



Fakultät für Elektrotechnik,
Informationstechnik und Medientechnik
Bergische Universität Wuppertal

Strukturierung von Silberdünnschichten mit optimierten optischen und mechanischen Eigenschaften

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors
der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

von

M. Sc. Andreas Polywka

in der Fakultät 6 – Elektrotechnik,
Informationstechnik und Medientechnik
an der Bergischen Universität Wuppertal

Eingereicht am: 5.2.2019

Mündliche Prüfung am: 17.5.2019

Referenten:

Prof. Dr.-Ing. Patrick Görrn

Prof. Dr. rer. nat. Thomas Riedl

2019

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20191114-122413-4

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20191114-122413-4>]

DOI: 10.25926/k61e-gw53

[<https://doi.org/10.25926/k61e-gw53>]

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner wissenschaftlichen Tätigkeit am Lehrstuhl für Großflächige Optoelektronik (LGOE) mit finanzieller Unterstützung des Emmy-Noether-Programms der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Ziel der Arbeit war die Entwicklung neuer Strukturierungsmethoden für Silberdünnschichten auf weichen Substraten.

Der größte Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Patrick Görrn für die Möglichkeit zur Durchführung meiner Promotionsarbeit an seinem Lehrstuhl. Seine fachliche Betreuung leistete einen großen Beitrag zum Erfolg dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Thomas Riedl danke ich für die Übernahme des Korreferats sowie für die inspirierende Zusammenarbeit.

Ich danke neben den ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Großflächige Optoelektronik auch denen des Lehrstuhls für Elektronische Bauelemente, namentlich sind dies Dr.-Ing. Ralf Heiderhoff, Dr.-Ing. Detlef Theirich, Dr.-Ing. Kirill Zilberberg, Dr.-Ing. Morteza Fakhri, Dr.-Ing. André Rämpke, Dr.-Ing. Sara Trost, Dr.-Ing. Andreas Behrendt, Dr.-Ing. Lukas Hoffmann, Andreas Makris, Tim Becker, Neda Pourdavoud, Maik Wolter, Peter Teckhausen, Miriam Leifels und Ivan Shutsko für fachliche Gespräche, ein sehr konstruktives sowie motivierendes Arbeitsklima als auch die schöne Zeit, die ich mit euch während und außerhalb der Arbeit verbringen konnte.

Hervorzuheben sind Timo Jakob für die sehr freundschaftliche Zusammenarbeit sowie Karsten Brennecke und Kordula Kraus, die für mich immer ein offenes Ohr hatten und mich zu jedem Zeitpunkt unterstützt haben. Darüber hinaus bedanke ich mich bei den Studenten, welche mich durch ihre Tätigkeit im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten unterstützt haben.

Einen besonderen Dank gilt meiner Mutter Sophie, meinem Bruder Peter und seiner Frau Anna für den Rückhalt und das aufgebrachte Verständnis gerade in den schwierigen Phasen meiner Forschungstätigkeit.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen.....	4
2.1. Großflächige Optoelektronik.....	4
2.1.1. Organische Solarzellen	5
2.2. Plasmonische Verstärkung optoelektronischer Bauelemente.....	8
2.2.1. Lokalisierte Plasmonen	10
2.2.2. Delokalisierte Oberflächenplasmonen.....	17
2.3. Dehnbare Elektronik.....	27
2.4. Klassische Strukturierungsmethoden.....	31
2.4.1. Klassische Fotolithographie.....	31
2.4.2. Makroelektronik.....	34
2.4.3. Weiche Stempel und Substrate.....	35
3 Strukturierungsmethoden.....	49
3.1. Strukturbildung vor der Abscheidung	50
3.1.1. Oberflächenbehandlung des PDMS-Substrates	52
3.1.2. Gezielte Faltenbildung.....	54
3.1.3. Gezielte Rissbildung	57
3.1.4. Silberabscheidung auf weichen Substraten	62
3.2. Strukturbildung während der Abscheidung	69
3.2.1. Ausrichtung von Nanodrähten mit Falten.....	70
3.2.2. Bildung makroskopischer Strukturen.....	74
3.2.3. Strukturbildung mit lokalisierten Plasmonen.....	76
3.2.4. Simulation zur Strukturbildung mit lokalisierten Plasmonen	85
3.2.5. Strukturbildung mit delokalisierten Plasmonen	90
3.3. Strukturbildung nach der Abscheidung.....	94
3.3.1. Morphologieänderung von Silberinselfilmen.....	96
3.3.2. Beeinflussung der Koaleszenz zur Strukturbildung.....	101
3.3.3. Abformung und Transferdruck von Nanostrukturen	107
4 Anwendungen von Falten und Rissen	110
4.1. ELD Dünnschichten mit Falten	111
4.2. ELD Dünnschichten mit Rissen	118
4.3. Kombiniertes Einsatz von Falten und Rissen.....	123

5 Optische Anwendung zur Strukturierung.....	127
5.1. Optische Anwendung zur fotoinduzierten Abscheidung.....	128
5.2. Optische Anwendung von Silber-Nanostrukturen	130
5.2.1. Silberinselschicht auf abgeformten Nanostrukturen	131
5.2.2. Transferierte Nanostrukturen	132
5.2.3. Organische Fotovoltaik.....	140
6 Zusammenfassung.....	147
Publikationen.....	150
Literatur	152

Kapitel 1

Einleitung

Die Dünnschichttechnologie erlaubt es, elektronische Funktionalität auf großen Flächen zu erzeugen. Im Gegensatz zur klassischen Mikroelektronik stehen dabei nicht mehr kristalline Halbleiter wie Silizium im Fokus des Interesses. Im Gegenteil, die Forderung nach großen Flächen, die historisch vor allem durch die Entwicklung von Flachbildschirmen entstanden ist, kann nicht länger mit kristallinen Wafern erfüllt werden.

Durch die neue Freiheit, nahezu jedes verfügbare Material in Dünnschichtbauelemente einbetten zu können, ergibt sich aber auch eine neue Komplexität an materialwissenschaftlichen Fragestellungen. Es ist naheliegend, dass nun Materialien in den Mittelpunkt des Interesses rücken, deren Eigenschaften nur wenig von ihrer Morphologie abhängen. So sind die elektronischen Eigenschaften organischer Halbleiter hauptsächlich vom Aufbau ihrer Moleküle und weniger von deren Anordnung im Festkörper abhängig. Die schwachen Bindungen ermöglichen einfachere Fertigung bei niedrigen Temperaturen.

Organische Halbleiter haben dadurch längst das Potential anorganische Halbleiter in vielen Anwendungen zu ersetzen. Besonders bei großflächigen Anwendungen können organische Bauelemente die heutigen Bauelemente übertreffen. Hierzu zählen Leuchtdioden oder Solarzellen. Schon heute werden organische Leuchtdioden (OLED) zur Herstellung von AMOLED-Displays eingesetzt. Diese haben den Vorteil, dass sie selbstleuchtend sind und dadurch einen hohen Kontrast aufweisen [1]. Wegen der fehlenden Hintergrundbeleuchtung, die in LCD-Displays eingesetzt werden muss, sind sie energiesparend und eignen sich deshalb besonders für mobile Geräte.

Weniger verbreitet sind kommerzielle organische Solarzellen. Dabei haben sie durchaus das Potential anorganische Solarzellen abzulösen oder wenigstens zu ergänzen. Sie können bereits im Rolle-zu-Rolle Prozess gedruckt werden. Dabei wird keine Vakuumtechnik benötigt, was die Herstellungskosten im Vergleich zu anorganischen Halbleitern deutlich reduzieren kann.

Eine der Gründe weshalb organische Solarzellen sich noch nicht durchgesetzt haben, ist die vergleichsweise geringe Effizienz. Aktuell beträgt die Effizienz einer organischen Einfachsolarzelle ca. 13% [2] und fällt ca. 50% geringer aus bei kristallinen Siliziumsolarzellen [3], [4]. Die Effizienz zu

erhöhen ist eine der großen Herausforderungen. Vielfältige Forschungsarbeiten haben gezeigt, dass die Anregung von Plasmonen die Effizienz von organischen Solarzellen deutlich steigern kann. So wurde mit lokalisierten Plasmonen eine Effizienzsteigerung um 96% erreicht [5]. Für sehr dünne Absorber (ca. 20nm) ist die Anregung von delokalisierten Plasmonen vorteilhaft, weil sie eine laterale Führung des Lichts ermöglichen, wodurch sich die Wechselwirkungslänge mit dem Absorber deutlich erhöht. Für die Anregung delokalisierten Plasmonen sind allerdings metallische Gitter erforderlich.

Neben den neuen funktionalen Materialien, wie den organischen Halbleitern, bringt die Dünnschichttechnologie aber auch eine neue Freiheit mit sich was die Wahl der Substrate angeht. Anstelle des funktionalen Wafers treten nun Substrate, die als reine Unterlage dienen, also lediglich zur mechanischen Stabilisierung, der für sich allein auch ohne Substrat funktionierenden Dünnschichtbauelemente. Neben amorphen Glassubstraten hat dies flexible Foliensubstrate hervorgebracht, die die Basis der oben beschriebenen Rolle-zu-Rolle-Fertigung bilden. Geht man ausgehend von der flexiblen also biegbaren Elektronik zu noch weicheren Substraten über, erhält man dehnbare Elektronik. Diese soll weiche Bauelemente ermöglichen, die um einige 10% gedehnt oder gestaucht werden können. Die können besonders als elektronische Textilien aber auch in der Medizintechnik eingesetzt werden, da sie nicht nur dauerhaften komfortablen Hautkontakt ermöglichen, sondern sogar Prothesen oder Implantate innerhalb biologischen Gewebes. Für klassische Dünnschichtbauelemente, wie organischen Solarzellen bringt die Dehnbarkeit den Vorteil, auf komplex dreidimensional gekrümmte Oberflächen laminiert werden zu können.

Während dehnbare Substrate auf das Vierfache ihrer ursprünglichen Länge ausdehnbar sind, lassen sich beispielsweise Metalle nicht dehnen und reißen schon ab ca. 1% Ausdehnung [6]. Deshalb müssen Strukturen eingesetzt werden, die eine Ausdehnung ohne Zerstörung der nicht dehnbaren Materialien ermöglichen. In der Forschung haben sich Falten [7] und Risse bewährt [8]. Die Bildung von metallischen Strukturen ist deshalb eine wichtige Voraussetzung sowohl zur Realisierung von dehnbaren Bauelementen sowie zur Anregung von lokalisierten oder delokalisierten Plasmonen. Diese Arbeit widmet der Entwicklung von Strukturen und Strukturierungsmethoden für plasmonisch verstärkte dehnbare Bauelemente. Die Herausforderung besteht darin, neuartige Methoden zu entwickeln, die sich auf weiche Substrate anwenden lassen.

