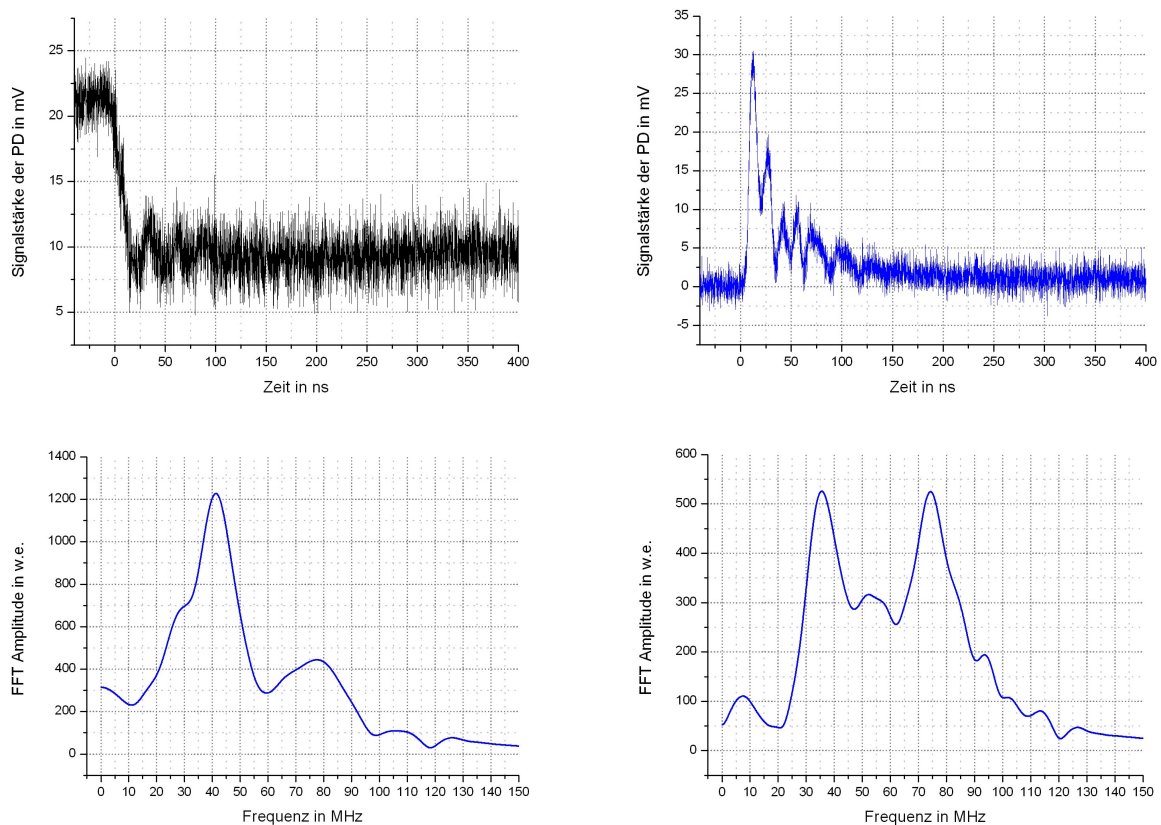
Eine grobe Abschätzung anhand der Veröffentlichung von Moharam et al. ergibt für das erste Maximum der Beugungseffizienz eine Höhe  $h_1 \approx 165$  nm, die nächsten dann bei ganzzahligen Vielfachen davon. Doch schon das zweite Maximum mit 330 nm wird von dem untersuchten 40 nm dicken Goldfilm nicht erreicht, da sonst ein Vierfachpeak zu sehen sein müsste. Beim Betrachten der Kurve ist jedoch erstaunlich, dass der zweite Peak noch immer ein Doppelpeak ist, jedoch nur halb so hoch. Hierzu können zwei Effekte beitragen: zum einen können die Membranen bei den höchsten Fluenzen im Zentrum des Bestrahlungssports am oberen Umkehrpunkt der Schwingung reißen und tragen bei der zweiten Schwingung nicht mehr zum Signal bei. Zum zweiten können Membranen bei niedrigen Fluenzen nicht mehr über die notwendige Höhe  $h_1$  gelangen und verfestigen eventuell auch schon vollständig; damit tragen sie auch nicht mehr zum oszillatorischen Signal bei. Ein weiteres Merkmal fällt erst bei sehr genauer Betrachtung der Doppelpeaks auf: je später der Doppelpeak auftritt, umso näher rücken dessen Maxima zusammen. Beim ersten Peak sind diese noch ungefähr 13 ns voneinander entfernt, beim zweiten noch 8 ns und beim dritten 6 ns. Dies kann man verstehen, wenn man sich überlegt, dass bei der zweiten Schwingung die Membranen nicht mehr ganz die Höhe der ersten Schwingung erreichen. Damit wandert der obere Umkehrpunkt immer weiter in Richtung  $h_1$ , wo dann der Doppelpeak zu einem einzelnen Peak werden sollte. In den vorliegenden Signalen kann man dies nicht mit Sicherheit beobachten, da das Signal dort im Vergleich zum Rauschen zu schwach ist.



**Abbildung 4.19:** Geglättete Kurve eines zeitaufgelösten Signals der ersten Beugungsordnung des 40 nm Goldfilms mit Zweistrahl-Interferenz, welche mit geringerer Gesamtenergie pro Puls bestrahlt wurde.

Die Kurve in Abbildung 4.19 zeigt das Signal der ersten Beugungsordnung des gleichen 40 nm Goldfilms; bei diesem Experiment wurde jedoch eine geringere Gesamtenergie pro Puls verwendet. Hier sieht man, dass keine Doppelpeaks mehr auftreten, da die Energie nicht mehr ausreicht um die Höhe  $h_1$  zu erreichen. Weiterhin ist auch global die Signalstärke geringer, wie aufgrund der niedrigeren Membranhöhen und damit auch Beugungseffizienz erwartet.

Abbildung 4.20 zeigt eine weitere Messung eines 40 nm Goldfilms, allerdings wurde hier



**Abbildung 4.20:** Kurven der zeitaufgelösten Signale eines 40 nm Goldfilms mit Zweistrahl-Interferenz: nullte Beugungsordnung (oben links), erste Beugungsordnung (oben rechts) und Vergleich dieser ersten Beugungsordnung zugehörigen FFT (unten rechts) mit der FFT der in Abbildung 4.17 vorgestellten ersten Beugungsordnung (unten links).

die Periode des Interferenzmusters etwas geändert. Eine Analyse analog zu der oben durchgeführten liefert eine Oszillation mit einer Frequenz  $\omega \approx 35$  MHz, welche man auch in den jeweiligen Fouriertransformierten erkennen kann. Diese Messung wurde erneut mit höherer Gesamtenergie pro Puls durchgeführt und entsprechend tauchen wieder wie in der ersten Messung auch hier Doppelpeaks auf. Diese Messung zeigt sehr schön,

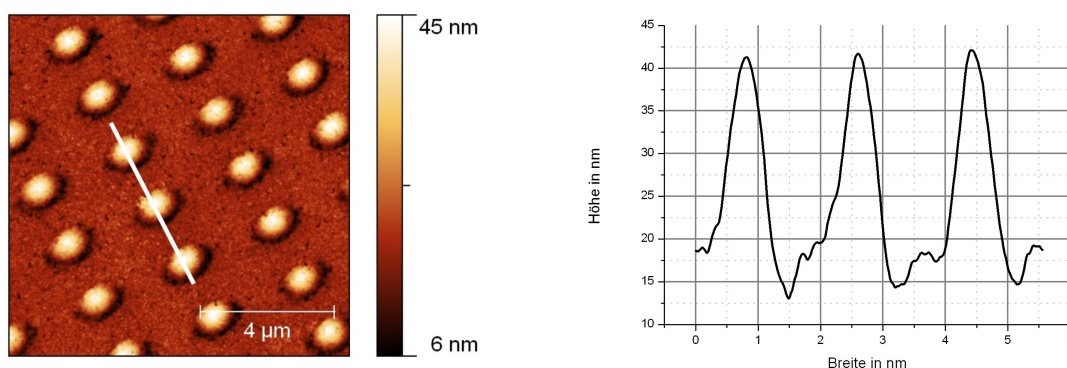
dass sich das oszillatorische Verhalten der Messkurven reproduzieren lässt. Unterschiede in der Frequenz können unter anderem von der leicht unterschiedlichen Periode des Interferenzmusters herrühren.

Zusammenfassend lässt sich anhand der vorliegenden Daten klar ein oszillatorisches Verhalten des Membransystems aufzeigen. Eine detailliertere Erklärung der Signale, wie beispielsweise der Doppelpeaks, wurde anhand der periodischen Beugungseffizienz von metallischen Gittern begonnen. Für eine vollständige Beschreibung reichen die im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Messungen jedoch nicht aus. Es wurde gezeigt, dass die oszillatorischen Signale reproduzierbar sind; Zur Klärung der Frage, ob auch die quantitative Auswertung dieser Signale bei gleichen Parametern reproduzierbar ist, müssen systematische Messungen vorgenommen werden. Ebenfalls braucht es weitere Messungen, um noch offene Fragen zu klären: beispielsweise kann man in Abbildung 4.16 rechts erkennen, dass das Signal zwischen den Doppelpeaks auf null zurückgeht, was einem flachen Film entsprechen würde. Doch dieses Stadium kann nach dem bisherigen Verständnis der Schwingung nicht erreicht werden.

### 4.3.5 Dicke Filme

Bisher wurden ausschließlich dünne Filme betrachtet. In diesem Abschnitt soll nun zum Vergleich das Strukturieren von dicken Filmen untersucht werden, wobei die Schichtdicke deutlich größer als die Eindringtiefe ist.

Abbildung 4.21 zeigt die AFM-Aufnahme (links) mit zugehörigen Querschnitt (rechts)



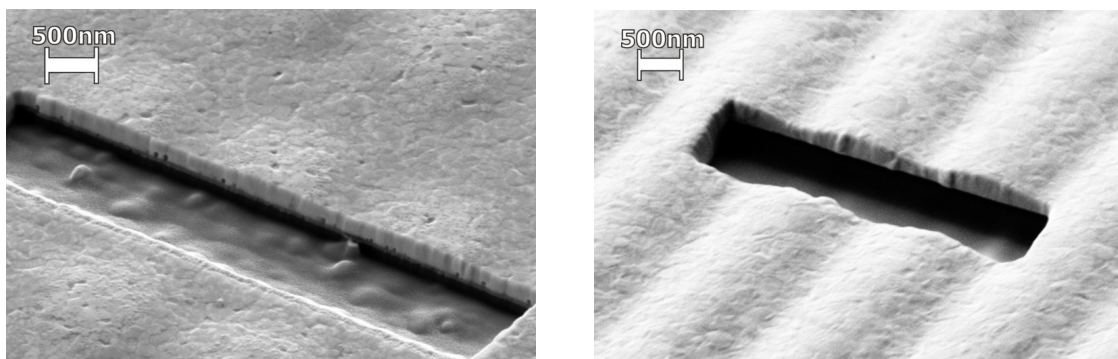
**Abbildung 4.21:** AFM-Aufnahme eines mit Dreistrahl-Interferenz strukturierten 200 nm Goldfilms (links) und der daraus entnommene Querschnitt (rechts).

eines 200 nm Goldfilms, welcher mit Dreistrahl-Interferenz strukturiert wurde. Wie man aus dem Querschnitt entnehmen kann, findet man Strukturhöhen im Bereich um 40 nm,

welche damit um einiges kleiner als die Schichtdicke sind, im Gegensatz zu den beobachteten Strukturhöhen bei dünnen Filmen (siehe Abbildung 4.7).

Um eindeutig zu klären, ob die Strukturen in diesem Fall ebenfalls hohl sind, wurde analog zu den dünnen Filmen mit dem fokussierten Ionenstrahl ein Schnitt durch die Strukturen angefertigt. Abbildung 4.22 zeigt die REM-Aufnahme des mit Dreistrahl-Interferenz strukturierten 200 nm Goldfilms (links) sowie eine Aufnahme eines mit Zweistrahl-Interferenz strukturierten Gebietes auf derselben Probe (rechts). Beide Aufnahmen zeigen, dass die erzeugten Hügel nicht hohl sind. Somit entstehen bei den dicken Filmen ebenfalls Hügelstrukturen, allerdings ohne dass der Film dabei abhebt.

Analog zu den dünnen Filmen baut sich aufgrund der thermischen Expansion eine Span-



**Abbildung 4.22:** REM-Aufnahmen nach einem Schnitt mit dem fokussierten Ionenstrahl eines mit Zweistrahl-Interferenz strukturierten 200 nm Goldfilms (links) und eines mit Dreistrahl-Interferenz strukturierten 200 nm Goldfilms (rechts).

nung auf und nach dem Schmelzen dehnt sich das Material in die einzig freie Richtung, nach oben, aus; dabei zieht es infolge von Kohäsion Material von außen nach. Von den kalten Rändern her setzt dann die Rekristallisation ein und es bleiben Hügelstrukturen ohne Hohlräume zurück.

Verwendet man ausreichend hohe Fluenzen, damit auch der dicke Film in dem Maxima bis auf das Substrat aufschmilzt, so sollte es möglich sein, auch bei dicken Filmen hohle Strukturen zu erzeugen [Moe09]. Dies konnte bisher noch nicht mit dem hier verwendeten experimentellen Aufbau nachgewiesen werden. Allerdings sind hierzu sehr hohe Fluenzen notwendig, so dass man in den Bereich von nicht zu vernachlässigendem Materialverdampfen kommt. Ferner ist die Pulslänge sicherlich ein kritischer Parameter und die von Moening verwendete ist mit 8 Nanosekunden deutlich kürzer als der hier verwendete.

### 4.3.6 Strukturierungsmodell

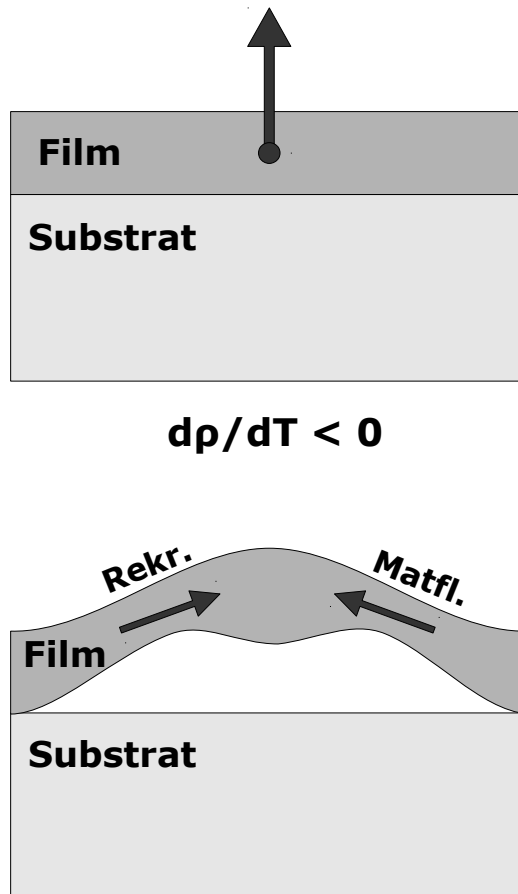
Aus den Ergebnissen der vorherigen Abschnitte soll nun ein Modell entwickelt werden, welches die thermische Ausdehnung beziehungsweise die thermische Kontraktion am Schmelzpunkt als treibenden Mechanismus behandelt.

Durch das periodische Intensitätsprofil der Laserinterferenz werden lokal begrenzte Bereiche des flachen Filmes geheizt. Aufgrund der thermischen Ausdehnung expandiert der Film in diesen eingeschränkten Gebieten und es baut sich eine Kompressionsspannung auf. Der Film haftet aber weiterhin am Substrat aufgrund der Adhäsionskräfte. Wird dem System nun solange Energie zugeführt, dass der Schmelzpunkt erreicht wird, findet ein Phasenübergang in die flüssige Phase statt. Dabei ändert sich die Dichte des Systems schlagartig. Für viele Metalle liegt der Dichtesprung am Schmelzpunkt im Bereich zwischen 5% und 10%. Dies bedeutet, dass sich der Film innerhalb kurzer Zeit stark ausdehnt. Da er vom kalten starren Film lateral und vom Substrat von unten begrenzt wird, findet diese Ausdehnung hauptsächlich nach oben statt. Betrachtet man den Schwerpunkt des Filmes, so bewegt sich dieser weg vom Substrat; der Film wird folglich vom Substrat weg beschleunigt. Ein ähnlicher Vorgang wurde von Habenicht et al. bei der Bestrahlung von Goldnanodreiecken beschrieben [Hab05]. Hier wurde ebenfalls eine Schwerpunktsbewegung aufgrund des Schmelzens der Dreiecke und ein anschließendes Abheben der dabei entstehenden Goldkugeln beobachtet. Durch den Dichtesprung beim Phasenübergang und die daraus resultierende Volumenvergrößerung erhöht sich der Druck nach oben noch weiter, was die Bewegung des Schwerpunktes weiter begünstigt. Ist die Kraft nach oben groß genug, um die Adhäsion zwischen Film und Substrat zu überwinden, löst sich der Film, die Flüssigkeitslamelle bewegt sich weg vom Substrat und es entsteht ein Hohlraum (siehe Abbildung 4.23).

Im Bereich der freistehenden flüssigen Metalllamelle fällt das Substrat als Möglichkeit zum Abtransport der Wärme weg, sodass die Wärme hauptsächlich durch den Film selbst abgeführt wird. Damit bleibt die Lamelle länger in der flüssigen Phase. Wie im vorigen Abschnitt dargestellt kann diese Lamelle aufgrund von rücktreibenden Kräften der Oberflächenspannung anfangen zu schwingen.

Sobald der Strukturierungspuls vorbei ist und keine Wärme nachgeliefert wird, beginnt die Temperatur der Flüssigkeitslamelle zu sinken, bis sie unter den Schmelzpunkt fällt. Daraufhin setzt von den kalten Rändern her die Rekristallisation des Filmes ein. In den Querschnitten vieler untersuchter Hohlstrukturen zeigt sich, dass der freitragende Film im Zentrum eine Verdickung, also mehr Material aufweist als in den Randbereichen der Hohlstruktur (siehe Abbildung 4.8). Nach dem Abheben des flüssigen Films wird auf

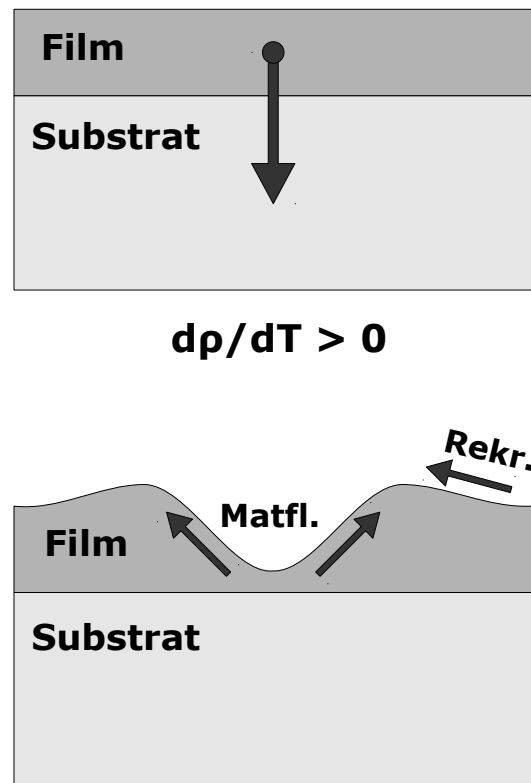
Grund von Kohäsion Material in Richtung Zentrum nachgezogen, ähnlich wie schon im Abschnitt über dicke Filme beschrieben.



**Abbildung 4.23:** Schematische Darstellung des Strukturierungsprozesses für Materialien, welche beim Schmelzen expandieren, wobei *Matfl.* die Richtung des Materialflusses beschreibt und *Rekr.* die Richtung der Rekrystallisation angibt.

Beleuchtet man mit dem periodischen Intensitätsprofil Materialien, welche beim Schmelzen kontrahieren, so sind die Anfänge der Strukturentwicklung noch gleich. Auch in diesem Fall werden periodisch Bereiche geheizt, welche sich ausdehnen, so dass im Film in diesen Bereichen Spannungen auftreten. Wird nun der Schmelzpunkt erreicht, nimmt die Dichte schlagartig zu und der Schwerpunkt des Filmes erfährt eine Beschleunigung in Richtung des Substrates. Diese Beschleunigung führt zu einer Materialbewegung zum Substrat hin. Da das Substrat selbst nicht geschmolzen ist, also starr, kann das Material in diese Richtung nicht weiterfließen. Es bewegt sich lateral und führt um den zentralen Bereich herum zu einer Aufwölbung des Filmes (siehe Abbildung 4.24).

Im Zentrum des betrachteten Bereichs liegt nun ein sehr dünner flüssiger Film vor.



**Abbildung 4.24:** Schematische Darstellung des Strukturierungsprozesses für Materialien, welche beim Schmelzen kontrahieren, wobei *Matfl.* die Richtung des Materialflusses beschreibt und *Rekr.* die Richtung der Rekristallisation angibt.