Zum besseren Verständnis dieser Arbeit wird im zweiten Kapitel auf die Grundlagen eingegangen. Neben der Beschreibung der klassischen Lithographie werden auch die Grenzen dieses Verfahrens für weiche Substrate aufgezeigt. Die Anregung von lokalisierten und delokalisierten Plasmonen wird in diesem Kapitel ebenfalls erklärt. Dabei wird ein theoretischer Bezug zur Strukturbildung von

Silberdünnschichten oder zur organischen Fotovoltaik hergestellt. Kapitel 2 schließt mit den theoretischen Grundlagen zu Falten und Rissen ab. Daraus lassen sich beispielsweise Informationen entnehmen, wie sich die Faltenabstände kontrollieren lassen und weshalb Metalle schon bei geringen Ausdehnungen reißen.

In Kapitel 3 wird die Entwicklung unterschiedlicher Strukturierungsmethoden aufgezeigt. Dieses Kapitel unterteilt sich in *Strukturbildung vor, während und nach der Abscheidung*. Die Strukturierungsmethoden werden genau untersucht und die physikalischen Prinzipien dahinter erklärt. Die Entwicklung dieser Methoden hat das Ziel, ohne die klassische Lithographie auszukommen. Dies bietet den Vorteil, dass keine Lösungsmittel eingesetzt werden müssen, weshalb sich die Verfahren auf weiche Substrate anwenden lassen.

Kapitel 4 widmet sich den mechanischen Untersuchungen zu den in Abschnitt 3.1 entwickelten Strukturierungsmethoden. Dabei werden elektrische Widerstandsmessungen an Silberdünnschichten stattfinden, auf die eine einachsige Zugspannung wirkt. Das Ziel dieser Untersuchung ist die Erarbeitung eines Konzepts zur Bildung isotroper Dehnbarkeit von Silberdünnschichten. In Abschnitt 4.3 werden die jeweiligen Strukturierungsmethoden miteinander kombiniert.

In Kapitel 5 werden die optischen Eigenschaften zu den Strukturierungsmethoden aus Abschnitt 3.2 und 3.3 beschrieben. Der Schwerpunkt liegt auf der spektroskopischen Untersuchung von transfergedruckten Nanostrukturen. Die Untersuchungen sollen die Anregung von lokalisierten und delokalisierten Plasmonen belegen. Die Erkenntnisse sollen dabei helfen, genaue Aussagen zu treffen inwiefern sie sich zur plasmonischen Verstärkung von organischen Solarzellen eignen. Hierzu werden ebenfalls Untersuchungen vorgenommen, die sich auch auf numerische Computersimulationen stützen. Abschließend wird der Transferdruck von Dünnschichten auf eine organische Solarzelle beschrieben und mit Dünnschichten aus der physikalischen Gasphasenabscheidung verglichen.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung ab, in der die wichtigsten Erkenntnisse aufgeführt werden.

Kapitel 2

Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zum Verständnis der Arbeit beschrieben. Grundsätzlich lässt sich die Arbeit in zwei wichtige Themenfelder unterteilen: Die großflächige organische Elektronik und die dehnbare Elektronik. Insbesondere werden aus dem Bereich der organischen Elektronik der Aufbau einer Solarzelle und die aktuellen Herausforderungen in der Forschung ausführlicher erklärt. Ein möglicher Weg, diese Herausforderungen zu bewältigen, ist die Anregung von Oberflächenplasmonen. Hierzu werden die Grundlagen beschrieben, die es dem Leser verständlich machen, welche Voraussetzungen zu erfüllen sind, um lokalisierte und delokalisierte Oberflächenplasmonen anzuregen (s. Abschnitt 2.2). Neben den plasmonisch verstärkten Solarzellen, soll eine funktionelle Erweiterung vorgestellt werden, die es ermöglicht, organische Bauelemente mechanisch zu belasten, ohne dabei die Funktion zu beeinträchtigen. Der Fokus liegt hier auf der Bildung von zwei Strukturen in der Dünnschicht: Falten und Risse. Dieses wird in Abschnitt 2.3 beschrieben.

2.1. Großflächige Optoelektronik

Optoelektronische Anwendungen basieren im Allgemeinen auf Bauelementen, die Licht in elektrischen Strom oder elektrischen Strom in Licht umwandeln. Die Übertragung und Darstellung von Informationen gehört ebenfalls dazu.

Schon heute begegnet uns die großflächige Optoelektronik in vielen Bereichen des modernen Lebens. Anwendungen sind beispielweise Solarzellen und Bildschirme. Diese Anwendungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie in den letzten Jahren immer großflächiger geworden sind im Gegensatz zur Mikroelektronik, die der Informationsverarbeitung dient und sich vor allem hin zu immer höherer Integrationsdichten entwickelt.

Organische Halbleiter erfahren hierbei eine sehr große Aufmerksamkeit. Dies hat diverse Gründe. Sie können erstens in großen Mengen günstig hergestellt werden. Ein weiterer nicht zu unterschätzender Vorteil ist, dass sie gelöst werden können und sich für großflächige Flüssigphasenabscheidung eignen [9]. Der Rolle zu Rolle Prozess ist hier eine mögliche Schlüsseltechnologie für die Abscheidung auf großflächigen Substraten.

Organische Halbleiter besitzen noch eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft. Sie sind oft relativ weich, lassen sich biegen und zum Teil sogar dehnen. Die Herstellung von organischen Bauelementen erfordert allerdings weiterhin auch anorganische Materialien. Durch geeignete Strukturierung können auch diese häufig sehr viel härteren Materialien den Anforderungen der dehnbaren Elektronik gerecht werden.

Dadurch sind Anwendungen mit einzigartigen mechanischen Eigenschaften denkbar. Dehnbare Bauelemente können dort eingesetzt werden, wo mechanische Spannungen nicht zu vermeiden sind. Dies betrifft insbesondere Bereiche, die ständigen kompressiven und/ oder tensilen Kräften ausgesetzt sind, beispielsweise auf der Haut und der Kleidung. Sogar die Integration innerhalb eines weichen biologischen Gewebes ist möglich [10]. Dadurch ermöglichen sie Anwendungen in der Medizin, bei der Beschichtung von beliebig geformten Objekten [11] und in Textilien [12].

Diese Arbeit soll einen Beitrag dazu leisten, diese neuen Anwendungsfelder zu erschließen. Dazu sind noch einige Herausforderungen für die organische und dehnbare Elektronik zu bewältigen, die nachfolgend näher aufgezeigt werden.

2.1.1. Organische Solarzellen

Solarzellen bieten gegenüber der konventionellen Energiegewinnung mit fossilen Brennstoffen deutliche Vorteile [13]. Im Vergleich zu fossilen Brennstoffen ist Solarenergie erneuerbar und umweltfreundlich. Jedoch bleibt die effiziente und kostengünstige Umwandlung von Licht in elektrische Energie weiterhin eine große Herausforderung. Ihr Wirkungsgrad ist dabei stark vom Aufbau und vom verwendeten Material abhängig. Mit Gallium-Arsenit Solarzellen lässt sich eine Effizienz von ca. 29 % erreichen [4], wohingegen Zellen aus kristallinem Silizium eine Effizienz von ca. 26% aufweisen [3], [4].

Trotz der relativ hohen Effizienz sind kristalline Halbleitersolarzellen nicht sehr weit verbreitet. Ursächlich hierfür sind die hohen Kosten. Ca. 50% der Kosten von kristallinen Solarzellen entfällt auf die Produktion von Siliziumsubstraten [14]. Besonders aufwendig ist dabei das Ziehen defektfreier Einkristalle. Gleichzeitig ist Silizium ein relativ schwacher Absorber, weshalb Schichtdicken von 200µm bis 300µm durchaus üblich sind, um eine vollständige Absorption des Lichts zu gewährleisten [14].

Wegen des Kostendrucks versucht man, die effektiven Kosten (Kosten pro Watt) für Solarzellen zu reduzieren. Dies kann unter anderem erreicht werden, indem Material durch die Reduzierung der

Schichtdicke eingespart wird oder der Wirkungsgrad gesteigert wird. Optimal ist die Kombination beider Ansätze. Um die Materialkosten zu reduzieren, können inzwischen Dünnsichtsolarzellen aus amorphem Silizium eingesetzt werden. Sie sind zwar für den Endverbraucher erschwinglich, jedoch weisen sie nur eine geringe Effizienz von ca. zehn Prozent auf [4], [13], [15]. Vielversprechende Materialien für Dünnschichtsolarzellen, die eine hohe Effizienz aufweisen, sind Kupfer-Indium-Gallium-Selenid und Cadmium-Tellurid, wobei erstes eine Effizienz von ca. 22,8% aufweisen kann [16]. Trotz der bemerkenswerten Eigenschaften sind diese Zellen aufgrund des benötigten Tellur bzw. Indium nicht für die Massenproduktion geeignet, weil diese Materialien nur im begrenzten Maße auf der Erde vorhanden sind [14], [17]. Eine ähnliche Effizienz weisen inzwischen Perowskit-Solarzellen auf [4]. Diese haben eine beeindruckende Entwicklung vollzogen. In nur wenigen Jahren konnte die Effizienz von 3,8% im Jahr 2009 auf ca. 22% im Jahr 2016 gesteigert werden [18], [19]. Neben den organischen Halbleitern gelten Perowskite als aussichtsreiche Materialien für kostengünstige Solarzellen.

Nachteilig ist allerdings, dass effiziente Perowskit-Solarzellen in der Regel Blei beinhalten. Auch bezüglich der Langzeitstabilität scheinen die organischen Solarzellen den Perowskit-Zellen überlegen. Dennoch sind auch mit den organischen Solarzellen weiterhin Herausforderungen verknüpft. Ein wichtiger Aspekt ist dabei die Effizienz von organischen Solarzellen. Aktuell kann ein Wirkungsgrad von nur ca. 13% erreicht werden [2]. Zum besseren Verständnis der Funktion von organischen Solarzellen sollen diese im Folgenden genauer beschrieben werden.

Die aktive Schicht einer organischen Solarzelle besteht aus mindestens zwei Halbleitermaterialien. Hierzu können Komposite aus konjugierten Polymeren (z.B. P3HT) und Fullerenen (z.B. PC₆₀BM) verwendet werden [20], [21]. Sie werden allgemein als Akzeptor und Donator bezeichnet und haben eine ähnliche Funktion, wie es aus der anorganischen Halbleiterphysik bekannt ist. In organischen Halbleitern formen das s-Orbital und p-Orbital drei sp²-Orbitale und ein p_z-Orbital [22]. Die Überlappung der p_z-Wellenfunktion der Elektronen führt zu einer Delokalisierung von Ladungsträgern, was den organischen Verbindungen ihre leitenden Eigenschaften verleiht [22]. Hierdurch kommt es zu einer Bänderbildung. Die Bänder werden als HOMO (engl. highest occupied molecular orbital) und LUMO (engl. lowest unoccupied molecular orbital) bezeichnet. Dabei beschreibt HOMO das höchste mit Elektronen besetzte Molekülorbital. LUMO ist dagegen das niedrigste Energieniveau, das nicht besetzt ist.

In Abbildung 2.1 sind die grundlegenden Prozesse innerhalb einer Solarzelle dargestellt, die im Folgenden näher beschrieben werden. Die Photonen müssen eine höhere Energie besitzen als die Bandlücke des Donators [22]. Bei der Absorption des Photons werden stark Coulomb-gebundene

Elektronen-Loch-Paare gebildet, die als Singulett-Exzitonen bezeichnet werden (s. Abbildung 2.1a und b (I)) [22]. Ihre Bindungsenergie beträgt zwischen 0,5eV und 1eV [22]. Die starke Bindung wird durch die im Vergleich zu anorganischen Halbleitern durch die niedrigere Dielektrizität organischer Halbleiter verursacht [22]. Weil die Bindungsenergie weit über der thermischen Energie liegt, werden sie auch als Frenkel-Exzitonen klassifiziert [22].

Frenkel-Exzitonen lassen sich nicht über die thermische Energie trennen. Die Trennung von Ladungsträgern erfolgt an der Akzeptor-Donator-Grenzschicht. Hierfür muss das Exziton zur Grenzschicht diffundieren (s. Abbildung 2.1a und b (II)). Nach der Trennung fließen die Elektronen und Löcher zur Kathode bzw. Anode ab (s. Abbildung 2.1a und b (III)).

Für das Erreichen der Grenzschicht spielt die Beweglichkeit der Exzitonen eine wichtige Rolle [23]. Wünschenswert ist eine hohe Beweglichkeit und somit eine hohe Diffusionslänge von Exzitonen. Jedoch ist die Diffusionslänge der Exzitonen gering und beträgt maximal ca. 10nm [24]. Erreichen die Exzitonen die Grenzschicht nicht, rekombinieren sie und stehen nicht mehr zur Energiegewinnung zur Verfügung (Abbildung 2.1a (IV)). Deshalb trägt nur eine Schichtdicke von ca. 20nm zum Fotostrom bei [24]. Die geringe Diffusionslänge hat bedeutende Folgen für den Aufbau organischer Solarzellen. Effiziente planare organische Solarzellen können nur mit sehr dünnen Absorberschichten aufgebaut werden.

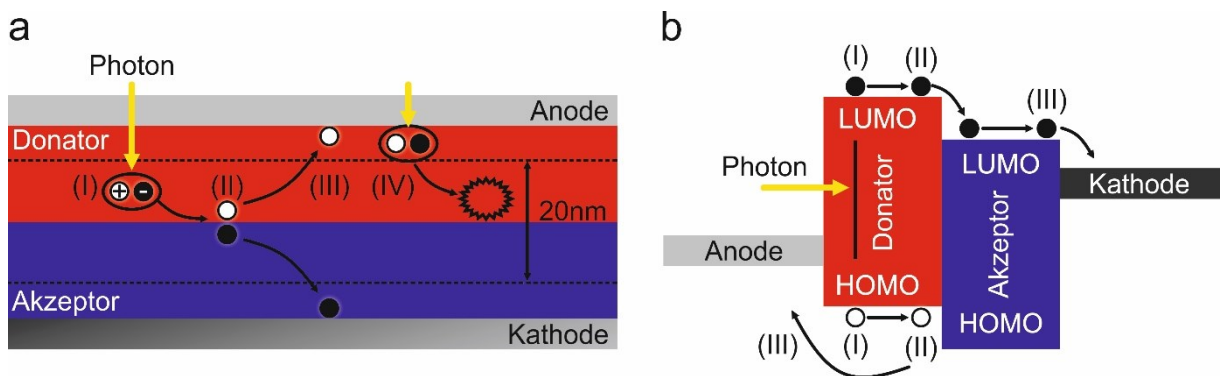


Abbildung 2.1 a) Querschnitt und **b)** Energielevel einer organischen Solarzelle. Angelehnt an [22], [25], [26].

Dadurch ergeben sich jedoch weitere Schwierigkeiten. Die Absorption des nicht reflektierten Lichts ist wegen der geringen Schichtdicke stark begrenzt und kann nach dem Lambert-Beer'schen Absorptionsgesetz bestimmt werden [27]:

$$A = 1 - e^{-\alpha d}, \tag{2.1}$$

mit α als Absorptionskoeffizient und d als zurückgelegte optische Länge durch den Absorber. Die Eindringtiefe von $\frac{1}{\alpha}$ beträgt in organischen Absorbern ca. 100nm bis 200nm [22], [28]. Um eine möglichst hohe Lichtabsorption zu gewährleisten sollte die Schichtdicke des Absorbers höher als die Eindringtiefe sein [29]. Jedoch führen planare Absorberschichten mit einer Dicke von 100nm bis 200nm wegen der geringen Diffusionslänge nicht zu effizienten Solarzellen. Eine der großen Herausforderung im Bereich der organischen Fotovoltaik ist eine möglichst hohe Lichtabsorption bei gleichzeitig effizienter Ladungstrennung.

Deshalb werden verschiedene Konzepte entwickelt. Das Vermischen der Halbleitermaterialien (Bulk Heterojunction, engl. Volumenheteroübergang) ist ein mögliches Konzept, um trotz der geringen Exzitonendiffusionslänge relativ dicke Absorber realisieren zu können [28]. Hierbei ist die entsprechende Grenzschicht nicht planar ausgeführt, sondern bildet sich im Volumen eines insgesamt dickeren Akzeptor-Donator Systems. Jedoch können beim Vermischen isolierte Donator- bzw. Akzeptorinseln entstehen, die keinen Kontakt zur Elektrode haben. Erfolgt die Ladungstrennung an solchen Bereichen können die Ladungsträger nicht zum Stromfluss beitragen.

Diese Arbeit verfolgt einen anderen Weg zur verstärkten Absorption von Licht. Der Fokus liegt auf der Anregung von lokalisierten und delokalisierten Plasmonen. Dies ist ein effektiver Ansatz zur verstärkten Wechselwirkung von Licht mit dem Absorber. Dies bietet gegenüber der Bulk Heterojunction den Vorteil, dass nun infolge plasmonisch verstärkter Absorption planare Dünnschichten im Bereich der Exzitonendiffusionslänge eingesetzt werden können. Die Schwierigkeiten der morphologischen Beherrschung einer Bulk Heterojunction könnte somit entfallen. Dünnschichten von ca. zehn Nanometern sind flexibel [13], [30]. Dadurch lässt sich die Funktionalität der Solarzellen entsprechend erweitern. So könnten beispielsweise biegbare und faltbare Solarzellen ermöglicht werden [31].

2.2. Plasmonische Verstärkung optoelektronischer Bauelemente

Die geringe Effizienz von organischen Solarzellen ist einer der Gründe, weshalb sie noch nicht wirtschaftlich erfolgreich sind. Einen möglichen Weg zur Effizienzsteigerung bildet die plasmonische Verstärkung der Absorption organischer Solarzellen. Maßgeblich dabei ist, dass das Licht entweder lokal stark konzentriert oder in eine laterale Richtung „umgelenkt“ wird. In letzterem Fall nimmt das Licht einen längeren Weg durch den Absorber. Bei lateraler Führung erscheint die Absorberschicht nahezu unendlich ausgedehnt für das Licht so dass dieses fast vollständig absorbiert werden kann.

In der Literatur gibt es verschiedene Ansätze, das Licht derart umzulenken, dass es einen längeren Weg durch den Absorber nimmt, um so die Effizienz von organischen Solarzellen zu erhöhen. Eine Möglichkeit ist, das Licht zu streuen. Dazu müssen Streukörper eingesetzt werden. Als Streukörper können sowohl metallische [32] als auch dielektrische Nanopartikel [33] dienen. Im Folgenden wird zunächst auf metallischen Nanopartikel eingegangen. Sie besitzen den Vorteil einer außerordentlich starken Wechselwirkung mit Licht. Streuende Nanopartikel können z.B. auf der Oberfläche (s. Abbildung 2.2a) eingesetzt werden [34].

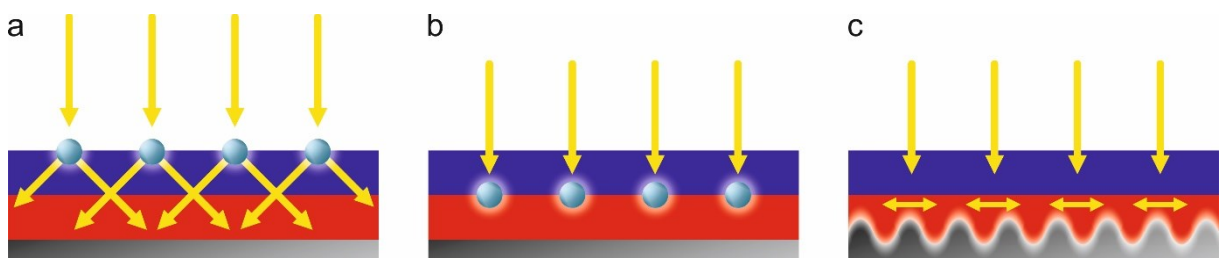


Abbildung 2.2 Konzepte zur Effizienzsteigerung von organischen Solarzellen. **a)** Verlängerung des optischen Weges durch Lichtstreuung. **b)** Anregung von lokalisierten SPs innerhalb des Absorbers. **c)** Anregung von delokalisierten Plasmonen. Angelehnt an [32], [34].