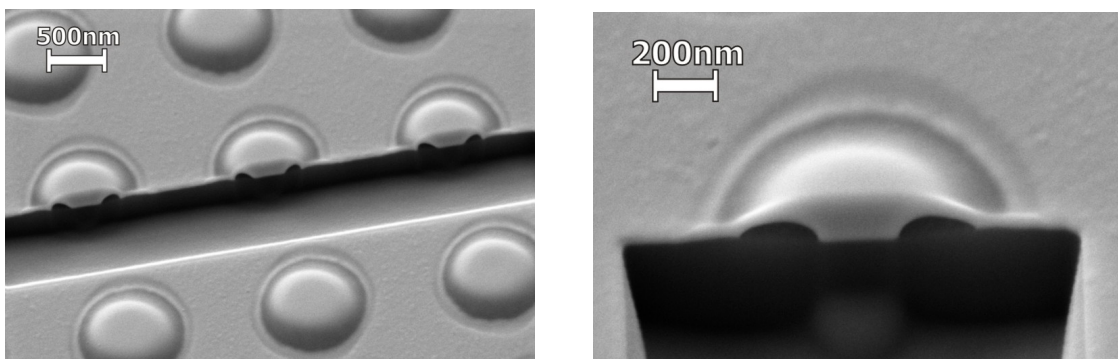
Benetzt das flüssige Material das Substrat nicht, so wird der Film instabil und beginnt aufzureißen. Dies kann über Nukleation oder spinodales Entnetzen geschehen. Sobald ein Loch entstanden ist, möchte der noch flüssige Film um das Loch herum seine Kontaktfläche zum Substrat minimieren. Er zieht sich zurück, solange der Film noch flüssig ist. Da nicht der komplette Film aufgeschmolzen ist, kann sich das Material nicht beliebig weit lateral zurückziehen. Aufgrund der Oberflächenspannung wird das Material nach oben befördert und bildet wulstartige Erhebungen.

Sowohl bei strukturierten Bismutfilmen als auch bei den strukturierten Siliziumfilmen konnte man beobachten, dass trotz gleicher Energiedichte zuerst nur einzelne Löcher auftauchen. Erst näher in Richtung Zentrum des Bestrahlungspots, das heißt bei höheren Fluenzen, ist an jedem Maximum des periodischen Intensitätsmusters auch ein Loch

vorhanden. Dieser Umstand ist leicht zu verstehen in Anbetracht der Tatsache, dass das Aufreißen des Filmes ein statistischer Prozess ist. Das bedeutet, dass auch bei vergleichsweise kurzen Zeiten, in denen der Film flüssig ist dieser aufreißen kann. Betrachtet man dann sukzessive Bereiche mit zunehmender Fluenz, sprich Aufschmelzdauer, so häufen sich die Löcher immer mehr, bis schließlich alle geschmolzenen Bereiche auch aufreißen (siehe Abbildung 4.10 und Abbildung 4.12).

### 4.3.7 Hohlstrukturen mit Fuß

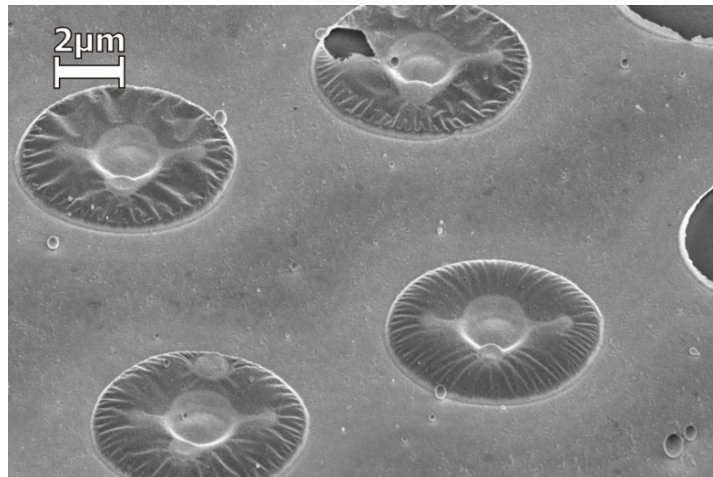
In diesem Abschnitt soll untersucht werden, wie sich die beobachteten hohlen Strukturen im Bereich höherer Intensitäten beziehungsweise längerer Aufschmelzdauern weiterentwickeln. Hinsichtlich dieses Gesichtspunktes wurden mit Dreistrahl-Interferenz strukturierte Tantalfilme im Elektronenmikroskop nochmals näher untersucht. Mit Hilfe des fokussierten Ionenstrahls wurden verschiedene Querschnitte von den hügelartigen Strukturen angefertigt. Man findet Bereiche, in welchen die Strukturen nicht wie in Abschnitt 4.3.2 durchgehend hohl sind; Abbildung 4.25 zeigt dazu beispielhaft einen strukturierten 25 nm (links) und 50 nm (rechts) dicken Tantalfilm. Man kann in beiden Aufnahmen deutlich den Hohlraum zwischen Film und Substrat erkennen. Allerdings ist dieser jeweils durch einen massiven Standfuß im Zentrum unterbrochen. Dies bedeutet, dass der Film im Zentrum das Substrat wieder berührt und sich um diesen zentralen Standfuß herum ein torusförmiger Hohlraum ausbildet.



**Abbildung 4.25:** REM-Aufnahmen nach einem Schnitt mit dem fokussierten Ionenstrahl eines 25 nm (links) und 50 nm (rechts) Tantalfilms.

In Abbildung 4.26 wurde ebenfalls ein 50 nm dicker Tantalfilm mit Dreistrahl-Interferenz strukturiert. In diesem Fall wurde allerdings eine sehr viel größere Periodizität gewählt; diese liegt im Bereich von 9  $\mu\text{m}$ . Die laterale Ausdehnung der einzelnen

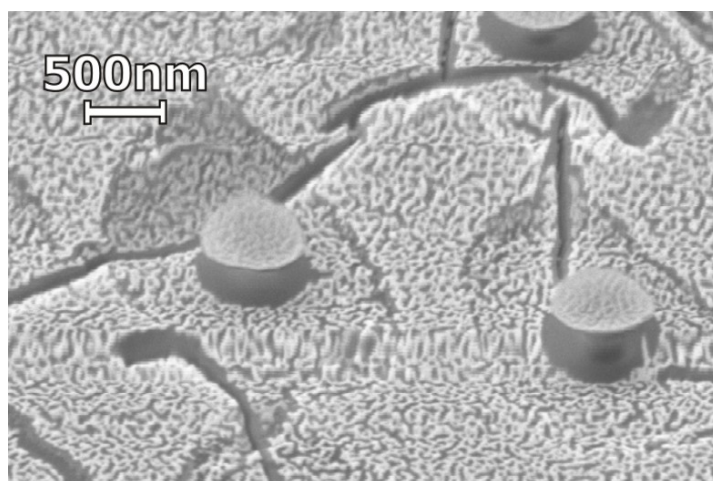
Hügel ist ebenfalls einiges größer und liegt in diesem Fall bei  $6\ \mu\text{m}$ . Man kann den zentralen Fuß auch gut ohne einen FIB-Querschnitt erkennen. Die Membran, die den Standfuß mit dem flachen Film verbindet, ist hier nur noch sehr dünn und kann leicht aufreißen, wie man am obersten der gezeigten Hügel erkennen kann.



**Abbildung 4.26:** REM-Aufnahmen eines 50 nm Tantalfilms.

Abbildung 4.27 zeigt einen 50 nm dicken Tantalfilm, welcher mit Dreistrahl-Interferenz strukturiert und anschließend nasschemisch geätzt wurde. Zum Ätzen der Tantalschicht wurde eine Lösung aus Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) und Natriumhydroxid ( $\text{NaOH}$ ) im Verhältnis 1:1:1 verwendet.

Wie oben beschrieben ist der dünnste Bereich des Tantalfilms die Membran zwischen



**Abbildung 4.27:** REM-Aufnahmen eines mit Dreistrahl-Interferenz strukturierten 50 nm Tantalfilms, welcher anschließend nasschemisch geätzt wurde.

flachem Film und Standfuß, welche demzufolge beim Ätzprozess zuerst verschwindet. Stoppt man den Ätzvorgang zu diesem Zeitpunkt, bleibt der zentrale Standfuß zurück, dessen oberes Ende von einer kreisrunden Fläche abgeschlossen wird. Auf diese Weise lassen sich mit einer Vielzahl an Materialien periodische Metalldisks großflächig und schnell herstellen. Giannetti et al. verwenden periodische Anordnungen von derartigen Mikrodisk<sup>12</sup>, um akustische Oberflächenwellen im darunter befindlichen Substrat anzuregen und deren thermo-mechanischen Eigenschaften zu untersuchen [Gia07]. Mikrodisk aus Halbleitermaterialien weisen sogenannte „Whispering-Gallery“ Moden auf, welche den Vorteil eines hohen Gütefaktors bei kleinen Modenvolumen mit sich bringt. Solche Mikrodisk Laser können in einem Wellenlängenbereich in mehreren scharf getrennten Linien emittieren. Mit der Größe der Disks lassen sich der Wellenlängenbereich und die Laserlinien variieren [Gay99, Mic00, Pet02, Kip04].

Betrachtet man den Anfangszustand der Strukturierung, so wird, ausgelöst durch das Expandieren während des Schmelzprozesses, der flüssige Film vom Substrat weg beschleunigt und hebt dabei ab. Wie schon in Abschnitt 4.3.4 beschrieben wirkt die Oberflächenspannung als rücktreibende Kraft. Nach dem Auftreffen der zentralen Verdickung auf dem relativ kühlen Substrat kann diese dort bei Kontakt verfestigen und es entstehen die beobachteten Hohlstrukturen mit zentralem Standfuß. Ist das Substrat allerdings noch heiß, so kann die Schwingung fortgesetzt werden.

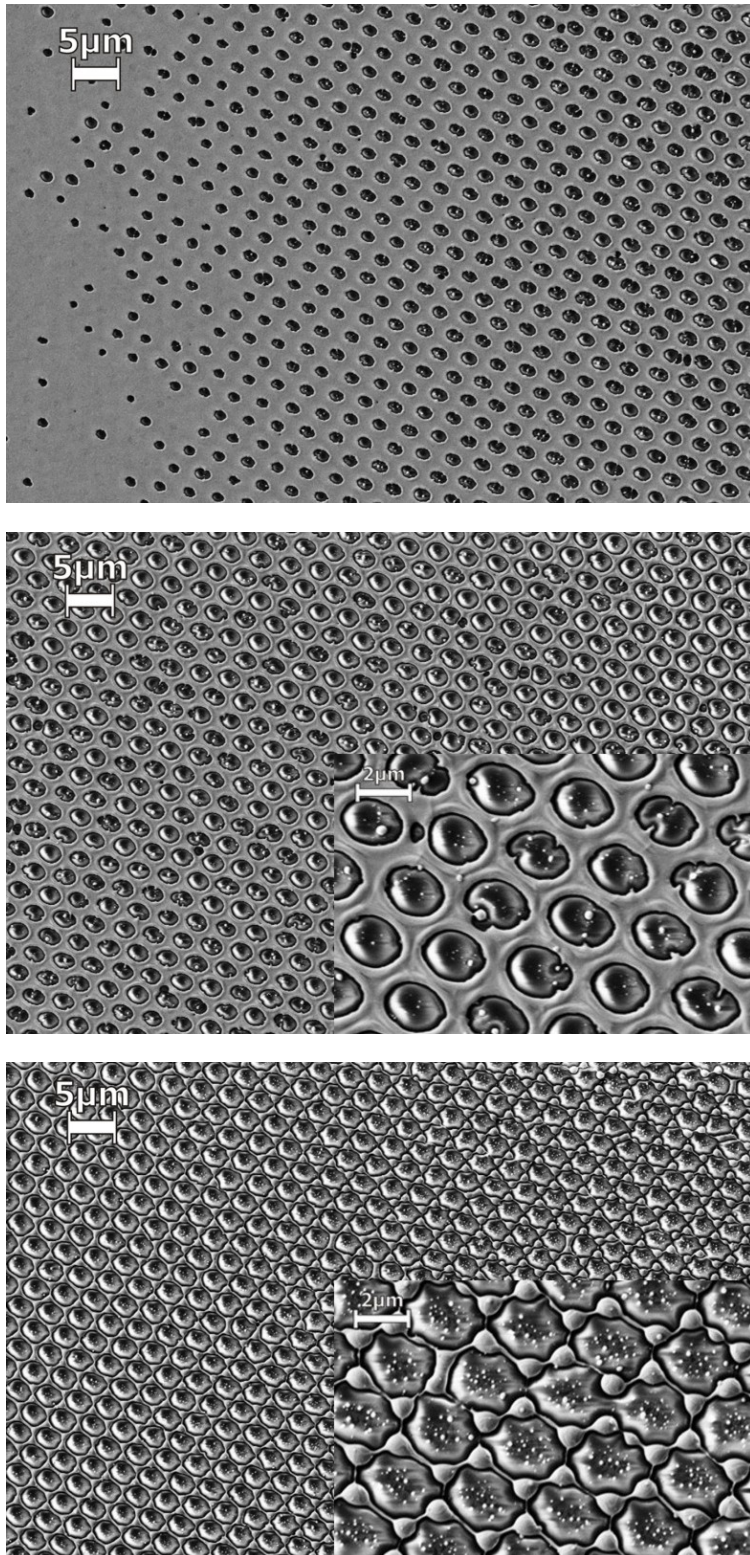
### 4.3.8 Entnetzung

Betrachtet man alle verwendeten Materialsysteme so findet man, dass nicht nur die Materialien mit Dichteanomalie ( $\frac{d\rho}{dT} > 0$ ) periodische Lochstrukturen aufweisen. Auch auf strukturierten Proben aus Materialien mit  $\frac{d\rho}{dT} < 0$  können sich periodische Lochstrukturen ausbilden. Die evolutionären Stadien, welche die jeweiligen Filme bis dorthin durchlaufen, sind allerdings ganz andere.

Zunächst soll erneut ein strukturierter 60 nm Bismutfilm untersucht werden. Abbildung 4.28 zeigt mehrere REM Aufnahmen eines einzelnen Bestrahlungspots, welche in unterschiedlichen Entfernungen vom Zentrum aufgenommen wurden.

---

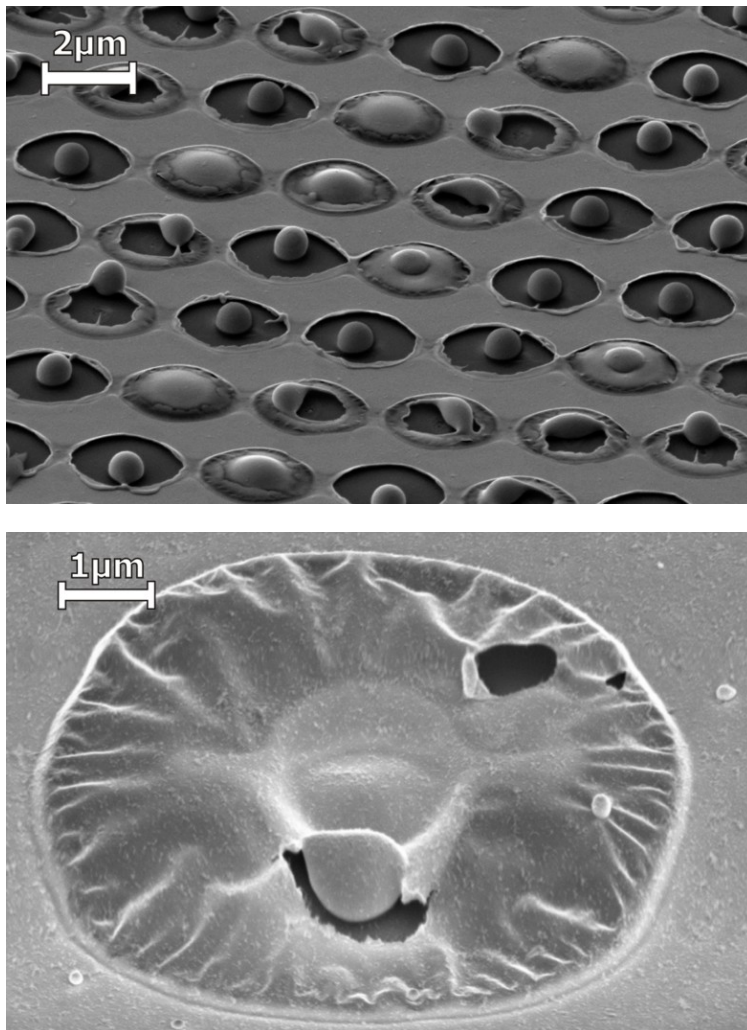
<sup>12</sup>In diesem Fall wurden die Mikrodisk allerdings per Elektronenstrahl Lithographie hergestellt.



**Abbildung 4.28:** REM-Aufnahmen eines 60 nm Bismutfilmes aus dem Randbereich (oben), aus dem Übergangsbereich (mitte) und aus dem zentralen Bereich (unten) des Bestrahlungspots.

Abbildung 4.28 oben stammt aus den Randbereichen des Bestrahlungsspot und weist auf der linken Seite vereinzelte Löcher im flachen Film auf. Zu höheren Energiedichten hin (rechter Bildrand) hat der Film an allen Gitterplätzen des periodischen Musters Löcher ausgebildet. Abbildung 4.28 mitte wurde näher am Zentrum des Spots aufgenommen und zeigt sichtlich größere Löcher. Aufgrund des Gaußprofils des Lasers war in diesem Ausschnitt die Intensität in den Maxima größer als in Abbildung 4.28 oben. Dementsprechend war auch die Zeit, welche die aufgeschmolzenen Bereiche flüssig waren, länger. Wie in Abschnitt 4.3.6 schon beschrieben, benetzt das flüssige Bismut das Glas-Substrat nicht und verkleinert seine Kontaktfläche zum Glas so gut es geht. Je länger das Material flüssig war, umso weiter kann es sich zurückziehen. Allerdings nur so weit, bis es die festen Bereiche des Films erreicht. Die Oberflächenspannung des flüssigen Bismuts führt dann zur Bildung der großen wulstartigen Strukturen um die Löcher herum. Diese kann man deutlich im Inset in Abbildung 4.28 mitte erkennen. Noch näher in Richtung Zentrum wandern die Wülste langsam weiter, bis sie diejenigen der benachbarten Löcher treffen und sich dann mit diesen vereinigen. Dieses Netzwerk aus Flüssigkeitszylindern bricht dann aufgrund von Plateau-Rayleigh Instabilität in einzelne Tröpfchen auf. Abbildung 4.28 unten zeigt diesen Übergang. Auf der linken Seite des Bildes ist das Flüssigkeitsnetzwerk noch komplett zusammenhängend, während sich auf der rechten Seite einige Tropfen bis auf einen sehr dünnen Faden oder schon vollständig abgeschnürt haben.

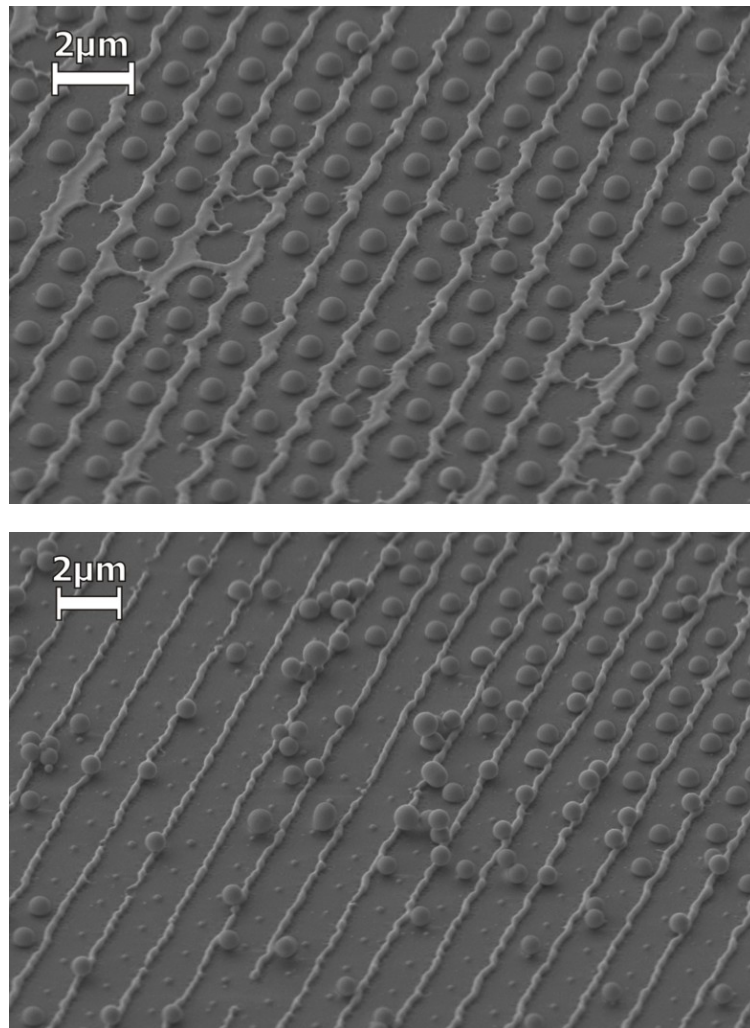
Abbildung 4.29 zeigt ein Material mit  $\frac{d\rho}{dT} > 0$  und zwar zwei 50 nm dicke Tantalfilme. Diese wurden mittels Dreistrahl-Interferenz strukturiert. Wie in Abschnitt 4.3.6 dargestellt, entwickeln sich aus dem flachen Film aufgrund von thermischer Ausdehnung hohle Hügel. Die auf diese Weise erzeugte Flüssigkeitslamelle ist schwingungsfähig und bildet im Zentrum eine Verdickung aus. Im Zuge des Materialtransports ins Zentrum der Lamelle nimmt die Dicke im Bereich zwischen Zentrum und dem noch auf dem Substrat befindlichen Film ab. Ein freistehender flüssiger Film ist nur eine begrenzte Zeit stabil und reißt dann auf. Am wahrscheinlichsten geschieht dies in den Bereichen der geringsten Filmdicke, wie man in Abbildung 4.29 links beobachten kann. Ist die Lamelle nach dem Aufreißen noch hinreichend lang flüssig, zieht die Oberflächenspannung die äußeren Reste der Lamelle zum Rand und bildet einen wulstartigen Rand. Die Verdickung im Zentrum der Lamelle zieht sich zu einer Kugel zusammen. Bleibt die zentrale Verdickung noch mit einem Teil der Membran verbunden, kann die Kugel auch in Richtung des Randes wandern. Bei sehr hohen Fluenzen kann die Lamelle auch bei der Bewegung weg vom Substrat aufreißen, woraufhin die Oberflächenspannung diese im Flug dann



**Abbildung 4.29:** REM-Aufnahme zweier 50 nm Tantalfilme, welche beide mit Dreistrahl-Interferenz, aber unterschiedlichen Periodengrößen strukturiert wurden.

zu einer Kugel zusammenzieht. Diese kann man dann mit einem geeigneten Substrat auffangen. Analog zu Experimenten von Habenicht et al. [Hab05] wurde ein Tantalfilm mit Dreistrahl-Interferenz strukturiert und mit einem Glassubstrat wurden Tantalkugeln aufgefangen. Auf diese Weise lassen sich aus vielen unterschiedlichen Materialien eine hohe Anzahl an gleichgroßen Kugeln im Bereich einiger 100 nm erzeugen.