Die starke Streuung ist dabei auf die Anregung von lokalisierten Oberflächenplasmonen (SPs) zurückzuführen. Die physikalischen Grundlagen dazu werden in Abschnitt 2.2.1 erklärt. Die Verlängerung des Weges erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass das Licht in der aktiven Schicht absorbiert wird. Dadurch lässt sich eine Verbesserung der Effizienz der Solarzelle um den Faktor 1,7 erreichen [35], [36].

Die Platzierung der Nanopartikel, wie sie in Abbildung 2.2b dargestellt ist, verfolgt einen etwas anderen Ansatz. Hier erfolgt die Effizienzsteigerung nicht durch einen verlängerten optischen Weg, sondern durch die Anregung nahe der Akzeptor-Donator Grenze. Die Nanopartikel haben typischerweise einen Durchmesser von ca. 5nm-20nm und fungieren als eine Art Nanoantenne für das Licht [37].

Der Einsatz von Nanopartikeln ist besonders für Absorber mit einer geringen Exzitonendiffusionslänge sinnvoll bei denen eine Ladungsträgergeneration nahe dem Akzeptor-Donator Übergang wünschenswert ist [37]. Die Absorptionsrate muss dabei größer sein als die Abklingrate der Plasmonen [37]. Andernfalls wird die Energie hauptsächlich in ohmsche Verluste umgesetzt [37]. Die erforderliche Absorptionsrate lässt sich mit vielen organischen oder mit anorganischen Halbleitern mit einem direkten Bandübergang erreichen [37]. Mit dem Aufbau aus Abbildung 2.2b sind Effizienzsteigerungen von 96% berichtet worden [5]. Der Grund für die Effizienzsteigerung ist, dass das Licht aufgrund der

Partikel konzentriert wird, was zu einer erhöhten Intensität unmittelbar in der Nähe des Partikels führt. Dadurch werden verstärkt Exzitonen in dem organischen Halbleiter angeregt [5], [34], [38].

Eine weitere interessante Möglichkeit zur Effizienzsteigerung ist die laterale Führung des Lichts. Dies ist deshalb von Vorteil, weil dadurch das Licht einen längeren Weg durch die absorbierenden Schichten nimmt, was die Absorption deutlich erhöht. Die laterale Führung kann durch die Anregung von delokalisierten Plasmonen (SPPs) erreicht werden. Für die Anregung muss die metallische Elektrode eine geeignete periodische Struktur aufweisen. Hierzu wird oft ein Gitter genutzt (s. Abbildung 2.2c). In Abschnitt 2.2.2 wird ausführlich auf die Anregung und die Propagationslänge unter der Verwendung eines organischen Halbleiters mit unterschiedlicher Dicke eingegangen.

Nachdem aufgezeigt wurde, dass die Anregung von lokalisierten oder delokalisierten Plasmonen einen wichtigen Einfluss zur Absorptionssteigerung von organischen Bauelementen haben, wird im Folgenden näher auf die theoretischen Grundlagen zur Anregung eingegangen. Hierfür ist es wichtig zu wissen, was Plasmonen sind und wie lokalisierte und delokalisierte Plasmonen angeregt werden können.

2.2.1. Lokalisierte Plasmonen

Die optischen Eigenschaften von Metallen lassen sich mittels freier Elektronen beschreiben, die als Elektronengas bezeichnet werden. Neben den freien Elektronen gibt es noch feststehende Ionen. Die Elektronen können über ein elektrisches Feld in Bewegung versetzt werden. Dadurch entsteht innerhalb des Elektronengases eine Dichteschwankung von Ladungsträgern. Das Quant dieser Dichteschwankung wird als Plasmon bezeichnet.

Die Bewegung der Elektronen lässt sich vereinfacht über die Bewegungsgleichung nach Drude beschreiben. Sobald die Elektronen in Bewegung versetzt werden, können Stöße gegen die Ionen auftreten [39]. Die durchschnittliche Dauer zwischen zwei Stoßprozessen [40] wird in der Drude Theorie durch die Relaxationszeit berücksichtigt [39]. Im Idealfall kann sie vernachlässigt werden.

Eine weitere wichtige Kenngröße für Metalle ist die Plasmafrequenz (ω_p). Als Plasmafrequenz wird diejenige Frequenz bezeichnet bei der der Realteil der Dielektrizität $\epsilon'_M = 0$ ist [41]. Sie gibt Auskunft, ob die elektromagnetische Welle eher reflektiert wird oder durch das Metall transmittiert. Ein Metall reflektiert die elektromagnetische Welle gut, wenn ihre Frequenz kleiner als die Plasmafrequenz ist. Im Gegensatz dazu wird Strahlung mit Frequenzen oberhalb der Plasmafrequenz transmittiert. Für

weitere Details zu den Eigenschaften von Metallen oder zu den (Volumen-)Plasmonen sei auf die Literatur [39], [41]–[44] hingewiesen.

Zum Verständnis von lokalisierten Plasmonen (SPs) soll die Dichteschwingung in einem sehr kleinen Raum betrachtet werden. Hierzu werden metallische Nanopartikel herangezogen, mit einem Radius kleiner als die Wellenlänge der anregenden elektromagnetischen Strahlung. Diese Einschränkung wird bewusst gewählt, weil sie eine quasistatische Näherung erlaubt [39]. Im Folgenden wird hier auf sphärische Nanopartikel eingegangen.

Die Ladungsträgerverschiebung in Nanopartikeln wird durch ein von außen anliegendes Feld verursacht. In Abbildung 2.3 ist die Ladungsträgerverschiebung innerhalb zweier Partikel anschaulich dargestellt. Wegen des Wechselfeldes oszillieren die Elektronen im Inneren des Partikels. Die Oszillation der Ladungsträger wird als lokalisiertes Plasmon bezeichnet.

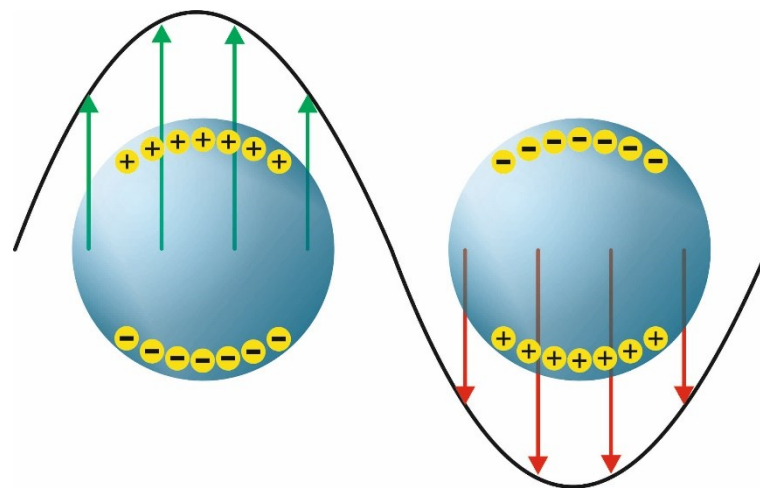


Abbildung 2.3 Schematische Darstellung der Elektronenverschiebung in einem Partikel.

Das elektrische Feld außerhalb des Partikels lässt sich über das Potential berechnen. Hierfür bietet sich die quasistatische Näherung an. Sie wird häufig zur einfachen Beschreibung von lokalisierten SPs angewendet und gilt nur für Partikel mit einem Partikelradius $a \ll \lambda$. In diesem Fall kann das elektrische Wechselfeld als konstant angesehen werden, weil die Phase im gesamten Partikel gleich ist [39]. Dadurch wird die Wechselwirkung mit dem Partikel von der Elektrostatik und nicht von der Elektrodynamik bestimmt [45]. Dies vereinfacht die Beschreibung und gilt in der Regel für Partikelgrößen bis 100nm [39]. Als weitere Vereinfachung sind die Medien als homogen und isotrop angenommen. Sie werden durch die Materialparameter des Partikels $\varepsilon_M = \varepsilon'_M + j\varepsilon''_M$, und des umgebenden, nicht absorbierenden Dielektrikum ε_D beschrieben. Im Allgemeinen sind die

Eigenschaften der Materialien frequenzabhängig. Das Partikel befindet sich im Ursprung und das statische elektrische Feld ist in z-Richtung orientiert: $\vec{E} = E_0 \vec{z}$, mit \vec{z} als Einheitsvektor.

Nach den Maxwellgleichungen der Elektrostatik gilt für die Laplace-Gleichung $\nabla^2 \phi = 0$, mit ϕ als das elektrische Potential. Für das elektrische Feld \vec{E} ist mit dem Potential über $\vec{E} = -\nabla \phi$ verknüpft. Wegen den Grenzbedingungen müssen die Tangentialkomponente des elektrischen Feldes und die Normalkomponente der elektrischen Flussdichte an der Oberfläche des Partikels stetig sein. Außerdem wird gefordert, dass das Potential endlich bleibt [39]. Unter diesen Voraussetzungen und mit Hilfe der Legendre Polynome lässt sich das Potential und somit auch das elektrische Feld innerhalb und außerhalb des Partikels bestimmen. Für eine detaillierte Herleitung und weiterführende Informationen sei auf [39], [42] verwiesen. Im folgenden Abschnitt wird der Fokus auf das elektrische Feld außerhalb des Partikels gesetzt. Nach [39] lässt sich das elektrische Feld \vec{E}_a außerhalb des Partikels berechnen durch:

$$\vec{E}_a = \vec{E}_0 + \frac{3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_D} \cdot \frac{1}{r^3}, \quad (2.2)$$

mit

$$\vec{p} = \alpha\epsilon_0\epsilon_D\vec{E}_0 \quad (2.3)$$

als Dipolmoment und

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon_M - \epsilon_D}{\epsilon_M + 2\epsilon_D} \quad (2.4)$$

als die komplexe Polarisierbarkeit. Der Ort des elektrischen Feldes wird durch die Richtung \vec{n} und den Abstand r definiert. Man erkennt, dass sich das angelegte statische elektrische Feld \vec{E}_0 mit dem induzierten Dipol überlagert. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass Formel (2.2) nur für den quasistatischen Fall gilt. Trotz dieser Näherung lassen sich hieraus wichtige Rückschlüsse zur Anregung von lokalisierten Plasmonen ziehen, die im Nachfolgenden besprochen werden.

An der Polarisierbarkeit lässt sich erkennen, dass sie eine Resonanz aufweist. Für kleine Abweichungen von $\text{Im}\{\epsilon_M(\omega)\}$ um diese Resonanz, lässt sich die Resonanzbedingung vereinfacht angeben zu $\text{Re}\{\epsilon_M(\omega)\} = -2\epsilon_D(\omega)$ und wird auch als Fröhlich-Bedingung bezeichnet [39].

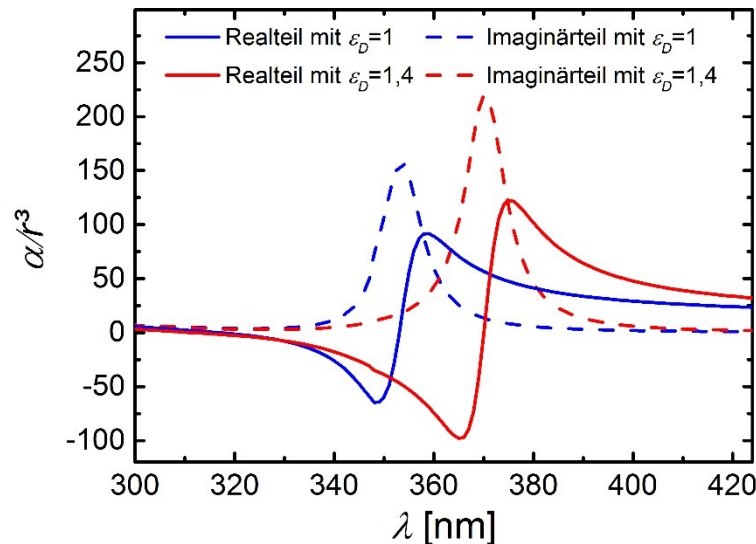


Abbildung 2.4 zeigt die Polarisierbarkeit eines Nanopartikels mit $\epsilon_D = 1$ (blau) und $\epsilon_D = 1,4$ (rot)

Abbildung 2.4 zeigt das Ergebnis der Berechnung des Real- und Imaginärteils für die Polarisierbarkeit α eines Silberpartikels (Silber nach [46]) nach Formel (2.4). Der Graph zeigt die Berechnung für zwei unterschiedliche Medien. In blau dargestellt ist der Graph mit dem Partikel umgebenden Medium Luft ($\epsilon_D = 1$). Zur Veranschaulichung der Sensitivität wurde für den roten Graphen die Dielektrizität des umgebenden Mediums auf $\epsilon_D = 1,4$ verändert. Mit höherem Index der Umgebung wird die Resonanz rotverschoben.

Eine weitere Besonderheit lässt sich im Resonanzfall erkennen. Im Resonanzfall kann das Dipolmoment einen großen Wert annehmen, was zur Folge hat, dass der zweite Term von \vec{E}_α ebenfalls einen großen Wert annimmt und das anregende Feld \vec{E}_0 übertreffen kann. Die Feldstärke des statischen Dipols nimmt jedoch schnell mit $\frac{1}{r^3}$ ab. Die höchste Feldverstärkung ist somit an der Oberfläche des Partikels zu finden [47]. Genau diese Feldverstärkung wird in vielen bekannten Anwendungen und Sensoren genutzt [39]. Auch Solarzellen, in denen Nanopartikel eingesetzt werden, nutzen diese Resonanz aus, um eine Effizienzsteigerung zu bewirken [32] (s. Abbildung 2.2b).

Nanopartikel sind nicht nur im Absorber einer Solarzelle nützlich. Sie können auch in Ladungsträgertransportschichten auf Basis von Metalloxiden eingesetzt werden. Dort können lokalisierte SPs zu einer verbesserten Extraktion von Ladungsträgern führen und so die Effizienz der Zelle steigern [9]. In Abschnitt 5.2.3 wird dieses Thema weiter erläutert und auf die Ursache eingegangen.

Bisher ist die quasistatische Näherung betrachtet worden. Sie ist nützlich, um die Feldverstärkung unmittelbar in der Nähe des Partikels zu beschreiben. Formel (2.2) ist jedoch ungeeignet um die Streuung eines harmonisch zeitlich veränderlichen Wechselfeldes an einem Partikel zu erklären. Bei der Anregung mit einer ebenen Welle $\underline{\vec{E}} = \underline{\vec{E}}_0 e^{-j(\vec{k}_{ew}\vec{r}-\omega t)}$ induziert das elektrische Feld ein oszillierendes Dipolmoment ($\underline{\vec{p}} = \alpha \varepsilon_0 \varepsilon_D \underline{\vec{E}}$) [39]. Dabei ist \vec{k}_{ew} die Wellenzahl der anregenden Welle und \vec{r} die betrachtete Position.

Die Abstrahlung des Dipols ist auf die Streuung der ebenen Welle an dem Partikel zurückzuführen, das durch einen Punktdipol beschrieben werden kann [39]. Daraus lässt sich folgern, dass Nanopartikel vergleichbare Abstrahlungseigenschaften wie Punktdipolantennen aufweisen. Dipolantennen werden auch als Hertzscher Dipol bezeichnet. Die exakte Lösung des Hertzschen Dipols beinhaltet die Lösung sowohl für das Nahfeld ($k_{sw}r \ll 1$, mit $k_{sw} = \frac{2\pi}{\lambda}$ als Wellenzahl der Dipolstrahlung und r als Abstand zum Dipol) als auch für das Fernfeld ($k_{sw}r \gg 1$). Im Nahfeld dominieren die Terme, die $\propto \frac{1}{r^3}$ sind. Die Feldstärke im Bereich des Nahfeldes ist gleich dem statischen Feld (Formel (2.2)). Der Unterschied besteht lediglich im oszillierenden Dipolmoment [42]. Deshalb beschreibt Formel (2.2) die Feldstärke in der unmittelbaren Nähe des Partikels hinreichend genau [45].

Im Fernfeld dominieren die Terme des Hertzschen Dipols, die $\propto \frac{1}{r}$ sind. Deshalb wird für die weitergehende Betrachtung das Nahfeld vernachlässigt und nur die Terme in Betracht gezogen, die dem Fernfeld zugeordnet werden. Das elektrische Fernfeld eines sich im Koordinatenursprung befindenden Partikels, das durch eine ebene Welle angeregt wird, kann vereinfacht mit

$$\underline{\vec{E}}_a = \underline{\vec{E}}_0 e^{-j(\vec{k}_{ew}\vec{r}-\omega t)} - \frac{k_{sw}^2 (\vec{n} \times \underline{\vec{p}}) \times \vec{n} \frac{e^{j(k_{sw}r-\omega t)}}{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_D} \quad (2.5)$$

berechnet werden [42], [48]. An $\frac{e^{j(k_{sw}r-\omega t)}}{r}$ lässt sich erkennen, dass die Dipolstrahlung im Fernfeld die Form einer sphärischen Welle hat. Die ebene Welle und die sphärische Welle schwingen mit der gleichen Frequenz und sind gegenphasig, was am Vorzeichen erkennbar ist. Die Superposition von anregender und gestreuter Welle verursacht Interferenzen, die lokal eine zeitlich feste Phasenbeziehung aufweisen.

Im Folgenden soll ein praktischer Fall besprochen werden. Hierzu wird das elektrische Feld in der xy-Ebene mit Formel (2.5) genauer betrachtet. In diesem speziellen Fall ist $n_z = 0$. Es wird angenommen,

dass die anregende ebene Welle in x-Richtung propagiert und die Feldstärke nur eine z-Komponente besitzt ($\underline{E}_z = \underline{E}_{ew,z} e^{-j(k_{ew,x}x - \omega t)}$, $E_x = E_y = 0$, mit $\underline{E}_{ew,z}$ als komplexe Amplitude). Der Partikel befindet sich im Koordinatenursprung. Die ebene Welle induziert ein Dipolmoment, das wie das elektrische

Feld in z-Richtung orientiert ist ($\underline{\vec{p}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \underline{p}_z \end{pmatrix}$). Mit $\left(\begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \underline{p}_z \end{pmatrix} \right) \times \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \underline{p}_z \end{pmatrix}$ folgt, dass die

sphärische Welle in der xy-Ebene ebenfalls nur eine z-Komponente besitzt. Des Weiteren werden physikalische elektrische und magnetische Felder durch den Realteil beschrieben [42], [49]. Damit wird Formel (2.5) zu:

$$\begin{aligned} \underline{E}_{a,z} &= \text{Re} \left(\underbrace{\underline{E}_{ew,z} e^{-j(k_{ew,x}x - \omega t)}}_{\text{ebene Welle}} - \underbrace{\underline{A}_{sw,z} \frac{e^{j(k_{sw}r(x,y) - k_{ew,x}x + \omega t)}}{r}}_{\text{sphärische Welle}} \right) \\ &= \underline{E}_{ew,z} \cos(-k_{ew,x}x + \omega t) - \underline{A}_{sw,z} \frac{\cos(k_{sw}r(x,y) - k_{ew,x}x + \omega t)}{r}, \end{aligned} \quad (2.6)$$

mit $\underline{A}_{sw,z} = \frac{k_{sw}^2 \alpha \underline{E}_{ew,z}}{4\pi}$ als komplexe Amplitude der sphärischen Welle und $r(x,y) = \sqrt{x^2 + y^2}$. Im Fall von $E_x \neq 0$ und $E_y = 0$ ändert sich $k_{ew,x}$ zu $k_{ew,x} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin(\theta)$, mit θ als Einfallswinkel der ebenen Welle bezüglich der xy-Ebene. An dieser Stelle sei erwähnt, dass Formel (2.6) die Grundlage zur Strukturbildung mit der fotoinduzierten Abscheidung ist (s. Abschnitt 3.2.3).

Abschließend soll noch ein Vergleich zwischen der Streuung und Absorption von sphärischen Partikeln näher betrachtet werden. Dazu wird der Streuquerschnitt C_{sca} bzw. Absorptionsquerschnitt C_{abs} herangezogen. Sie lassen sich über den Poyntingvektor berechnen [39]:

$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\varepsilon_M - \varepsilon_D}{\varepsilon_M + 2\varepsilon_D} \right|^2, \quad (2.7)$$

$$C_{abs} = k \text{Im}\{\alpha\} = 4\pi k a^3 \text{Im} \left\{ \frac{\varepsilon_M - \varepsilon_D}{\varepsilon_M + 2\varepsilon_D} \right\}. \quad (2.8)$$

Ein Vergleich der Querschnitte zeigt eine starke Abhängigkeit bezüglich des Radius. An der Potenz kann man erkennen, dass die Absorption für kleine Partikel über die Streuung dominiert. Dieses Verhalten ist in guter Näherung für Partikeldurchmesser unterhalb von 40nm gegeben [39], [50]. Hier kann die Streuung vernachlässigt werden [39], [50]. Für größere Partikel gilt die Punktdipol Näherung nicht mehr. Hier muss das Modell erweitert werden, weil auch verzögernde Effekte aufgrund des Partikelvolumens nicht mehr außer Acht gelassen werden dürfen [39]. Für größere Partikel wird oft

auf die Mie-Theorie zurückgegriffen [50]–[52]. Die Mie-Theorie beschreibt exakt die Streuung einer ebenen Welle an sphärischen Partikeln beliebiger Größe. Sie lässt sich sowohl für dielektrische als auch für metallische Partikel anwenden [51].