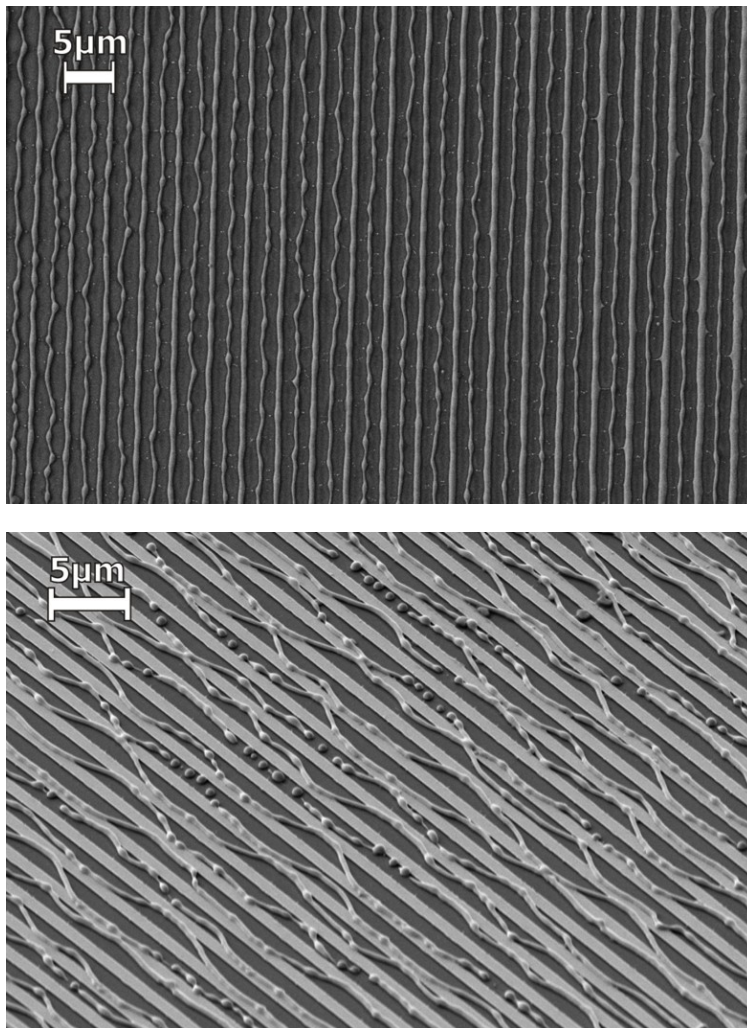
Abbildung 4.30 zeigt REM-Aufnahmen eines unter Wasseratmosphäre mit Dreistrahl-Interferenz horizontal liegend strukturierten 50 nm dicken Tantalfilms. Die Wasseratmosphäre sorgt für schnellere Abkühlraten der flüssigen Kugeln und verringert deren Flugweite, sodass sie nach einer kürzen Wegstrecke wieder auf das Substrat zurücksinken. Abbildung 4.30 oben zeigt einen Bereich mit Kugeln, welche das Substrat gar nicht



**Abbildung 4.30:** REM-Aufnahmen eines 50 nm Tantalfilms unter Wasseratmosphäre mit Dreistrahl-Interferenz strukturiert.

verlassen haben und daher eine flache Unterseite haben. Der Ausschnitt in Abbildung 4.30 unten zeigt viele leere Gitterplätze des periodischen Musters und dafür einige vollständig runde Kugeln, welche verstreut herumliegen.

Betrachtet man das Entnetzungsverhalten nach Bestrahlung mittels Zweistrahl-Interferenz, so findet man sehr ähnliche Ergebnisse (siehe Abbildung 4.31). In dieser Abbildung wurden ein Goldfilm und ein Tantalfilm von je 50 nm Dicke mit Zweistrahl-Interferenz strukturiert. Die Periode des Interferenzmusters für den Goldfilm betrug  $3,5 \mu\text{m}$ . Bevor die Hohlstrukturen aufreißen, kann man diesen Betrag auch als Abstand der Hügel im REM bestimmen. Nach dem Aufreißen und Entnetzen der Strukturen stellt man allerdings eine Halbierung der Periode fest. Analog zur Erklärung der Entnetzung

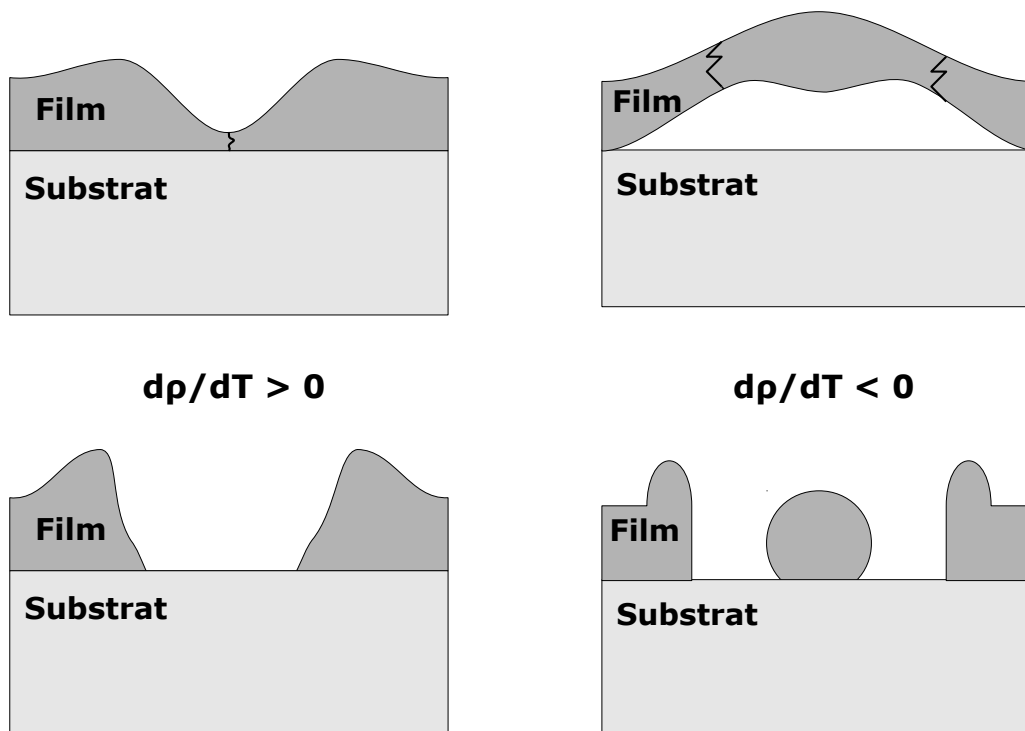


**Abbildung 4.31:** REM-Aufnahmen eines 50 nm Goldfilms (oben) und eines 50 nm Tantalfilms (unten).

bei Dreistrahl-Interferenz reißt auch hier die Flüssigkeitslamelle nahe ihrer Ränder auf. Die zentrale Verdickung bleibt zurück und bildet ähnlich wie der nicht abgehobene Film lange Flüssigkeitszylinder. Wie sich in den REM Aufnahmen für beide Materialien in Abbildung 4.31 schon andeutet, beginnen die flüssigen Zylinder in Folge von Plateau-Rayleigh Instabilität bei langen Aufschmelzdauern in einzelne Tröpfchen zu zerfallen. Das untere Bild weist deutlich zwei unterschiedliche Typen von Linien auf. Zum einen geraden Linien, die die nicht flüssig gewordenen Streifen in den kalten Bereichen des Interferenzmusters anzeigen. Zum anderen sich zwischen diesen geraden Streifen schlängelnde Linien, die an einigen Stellen schon in einzelne Tröpfchen aufgebrochen sind. Die geraden Linien sind nicht flüssig geworden und können sich somit nicht bewegen,

während die zentrale flüssige Linie beweglich ist. Deren Verlauf hängt von den Orten ab, an welchen die hohle Membran zuerst aufreißt, bzw. von denjenigen, an denen sie noch mit den kalten Streifen verbunden ist. Abbildung 4.31 unten zeigt sehr deutlich, dass die Membran nicht überall von den kalten Streifen gelöst hat, sondern an manchen Stellen noch mit diesen verbunden ist. Zwischen diesen Fixpunkten formt die flüssige Membran aufgrund der Oberflächenspannung nun eine durchgehende Linie und führt zu den beobachteten Strukturen.

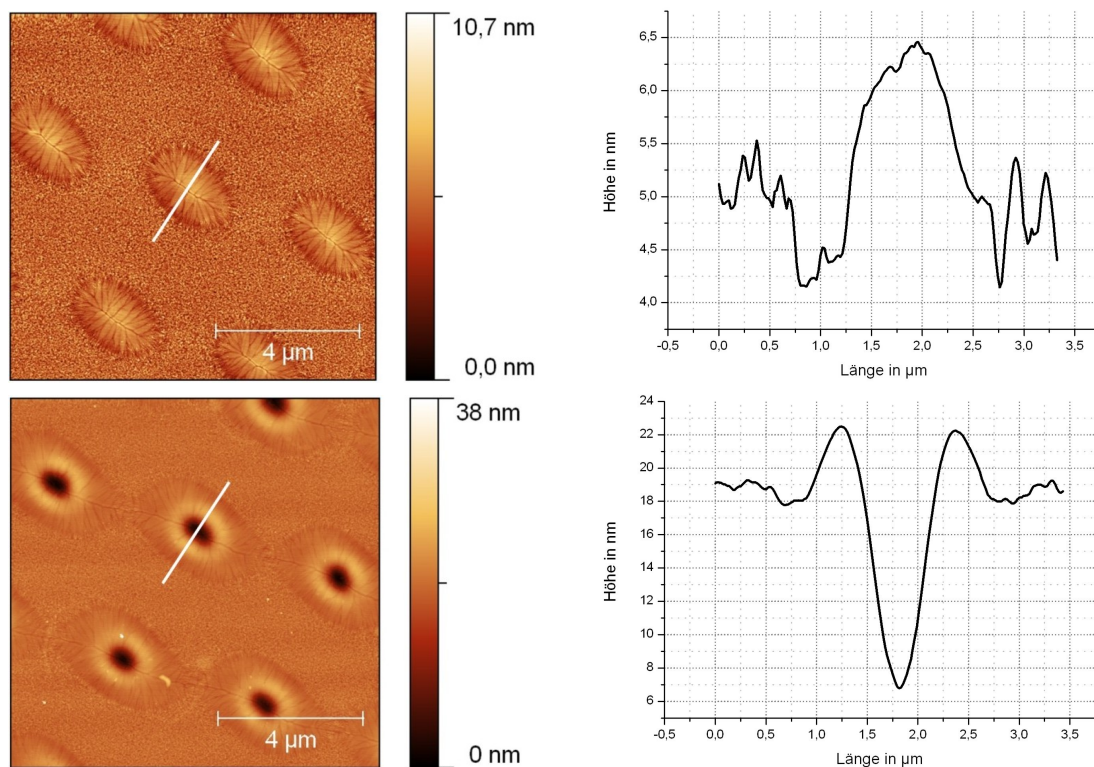
Fasst man die gerade beschriebenen Sachverhalte zusammen, lässt sich das in Abbildung 4.32 gezeigte Modell der Entnetzung für Materialien mit und ohne Dichteanomalie erstellen.



**Abbildung 4.32:** Schematische Darstellung des Prozesses beim Entnetzen des Filmes für Materialien welche beim Schmelzen kontrahieren (links) und Materialien, welche dort expandieren (rechts).

Die flüssige Phase der Materialien soll jeweils das Substrat nicht benetzen. Bei Stoffen mit  $\frac{d\rho}{dT} > 0$  bilden sich Vertiefungen nach Laserbestrahlung aus. Durch Nukleation reißt der flüssige Film in diesen Vertiefungen auf und es entstehen Löcher im Film (siehe Abbildung 4.32). Stoffe mit  $\frac{d\rho}{dT} < 0$  entwickeln hohle hügelartige Strukturen. In dieser Flüssigkeitslamelle findet aufgrund von Kohäsion ein Materialtransport zur Mitte statt.

Die Lamelle reißt in den dünnen Bereichen auf, die Oberflächenspannung zieht den zentralen Bereich zu einer Kugel zusammen und die äußeren Reste zu einem erhöhten Ring. Auch bei Materialsystemen, die sich beim Schmelzen ausdehnen, können Lochstrukturen ohne zentrale Kugel beobachtet werden. Zum einen kann die Kugel wie oben beschrieben weggeflogen sein. Zum anderen liefert die Kohäsion eine weitere mögliche Erklärung dafür. Ist diese nämlich so gering, dass die Lamelle schon beim ersten Abheben vom Substrat aufreißt, konnte sich noch gar keine ausgeprägte Verdickung im Zentrum ausbilden und die dabei entstehenden Entnetzungsstrukturen gleichen denen der Materialklasse mit Dichteanomalie.

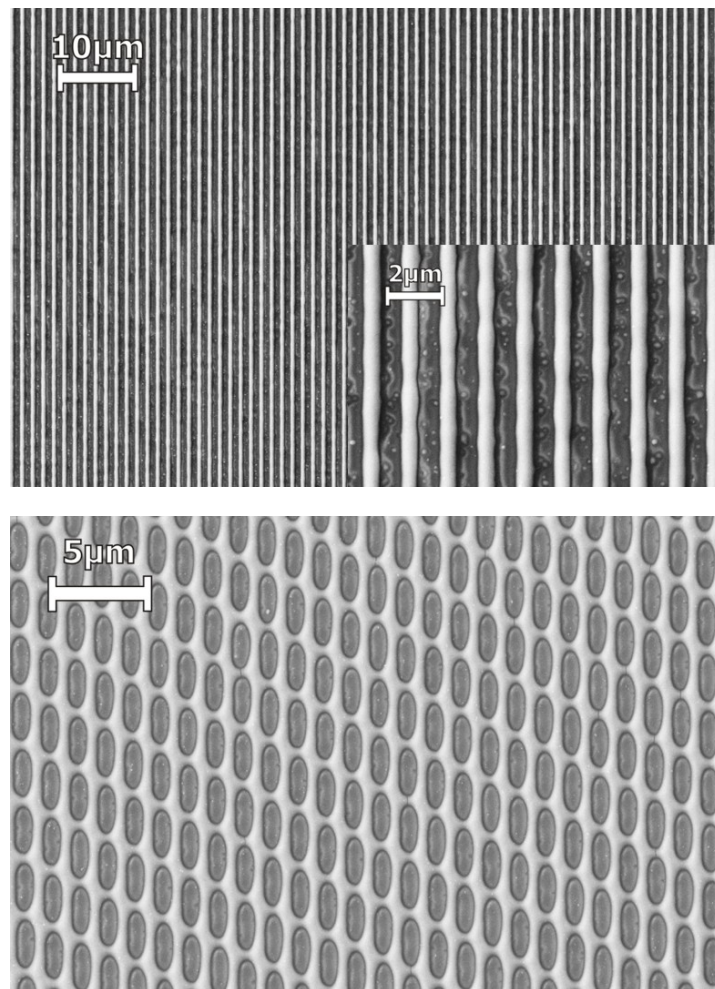


**Abbildung 4.33:** AFM-Aufnahmen eines mit Dreistrahl-Interferenz bestrahlten 50 nm Aluminiumfilms auf einem Siliziumsubstrat mit dazugehörigen Querschnitten.

Abbildung 4.33 zeigt zwei AFM Aufnahmen mit dazugehörigen Querschnitten eines mit Dreistrahl-Interferenz strukturierten 50 nm Aluminiumfilms. Die obere AFM Aufnahme stammt aus den äußersten Bereichen des Strukturierungspots. Mit Hilfe des Querschnitts kann man erkennen, dass sich aus dem flachen Film zuerst eine hügelartige Struktur von ungefähr 1,5 nm Höhe gegenüber dem flachen Film entwickelt. Die Dichte

von Aluminium weist am Schmelzpunkt keine Anomalie auf und so entspricht dieser Befund den Erwartungen aufgrund des vorher vorgestellten Strukturierungsmodells. Der Bereich, in welchem solche Hügel gefunden wurden, ist allerdings sehr schmal. Schon ein wenig näher in Richtung Zentrum des Spots beginnen diese Hügel von der Mitte her aufzureißen (siehe Abbildung 4.33 unten). Wie der zugehörige Querschnitt zeigt, bildet sich die erwartete ringförmige wulstartige Erhebung und ein zentrales Loch, ohne dass Material im Zentrum verbleibt. In Richtung höherer Fluenzen wandert dieser Ring nach außen und die resultierenden Entnetzungsstrukturen gleichen denen, welche bei Materialien mit Dichteanomalie gefunden wurden.

Ein weiteres Beispiel für ein derartiges Verhalten wird in Abbildung 4.34 dargestellt.



**Abbildung 4.34:** REM-Aufnahmen der Entnetzungsstrukturen eines mit Zweistrahl-Interferenz bestrahlten 70 nm Vanadiumfilms (oben) und eines mit Dreistrahl-Interferenz bestrahlten 70 nm Vanadiumfilms (unten).

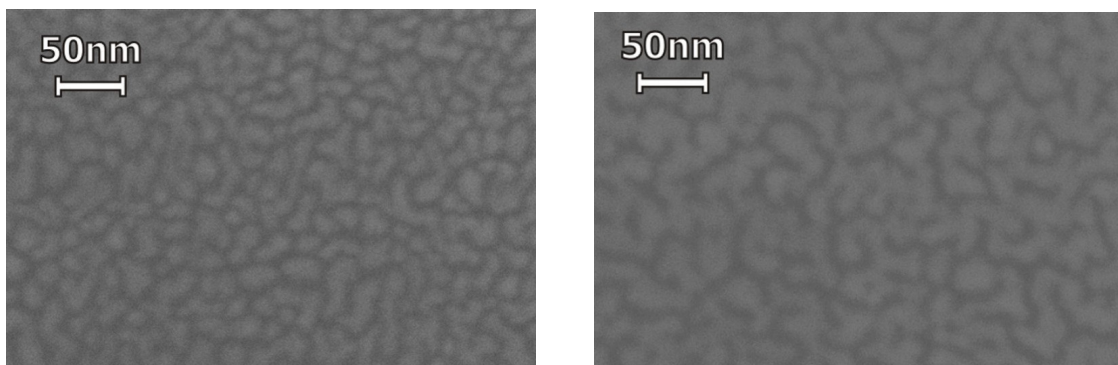
Hier wurde ein 70 nm Vanadiumfilm einmal mit Zweistrahl-Interferenz und in einem zweiten Experiment mit Dreistrahl-Interferenz strukturiert. Auch in diesem Fall riss der Film direkt nach dem Abheben auf und somit findet sich kein Material zwischen den Streifen bzw. im Zentrum der entnetzten Ellipsen. Im Allgemeinen gibt es für jedes Material eine minimale Schichtdicke, unterhalb derer sich keine Hohlstrukturen erzeugen lassen, da der Film, sobald er flüssig wird, aufreißt und entnetzt.

## 4.4 Anwendungen der Laserinterferenz-Lithographie

### 4.4.1 Laserinterferenz zur Herstellung periodischer Nanopartikel

In Kooperation mit der Forschergruppe um Professor Carmen Afonso<sup>13</sup> in Madrid wurde die Methode der Einzelpuls-Laser-Interferenz-Lithographie angewendet, um periodisch angeordnete Metallnanopartikel herzustellen und diese anschließend zu charakterisieren [Pel12]. Zu diesem Zweck wurden per Laserstrahlverdampfen Goldfilme auf Glas-Substraten mit Schichtdicken unterhalb der Perkolationschwelle hergestellt. Dabei ist zu beachten, dass zwischen Substrat und Metallfilm eine 10 nm dicke Pufferschicht aus amorphem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgebracht wurde. Da bei Filmen unterhalb der Perkolationschwelle eine Schichtdicke nicht richtig definiert ist, werden die Proben im Folgenden über die Anzahl der zum Herstellen der Schicht verwendeten Laserpulse beschrieben.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.35 zeigen die Struktur zweier Goldfilme, wie sie in unbestrahltem Zustand aussieht. Der linke Film wurde mit 2500 Pulsen hergestellt, während beim rechten Film 3500 Pulse verwendet wurden. Die Bedeckung der Oberfläche mit Gold bei der linken Probe mit 68% ist, wie erwartet, kleiner als bei der rechten Probe mit 78%. Man sieht, dass die 3500er Probe schon nah an der Perkolationschwelle ist. Hier bildet das Gold lange zusammenhängende Strukturen und nur wenige einzelne Nanopartikel sind zu erkennen (rechtes Bild), während die 2500er Probe (linkes Bild) deutlich mehr einzelne unregelmäßige Nanopartikel aufweist.