Numerische Simulationen und Messungen belegen, dass mit steigendem Partikelradius die Querschnitte ein umgekehrtes Verhalten zeigen. Mit steigendem Radius nimmt der Einfluss der Streuung zu, wohingegen die Absorption abnimmt [50]. Ab einem Partikeldurchmesser von ca. 100nm kann die Absorption vernachlässigt werden, es dominiert die Streuung [50]. Im Vergleich besitzt ein Partikel mit 150nm Durchmesser im Vakuum eine Streueffizienz von ca. 95% [37]. Dies ist eine wichtige Erkenntnis bezüglich der fotoinduzierten Abscheidung, die in Abschnitt 3.2.3 näher erläutert wird.

Ein weiteres Phänomen, das bei großen Partikeln ($a \approx \lambda$) zu beobachten ist, ist die Verschiebung der Resonanzwellenlänge mit steigendem Radius in Richtung längerer Wellenlängen. Dies kann anschaulich mit dem Fabry-Perot-Resonator erklärt werden [53]. Abhängig von der Größe des Resonators bzw. Partikels bildet sich innerhalb des Partikels eine Mode aus. Dabei ist die Wellenlänge dieser Mode stark von der Größe des Resonators bzw. Partikels abhängig. Gleichzeitig können sich aufgrund der Größe weitere Moden (z. B. Quadrupol-Mode) ausbilden, die aber für die Streuung nur eine geringe Rolle spielt, weil ihre Intensität gering ist [47]. Aus diesem Grund gilt die Simulation für die fotoinduzierte Abscheidung auch für Partikelgrößen oberhalb der Punktdipolnäherung hinaus.

Lokalisierte SPs lassen sich nicht nur an sphärischen Nanopartikeln anregen. Es können auch andere Strukturen genutzt werden wie Nanodrähte [54], Nanopyramiden [52], [55] und Nanowürfel [47], [55]. Gemeinsam haben sie, dass sie kleiner als die Wellenlänge der anregenden elektromagnetischen Welle sind.

Trotz der hier vorgenommenen Limitierung der Partikelform lassen sich diese wichtigen Erkenntnisse auch auf andere Partikel übertragen ($a < \approx \lambda$). Zur Anregung von lokalisierten SPs muss die Fröhlich-Bedingung erfüllt werden. Über die Polarisierbarkeit wurde gezeigt, dass die Resonanz stark vom Brechungsindex des umgebenden Mediums abhängig ist. Weil die Anregung von Gold- und Silberpartikeln im Bereich des sichtbaren Spektrums liegt [39], werden sie oft als optische Antenne bezeichnet [24], [53] und sind deshalb für die Optik sehr interessant [39]. In unmittelbarer Nähe der Partikeloberflächen lassen sich sehr hohe Feldstärken beobachten. Sie dienen zur Fokussierung von elektromagnetischer Strahlung, auch über das Abbe-Limit hinaus. Die hohe Intensität unmittelbar an den Partikeln lässt sich auch dazu nutzen, um die Oberfläche von Polydimethylsiloxan (PDMS) zu

modifizieren, wodurch die Haftung des Silberpartikels am Substrat gesteigert wird (s. Abschnitt 3.3.2) [56].

2.2.2. Delokalisierte Oberflächenplasmonen

Lokalisierte Plasmonen (SPs) sind nicht propagierende Anregungen von leitenden Elektronen in metallischen Nanostrukturen, die mit dem elektromagnetischen Feld koppeln [39]. Es wurde gezeigt, dass sich die Streuung von elektromagnetischen Feldern an Nanostrukturen durch die Anregung von lokalisierten SPs erklären lässt. Neben der örtlich gebundenen Dichteschwankung können auch Dichteschwankungen im Volumen eines Elektronengases oder Metalls vorkommen. Voraussetzung hierfür ist ein Medium indem sich die Dichteschwankung ausbreiten kann. Delokalisierte Plasmonen lassen sich mit elektromagnetischer Strahlung anregen und propagieren dann entlang der metallischen Oberfläche. Sie werden auch als Oberflächen-Plasmon-Polariton (SPP) bezeichnet.

Für die Anregung von delokalisierten SPPs müssen jedoch bestimmte Voraussetzungen erfüllt werden, die im Folgenden besprochen werden. Dazu wird eine Metall-Dielektrikum-Grenzfläche betrachtet, wie sie in Abbildung 2.5 dargestellt ist. Zur Vereinfachung wird $\mu_M = \mu_D = 1$ angenommen, weil die in dieser Arbeit verwendeten Materialien (Silber, Luft, Glas und Polydimethylsiloxan) nicht magnetisch sind. Die Schichtdicken des Dielektrikums (ϵ_D) und des Metalls (ϵ_M) werden zunächst als semi-infinit angesehen. Die Grenzfläche liegt bei $z = 0$.

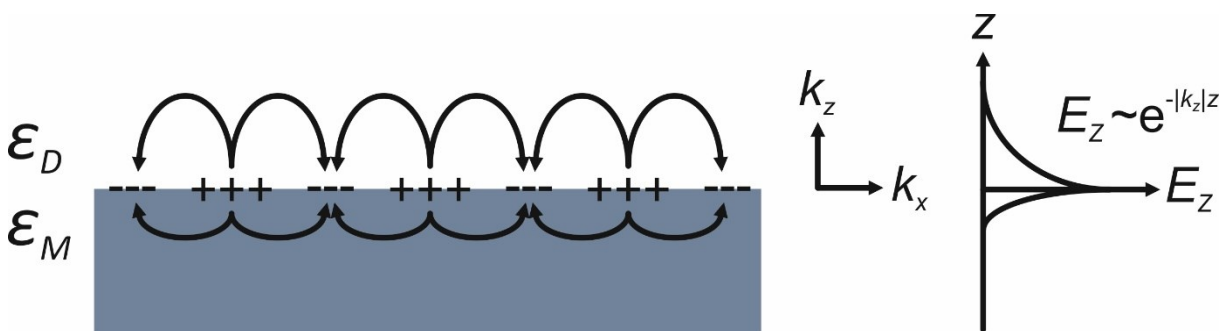


Abbildung 2.5 zeigt die schematische Darstellung der Feldverteilung von delokalisierten SPPs. Nach [57].

Die Charakteristik der Dichteschwingung ist longitudinal, weshalb nur ein transversal magnetisches Wechselfeld (TM) zur Anregung genutzt werden kann ($k_{yD} = k_{yM} = 0$). Im Fall transversal elektrischer Wellen (TE) fehlt die longitudinale Komponente des elektrischen Feldes in Ausbreitungsrichtung. Aus diesem Grund wird lediglich der TM-Fall betrachtet. Das transversal magnetische Wechselfeld im Dielektrikum \vec{E}_D und im Metall \vec{E}_M lässt sich wie folgt darstellen [57]:

$$\vec{E}_D = \begin{pmatrix} E_{xD} \\ 0 \\ E_{zD} \end{pmatrix} \cdot e^{j(k_{xD} \cdot x + k_{zD} \cdot z - \omega t)} \quad (2.9)$$

$$\vec{E}_M = \begin{pmatrix} E_{xM} \\ 0 \\ E_{zM} \end{pmatrix} \cdot e^{j(k_{xM} \cdot x - k_{zM} \cdot z - \omega t)} \quad (2.10)$$

Nach den Maxwellgleichungen muss aufgrund der Stetigkeitsbedingung das elektrische Feld an der Grenzfläche gleich sein ($E_{xD} = E_{xM} \Rightarrow k_{xM} = k_{xD} = k_x$, für $z = 0$). Die Ausbreitungskonstante in z-Richtung lässt sich für das Dielektrikum (k_{zD}) bzw. Metall (k_{zM}) darstellen als [57]:

$$k_{zM}^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \cdot \varepsilon_M - k_x^2 \text{ bzw. } k_{zD}^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \cdot \varepsilon_D - k_x^2. \quad (2.11)$$

Mit Formel (2.11) lässt sich die Eindringtiefe des elektrischen Feldes in das Metall bzw. in das Dielektrikum für semi-infinite Schichten berechnen. Hieran lässt sich erkennen, dass das elektrische Feld im Metall schneller abklingt als im Dielektrikum. Zudem konzentriert sich das elektrische Feld nahe der Grenzschicht (s. Abbildung 2.5 rechts) [57]. Wie sich später herausstellen wird, haben die Wahl und der Aufbau des Dielektrikums einen entscheidenden Einfluss auf die Propagationslänge [58]. Zur Berechnung der Feldverteilung in metallischen und dielektrischen Dünnschichten sei auf den Lösungsansatz von [59] oder [60] verwiesen.

Die komplexe Ausbreitungskonstante für delokalisierte SPPs wird durch Auflösen nach k_x bestimmt. Eine Herleitung kann in [57] gefunden werden. Im Folgenden wird die Ausbreitungskonstante für delokalisierte SPPs mit k_{SPP} bezeichnet. In der Literatur ist sie auch als Dispersionsrelation für Oberflächenplasmonen bekannt. Nach [57] lässt sich k_{SPP} mit

$$k_{SPP} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_D \cdot \varepsilon_M}{\varepsilon_M + \varepsilon_D}} \quad (2.12)$$

berechnen.

Abbildung 2.6 zeigt den Realteil der Berechnung nach Formel (2.12) für eine Silber-Vakuum-Grenzfläche. Für das Silber sind die Daten von Johnson und Christy herangezogen worden [46]. Die Berechnung mit realen Metallen zeigt, dass sich die Dispersionsrelation in drei Bereiche einteilen lässt. In der englischsprachigen Literatur werden die Oberflächenplasmonen-Moden als „bounded“ (engl. gebunden) (Abbildung 2.6 schwarz), „quasi-bounded“ (engl. quasi-gebunden) (s. Abbildung 2.6

hellblau) und „radiative“ (engl. strahlend) (s. Abbildung 2.6 grün) bezeichnet [61]. Zum Vergleich ist die Dispersionsrelation des Photons ($k_x = \frac{2\pi}{\lambda} \sin(\alpha)$) für Vakuum ($n_p = 1$) mit $\alpha = 90^\circ$ berechnet worden (s. Abbildung 2.6 rot).