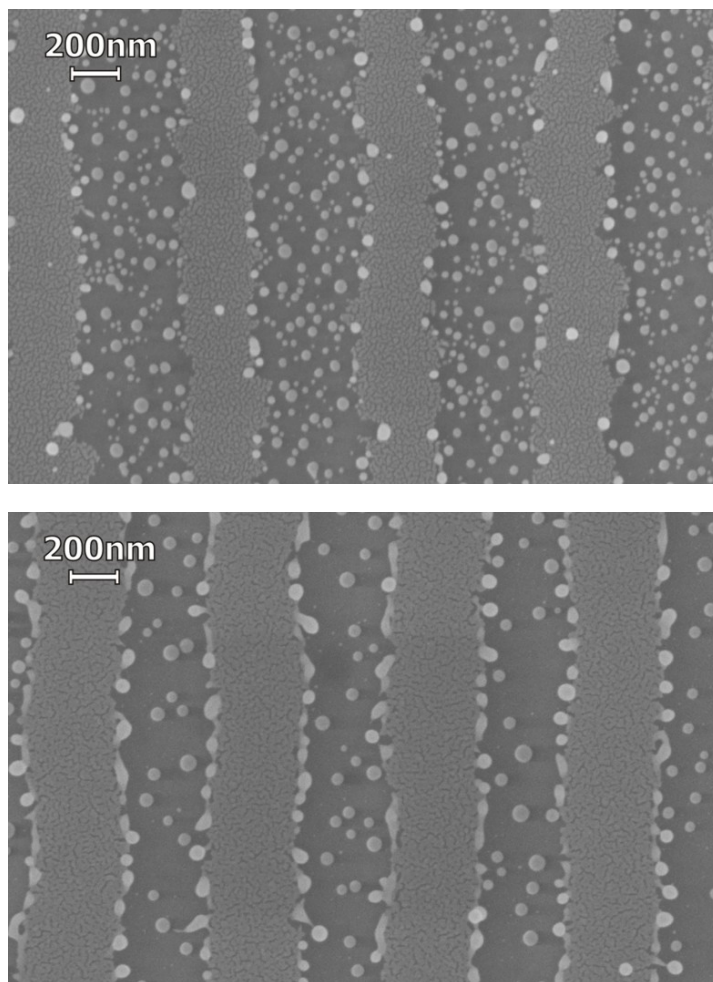


**Abbildung 4.35:** REM-Aufnahmen der 2500er Goldprobe (links) und der 3500er Goldprobe (rechts) im Ursprungszustand vor der Laser Bestrahlung.

Zur Durchführung der Interferenz-Experimente wurde die vierte Harmonische ( $\lambda = 266 \text{ nm}$ ) des Nd:YAG Lasers in einer Dreistrahl Konfiguration verwendet. Abbildung

<sup>13</sup>Prof. Carmen N. Afonso, Instituto de Optica, CSIC, Madrid

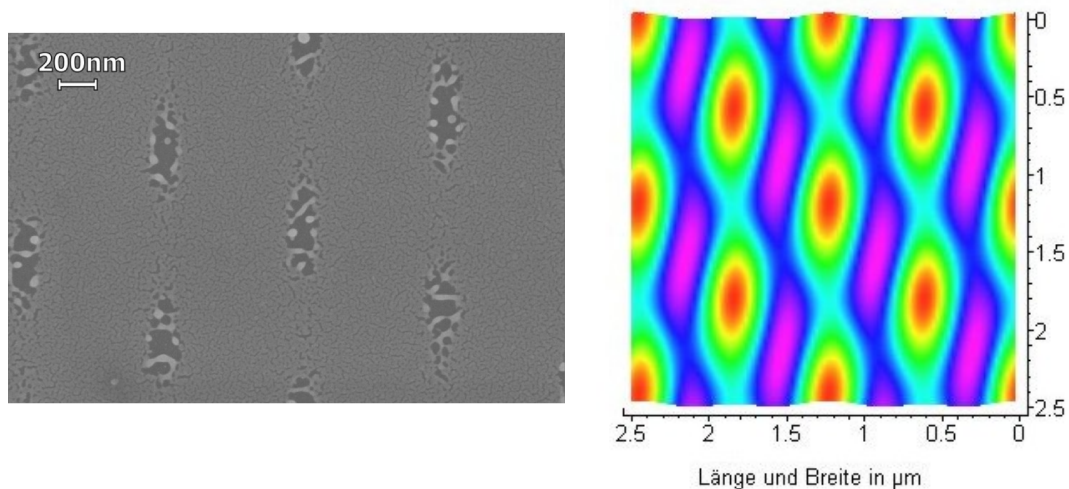
4.36 zeigt je eine REM Aufnahme der beiden Proben aus einem Bereich mittlerer Fluenzen, wobei das obere Bild die 2500er Probe zeigt und das untere die 3500er Probe. In beiden Aufnahmen kann man periodisch wiederkehrende Bereiche erkennen, welche den ursprünglichen Zustand der Filme aufweisen. Dazwischen hat sich die Struktur sehr stark verändert; das Gold hat hier runde gut separierte Nanopartikel gebildet. Die Laser Bestrahlung hat hier das Gold zum Schmelzen gebracht und da das Gold das Substrat nicht benetzt, minimiert es seine Kontaktfläche und bildet sphärische Partikel.



**Abbildung 4.36:** REM-Aufnahmen der 2500er Goldprobe (oben) und der 3500er Goldprobe (unten) nach Bestrahlung mit Dreistrahl-Laserinterferenz im Bereich mittlerer Fluenzen.

Nun ist es allerdings auf den ersten Blick überraschend, dass ein Dreistrahl-Experiment kein zweidimensionales periodisches Punktmuster, sondern ein eindimensionales Linienmuster erzeugt. Das erwartete Punktmuster findet man erst bei sehr

niedrigen Fluenzen, wo gerade die ersten Bereiche beginnen sich zu verändern (siehe Abbildung 4.37 links). Bestimmt man das Verhältnis der Intensitäten der drei Teilstrahlen, so ergibt dieses sich zu  $1 : 0.279 : 0.422$ . Dabei beschreibt der Wert 0.279 den oberen Teilstrahl, während die anderen beiden Werte von den waagerechten Teilstrahlen herrühren. Simuliert man damit die erwartete Intensitätsverteilung, so erhält man Abbildung 4.37 (rechts). Ein Vergleich mit der REM-Aufnahme zeigt eine hervorragende Übereinstimmung und deutet auch den Grund für das Linienmuster bei höheren Fluenzen an. Aufgrund der unterschiedlichen Intensitäten der Teilstrahlen und vor allem des relativ schwachen oberen Strahls sind die Maxima in vertikaler Richtung nicht vollständig voneinander getrennt, sondern durch einen Bereich schwacher, aber nicht verschwindender Intensität verbunden. Für niedrige Fluenzen überschreiten nur die Maxima den Schwellwert für strukturelle Veränderungen und man erhält das erwartete Punktmuster. Bei höheren Fluenzen allerdings machen dies in vertikaler Richtung auch die Bereiche zwischen den Maxima und aus dem 2D Punktmuster wird allmählich ein 1D Linienmuster.

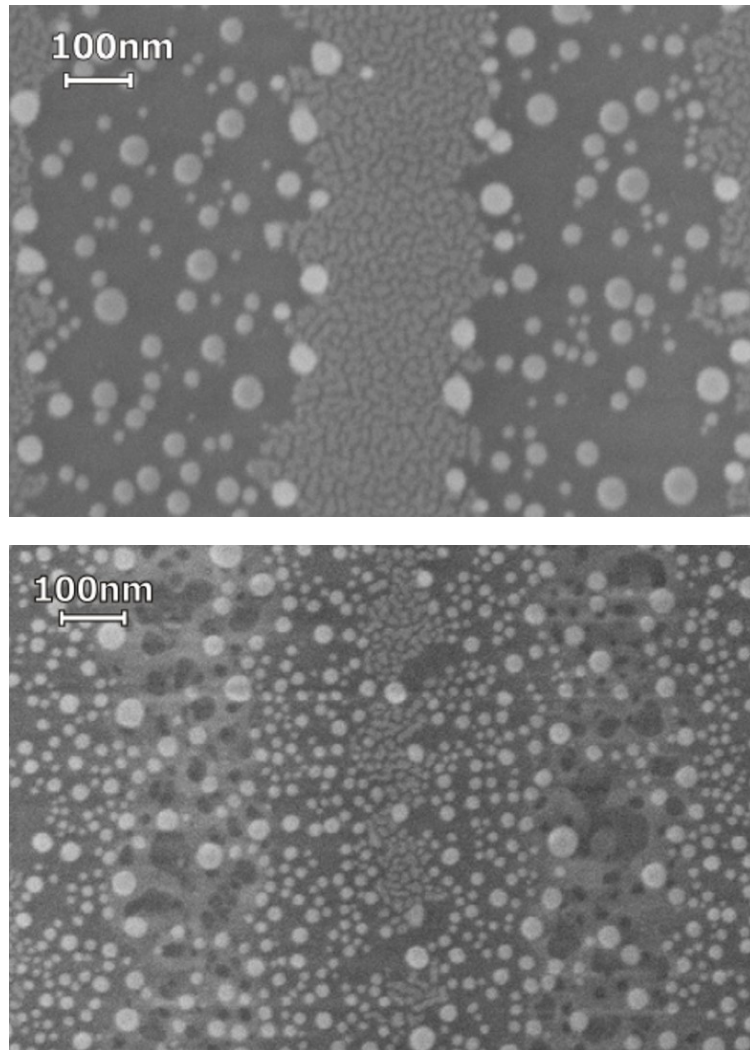


**Abbildung 4.37:** REM-Aufnahme der 3500er Goldprobe (links) aus einem Bereich niedriger Fluenzen nahe des Schwellwertes für strukturelle Veränderungen und einer simulierten Intensitätsverteilung bei Berücksichtigung der gemessenen experimentellen Bedingungen (rechts).

Bei genauerer Betrachtung sind die durch die Laserbestrahlung entstehenden Nanopartikel nicht homogen, sowohl was ihre Größe als auch ihre Position betrifft. Wie man in Abbildung 4.36 beobachten kann, kommen große Nanopartikel bevorzugt an der Grenze zwischen dem transformierten Bereich und dem nicht-transformierten Bereich vor. Dies ließe sich zum einen durch Oberflächen-Thermophorese erklären. Dabei wandern

Partikel auf einer Oberfläche aufgrund von Brown'scher Bewegung in Anwesenheit von starken thermischen Gradienten von heißen in kalten Gebiete [Mas08]. Zum anderen begünstigt auch das inhomogene Schmelzen des Goldes den Massetransport in die kalten Bereiche. Durch den thermischen Gradienten beginnt das Gold von einer Seite her an zu schmelzen. Die Flüssigkeit wird dann aufgrund der Oberflächenspannung in Richtung des noch festen Goldes, das heißt in die kalten Bereiche, gezogen. Die 2500er Probe besteht aus unregelmäßigen teilweise auch sehr kleinen Goldpartikeln, welche dann vollständig schmelzen, ohne Kontakt zu noch festem Gold zu haben. Daher sieht man auf den REM-Aufnahmen im transformierten Bereich dieser Probe auch einige kleine Nanopartikel. Die 3500er Probe hingegen befindet sich nahe an der Perkolationschwelle, hier findet man sehr lange mäandernde Goldpartikel. Bei diesen ist das geschmolzene Gold fast immer in Kontakt mit festem Gold und dadurch ist das Ansammeln der großen Goldpartikel an der Grenze des nicht-transformierten Bereichs wesentlich ausgeprägter (siehe Abbildung 4.36).

Die zwei REM-Aufnahmen in Abbildung 4.38 zeigen einen Bereich der 2500er Probe, welcher mit einem einzigen Laserpuls bestrahlt wurde (oben), und einen Bereich, welcher mit 10 Pulsen nacheinander bestrahlt wurde (unten). Durch diese Mehrfachbestrahlung hat sich der transformierte Bereich vergrößert und man beobachtet nur noch einen kleinen unregelmäßigen Streifen nicht-transformierten Materials. Ein Vergleich beider REM Aufnahmen zeigt, dass durch wiederholte Bestrahlung vor allem kleine Nanopartikel entstehen. Außerdem lassen sich schwarz erscheinende Löcher in den heißen Gebieten beobachten. Die strukturellen Veränderungen beim ersten Puls wurden oben schon beschrieben. Die Auswirkungen des zweiten Pulses unterscheiden sich von denen des ersten wesentlich. Da in den heißen Gebieten sich die Form und Größe der Goldpartikel verändert hat und diese auch nicht mehr flächig liegen, ändert sich die Absorption des Laserpulses. Ein großer Teil der Energie wird nun in der Aluminiumoxid Pufferschicht absorbiert, welche dadurch aufreißt und als schwarze Löcher in Abbildung 4.38 (unten) sichtbar ist. Die einzeln liegenden Goldkugeln in den heißen Gebieten verändern sich durch mehrfache Bestrahlungen nur unwesentlich. Die nicht-transformierten Goldpartikel im Bereich niedriger Fluenz werden durch jeden Puls nur angeschmolzen und ändern ihre Form dabei nur wenig. Doch durch wiederholte Bestrahlungen können sie sich nach und nach zu Kugeln umformen. Aufgrund dieser allmählichen Umformung kommen die einzelnen Partikel nur selten mit anderen Partikeln in Kontakt und bilden daher hauptsächlich kleinere Kugeln.



**Abbildung 4.38:** REM-Aufnahmen der 2500er Goldprobe in einem Bereich mittlerer Fluenzen nach einem Laserpuls (oben) und in einem Bereich mittlerer Fluenzen nach 10 Laserpulsen (unten).

### 4.4.2 Laserinterferenz in der Photovoltaik

In Zusammenarbeit mit der Forschergruppe um Dr. Barbara Terheiden aus der Arbeitsgruppe Photovoltaik der Universität Konstanz wurde die Verwendung der gepulsten Laserinterferenz als einer der Prozessschritte bei der Herstellung einer Solarzelle untersucht. Bei einer Solarzelle werden durch das Bestrahlen einer Halbleiteroberfläche mit Licht Ladungsträgerpaare erzeugt; mit Hilfe eines Potentialunterschiedes, welcher meist durch einen pn-Übergang realisiert wird, können diese Paare getrennt werden. Daraufhin können sie einem Stromkreis zugeführt werden. Dazu muss die Halbleiteroberfläche mit einem Metallfilm kontaktiert werden, zum einen am Emitter und zum anderen an der Basis. Befindet sich der Emitter auf der lichtzugewandten Seite des Halbleitersubstrats, so wird dieser nicht durch einen durchgehenden Metallfilm kontaktiert, sondern durch eine Vielzahl an schmalen zueinander parallelen sogenannten Metallfingern. Damit möglichst viel Licht im Halbleitersubstrat absorbiert werden kann, wird versucht, die Metallfinger sehr schmal und mit großem Abstand zueinander auf dem Substrat zu realisieren. Andererseits steigen die elektrischen Serienwiderstandsverluste mit wachsendem Abstand und schmaler werdenden Fingern. Daher muss ein Mittelweg bezüglich dieser beider Aspekte verwirklicht werden.

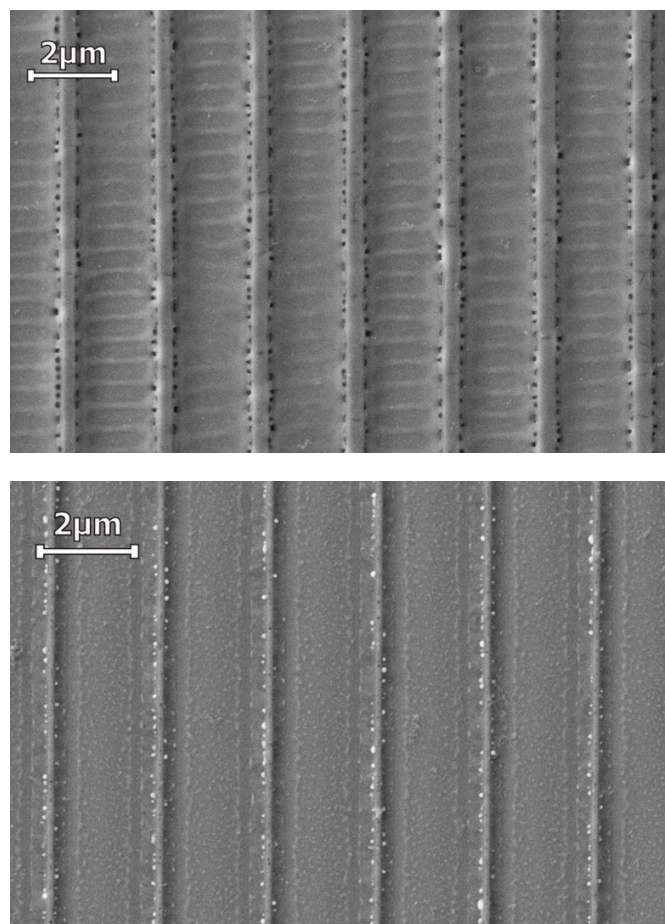
Emitter und Basis können auch an derselben Seite einer Solarzelle angebracht werden, meist dann mittels einer ineinander verzahnten sogenannten Interdigitalstruktur. Auch bei diesem Konzept muss ein Kompromiss gefunden werden, zwischen den elektrischen Serienwiderstandsverlusten, welche möglichst breite Finger mit geringem Abstand bevorzugen, und Rekombinationsverluste. Diese rühren von den mit Metall beschichteten Flächen her und werden durch schmale Finger mit großem Abstand erniedrigt.

Gewöhnlich gibt es zwei Ansätze um solche Metallstrukturen auf das Halbleitersubstrat aufzubringen. Zum einen kann das Metall als vollständiger Film aufgebracht und anschließend lokal entfernt werden. Dies lässt sich einerseits durch lokales Verdampfen mittels eines Lasers verwirklichen und andererseits durch Wegätzen von lithographisch vordefinierten Bereichen. Ein großer Nachteil der beiden Verfahren ist der Verlust eines Teiles des vorher aufgebrauchten Metalls und speziell bei lithographischen Verfahren der erhöhte Zeit- und Materialaufwand.

Ein zweiter Ansatz ist es, das Metall direkt mit einem vorgegebenen Muster auf die Halbleiteroberfläche aufzubringen. Dabei kann das Metall durch eine Maske hindurch aufgedampft oder gesputtert oder durch ein Siebdruckverfahren als Metallpaste aufgedruckt und anschließend eingefeuert werden. Eine Breite von 50  $\mu\text{m}$  der Metallfinger kann aus technischen Beschränkungen kaum unterschritten werden. Um Verluste aufgrund von

Abschattung zu vermeiden, muss dann der Abstand der Metallfinger entsprechend vergrößert werden, was wiederum die elektrischen Serienwiderstandsverluste erhöht.

Mit der gepulsten Laserinterferenz lassen sich über die Entnetzungsprozesse bei hohen Fluenzen ebenfalls derartig periodisch angeordnete Metallfinger erzeugen. Der Materialverlust dieser Methode ist sehr gering, da nur ein minimaler Teil des Materials ablatiert wird. Die periodischen Strukturen werden, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, durch Materialtransport auf der Oberfläche erzeugt. Abbildung 4.39 zeigt die REM Aufnahmen eines strukturierten 50 nm Aluminiumfilms (oben) und eines 20 nm Aluminiumfilms (unten); beide Filme wurden mit Zweistrahl-Interferenz bestrahlt. Wie schon vorher ausgeführt,



**Abbildung 4.39:** REM-Aufnahmen eines mit Zweistrahl-Interferenz strukturierten 50 nm (oben) und 20 nm Aluminiumfilms auf einem Silizium-Wafersubstrat.

bilden sich bei der Strukturierung von Aluminiumfilmen hohle Hügelstrukturen, die jedoch sehr schnell aufreißen. Nun setzt die Entnetzung ein, wobei die flüssigen Bereiche des Aluminiumfilms sich in Richtung der kalten Bereiche bewegen. Somit entwickelt

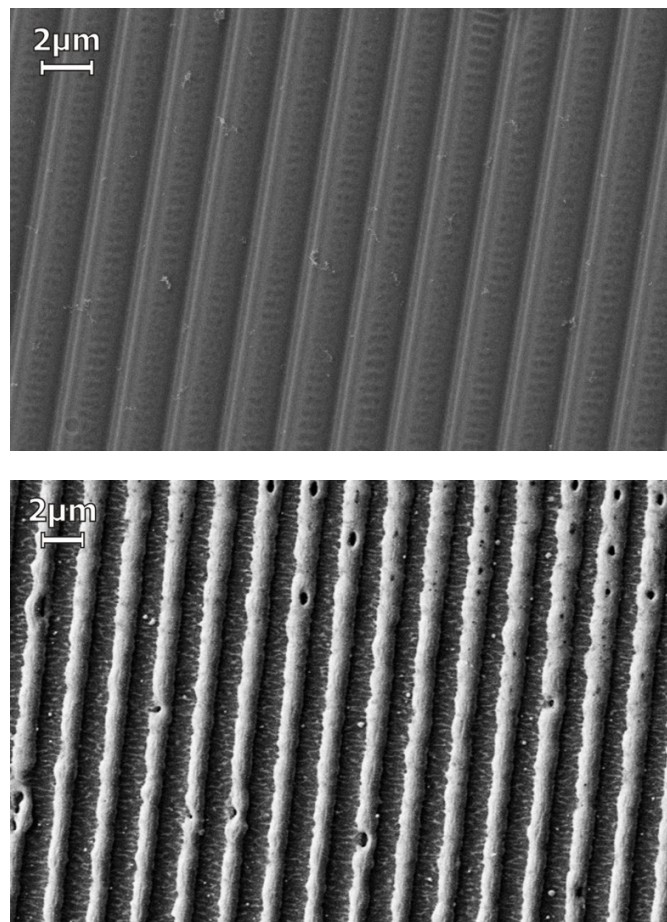
sich aus einer periodischen Hügelstruktur eine periodische Anordnung von Aluminiumstreifen. Der Abstand zwischen zwei derartig hergestellten Aluminiumfingern beträgt im oberen Bild ungefähr  $1,8\ \mu\text{m}$ , wobei die Fingerbreite bei  $370\ \text{nm}$  liegt. Im unteren Bild misst sich der Abstand zu  $2\ \mu\text{m}$  und die Breite der Finger zu  $150\ \text{nm}$ . Dabei ist zu beachten, dass die Periode des Interferenzmusters bei beiden Proben gleich war. Die Breite der Aluminiumfinger korreliert bei gleicher Periode des Interferenzmusters unter anderem mit der Schichtdicke des Aluminiumfilms. Ein weiterer Parameter, der die Breite der Finger bestimmt, ist die Aufschmelzdauer, d.h. die Zeitspanne, in der die Entnetzung weiterlaufen kann und damit die Fluenz des verwendeten Laserpulses.

Betrachtet man Abbildung 4.39 oben genauer, so kann man eine zweite Periodizität senkrecht zu den Aluminiumfingern erkennen. Eine mögliche Erklärung könnte das spinodale Entnetzen liefern. Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, kann bei einem unvollständig benetzendem Film unterhalb einer kritischen Schichtdicke spinodales Entnetzen einsetzen. Die Wellenlänge der schnellsten sich entwickelnden Mode wird über  $\lambda_m = 2\pi\sqrt{\frac{2}{3}\frac{d^2}{a}}$  bestimmt, dabei gibt  $d$  die Schichtdicke an und  $a$  einen materialabhängigen Parameter. Dieser Parameter kann durch  $a \approx \sqrt{\frac{|A|}{2\pi\sigma}}$  genähert werden, wobei  $A$  die Hamakerkonstante des Systems und  $\sigma$  die Oberflächenspannung des Aluminiums angibt [Gen03]. Die Hamakerkonstante für das vorliegende System  $\text{SiO}_2\text{-Al}$  konnte leider in der Literatur nicht gefunden werden und wird daher nur ganz grob mit  $A = 20 \cdot 10^{-20}\ \text{J}$  abgeschätzt<sup>14</sup>; die Oberflächenspannung für Aluminium wird mit  $\sigma = 0,914\ \text{N/m}$  angegeben [Iid88]. Zur Abschätzung der Filmdicke wurde an der Probe im Elektronenmikroskop ein Schnitt mit der FIB durchgeführt und diese zu  $d = 8\ \text{nm}$  bestimmt. Allerdings muss beachtet werden, dass die Schnittkanten immer etwas dicker sind als die eigentliche Schichtdicke, was gerade bei so dünnen Schichten einen Faktor 2 ausmachen kann. Die schnellste sich entwickelnde Wellenlänge berechnet sich damit zu  $\lambda_m = 1,76\ \mu\text{m}$ . Misst man die Periodizität der waagerechten Linien in Abbildung 4.39 auf den REM-Aufnahmen aus, so ergibt sich eine Periode von ungefähr  $500\ \text{nm}$ . Dies ist zwar nur ein Viertel der berechneten Periodizität, allerdings war auch die Abschätzung der Hamakerkonstante nur grob möglich und die der Schichtdicke ebenfalls. Da die Schichtdicke quadratisch in die Wellenlänge eingeht, lässt schon eine  $2 - 4\ \text{nm}$  dünnere Schicht den berechneten Wert in den Bereich der experimentell beobachteten rücken. In den Anfangsstadien des Entnetzens des Aluminiumfilms tritt die senkrechte Periode noch nicht auf. Erst weiter in Richtung Zentrum des Bestrahlungsspot, sprich zu längeren Aufschmelzdauern hin, taucht die-

<sup>14</sup>In der Literatur wird die Hamakerkonstante für verschiedene  $\text{SiO}_2\text{-Metall}$ -Systeme im Bereich  $(10 - 30) \cdot 10^{-20}\ \text{J}$  angegeben.

se auf. Dies würde ebenfalls zur spinodalen Entzetzung passen, da hier die Moden sich aus Fluktuationen der Schichtdicke erst allmählich entwickeln müssen. Zur stichhaltigen Klärung dieser zusätzlich auftretenden senkrechten Periode, sind allerdings weitere Experimente notwendig. Vor allem eine Variation der Schichtdicke in Korrelation mit der Periode der senkrechten Linien könnte, aufgrund der quadratischen Abhängigkeit der kritischen Wellenlänge von der Schichtdicke, wichtige Informationen bzgl. des spinodalen Entnetzens als Entstehungsmechanismus dieser Linien liefern. Wie man unter anderem anhand dieser Linien in Abbildung 4.39 oben sieht, läuft die Entzetzung nicht vollständig ab, sondern ein sehr dünner Aluminiumfilm bleibt auch in den Zwischenbereichen zurück. In Hinblick auf die industrielle Anwendung müsste geklärt werden, in wieweit dies die Effektivität der Solarzelle beeinflusst. Gegebenenfalls wird ein kleiner Ätzschritt notwendig, welcher diese Schicht dann entfernt.

Zwei weitere häufig in der Solarindustrie verwendeten Materialien sind in Abbildung



**Abbildung 4.40:** REM-Aufnahmen eines mit Zweistrahl-Interferenz strukturierten 50 nm Titanfilms (oben) und 72 nm Silberfilms auf einem Silizium-Wafersubstrat (unten).

4.40 zu sehen. Die obere Abbildung zeigt die REM Aufnahme eines strukturierten 60 nm Titanfilms, die untere die eines 72 nm Silberfilms. Auch bei diesen Materialien lassen sich mit der Interferenztechnik periodisch angeordnete Metallfinger herstellen. Ähnlich wie bei der 50 nm Aluminiumprobe kann man bei genauer Betrachtung auch bei dem strukturierten Titanfilm die senkrechte Periode zwischen den Metallfingern erkennen.

Die Methode der gepulsten Laserinterferenz stellt sich als eine sehr flexible Technik zur Erzeugung von periodischen Metallfinger-Strukturen dar. Sie ist auf viele verschiedene Materialsysteme direkt anwendbar, ohne aufwendige Änderungen vornehmen zu müssen. Über die Periode des Interferenzmusters, die Fluenz des Laserpulses sowie über die Schichtdicke des aufgetragenen Metallfilms kann der Abstand und die Breite der Finger einfach variiert werden. Die Größe der strukturierten Bereiche lag in den unternommenen Experimenten im Bereich von einigen Quadratmillimetern, was für die industrielle Anwendung bei Weitem nicht ausreichend ist. Mittels stärkerer Laserquellen kann man die notwendigen Fluenzen auch bei größeren Strahldurchmessern realisieren und damit auch den strukturierten Bereich vergrößern. Um jedoch wirklich großflächig zu strukturieren, reicht dies alleine nicht aus. Ein Abrastern der Probe mit vielen aufeinanderfolgenden Strukturierungspulsen über eine entsprechend steuerbare Optik oder Substrathalterung ermöglicht dann fast beliebig große Flächen zu strukturieren. Schon erste Versuche dazu, bei denen der Verschiebetisch unter der Probe nach jedem Schuss „von Hand“ in Längsrichtung verschoben wurde, zeigten bei Betrachtung im REM keine auffälligen Versetzungen der Metallfinger.

## 5 Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein Strukturierungsmodell für die gepulste Laserinterferenz vorgestellt, mit welchem die experimentell erzeugten periodischen Strukturen erklärt werden konnten. Dabei wurde zwischen zwei Materialklassen aufgrund ihres Verhaltens beim Schmelzen unterschieden. Materialien mit  $\frac{d\rho}{dT} > 0$  am Schmelzpunkt bilden Täler aus, während bei Materialien mit  $\frac{d\rho}{dT} < 0$  Hügel entstehen.

Um das Verständnis der Strukturentwicklung noch zu vertiefen, wäre es wichtig, die exakten Fluenzen in jedem Bereich des Strukturierungsspots zu kennen. Dazu gehört zuallererst eine in-situ Messung der Energie pro Laserpuls, z.B durch Auskoppeln eines Teils der Ausgangsenergie. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Güte des Interferenzmusters nicht durch das Auskoppellement gestört wird. Die bisherigen Experimente haben allerdings gezeigt, dass schon ein einziges weiteres optisches Bauelement im Versuchsaufbau zusätzliche Interferenzterme bzw. Periodizitäten auslösen kann. Mit den derart gewonnenen Daten zu den Fluenzen kann mittels geeigneter Simulationen die Temperaturverteilung sowie die Temperaturverläufe auf der Probenoberfläche beschrieben werden.

Es gibt theoretische Vorhersagen [Yu10], wonach es möglich ist, magnetische Domänen mittels thermischer Gradienten zu verschieben. Allerdings müssen dazu die Gradienten in einem Bereich von  $200 \text{ K}/\mu\text{m}$  sein. Erste Simulationen für die gepulste Laserinterferenz zeigen, dass hier thermische Gradienten von mehr als  $500 \text{ K}/\mu\text{m}$  ohne Probleme realisiert werden können. Sind die Veränderungen der Domänenwände nur gering, so kann es schwierig sein, diese zuverlässig zu identifizieren. Aufgrund der Periodizität des Interferenzmusters kann man mit der gepulsten Laserinterferenz bei einem einzigen Experiment eine Vielzahl derartiger Veränderungen in einer periodischen Anordnung gleichzeitig betrachten. Dies vereinfacht deren Analyse ungemein.

Ein weiterer wichtiger Aspekt betrifft die zeitaufgelösten Messungen. In diesem Bereich wären systematische Messungen für verschiedene Materialsysteme hilfreich, um das Schwingungsverhalten und den Entstehungsprozess der Strukturen noch genauer zu verstehen. Wichtige Parameter wie beispielsweise Periodizität, Schichtdicke und Ener-

---

gieabhängigkeit wären dabei zu variieren. Eine simultane Messung bei zwei verschiedenen Wellenlängen könnte die Erklärung der Doppelpeaks nochmals näher beleuchten. Beispielsweise wäre bei einer Wellenlänge von 980 nm das Maximum der Beugungseffizienz erst bei 245 nm erreicht und man würde keine Doppelpeaks erwarten, während eine simultane Messung mit 660 nm wieder Doppelpeaks aufweisen sollte. Messungen bei niedrigen Fluenzen, bei welchen noch keine hohlen Strukturen entstehen, können weitere Informationen zu dem prominenten ersten Peak im Zusammenhang mit dem Phasenübergang liefern. Gleichwohl stellen die hierbei erzeugten Hohlstrukturen auch nach dem Strukturierungsprozess schwingfähige Systeme dar. Diesbezüglich wäre zu klären, wie man diese zu Oszillationen anregen kann.

Bisher wurden in dieser Arbeit fast ausschließlich dünne Filme betrachtet, aber auch erste Versuche an dicken Goldfilmen (Schichtdicke  $\approx 600$  nm) und an Bulkmaterialien wurden bereits erfolgreich durchgeführt. Die dominierenden Mechanismen der Strukturentwicklung bei dicken Filmen und Bulksystemen müssen allerdings nicht die gleichen wie bei dünnen Filmen sein. Beim Strukturieren dicker Filme beispielsweise wurden wie erwartet periodische Hügelstrukturen gefunden, jedoch keine Hohlstrukturen im Gegensatz zu den Ergebnissen ähnlicher Experimente von Moening et al. [Moe09]. Weiterführende Experimente in diesen Bereichen würden helfen, ein konsistentes Modell für die Metallstrukturierung von dünnen Filmen bis zu Bulksystemen zu beschreiben.

Neben den weiterführenden Experimenten, um die Prozesse bei der Strukturentwicklung besser zu verstehen, gibt es einige Anwendungsbereiche dieser Interferenztechnik, die in ersten Vorexperimenten vielversprechende Ergebnisse gezeigt haben.

Gerade in der Solarindustrie können mit dieser Technik mehrere Aspekte angesprochen werden. Einerseits ist das die hier in dieser Arbeit beschriebene Herstellung der Metallfinger, aber auch bessere Energieeinkopplung in die Solarzelle durch Reflexionsminderung aufgrund von strukturierten Oberflächen sind da wichtige Punkte. Bezüglich der periodischen Metallfinger stellen systematische Messungen des Wirkungsgrades der Solarzelle in Abhängigkeit von der Stegbreite und dem Stegabstand der Metallfinger die nächsten wichtigen Schritte dar. Dabei ist sicherlich die Schichtdicke des zu strukturierenden Metallfilms auf dem Solarzellensubstrat ein wichtiger Parameter. Ein weiterer Parameter ist das Interferenzmuster selbst; dieses bestimmt maßgeblich die Stegbreite und den Stegabstand. Auch in Hinblick auf die zusätzlich auftretende Periode senkrecht zu den Metallfingern ist die Schichtdicke ein entscheidender Parameter, da diese quadratisch in die schnellste sich entwickelnde Wellenlänge eingeht und damit bei unterschiedlichen Schichtdicken auch unterschiedliche Perioden entstehen sollten.

Auch im immer stärker aufkommenden Forschungsgebiet der organischen Solarzellen bietet die gepulste Laserinterferenz ein Mittel, um die Effizienz zu steigern. Müller-Meskamp et al. demonstrierten durch das Strukturieren des Polymersubstrates mit solch einer Technik eine Verbesserung der Effizienz um bis zu 21 % [MM12]. Doch nicht nur das Strukturieren des Polymersubstrates eröffnet die Möglichkeit der Effizienzsteigerung, auch andere Elemente der Solarzelle können durch eine geeignete Strukturierung dazu beitragen. Erste Versuche in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Schmidt-Mende sind schon erfolgsversprechend angelaufen.

Bei den Experimenten in Kooperation mit Prof. Carmen Afonso wurde die Thermophorese als ein möglicher Mechanismus bei der Erzeugung von periodisch angeordneten Goldnanopartikeln diskutiert. Inwieweit dieser Effekt dabei tatsächlich eine wichtige Rolle spielt, könnte ein einfaches Experiment klären. Dabei würde zuerst der Goldfilm homogen in Nanopartikel umgewandelt: entweder durch einen homogenen Laserbeschuss oder durch geeignetes Tempern der Probe in einem Ofen. Werden nun die homogenen Goldpartikel mit einem Interferenzmuster bestrahlt, sollte sich nun eine periodische Verteilung der Partikel herausbilden, sofern die Thermophorese einen nicht unwesentlichen Beitrag zum Materialtransport leistet.

Ein weiteres aktuelles Anwendungsgebiet liegt im Bereich der Biologie/Medizin und betrachtet das Zellwachstum auf strukturierten Oberflächen. Es wurde gezeigt, dass die Beweglichkeit und Morphologie der Zellen während der Wachstumsphase durch eine periodisch strukturierte Oberfläche beeinflusst werden kann [Bun03, Yim05]. Langheinrich et al. zeigen an Tumorzellen auf einem mit Zweistrahl-Interferenz strukturierten Polyimidfilm ein gerichtetes Wachstum entlang der linienartigen Substratstrukturen [Lan12]. Diesbezüglich sind erste Versuche in Kooperation mit der Firma Orthobion aus Konstanz in Hinblick auf den Einsatz in der Wirbelsäulen Chirurgie unternommen worden. Hierbei soll durch Strukturieren des Polymersubstrats PEEK (**P**oly**E**ther**E**ther**K**eton) die Ausbildung von längeren Axonen entlang der auf der Oberfläche erzeugten Linien untersucht werden.

# Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Methode der gepulsten Laserinterferenz mittels Nanosekundenpulsen zur Herstellung von periodischen Mikro- und Nanostrukturen vorgestellt. Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf das Strukturieren von dünnen Filmen gelegt; anhand dieser Experimente wurde ein Modell zur Strukturentstehung entwickelt. Ferner wurden einige erste Anwendungsbeispiele dieser Methode in Kooperation mit anderen Arbeitsgruppen präsentiert.

Zuerst wurde gezeigt, dass man mit der gepulsten Laserinterferenz ohne Aufwand homogen große Bereiche mit periodisch angeordneten Hügelstrukturen erzeugen kann. STM Aufnahmen von strukturierten Goldfilmen wiesen vergrößerte Körner in den strukturierten Regionen auf, was auf das Schmelzen als wichtigen Mechanismus des Strukturierungsprozesses hindeutet. Weiterhin wurde beim Aufschneiden der periodischen Hügelstrukturen mit Hilfe des fokussierten Ionenstrahls festgestellt, dass diese oft hohl sind. Allerdings traf dies nur auf Materialien zu, die sich beim Schmelzen ausdehnen. Entsprechende Experimente mit Materialien, welche eine Dichteanomalie am Schmelzpunkt aufweisen, führten stets nur zu Tälern, aus denen bei höheren Fluenzen Löcher nukleieren. Damit ließen sich zwei unterschiedliche Strukturentwicklungen beobachten, abhängig von dem Verhalten des jeweiligen Materials am Schmelzpunkt.

Zur Vertiefung des Verständnisses der Strukturentwicklung wurden Reflexionsmessungen während des Strukturierungsexperiments am dabei entstehenden Gitter zeitaufgelöst aufgenommen. Diese Signale zeigten bei Goldfilmen starke Oszillationen; eine anschließende Untersuchung per FIB zeigte dann auch die erwarteten Hohlstrukturen. Dieses oszillatorische Verhalten wurde als Indiz für die Schwingfähigkeit dieses Systems gewertet. Zum Vergleich wurden Eigenfrequenzen von Membranen gleicher Größenordnung und Geometrie berechnet. Dabei wurde einmal eine Festkörpermembran angenommen und einmal eine Flüssigkeitsmembran. Die experimentell hergestellten Membranen sind nach dem Schmelzprozess entstanden, konnten aber auch während der Schwingung schon wieder rekristallisieren. Damit sollten die experimentell bestimmten Frequenzen zwischen den beiden theoretisch berechneten liegen, was auch der Fall war.

Mit diesen Erkenntnissen wurde dann ein Strukturierungsmodell erstellt, welches die thermische Ausdehnung und speziell die thermische Ausdehnung am Schmelzpunkt als den dominierenden Effekt bei der Strukturentwicklung präsentiert. Durch die thermische Expansion am Schmelzpunkt wirkt eine beschleunigende Kraft vom Substrat weg und es entsteht ein hohler Hügel. Im Falle einer Dichteanomalie am Schmelzpunkt wirkt diese Kraft in Richtung des Substrates und es entstehen Täler.

Bei höheren Fluenzen wurden im Fall  $\frac{d\rho}{dT} < 0$  meist hohle Strukturen mit einem zentralen Fuß beobachtet. Dieser entsteht, wenn das Zentrum der Membran sich beim unteren Umkehrpunkt der Schwingung auf dem Substrat bei Kontakt verfestigt. Bei noch höheren Fluenzen riss irgendwann die Membran auf und es fanden Entnetzungsprozesse statt. Dabei formte sich der zentrale Fuß bei Zweistrahl- bzw. Dreistrahl-Interferenz zu einer zylinderförmigen Linie bzw. einer Kugel. Diese lag dann meist zwischen den linienartigen bzw. kreisförmigen Entnetzungsstrukturen. Bei Materialien mit Dichteanomalie waren diese Entnetzungsstrukturen stets leer, da hier der Film keine Verdickung im Zentrum der Strukturen ausbildete.

Zum Abschluss der Arbeit wurden zwei Anwendungsbeispiele der Laserinterferenz im Zuge von Kooperationen mit vorgestellt. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Carmen Afonso wurden periodische Goldnanopartikel erzeugt. Dabei wurden dünne Goldfilme nahe der Perkolationschwelle mit Laserinterferenz bestrahlt. Ferner wurde eine Anhäufung von Goldpartikeln am Rande der kalten Gebiete beobachtet, was sich durch inhomogenes Schmelzen und oder Thermophorese erklären ließe. Außerdem wurde gezeigt, dass durch Mehrfachbestrahlungen das Entstehen von kleinen Partikeln begünstigt ist.

Eine zweite Anwendung fand die Laserinterferenz bei der Herstellung der Fingerkontakte einer Solarzelle. Hierbei wurde gezeigt, dass man diese mit der Interferenztechnik variabel bezüglich der Fingerbreite und des Fingerabstands erzeugen kann. Für die industrielle Anwendung muss aber auch das Strukturieren von großen Flächen in kurzer Zeit möglich sein. Durch Abrastern konnten Bereiche von einigen Quadratzentimetern ohne sichtbare Fehler strukturiert werden. Dies zeigte, dass bei entsprechend hoher Repetitionsrate des Lasers diese Methode sich für die industrielle Anwendung tatsächlich eignet.