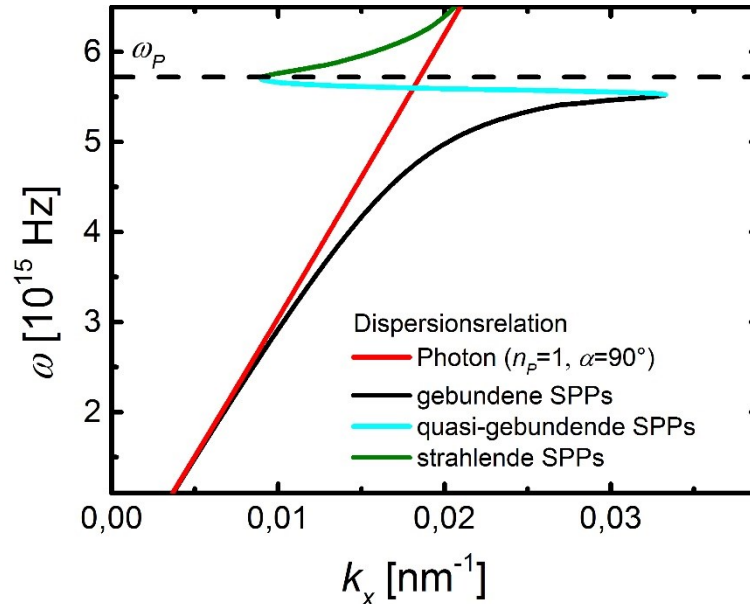


Abbildung 2.6 Dispersionsrelation nach Formel (2.12) für eine Silber-Luft-Grenzfläche. α ist der Einfallswinkel des Photons und n_p ist der Brechungsindex des Mediums aus dem das Photon auf die Grenzfläche des Metalls trifft.

Eine genauere Beschreibung zu den strahlenden und quasi-gebundenen Plasmonen-Moden ist in [61], [62] zu finden und soll hier entfallen, weil es den Rahmen dieser Arbeit überschreiten würde. Alle spektroskopischen Untersuchungen zu delokalisierten SPPs in dieser Arbeit zeigen, dass sie sich mit der Theorie der gebundenen Plasmonen-Mode erklären lassen. Deshalb soll im Folgenden näher auf die gebundene SPP-Mode eingegangen werden.

Gebundene SPPs sind dadurch gekennzeichnet, dass ihre Dispersionsrelation rechts des Photons liegt. Dadurch kann die gebundene Plasmonen-Mode nicht ohne Weiteres in die Luft abstrahlen. Dies hängt damit zusammen, dass die Wellenzahl bzw. der Impuls des delokalisierten SPP ($\hbar k_{SPP}$) größer ist als der des Photons in Luft. Das Oberflächenplasmon ist somit an der Grenzfläche gebunden. Eine Abstrahlung in die Luft kann nur erfolgen, wenn die Wellenzahl k_{SPP} kleiner als k_{ph} ist [63], mit $k_{ph} = \frac{2\pi}{\lambda}$. Eine Änderung der Wellenzahl kann mit einer rauen Metalloberfläche [63], einem Gitter [57] oder mit Nanopartikeln auf oder in geringem Abstand zur Metalloberfläche [64] erreicht werden.

Damit Formel (2.12) für Frequenzen unterhalb von ω_p einen Realteil aufweist, muss ϵ_M bestimmte Voraussetzungen erfüllen. Mit der Annahme, dass ϵ_D keinen Imaginärteil besitzt, also ein verlustfreies

Dielektrikum ist, muss der Realteil des Metalls (ϵ'_M) einen negativen Wert aufweisen [57]. Für die Anregung einer gebundenen Plasmonen-Mode muss zusätzlich noch $|\epsilon'_M| > \epsilon_D$ gelten [57], [61]. Wie am oberen Beispiel mit Silber erkennbar, findet sich diese Eigenschaft in manchen Metallen [57] wieder. Darüber hinaus lassen sich delokalisierte SPPs in hoch dotierten Halbleitern wie Silizium [65] oder Metalloxiden anregen [66]–[68]. Für eine Anregung müssen Energie und Impuls des Photons mit der SPP-Mode übereinstimmen. Aus dem gleichen Grund, weshalb die gebundene Plasmonen-Mode nicht in die Luft abstrahlen kann, kann diese SPP-Mode nicht an glatten metallischen Schichten mit Photonen angeregt werden.

Das erschwert eine Anregung von delokalisierten SPPs. Um die nötige Übereinstimmung von Energie und Impuls zu gewährleisten, kann auf unterschiedliche Koppelmechanismen zurückgegriffen werden. Es wurde bereits erwähnt, dass sich der Impuls von delokalisierten SPPs mit einer rauen Metalloberfläche, mit einem Gitter oder mit Nanopartikeln verändern lässt. Auf diese Weise lässt sich auch der Impuls des Photons zur Anregung von delokalisierten SPPs anpassen.

Neben dem Gitter bildet der Einsatz eines Prismas (Kretschmann-Konfiguration) eine der gängigsten Methoden zur Anregung von delokalisierten SPPs. Das Prisma erhöht den Impuls des Photons um den Faktor des Brechungsindex. Durch die Totalreflexion an der Prisma-Metall-Grenzfläche dringt das evaneszente Feld (s. Abbildung 2.7b rot) über die Silberdünnschicht hinaus, wodurch eine Kopplung mit der Plasmonen-Mode an der Silber-Luft-Grenzfläche entsteht. Hierfür muss die Silberschicht ausreichend dünn sein [69]. Die Formel

$$\frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_D \cdot \epsilon_M}{\epsilon_M + \epsilon_D}} = k_{ph} \cdot n_p \cdot \sin(\alpha) \quad (2.13)$$

stellt allgemein die Resonanzbedingung bei der Anregung mit einem Prisma dar [57], [69]. n_p ist hier der Brechungsindex des Prismas und k_{ph} ist die Wellenzahl des Photons. Das Photon trifft auf die Metallschicht unter dem Einfallswinkel α . In Abbildung 2.7a ist die Dispersionsrelation bis zur Plasmafrequenz des Silbers gezeigt. Das Photon befindet sich im Vergleich zu Abbildung 2.6 in einem höher brechenden Medium und der Einfallswinkel des Photons ist reduziert. Deutlich lässt sich ein Schnittpunkt der beiden Graphen bei $\omega = 5,05 \cdot 10^{15}$ Hz erkennen. Der Schnittpunkt erfüllt die obige Gleichung mit $n_p = 1,46$ und $\alpha = 60^\circ$ für eine Silber-Luft-Grenzfläche. Der rechte Term aus Formel (2.13) entspricht $k_{ph,x}$ in Abbildung 2.7b, die die Kretschmann-Konfiguration zeigt. Hier ist der Idealfall eingezeichnet, was an der fehlenden Reflexion erkennbar ist. In diesem speziellen Fall regt jedes Photon ein delokalisiertes SPP an.

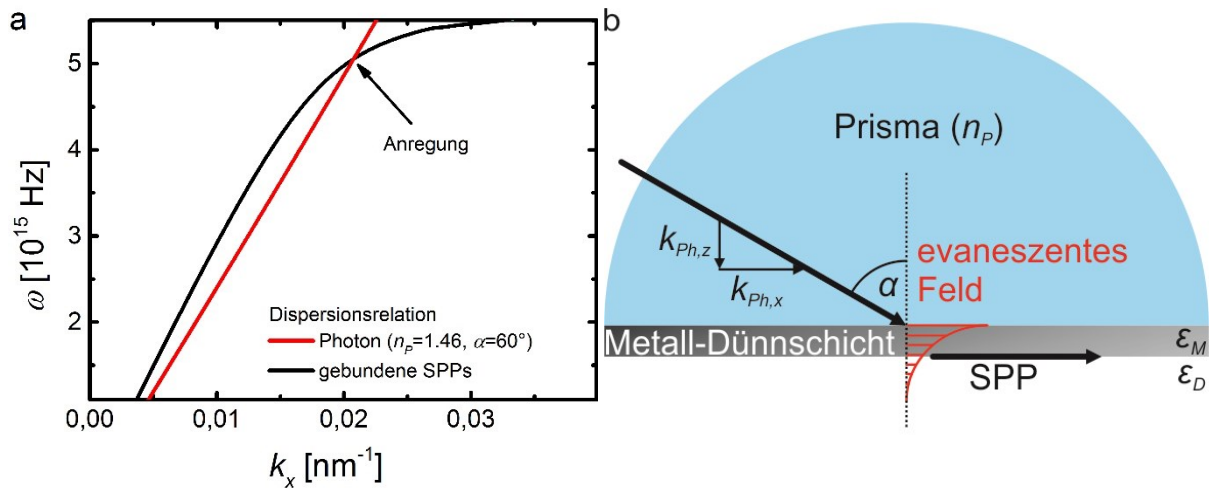


Abbildung 2.7 a) Dispersionsrelation nach Formel (2.13). **b)** Darstellung der Kretschmann-Konfiguration mit dem evaneszenten Feld des anregenden Photons.

Eine weitere oft genutzte Methode zur Kompensation des fehlenden Impulses ist die Verwendung eines Gitters. Wood hat als erster die Anomalie in der Reflexion in einem metallischen Gitters erkannt [70]. Diese konnte durch Richie im Jahr 1968 erklärt werden [71].

Die Verwendung eines Gitters ist für die Anwendung von SPPs in der Fotovoltaik von größerer Bedeutung als die Kretschmann Anordnung, da sie einen planaren Aufbau ermöglicht. Für die Anregung von delokalisierten SPPs mit einem Gitter muss folgende Formel erfüllt werden [57]:

$$\frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_D \cdot \epsilon_M}{\epsilon_M + \epsilon_D}} = k_{Ph} \cdot \sin(\alpha) \pm mk_A. \quad (2.14)$$

Dabei repräsentiert m die angeregte Ordnung, k_A ist die Wellenzahl des Gitters mit $k_A = \frac{2\pi}{\Lambda}$ und Λ als Gitterkonstante. In Abbildung 2.8a ist das Ergebnis der Berechnung nach Formel (2.14) mit einer Gitterkonstante von 300nm und mit Ordnungen von ca. -3 bis 3 graphisch dargestellt. Hier zeigt sich deutlich, dass eine Vielzahl von Moden angeregt werden können.