# A Anhang

## A.1 Simulation von Vielstrahl-Interferenz

Zur Berechnung der periodischen Intensitätsverteilung wurde die nachfolgende Rechenroutine erstellt. Sie wurde mit dem Computer Algebra System *Maple* umgesetzt, aber durch Anpassen der entsprechenden Befehle lässt sie sich auch mit anderen ähnlichen Programmen verwenden. Mit diesem Programm kann man für jeden Strahl einzeln die Polarisierung, den Winkel zur Flächennormalen, den azimutalen Winkel bei Projektion auf die Probenoberfläche, das Verhältnis der Intensität der Strahlen untereinander sowie die Wellenlänge unabhängig voneinander variieren und das daraus resultierende Intensitätsmuster berechnen und in einem dreidimensionalen Graphen darstellen lassen. Diese Rechenroutine als Mapleprogramm soll nun vorgestellt werden.

Im Folgenden beginnen die Befehlszeilen für Maple mit einem `>`. Kommentare, die keine Funktion im Programmcode haben sondern lediglich der Erklärung des Codes dienen, beginnen mit einem `#`.

Für die erforderlichen Rechenoperationen muss das Paket *LineareAlgebra* geladen werden und für die dreidimensionale Darstellung der Intensitätsverteilung das Paket *plots*. Der Befehl *restart* löscht vor Ausführen des Programms die Belegung der Variablen. Damit werden bei wiederholtem Ausführen des Programms eventuelle Doppelbelegungen von Variablen und damit Fehlermeldungen vermieden.

```
> restart:with(LinearAlgebra):with(plots):
```

Der folgende Programmcode definiert die Prozedur und kann als geschlossener Absatz geschrieben werden; an dieser Stelle wurden lediglich Kommentarzeilen zum besseren Verständnis eingefügt:

```
# Benennung der Prozedur und Auflistung aller extern einzugebenden Parameter:
```

```
> Interferenz := proc(l,a1,a2,a3,a4,al,be,ga,de,ph,th,rh,si,pq,pol1,pol2,pol3,pol4)
```

```
# Definition der Größenordnung der Wellenlänge und der Intensitäten; da das Programm bisher nur zur Berechnung der Geometrie des Intensitätsmusters dienen soll und nicht um absolute Intensitäten zu berechnen, sind hier die Intensitäten nur qualitativ zu interpretieren und daher bisher nicht mit einer Größenordnung versehen:
```

```
lambda := l * 10-9;
```

```
E01 := a1;
```

```
E02 := a2;
```

```
E03 := a3;
```

```
E04 := a4;
```

```
# Azimutaler Winkel der einzelnen Strahlen bei Projektion auf die Probenoberfläche bzgl. der positiven x-Achse:
```

```
alpha := al * (Pi/180);
```

```
beta := be * (Pi/180);
```

```
gamma := ga * (Pi/180);
```

```
delta := de * (Pi/180);
```

```
# Winkel der einzelnen Strahlen zur Flächennormalen der Probe:
```

```
phi := ph * (Pi/180);
```

```
theta := th * (Pi/180);
```

```
rho := rh * (Pi/180);
```

```
sigma := si * (Pi/180);
```

```
# Winkel des elektrischen Feldvektors der einzelnen Strahlen bezüglich der jeweiligen Einfallsebene:
```

```
epsilon := pol1 * (Pi/180);
```

```
iota := pol2 * (Pi/180);
```

```
kappa := pol3 * (Pi/180);
```

```
omega := pol1 * (Pi/180);
```

```
# Definition der Wellenzahl und des Ortsvektors:
```

```
k := 2 * Pi/lambda; r := < x,y,0 >;
```

# Berechnung der Wellenvektoren der einzelnen Strahlen:

**Aa** := **k** \* **sin(phi)**; **Bb** := **k** \* **sin(theta)**; **Cc** := **k** \* **sin(rho)**; **Dd** := **k** \* **sin(sigma)**;

**k1** := < **Aa** \* **cos(alpha)** | **Aa** \* **sin(alpha)** | **k** \* **cos(phi)** >;

**k2** := < **Bb** \* **cos(beta)** | **Bb** \* **sin(beta)** | **k** \* **cos(theta)** >;

**k3** := < **Cc** \* **cos(gamma)** | **Cc** \* **sin(gamma)** | **k** \* **cos(rho)** >;

**k4** := < **Dd** \* **cos(delta)** | **Dd** \* **sin(delta)** | **k** \* **cos(sigma)** >;

# Skalarprodukt aus Ortsvektor und Wellenvektor:

**Kk** := **Multiply(k1,r)**;

**Ll** := **Multiply(k2,r)**;

**Mm** := **Multiply(k3,r)**;

**Nn** := **Multiply(k4,r)**;

# Zerlegung der Polarisation in Anteile entlang der verschiedenen Raumrichtungen in Abhängigkeit vom Polarisationwinkel, Azimutwinkel und Einfallswinkel. Darstellung als Vektor der Form < **x** | **y** | **z** >:

**epsi01** := < **E01** \* **sin(alpha)** \* **sin(epsilon)** + **E01** \* **cos(alpha)** \* **cos(phi)** \* **cos(epsilon)** | **E01** \* **cos(alpha)** \* **sin(epsilon)** + **E01** \* **sin(alpha)** \* **cos(phi)** \* **cos(epsilon)** | **E01** \* **sin(phi)** \* **cos(epsilon)** >;

**epsi02** := < **E02** \* **sin(beta)** \* **sin(iota)** + **E02** \* **cos(beta)** \* **cos(theta)** \* **cos(iota)** | **E02** \* **cos(beta)** \* **sin(iota)** + **E02** \* **sin(beta)** \* **cos(theta)** \* **cos(iota)** | **E02** \* **sin(theta)** \* **cos(iota)** >;

**epsi03** := < **E03** \* **sin(gamma)** \* **sin(kappa)** + **E03** \* **cos(gamma)** \* **cos(rho)** \* **cos(kappa)** | **E03** \* **cos(gamma)** \* **sin(kappa)** + **E03** \* **sin(gamma)** \* **cos(rho)** \* **cos(kappa)** | **E03** \* **sin(rho)** \* **cos(kappa)** >;

**epsi04** := < **E04** \* **sin(delta)** \* **sin(omega)** + **E04** \* **cos(delta)** \* **cos(sigma)** \* **cos(omega)** | **E04** \* **cos(delta)** \* **sin(omega)** + **E04** \* **sin(delta)** \* **cos(sigma)** \* **cos(omega)** | **E04** \* **sin(sigma)** \* **cos(omega)** >;

# Berechnung der einzelnen Feldstärkevektoren unter Berücksichtigung der Polarisation:

**E1** := **simplify(epsi01 \* (cos(Kk) + I \* sin(Kk)))**;

**E2** := **simplify(epsi02 \* (cos(Ll) + I \* sin(Ll)))**;

```
E3 := simplify(eps03 * (cos(Mm) + I * sin(Mm)));
```

```
E4 := simplify(eps04 * (cos(Nn) + I * sin(Nn)));
```

```
# Berechnung und Vereinfachung des resultierenden Feldstärkevektors bei Überlagerung:
```

```
Feldstaerkevektor := simplify(E1 + E2 + E3 + E4);
```

```
# Berechnung einer zur Intensität proportionalen Größe über Quadrieren des Feldstärkevektors (Zur quantitativen Bestimmung der Intensität müsste man eine zeitliche Mittelung über den Poyntingvektor durchführen):
```

```
Intensitaet := evalf(Feldstaerkevektor.Feldstaerkevektor);
```

```
# Befehl zum Zeichnen der Intensitätsverteilung, wobei shading, grid, style, und axes Optionen darstellen, die beispielsweise die Achsendarstellung, die Farbgebung oder den Zeichenstil beeinflussen. Der Wert pq gibt den zu zeichnenden Bereich in µm an:
```

```
plot3d(Intensitaet,x = 0..pq * 10(-6),y = 0..pq * 10(-6), shading = ZGRAYSCALE, grid = [100,100], style = PATCHNOGRID, axes = boxed, labels = ["x","y","z"]);  
endproc;
```

Damit ist die Rechenroutine in eine Maple-Prozedur eingebunden worden und könnte mit dem Befehl

```
> Interferenz(Wellenlänge,Intensität1,Intensität2,Intensität3,Intensität4, Winkel1,Winkel2,Winkel3,Winkel4,Achse,pol1,pol2,pol3,pol4);
```

ausgeführt werden. Damit sich nicht jeder Nutzer die ganze Prozedur verinnerlichen muss, wird noch eine anwenderfreundliche Eingabe der notwendigen Angaben gestaltet, wobei jeweils die Variable x durch den gewünschten Wert zu ersetzen ist:

```
# Wellenlänge des verwendeten Lasers in [nm]:
```

```
> Wellenlänge:=x;
```

```
# Verhältnisse der Intensitäten der verwendeten Strahlen normiert auf 1 (das bedeutet der Strahl mit der höchsten Intensität bekommt den Wert 1 und die anderen Strahlen einen entsprechenden Bruchteil davon):
```

```
> Intensität1:=x;
> Intensität2:=x;
> Intensität3:=x;
> Intensität4:=x;

# Azimutaler Winkel der Strahlen bei Projektion auf die Probenoberfläche in [°]:
> Azimut1:=x;
> Azimut2:=x;
> Azimut3:=x;
> Azimut4:=x;

# Winkel der einzelnen Strahlen zur Flächennormalen in [°]:
> Winkel1:=x;
> Winkel2:=x;
> Winkel3:=x;
> Winkel4:=x;

# Polarisationswinkel der einzelnen Strahlen in [°] bezüglich der jeweiligen Einfallsebene:
> Polarisation1:=x;
> Polarisation2:=x;
> Polarisation3:=x;
> Polarisation4:=x;

# Gewünschte Größe des darzustellenden Bereichs in x- und y-Richtung in [µm]:
> Bereich:=x;

# Abschließend wird die Prozedur inklusive aller Angaben mit nachfolgendem Befehl
dann aufgerufen:
> Interferenz(Wellenlänge,Intensität1,Intensität2,Intensität3,Intensität4,
Azimut1,Azimut2,Azimut3,Azimut4,Winkel1,Winkel2,Winkel3,Winkel4,
Bereich,Polarisation1,Polarisation2,Polarisation3,Polarisation4);
```

Damit wird ein dreidimensionaler Graph der Intensitätsverteilung mit den zuvor angegebenen Werten erzeugt. Wellenlänge, Intensität, Einfallswinkel, Azimutwinkel und Polarisationswinkel können durch Austausch der entsprechenden Werte einfach geändert

werden. Komplexere Polarisationszustände wie zum Beispiel zirkulare Polarisation oder zusätzliche Laserstrahlen müssen mit ein wenig Aufwand in die anfängliche Definition der Maple-Prozedur eingearbeitet werden.

## A.2 Berechnungen zum Einstellen der Periodizität im experimentellen Aufbau

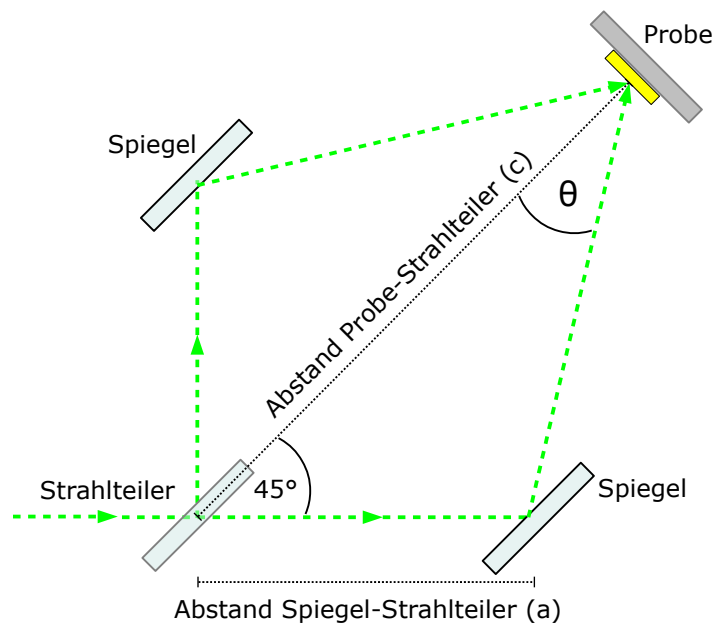
Die Justage des experimentellen Aufbaus, um eine gewünschte Periodizität des Interferenzmusters zu erhalten, funktioniert sehr einfach und schnell. Nach Formel 2.4 ist klar, dass der Einfallswinkel  $\theta$  der ausschlaggebende Parameter für die Periodizität ist; diesen direkt einzustellen ist allerdings meist schwierig. Bei bekannter Geometrie des Aufbaus (siehe Abbildung A.1) kann man den Einfallswinkel durch den Abstand  $a$  zwischen Spiegel und Strahlteiler<sup>1</sup> sowie durch den Abstand  $c$  zwischen Probe und Strahlteiler beschreiben mit

$$\theta = \arctan\left\{\frac{a-c}{a+c} \cdot \cot\left(\frac{\beta}{2}\right)\right\} + \pi/2 - \frac{\beta}{2}. \quad (\text{A.1})$$

Die Periode  $p$  errechnet sich dann zu

$$p = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin\left(\arctan\left\{\frac{a-c}{a+c} \cdot \cot\left(\frac{\beta}{2}\right)\right\} + \pi/2 - \frac{\beta}{2}\right)}, \quad (\text{A.2})$$

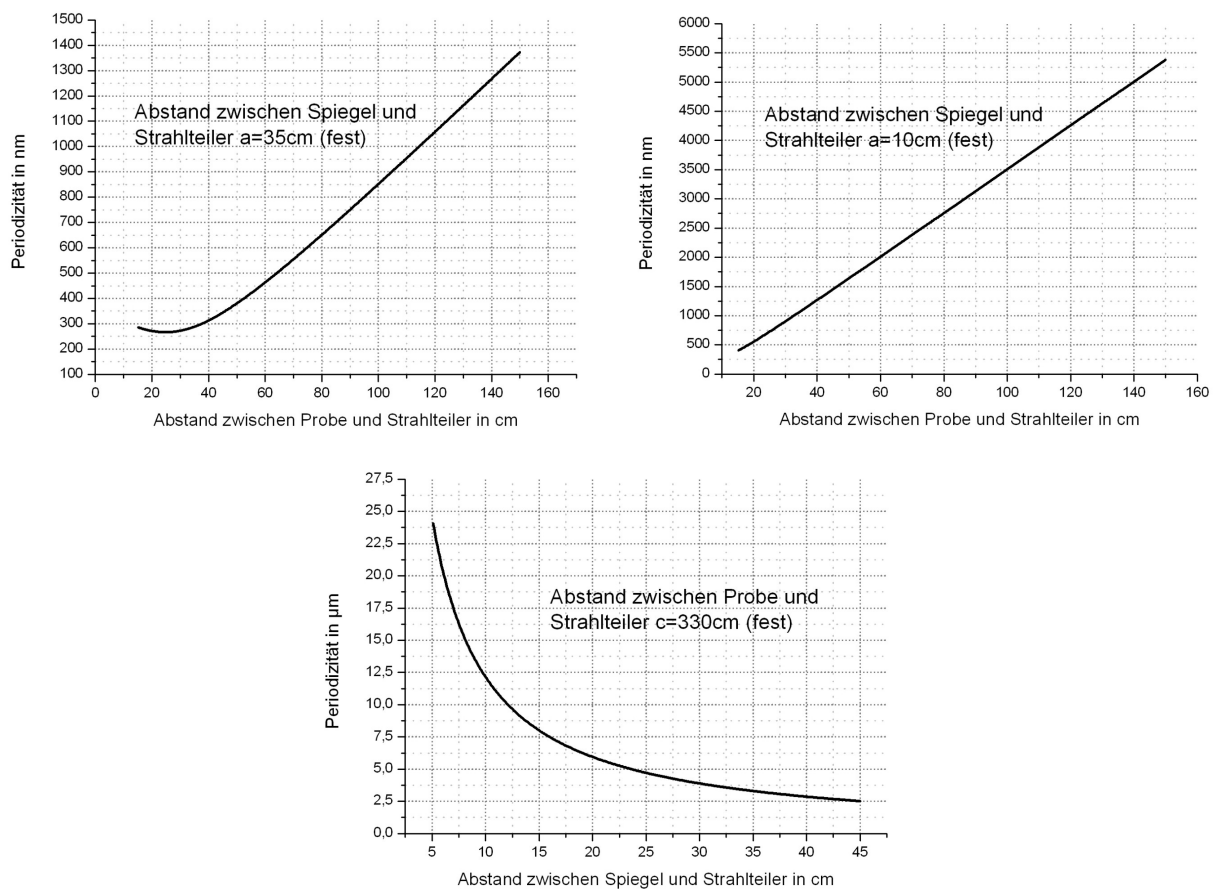
wobei für den vorliegenden Aufbau  $\beta = 45^\circ$  und  $\lambda = 532 \text{ nm}$  ist.



**Abbildung A.1:** Schematische Darstellung als Hilfe zum Einstellen des experimentellen Aufbaus auf eine bestimmte Periodizität.

<sup>1</sup>Der Abstand  $a$  soll auch den Abstand des zweiten Spiegels zum Strahlteiler angeben.

Damit hat man nun die Periode in Abhängigkeit von den Abständen  $a$  und  $c$  gegeben. Legt man für einen der beiden Abstände einen Wert fest, kann man die Periode über den anderen Abstand plotten. In Abbildung A.2 sind beispielhaft drei solche Berechnungen gezeigt. Ein Abstand des Aufbaus wird eingestellt und der andere Abstand wird aus dem entsprechenden Schaubild bei der gewünschten Periode direkt abgelesen. In den hier aufgeführten Graphen wurde einmal der in diesem Aufbau maximal realisierbare Abstand zwischen Spiegel und Strahlteiler ( $a = 35$  cm) für kleine Perioden verwendet, einmal der maximal realisierbare Abstand zwischen Probe und Strahlteiler ( $c = 330$  cm) für große Perioden und einmal für mittlere Perioden  $a=10$  cm.

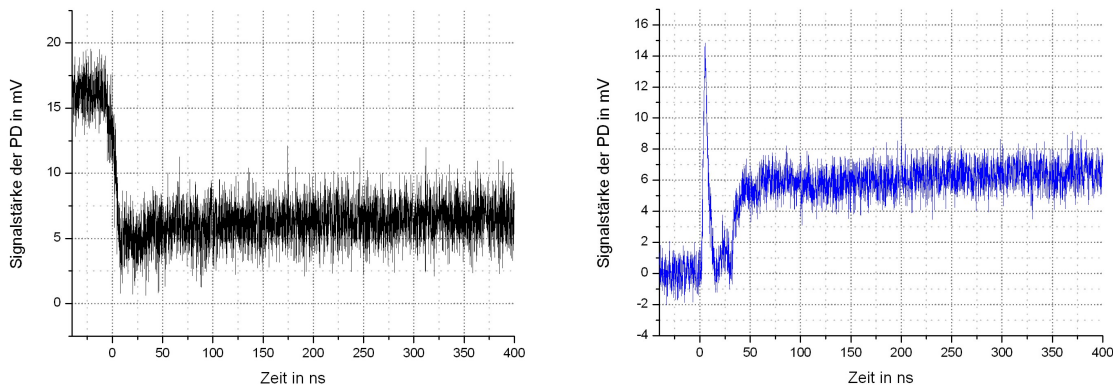


**Abbildung A.2:** Beispielhaft herausgegriffene Berechnungen für beliebig festgelegte Werte des Abstands zwischen Spiegel und Strahlteiler  $a = 35$  cm (oben links),  $a = 10$  cm (oben rechts) oder Probe und Strahlteiler  $c = 330$  cm (unten).

## A.3 Zeitaufgelöste Messungen

Nachdem in Kapitel 4.3.4 eine zeitaufgelöste Messung während des Strukturierungsprozesses eines 40 nm Goldfilms diskutiert wurde, sollen in diesem Abschnitt Datensätze von anderen Materialien gezeigt werden.

Ein weiteres Material, welches ähnlich wie Gold Hügel bildet, ist Vanadium; eine entsprechende zeitaufgelöste Messung eines 70 nm Vanadiumfilms ist in Abbildung A.3 dargestellt. Ein sehr prominenter Peak in der Kurve der ersten Beugungsordnung ist am Anfang der Messung zu sehen, ähnlich dem großen Peak bei den Messungen an den Goldfilmen. Gefolgt wird dieser von einem raschen Anstieg bei 50 ns auf den endgültigen Wert. Dazwischen kann man ein oder zwei kleine Peaks erkennen, aber kein ausgeprägtes oszillatorisches Verhalten wie bei den Goldfilmen. Ein genauere Untersuchung mit dem REM zeigt, dass der Bereich, in welchem Hohlstrukturen vorkommen, sehr schmal ist. Die Membranen in diesen Bereich sind sehr dünn und reißen in Richtung höherer Fluenzen auch schnell auf. Dieser Umstand kann eine Erklärung der Messsignale liefern. Nach dem Abheben der Membran beim Schmelzen wird diese nach oben beschleunigt und vollzieht keine, eine oder zwei Schwingungen. Im Bereich niedriger Fluenzen rekristallisiert sie dann. Bei ein wenig höheren Fluenzen, wo sie öfter schwingen könnte, reißt sie dann schon auf.

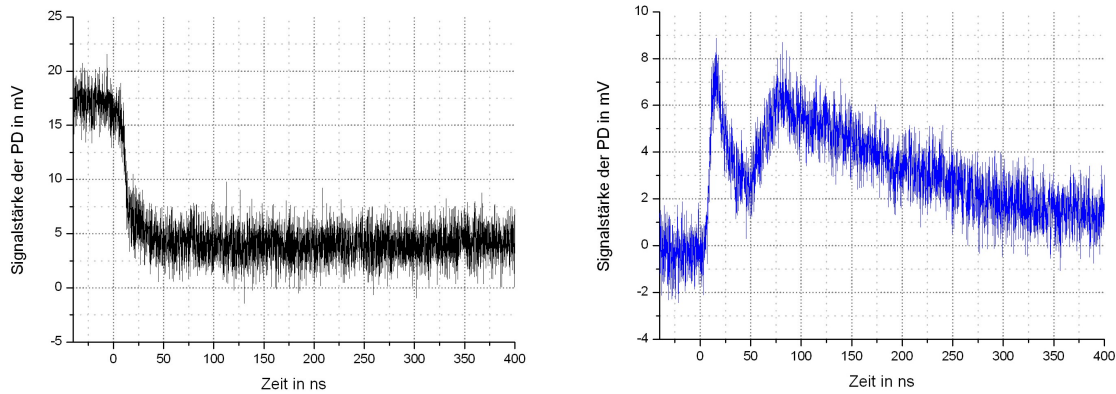


**Abbildung A.3:** Kurven der zeitaufgelösten Signale des 70 nm Vanadiumfilms mit Zweistrahl-Interferenz: nullte Beugungsordnung (links), erste Beugungsordnung (rechts).

Es wurden auch zeitaufgelöste Messungen an Materialien mit Dichteanomalie unternommen. Abbildung A.4 zeigt solch eine Messung an einem 60 nm Bismutfilm. Auch hier ist am Anfang der Messung ein prominenter Peak im Signal der ersten Beugungsordnung zu erkennen, diesem folgt ein schneller Anstieg und ein abschließendes langsames

Absinken auf einen festen Wert bei 400 ns. In diesen Messungen lässt sich nun keinerlei oszillatorisches Verhalten beobachten.

Alle hier gezeigten Messungen haben einen prominenten Peak in der ersten Beugungs-



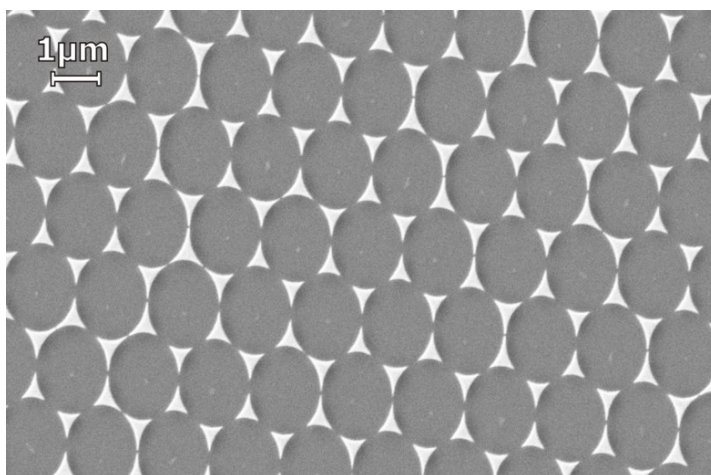
**Abbildung A.4:** Kurven der zeitaufgelösten Signale des 60 nm Bismutfilms mit Zweistrahl-Interferenz: nullte Beugungsordnung (links), erste Beugungsordnung (rechts).

ordnung während der ersten 20 ns gemein. Dies legt die Vermutung nahe, dass dieser Peak mit einem bei allen Materialien gleichermaßen auftretenden Effekt wie beispielsweise dem Phasenübergang beim Schmelzen zusammenhängt. Die Reflektivitäten der flüssigen Materialien unterscheiden sich von denen der festen Phase. Sobald das Material in den heißen Bereichen des periodischen Musters schmilzt, entsteht aufgrund dieser unterschiedlichen Reflektivitäten ein Reflexionsgitter. Danach beginnt durch Materialtransport sich auch topographisch ein Gitter auszubilden. Bei Bismut bilden sich Täler (zweiter Peak), welche dann direkt aufreißen und entnetzen. Dabei werden die Löcher immer größer, was mit einem Rückgang der Reflexion einhergeht und den Abfall im Signal der ersten Beugungsordnung erklären kann.

## A.4 Dreiecke

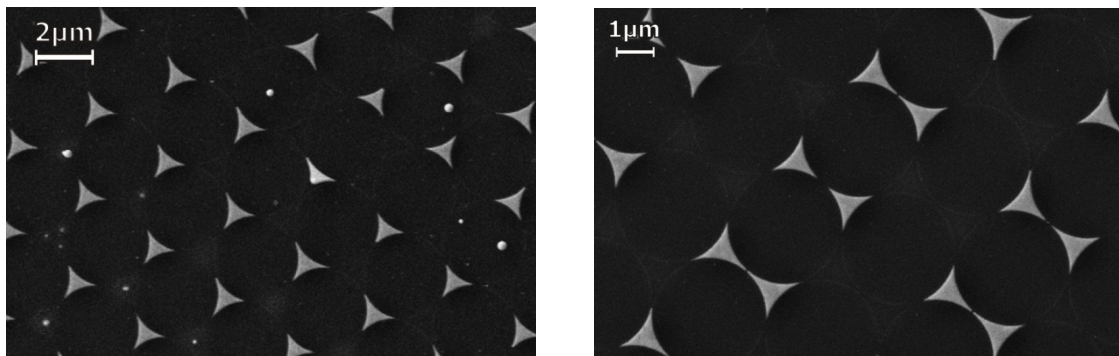
Ein in den letzten Jahren schnell wachsendes Forschungsgebiet beschäftigt sich mit der Herstellung und Untersuchung plasmonischer Nanostrukturen. Ein prominentes Beispiel aus diesem Gebiet ist die sogenannte *Bowtie* Antenne [Mer08]. Diese besteht aus zwei Dreiecken, meist aus Gold, mit Kantenlängen im Bereich bis wenige hundert Nanometer, welche mit jeweils einer Spitze zueinander zeigen. Durch Bestrahlung beispielsweise mit Laserlicht kann man plasmonische Moden in den Golddreiecken derart anregen, dass zwischen den Spitzen eine Feldüberhöhung von einigen Zehnerpotenzen beobachtet werden kann. Die Größe und Dicke der Dreiecke sowie der Abstand der zueinander zeigenden Spitzen sind dabei entscheidende Größen; aber auch einzelne Dreiecke zeigen Feldüberhöhungen.

Eine Möglichkeit, großflächig Golddreiecke herzustellen, ist mit Hilfe kolloidaler Lithographie. Dabei wird zuerst eine Monolage aus Kolloiden auf dem gewünschten Substrat hergestellt. Diese ordnen sich dabei als dichteste Kugelpackung in 2D und bilden eine sechszählige Symmetrie aus. Zwischen je drei sich gegenseitig berührenden Kolloiden bleibt allerdings eine dreiecksförmige Lücke. Im Anschluss wird über thermisches Verdampfen ein Goldfilm auf diese Kolloidmonolage aufgebracht und nur bei den periodischen Lücken zwischen den Kolloiden erreicht das Gold das Substrat. In einem letzten Schritt werden die Kolloide von der Oberfläche entfernt und es bleiben die durch die Lücken aufgedampften Golddreiecke auf dem Substrat zurück (siehe Abbildung A.5). Die laterale Ausdehnung der Dreiecke lässt sich über die Kolloidgröße kontrollieren.



**Abbildung A.5:** REM-Aufnahme von Golddreiecken auf einem Siliziumsubstrat, welche mittels kolloidaler Lithographie hergestellt wurden.

Mit dieser Methode kann man in wenigen Prozessschritten eine Große Anzahl an Golddreiecken herstellen. Zwei Dreiecke in Bowtie Konfiguration oder gar ein einzelnes Dreieck zu untersuchen gestaltet sich allerdings als schwierig, da in unmittelbarer Umgebung jedes Dreiecks sich drei weitere befinden. Hier bietet die Laserinterferenz eine Möglichkeit, die Anzahl der nächsten Nachbarn eines Dreiecks zu reduzieren. Abbildung A.6 zeigt REM-Aufnahmen einer wie oben beschrieben hergestellten Siliziumprobe mit Golddreiecken, welche ein Mal mit einer Zweistrahl-Interferenz bestrahlt wurde. In den Maxima des periodischen Intensitätsmusters soll die Fluenz groß genug sein, um die Golddreiecke zu ablatieren. Bei geeigneter Wahl der Periode des Interferenzmusters und der Orientierung der sechszähligen Symmetrie bezüglich des Interferenzmusters lässt sich beispielsweise jedes zweite Dreieck entfernen (siehe Abbildung A.6 links). Mit der gleichen Periode aber einer anderen Orientierung des Substrats bezüglich des Interferenzmusters kann man Golddreiecke derart ablatieren, dass großflächig Bowtie-Antennen zurückbleiben, welche mindestens einen Abstand von einer Dreieckslänge zur nächsten Struktur haben (siehe Abbildung A.6 rechts). Durch Variation der Parameter und auch durch Mehrfachbestrahlung lassen sich mit wenig Aufwand innerhalb kurzer Zeit Golddreiecke in verschiedenen Umgebungen in großer Anzahl herstellen.



**Abbildung A.6:** REM-Aufnahmen eines Siliziumsubstrats mit durch kolloidale Lithographie hergestellten periodischen angeordneten Golddreiecken, welche mit Zweistrahl-Interferenz bestrahlt wurden.

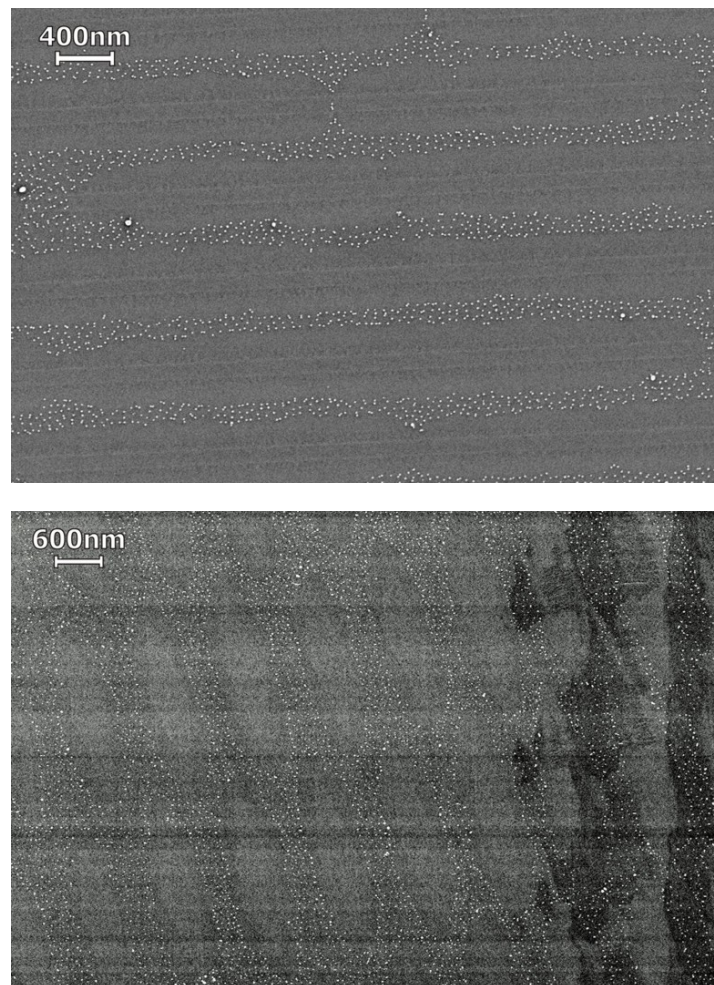
## A.5 Molekülmonolagen und Mizellen

Im Rahmen des Teilprojektes C3 des Kompetenznetzes „Funktionelle Nanostrukturen“ der Baden-Württemberg Stiftung wurde, in Kooperation mit der Forschergruppe um AOR Dr. Alfred Plettl von der Universität Ulm, die Interferenztechnik verwendet, um periodisch Nanopartikel auf einer Oberfläche abzuscheiden.

Dazu wurden Siliziumwafer mit einer Monolage des Moleküls **OctadecylTrichloroSilan** (OTS) präpariert; das Molekül OTS bildet durch Selbstorganisation Monolagen, bei welchem die Silan-Endgruppen kovalent an die Siliziumoberfläche binden [Ulm96]. Zur Herstellung dieser Monolagen wurde zuerst der Siliziumwafer per RCA-Cleaning gereinigt, worauf ein 5-minütiger Plasmacleaning-Schritt folgte. Da die OTS-Moleküle mit der Luftfeuchtigkeit reagieren, wurden alle Prozessschritte, welche die OTS-Moleküle betreffen bevor sie Monolagen gebildet haben, unter Stickstoff-Schutzatmosphäre in einer Glovebox durchgeführt. Zur Herstellung der Molekülmonolagen wurde eine Lösung aus 22,5  $\mu\text{L}$  OTS in 60 mL Toluol präpariert. Anschließend wurden die Siliziumwafer in diese Lösung getaucht und für 24 Stunden dort belassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurden die Siliziumwafer in reines Toluol getaucht und dann aus der Glovebox ausgeschleust. Zur Entfernung etwaiger überschüssiger Moleküle wurden zwei abschließende Prozessschritte durchgeführt. Zum einen wurden die fertiggestellten Proben in Chloroform getaucht und für 10 Minuten in ein Ultraschallbad gesetzt. Zum zweiten wurden die Proben mit dem sogenannten „Snow-Jet“ gereinigt. Dabei werden die Proben bei ca. 120° auf einer Heizplatte befestigt und mit einem starken CO<sub>2</sub>-Strahl abgeblasen. Aufgrund des Joule-Thompson-Effektes wird das aus der Druckflasche kommende CO<sub>2</sub>-Gas kalt und friert auf dem Substrat sofort auf. Durch das Heizen desselben verdampft das CO<sub>2</sub> dann wieder sehr schnell und reißt dabei Dreckpartikel, in diesem Fall überschüssige Molekül-Agglomerate, von der Oberfläche.

Nach dem Herstellen der Molekülmonolagen wurden die Proben mit Zweistrahl-Interferenz bestrahlt. Dabei wurden in den Maxima des Interferenzmusters über thermische Desorption, wie in der Dissertation von Tobias Geldhauser [Gel10] beschrieben, OTS-Moleküle lokal entfernt. Zum Aufbringen der Goldnanopartikel wurde in Ulm eine mizellare Technik angewendet [Käs03]. Dazu wurden die Proben in solch eine Lösung mit Gold beladenen Mizellen getaucht und mit verschiedenen Geschwindigkeiten herausgezogen. Zum Schluss wurden in einem gängigen Wasserstoffplasma-Schritt die Mizellen verascht und dadurch die Goldnanopartikel generiert. Abbildung A.7 zeigt in Ulm angefertigte REM-Aufnahmen zweier Proben, welche mit dieser Prozedur hergestellt wurden.

Man kann erkennen, dass die Goldpartikel in periodische auftretenden linienartigen Be-



**Abbildung A.7:** In Ulm angefertigte REM-Aufnahme einer mit Zweistrahl-Interferenz bestrahlten Monolage OTS auf Silizium, nach der mizellaren Dip-Coating Prozedur mit anschließendem Veraschen (oben) sowie eine zweifach bestrahlte Probe, wobei die Probe nach dem ersten Puls um  $23^\circ$  gedreht wurde (unten).

reichen vorkommen (siehe Abbildung A.7 (oben)). Anhand dieser Aufnahme kann man noch nicht sagen, ob die Mizell-Lösung die Bereiche mit der Molekülmonolage lieber benetzt hat oder die freie Siliziumfläche in den Streifen, in welchen die Laserinterferenz-Bestrahlung das OTS desorbiert hat. Um diese Frage zu klären wurde eine Probe zwei Mal bestrahlt; nach der ersten Bestrahlung wurde die Probe um  $23^\circ$  gedreht und dann nochmals bestrahlt (siehe Abbildung A.7 unten). Man beobachtet die Goldpartikel und damit implizit auch die Mizellen in einem gekreuzten Linienmuster. Würde die Mizell-Lösung doch lieber die Molekülmonolage benetzen, sollte man die Goldpartikel in den rautenförmigen Zwischengebieten beobachten, was jedoch nicht der Fall ist.

Es wurde zudem festgestellt, dass die Zugrichtung parallel zu den OTS-Streifen eine bessere Bedeckung mit Mizellen bewirkt als senkrecht dazu. Es konnte auch vorkommen, dass Mizellen versehentlich aufgrund von Kapillarbrücken auch auf freie Siliziumflächen deponiert wurden. Allerdings geschah dies bei langsameren Zuggeschwindigkeiten immer seltener. Zusammenfassend wurde gezeigt, dass mit der Laserinterferenz in Kombination mit der Mizell-Technik periodische Bereiche mit Goldnanopartikeln erzeugt werden können, dabei können Parameter wie beispielsweise Abstand und Größe der Bereiche ganz einfach dank der Flexibilität der Laserinterferenz-Technik kontrolliert und variiert werden.



# Literaturverzeichnis

- [Alb05] M. Albrecht, G. Hu, I. L. Guhr, T. C. Ulbrich, J. Boneberg, P. Leiderer und G. Schatz, *Magnetic multilayers on nanospheres*, Nat Mater **4**(3), S. 203 (2005), URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1324>.
- [Avr04] I. Avrutsky, *Super-resolution in laser annealing and ablation*, Applied Physics Letters **84**(13), S. 2391 (2004), URL <http://dx.doi.org/doi/10.1063/1.1688995>.
- [Bal95] V. Y. Balandin, D. Otte und O. Bostanjoglo, *Thermocapillary flow excited by focused nanosecond laser pulses in contaminated thin liquid iron films*, J. Appl. Phys. **78**(3), S. 2037 (1995), URL <http://link.aip.org/link/?JAP/78/2037/1>.
- [Bar03] W. Barnes, A. Dereux und T. Ebbesen, *Surface plasmon subwavelength optics*, Nature **424**, S. 824 (2003).
- [Ben97] T. D. Bennett, D. J. Krajnovich, C. P. Grigoropoulos, P. Baumgart und A. C. Tam, *Marangoni mechanism in pulsed laser texturing of magnetic disk substrates*, Journal of Heat Transfer **119**, S. 589 (1997).
- [Ber00] A. Bernard, J. P. Renault, B. Michel, H. R. Bosshard und E. Delamarche, *Microcontact printing of proteins*, Adv. Mater. **12**(14), S. 1067 (2000), URL [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095\(200007\)12:14<1067::AID-ADMA1067>3.0.CO;2-M](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(200007)12:14<1067::AID-ADMA1067>3.0.CO;2-M).
- [Bis96a] J. Bischof, *Metallische Dünnschmelzen nach Pulslaser-Berstrahlung: Phasenumwandlungen und Instabilitäten*, Dissertation, Universität Konstanz (1996).
- [Bis96b] J. Bischof, D. Scherer, S. Herminghaus und P. Leiderer, *Dewetting modes of thin metallic films: Nucleation of holes and spinodal dewetting*, Phys. Rev. Lett. **77**(8), S. 1536 (1996).

- [Bla01] R. J. Blaikie und S. J. McNab, *Evanescent interferometric lithography*, Appl. Opt. **40**(10), S. 1692 (2001), URL <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-40-10-1692>.
- [Bor99] M. Born und E. Wolf, *Principles of Optics*, Cambridge University Press, 7th (expanded) edition Auflage (1999).
- [Bäu00] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, Springer Verlag (2000).
- [Bun03] R. Bunk, J. Klinth, L. Montelius, I. A. Nicholls, P. Omling, S. Tågerud und A. Månsson, *Actomyosin motility on nanostructured surfaces*, Biochemical and Biophysical Research Communications **301**(3), S. 783 (2003), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0006291X03000275>.
- [Byu10] I. Byun und J. Kim, *Cost-effective laser interference lithography using a 405 nm alingan semiconductor laser*, Journal of Micromechanics and Microengineering **20**(5) (2010), URL <http://stacks.iop.org/0960-1317/20/i=5/a=055024>.
- [Chu07] J. K. Chua, V. M. Murukeshan, S. K. Tan und Q. Y. Lin, *Four beams evanescent waves interference lithography for patterning of two dimensional features*, Opt. Express **15**(6), S. 3437 (2007), URL <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-15-6-3437>.
- [Cos03] F. Costache, M. Henyk und J. Reif, *Surface patterning on insulators upon femtosecond laser ablation*, Applied Surface Science **208-209**(0), S. 486 (2003), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433202014435>.
- [Deu04] M. Deubel, G. von Freymann, M. Wegener, S. Pereira, K. Busch und C. M. Soukoulis, *Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications*, Nat Mater **3**(7), S. 444 (2004), URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1155>.
- [Gac09] C. Gachot, R. Catrin, A. Lasagni, U. Schmid und F. Mücklich, *Comparative study of grain sizes and orientation in microstructured au, pt and w thin films designed by laser interference metallurgy*, Applied Surface Science **255**(10), S. 5626 (2009), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433208021314>.

- [Gay99] B. Gayral, J. M. Gerard, A. Lemaitre, C. Dupuis, L. Manin und J. L. Pelouard, *High-q wet-etched gaas microdisks containing inas quantum boxes*, Appl. Phys. Lett. **75**(13), S. 1908 (1999), URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.124894>.
- [Gei04] M. Geissler und Y. Xia, *Patterning: Principles and some new developments*, Adv. Mater. **16**(15), S. 1249 (2004), URL <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200400835>.
- [Gel10] T. Geldhauser, *Erzeugung von Oberflächenenergiemustern durch gepulste Laserinterferenz : Grundlagen und Anwendungen*, Dissertation, Universität Konstanz (2010).
- [Gen03] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart und D. Quéré, *Capillarity and Wetting Phenomena*, Springer (2003).
- [Gia07] C. Giannetti, B. Revaz, F. Banfi, M. Montagnese, G. Ferrini, F. Cilento, S. Maccalli, P. Vavassori, G. Oliviero, E. Bontempi, L. E. Depero, V. Metlushko und F. Parmigiani, *Thermomechanical behavior of surface acoustic waves in ordered arrays of nanodisks studied by near-infrared pump-probe diffraction experiments*, Phys. Rev. B **76**(12), S. 125413 (2007), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.125413>.
- [Gol89] A. Golovashkin (Herausgeber), *Metal optics and superconductivity*, Nova Science Publ. (1989).
- [Gri09] A. E. Grigorescu und C. W. Hagen, *Resists for sub-20-nm electron beam lithography with a focus on hsq: state of the art*, Nanotechnology **20**(29), S. 292001 (2009), URL <http://stacks.iop.org/0957-4484/20/i=29/a=292001>.
- [Hab05] A. Habenicht, M. Olapinski, F. Burmeister, P. Leiderer und J. Boneberg, *Jumping nanodroplets*, Science **309**(5743), S. 2043 (2005), URL <http://www.sciencemag.org/cgi/content/abstract/309/5743/2043>.
- [Hag07] P. Hagedorn und A. DasGupta, *Vibrations and Waves in Continuous Mechanical Systems*, Wiley (2007).
- [Hec01] E. Hecht, *Optik*, Oldenbourg Verlag München Wien (2001).
- [Hän93] H. Hänzel und W. Neumann, *Mechanik und Wärmelehre*, Spektrum Akademischer Verlag (1993).

- [Iid88] T. Iida und R. I. Guthrie, *The physical properties of liquid metals*, Clarendon (1988).
- [Iva03] D. S. Ivanov und L. V. Zhigilei, *Combined atomistic-continuum modeling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films*, Phys. Rev. B **68**(6), S. 064114 (2003), URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v68/e064114>.
- [Iva08] D. Ivanov, B. Rethfeld, G. O'Connor, T. Glynn, A. Volkov und L. Zhigilei, *The mechanism of nanobump formation in femtosecond pulse laser nanostructuring of thin metal films*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **92**(4), S. 791 (2008), URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-008-4712-y>.
- [Iva10] D. Ivanov, Z. Lin, B. Rethfeld, G. O'Connor, T. Glynn und L. Zhigilei, *Nanocrystalline structure of nanobump generated by localized photoexcitation of metal film*, Journal of Applied Physics **107** (2010), URL [http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v107/i1/p013519\\_s1](http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v107/i1/p013519_s1).
- [Jia09] X. Jia, T. Q. Jia, L. E. Ding, P. X. Xiong, L. Deng, Z. R. Sun, Z. G. Wang, J. R. Qiu und Z. Z. Xu, *Complex periodic micro/nanostructures on 6h-sic crystal induced by the interference of three femtosecond laser beams*, Opt. Lett. **34**(6), S. 788 (2009), URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-34-6-788>.
- [Kag06] Y. Kaganovskii, H. Vladomirsky und M. Rosenbluh, *Periodic lines and holes produced in thin au films by pulsed laser irradiation*, J. Appl. Phys. **100**(4), S. 044317 (2006), URL <http://link.aip.org/link/?JAP/100/044317/1>.
- [Kag07] Y. S. Kaganovskii, H. Vladomirsky und M. Rosenbluh, *Fabrication of periodic structures in thin metal films by pulsed laser irradiation*, J. Nanophoton. **1**, S. 011690 (2007), URL <http://link.aip.org/link/?JNP/1/011690/1>.
- [Kan85] T. J. Kane und R. L. Byer, *Monolithic, unidirectional single-mode nd:Yag ring laser*, Opt. Lett. **10**(2), S. 65 (1985), URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-10-2-65>.
- [Kar10] I. Karakurt, C. H. Adams, P. Leiderer, J. Boneberg und R. F. Haglund, Jr., *Nonreciprocal switching of VO<sub>2</sub> thin films on microstructured surfaces*, Opt. Lett. **35**(10), S. 1506 (2010), URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-35-10-1506>.

- 
- [Kay66] G. Kaye und T. Laby, *Tables of Physical and Chemical Constants*, Longmans (1966).
- [Kip04] T. Kipp, K. Petter, C. Heyn, D. Heitmann und C. Schuller, *Broadband emission and low absorption in microdisks with algaas quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **84**(9), S. 1477 (2004), URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1651657>.
- [Koc05] J. Koch, F. Korte, T. Bauer, C. Fallnich, A. Ostendorf und B. Chichkov, *Nanotexturing of gold films by femtosecond laser-induced melt dynamics*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **81**(2), S. 325 (2005), URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-005-3212-6>.
- [Koc06] J. Koch, E. Fadeeva, M. Engelbrecht, C. Ruffert, H. Gatzen, A. Ostendorf und B. Chichkov, *Maskless nonlinear lithography with femtosecond laser pulses*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **82**(1), S. 23 (2006), URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-005-3418-7>.
- [Kol11] A. Kolloch, T. Geldhauser, K. Ueno, H. Misawa, J. Boneberg, A. Plech und P. Leiderer, *Femtosecond and picosecond near-field ablation of gold nanotriangles: nanostructuring and nanomelting*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **104**, S. 793 (2011), URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-011-6443-8>, 10.1007/s00339-011-6443-8.
- [Kor03] F. Korte, J. Serbin, J. Koch, A. Egbert, C. Fallnich, A. Ostendorf und B. Chichkov, *Towards nanostructuring with femtosecond laser pulses*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **77**(2), S. 229 (2003), URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-003-2110-z>.
- [Kor04] F. Korte, J. Koch und B. Chichkov, *Formation of microbumps and nanojets on gold targets by femtosecond laser pulses*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **79**(4), S. 879 (2004), URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-004-2590-5>.
- [Kos04] A. Kosiorek, W. Kandulski, P. Chudzinski, K. Kempa und M. Giersig, *Shadow nanosphere lithography: simulation and experiment*, Nano Lett. **4**(7), S. 1359 (2004), URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl049361t>.
- [Käs03] G. Kästle, H.-G. Boyen, F. Weigl, G. Lengl, T. Herzog, P. Ziemann, S. Riethmüller, O. Mayer, C. Hartmann, J. Spatz, M. Möller, M. Ozawa, F. Banhart,

- M. Garnier und P. Oelhafen, *Micellar nanoreactors preparation and characterization of hexagonally ordered arrays of metallic nanodots*, Adv. Funct. Mater. **13**(11), S. 853 (2003), URL <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200304332>.
- [Kui01] S. Kuiper, H. van Wlferen, C. van Rijn, W. Nijdam, G. Krijnen und M. Elwenspoek, *Fabrication of microsieves with sub-micron pore size by laser interference lithography*, Journal of Micromechanics and Microengineering **11**(1), S. 33 (2001), URL <http://stacks.iop.org/0960-1317/11/i=1/a=306>.
- [Kuz09] A. Kuznetsov, J. Koch und B. Chichkov, *Nanostructuring of thin gold films by femtosecond lasers*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **94**(2), S. 221 (2009), URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-008-4859-6>.
- [Lan70] L. Landau und E. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, Pergamon Press (1970).
- [Lan12] D. Langheinrich, E. Yslas, M. Broglia, V. Rivarola, D. Acevedo und A. Lasagni, *Control of cell growth direction by direct fabrication of periodic micro- and submicrometer arrays on polymers*, J. Polym. Sci. B Polym. Phys. **50**(6), S. 415 (2012), URL <http://dx.doi.org/10.1002/polb.23017>.
- [Las07] A. Lasagni, M. D'Alessandria, R. Giovanelli und F. Mücklich, *Advanced design of periodical architectures in bulk metals by means of laser interference metallurgy*, Applied Surface Science **254**(4), S. 930 (2007), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THY-4PCXG8H-8/2/0b1e31493f6b1888ff07b35339312afc>.
- [Las09] A. Lasagni und F. Mücklich, *Fem simulation of periodical local heating caused by laser interference metallurgy*, Journal of Materials Processing Technology **209**(1), S. 202 (2009), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013608001088>.
- [Las11] A. F. Lasagni, T. Rocha, D. Langheinrich, M. Bieda und A. Wetzig, *Large area direct fabrication of periodic arrays using interference patterning*, Physics Procedia **12**(Part 2), S. 214 (2011), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875389211002045>.
- [Lid99] D. R. Lide (Herausgeber), *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press (1999).

- [Lim06] C. S. Lim, *Micro lens array fabrication by laser interference lithography for super-resolution surface nanopatterning*, Applied Physics Letters **89**(19), S. 191125 (2006), URL <http://dx.doi.org/doi/10.1063/1.2374809>.
- [Mas08] D. R. Mason, D. K. Gramotnev und G. Gramotnev, *Thermal tweezers for manipulation of adatoms and nanoparticles on surfaces heated by interfering laser pulses*, J. Appl. Phys. **104**(6), S. 064320 (2008), URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2981202>.
- [Mer08] J. Merlein, M. Kahl, A. Zuschlag, A. Sell, A. Halm, J. Boneberg, P. Leiderer, A. Leitenstorfer und R. Bratschitsch, *Nanomechanical control of an optical antenna*, Nat Photon **2**(4), S. 230 (2008), URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2008.27>.
- [Mes06] Y. Meshcheryakov und N. Bulgakova, *Thermoelastic modeling of microbump and nanojet formation on nanosize gold films under femtosecond laser irradiation*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **82**(2), S. 363 (2006), URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-005-3319-9>.
- [Mic00] P. Michler, A. Kiraz, L. Zhang, C. Becher, E. Hu und A. Imamoglu, *Laser emission from quantum dots in microdisk structures*, Appl. Phys. Lett. **77**(2), S. 184 (2000), URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.126918>.
- [Mül04] M. Müller, T. Fiedler, R. Gröger, T. Koch, S. Walheim, C. Obermair und T. Schimmel, *Controlled structuring of mica surfaces with the tip of an atomic force microscope by mechanically induced local etching*, Surf. Interface Anal. **36**(2), S. 189 (2004), URL <http://dx.doi.org/10.1002/sia.1690>.
- [MM12] L. Müller-Meskamp, Y. H. Kim, T. Roch, S. Hofmann, R. Scholz, S. Eckardt, K. Leo und A. F. Lasagni, *Efficiency enhancement of organic solar cells by fabricating periodic surface textures using direct laser interference patterning*, Adv. Mater. **24**(7), S. 906 (2012), URL <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201104331>.
- [Mün01] H.-J. Münzer, M. Mosbacher, M. Bertsch, J. Zimmermann, P. Leiderer und J. Boneberg, *Local field enhancement effects for nanostructuring of surfaces*, Journal of Microscopy **202**(1), S. 129 (2001), URL <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2818.2001.00876.x>.

- [Moe09] J. Moening, S. Thanawala und D. Georgiev, *Formation of high-aspect-ratio protrusions on gold films by localized pulsed laser irradiation*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **95**(3), S. 635 (2009), URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-009-5166-6>.
- [Moh86] M. G. Moharam und T. K. Gaylord, *Rigorous coupled-wave analysis of metallic surface-relief gratings*, J. Opt. Soc. Am. A **3**(11), S. 1780 (1986), URL <http://josaa.osa.org/abstract.cfm?URI=josaa-3-11-1780>.
- [Nak03] Y. Nakata, T. Okada und M. Maeda, *Nano-sized hollow bump array generated by single femtosecond laser pulse*, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003), URL <http://jjap.ipap.jp/link?JJAP/42/L1452>.
- [Nak07] Y. Nakata, N. Miyanaga und T. Okada, *Effect of pulse width and fluence of femtosecond laser on the size of nanobump array*, Applied Surface Science **253**(15), S. 6555 (2007), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THY-4MY0MBK-J/2/9dc3e7b49ed2d880965095825dd6671a>.
- [Nak10] Y. Nakata und N. Miyanaga, *Effect of interference pattern on femtosecond laser-induced ripple structure*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **98**(2), S. 401 (2010), URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-009-5396-7>.
- [Oka10] K. Okamuro, M. Hashida, Y. Miyasaka, Y. Ikuta, S. Tokita und S. Sakabe, *Laser fluence dependence of periodic grating structures formed on metal surfaces under femtosecond laser pulse irradiation*, Phys. Rev. B **82**(16), S. 165417 (2010), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.165417>.
- [Pel12] R. Peláez, G. Baraldi, C. Afonso, S. Riedel, J. Boneberg und P. Leiderer, *Selective gold nanoparticles formation by pulsed laser interference*, Applied Surface Science **258**(23), S. 9223 (2012), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433211012761>.
- [Pet02] K. Petter, T. Kipp, C. Heyn, D. Heitmann und C. Schuller, *Fabrication of large periodic arrays of algaas microdisks by laser-interference lithography and selective etching*, Appl. Phys. Lett. **81**(4), S. 592 (2002), URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1495082>.

- [Pro04] L. Prodan, T. G. Euser, H. A. G. M. van Wolferen, C. Bostan, R. M. de Ridder, R. Beigang, K.-J. Boller und L. Kuipers, *Large-area two-dimensional silicon photonic crystals for infrared light fabricated with laser interference lithography*, Nanotechnology **15**(5), S. 639 (2004), URL <http://stacks.iop.org/0957-4484/15/i=5/a=040>.
- [Rij99] C. J. M. van Rijn, W. Nijdam, S. Kuiper, G. J. Veldhuis, H. van Wolferen und M. Elwenspoek, *Microsieves made with laser interference lithography for micro-filtration applications*, Journal of Micromechanics and Microengineering **9**(2), S. 170 (1999), URL <http://stacks.iop.org/0960-1317/9/i=2/a=316>.
- [Sak09] S. Sakabe, M. Hashida, S. Tokita, S. Namba und K. Okamuro, *Mechanism for self-formation of periodic grating structures on a metal surface by a femtosecond laser pulse*, Phys. Rev. B **79**(3), S. 033409 (2009), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.033409>.
- [Shi10] H. Shin, H. Yoo und M. Lee, *Fabrication of au thin film gratings by pulsed laser interference*, Applied Surface Science **256**(9), S. 2944 (2010), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433209016675>.
- [Sre10] K. V. Sreekanth und V. M. Murukeshan, *Large-area maskless surface plasmon interference for one- and two-dimensional periodic nanoscale feature patterning*, J. Opt. Soc. Am. A **27**(1), S. 95 (2010), URL <http://josaa.osa.org/abstract.cfm?URI=josaa-27-1-95>.
- [Sre11] K. Sreekanth und V. Murukeshan, *Multiple beams surface plasmon interference generation: A theoretical analysis*, Optics Communications **284**(7), S. 2042 (2011), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030401810013258>.
- [SS01] T. Schwarz-Selinger, D. G. Cahill, S.-C. Chen, S.-J. Moon und C. P. Grigopoulos, *Micron-scale modifications of si surface morphology by pulsed-laser texturing*, Phys. Rev. B **64**(15), S. 155323 (2001).
- [Sun02] S. Sun, K. S. L. Chong und G. J. Leggett, *Nanoscale molecular patterns fabricated by using scanning near-field optical lithography*, J. Am. Chem. Soc. **124**(11), S. 2414 (2002), URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja017673h>.

- [Tan09] C. Tan, C. S. Peng, J. Pakarinen, M. Pessa, V. N. Petryakov, Y. K. Verevkin, J. Zhang, Z. Wang, S. M. Olaizola, T. Berthou und S. Tisserand, *Ordered nanostructures written directly by laser interference*, *Nanotechnology* **20**(12), S. 125303 (2009), URL <http://www.iop.org/EJ/abstract/-search=62441417.1/0957-4484/20/12/125303>.
- [Tav11] T. Tavera, N. Pérez, A. Rodríguez, P. Yurrita, S. Olaizola und E. Castaño, *Periodic patterning of silicon by direct nanosecond laser interference ablation*, *Applied Surface Science* S. – (2011), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433211014644>.
- [Ulm96] A. Ulman, *Formation and structure of self-assembled monolayers.*, *Chem Rev* **96**(4), S. 1533 (1996), URL <http://ukpmc.ac.uk/abstract/MED/11848802>.
- [Vog01] L. Vogelaar, W. Nijdam, H. A. G. M. van Wolferen, R. M. de Ridder, F. B. Segerink, E. Flück, L. Kuipers und N. F. van Hulst, *Large area photonic crystal slabs for visible light with waveguiding defect structures: Fabrication with focused ion beam assisted laser interference lithography*, *Adv. Mater.* **13**(20), S. 1551 (2001), URL [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095\(200110\)13:20<1551::AID-ADMA1551>3.0.CO;2-V](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(200110)13:20<1551::AID-ADMA1551>3.0.CO;2-V).
- [Wil00] D. A. Willis und X. Xu, *Transport phenomena and droplet formation during pulsed laser interaction with thin films*, *Journal of Heat Transfer* **122**(4), S. 763 (2000), URL <http://link.aip.org/link/?JHR/122/763/1>.
- [Xia04] K. Xiao, Z. S. Guan, G. J. Wang, L. Jiang, D. B. Zhu und Y. R. Wang, *Laser-induced wavy pattern formation in metal thin films*, *Appl. Phys. Lett.* **85**(11), S. 1934 (2004), URL <http://link.aip.org/link/?APL/85/1934/1>.
- [Xie08] Q. Xie, M. Hong, H. Tan, G. Chen, L. Shi und T. Chong, *Fabrication of nanostructures with laser interference lithography*, *Journal of Alloys and Compounds* **449**(1-2), S. 261 (2008), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWY-4MK5GK5-1/2/25208f44ee2b3fe64855adfe187cb18f>.
- [Yas03] N. Yasumaru, K. Miyazaki und J. Kiuchi, *Femtosecond-laser-induced nanostructure formed on hard thin films of tin and dlc*, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **76**(6), S. 983 (2003), URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-002-1979-2>.

- [Yim05] E. K. Yim, R. M. Reano, S. W. Pang, A. F. Yee, C. S. Chen und K. W. Leong, *Nanopattern-induced changes in morphology and motility of smooth muscle cells*, *Biomaterials* **26**(26), S. 5405 (2005), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961205001080>.
- [Yu10] H. Yu, S. Granville, D. P. Yu und J.-P. Ansermet, *Evidence for thermal spin-transfer torque*, *Phys. Rev. Lett.* **104**(14), S. 146601 (2010), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.146601>.
- [Zou04] A. Zoubir, M. Richardson, C. Rivero, A. Schulte, C. Lopez, K. Richardson, N. Ho und R. Vallee, *Direct femtosecond laser writing of waveguides in  $as_2s_3$  thin films*, *Opt. Lett.* **29**(7), S. 748 (2004), URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-29-7-748>.



# Danksagung

Ich bedanke mich bei allen, die am Gelingen dieser Arbeit ihren Anteil hatten, insbesondere bei

Herrn Prof. Dr. **Johannes Boneberg** für die Möglichkeit, dieses interessante Thema bearbeiten zu können, welches immer wieder durch spannende Kooperationen ergänzt wurde, für seine Unterstützung, Hinweise und Ratschläge, durch die er diese Arbeit gefördert hat und das mir entgegengebrachte Vertrauen,

Herrn Prof. Dr. **Paul Leiderer** für die freundliche Aufnahme in seinen Lehrstuhl und der Möglichkeit dort diese Arbeit anfertigen zu können, die wissenschaftliche Neugier, welche stets neue Denkanstöße zu dieser Arbeit gab, für die tolle Arbeitsatmosphäre am Lehrstuhl und dass er als zweiter Referent dieser Arbeit fungiert,

Herrn Prof. Dr. **Matthias Fuchs**, dass er die theoretische Prüfung abgenommen hat,

Herrn Dipl.-Phys. **Andreas Kolloch** für die niemals langweilige Zeit im gemeinsamen Büro, dass er bei wissenschaftlichen Problemen stets mit Rat und Tat zu Seite stand,

Herrn **Louis Kuk** dafür, dass er immer zur Stelle war und aus einer wilden Idee innerhalb kürzester Zeit eine praktische und stets funktionierende Lösung zauberte und natürlich für den vielen Fisch

allen Diplomanden, Doktoranden und Mitarbeitern des LS Leiderer für das angenehme Arbeitsklima, für tolle Lehrstuhlausflüge und nicht zu vergessen regelmäßige Kuchen-spenden für die Kaffeepausen,

Frau **Dorith Lutz** für das Korrekturlesen und das zielsichere Auffinden all meiner Ausrutscher in der deutschen Sprache,

den Herren Dr. **Tobias Geldhauser**, Dr. **Pascal Frank**, Dr. **Markus Schmotz**, Dipl.-Phys. **Daniel Benner** und Dipl.-Phys. **Andreas Kolloch** für die vielen gemeinsamen fachlichen Diskussionen, aber auch Ablenkungen, sowohl geistiger aber auch sportlicher Natur, während und nach der Arbeitszeit,

**Matthias Götz, Andreas Kolloch, Gregor Klatt und Markus Schmotz** für die wöchentlichen Mensagänge und Kaffee-/Spielepausen, solange wir noch alle hier an der Uni waren,

den **UniSonos** für das tolle gemeinsame Musizieren, die lustigen Spieleabende und die viele gute Laune, die einem auch nach dem stressigsten Arbeitstag wieder aufgeholfen hat,

meinen Eltern **Ursula** und **Hartmut Riedel**, die mir diesen Weg erst ermöglicht haben, immer an mich geglaubt haben und mich zusammen mit meinem Bruder **Dennis Riedel** und meiner Cousine **Brigitta Gerloff** immer unterstützt haben.