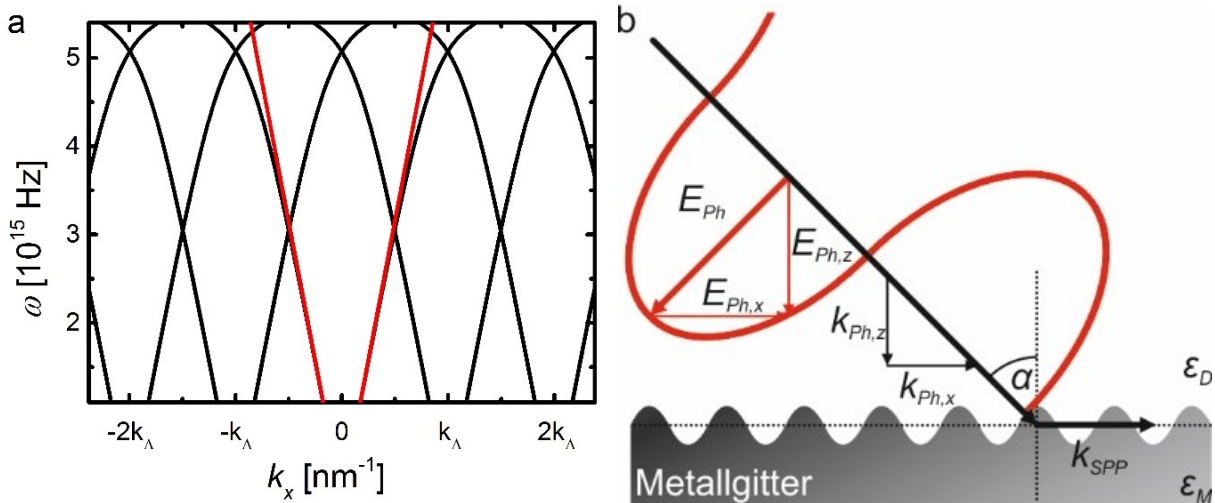


Abbildung 2.8. a) Dispersionsrelation nach Formel (2.14) bei der Anregung mit einem Gitter ($\lambda = 300\text{nm}$) an der Silber-Luft-Grenzfläche (schwarz) und eines Photons mit $k_{Ph,x} = \frac{2\pi}{\lambda}$ (rot). **b)** Darstellung der Gitter-Kopplung.

Die hohe Anzahl der Plasmonen-Moden ist besonders für die Fotovoltaik interessant, weil dadurch mehr Sonnenlicht in dem Absorber geführt werden kann. Jedoch ist Sonnenlicht unpolarisiert, weshalb mit einem hier erklärten eindimensionalen Gitter nur 50% des Sonnenlichts zur Anregung genutzt werden kann. Wie bereits erwähnt, kann daran nur Licht mit einer longitudinalen Feldkomponente zur Anregung genutzt werden (s. $E_{Ph,x}$ in Abbildung 2.8b). Deshalb bleibt die Bildung von Strukturen, die eine geringe Abhängigkeit der Polarisation, Wellenlänge und Einfallswinkel aufweisen, eine Herausforderung. Diese Herausforderung kann durch mehrdimensionale periodische Anordnungen von Strukturgrößen unterhalb der Lichtwellenlänge bewältigt werden [32], [72]. Zudem ist eine hohe Absorption mit Nanostrukturen in der Metallschicht (Elektrode) zur Effizienzsteigerung in organischen Solarzellen wünschenswert [73]. Dieses Konzept kann mit transferierten Gittern auf eine geschlossene Silberschicht verfolgt werden. Winkelabhängige Absorptionsmessungen belegen, dass mit solchen Nanomaterialien eine Absorption von über 75% bis zu einem Einfallswinkel von 65° erreicht werden kann. In Abschnitt 3.3.3 ist die Herstellung und in Abschnitt 5.2.2 die optische Untersuchung von hochabsorbierenden metallischen Nanostrukturen beschrieben.

Die Gitterkopplung hat den Vorteil, dass sich delokalisierte Plasmonen auch aus der Luft anregen lassen. Dies lässt sich daran erkennen, dass Plasmonen-Moden mit einer Wellenzahl kleiner als $\frac{2\pi}{\lambda}$ existieren. Die Gitterkopplung bietet jedoch nicht nur Vorteile. Die Gitterstruktur begünstigt neben der Anregung auch die Auskopplung des Lichts. Die Abstrahlung wirkt als zusätzliche Dämpfung, was sich auf die Propagationslänge auswirkt. Im Falle einer optimalen Anregung reduziert sich die Propagationslänge ungefähr um den Faktor zwei im Vergleich zu einer glatten Schicht [74].

Technologisch ist die Gitterkopplung deshalb interessant, weil sie sich prinzipiell auf alle metallisierten periodischen Strukturen anwenden lässt, sofern die Periode im Bereich der anregenden Wellenlänge liegt. Eindimensionale Falten so wie sie in Abbildung 4.10 dargestellt sind, besitzen das Profil eines sinusförmigen Gitters [75], [76]. Deshalb können zur Anregung von delokalisierten SPPs auch dehnbare Strukturen wie Falten genutzt werden. Die Grundlagen zur Faltenbildung auf elastisch dehnbaren Substraten werden in Abschnitt 2.4.3 beschrieben. Eine besondere Schwierigkeit besteht dabei in der Abscheidung eines Metalls auf dehnbaren Substraten. Eine Methode zur kostengünstigen und einfachen strukturierten Abscheidung von Silber ist in Abschnitt 3.1.1 beschrieben.

Die bisherige Betrachtung galt vor allem der Anregung von delokalisierten SPPs. Die spektrale Position dieser Anregung wird durch den Realteil von k_{SPP} bestimmt [57]. Für viele Anwendungen macht es jedoch Sinn den Imaginärteil von k_{SPP} näher zu betrachten. Sie ist eine wichtige Größe zur Bestimmung der Propagationslänge und gibt an, ab welcher Länge die Intensität der delokalisierten SPPs auf $1/e$ abgefallen ist [57]. Dies ist besonders bei Anwendungen von Bedeutung, bei denen die Propagationslänge eine wichtige Rolle spielt (z. B. plasmonische Wellenleiter). Bei einem verlustfreien Dielektrikum wird die Propagationslänge maßgeblich über die Dämpfung im Metall bestimmt. Die Propagationslänge l_{prop} an einer glatten Schicht ist [57]:

$$l_{prop} = \frac{1}{2\text{Im}\{k_{SPP}\}} \quad (2.15)$$

Mit Silber kann die größte Propagationslänge erreicht werden und beträgt typischerweise zwischen $10\mu\text{m}$ und $100\mu\text{m}$ für das sichtbare Spektrum (Silber-Vakuum-Grenzfläche) [77]. Bei Infrarotstrahlung ($1,5\mu\text{m}$) kann die Propagationslänge bis zu 1mm betragen (Silber-Vakuum-Grenzfläche) [77]. Mit einem höher brechenden Medium ist Propagationslänge geringer und beträgt im Fall von Siliziumdioxid (SiO_2 , SiO_2 aus [78]) zwischen $0,5\mu\text{m}$ und $30\mu\text{m}$ für das sichtbare Spektrum.

Der Vorteil einer lateralen Führung lässt sich am Beispiel der organischen Halbleitermischung bestehend aus dem Polymer Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) und dem Fulleren (6,6)-Phenyl-C61Buttersäuremethylester (PC₆₁BM) zeigen. Dieser Absorber sei zunächst semi-infinit dick und befindet sich auf einer ebenfalls semi-infiniten Silberschicht. Die Feldkomponente E_x innerhalb des absorbierenden Dielektrikums und in der Metallschicht ist schematisch in Abbildung 2.9a dargestellt. Sie zeigt, dass die Eindringtiefe der geführten Mode im Dielektrikum größer ist als im Metall. Aus [58] lässt sich entnehmen, dass die Propagationslänge bei der Anregung mit grünem Licht ca. 50nm beträgt. Im roten Spektralbereich nimmt die Propagationslänge wieder zu, weil die Absorption des Absorbers

für rotes Licht deutlich geringer ist. Entscheidend ist aber der Vergleich mit der Propagationslänge ohne den Absorber, weil dieser einen Hinweis auf die unerwünschten ohmschen Verluste im Metall liefert. Bei einem Wellenleiter mit verlustfreien Dielektrikum mit ähnlichen realen Brechungsindex (Al_2O_3 [79]) beträgt die Propagationslänge ca. $2,7\mu\text{m}$. Sofern die Absorption des Dielektrikums das Modenprofil nur geringfügig beeinflusst, kann man den Anteil des im Absorber absorbierten Lichts abschätzen. Da im kompletten Wellenleiter auf 50nm Länge $63,2\%$ des Lichts absorbiert werden, ohne den Absorber aber nur $1,8\%$, kann man in diesem Fall schließen, dass nur etwa $2,8\%$ der Absorption auf metallische Verluste zurückzuführen sind.

Die Betrachtung einer semi-infiniten Schicht ist jedoch nicht zielführend. Die Exzitonendiffusionslänge gibt eine Abschätzung der Schichtdicke von ca. 20nm vor. Deshalb soll folgender Aufbau betrachtet werden wie in Abbildung 2.9b abgebildet. Wegen der geringen Schichtdicke befindet sich nur ein Teil des elektrischen Feldes (E_x) innerhalb des Absorbers. Der sogenannte optische Füllfaktor im Absorber sinkt also deutlich im Vergleich zum vorher besprochenen Beispiel. Das Feld ragt über den Absorber hinaus und dringt ins darüber liegende Dielektrikum (Vakuum) hinein.

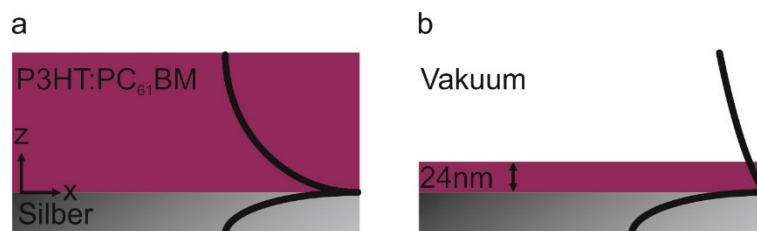


Abbildung 2.9 Schematische Feldverteilung E_x in einer semi-infiniten Silberschicht und in einem **a)** semi-infiniten Absorber und **b)** in einer Absorberdünnenschicht mit darüber liegendem Dielektrikum. Angelehnt an [58].

Berechnungen belegen, dass sich E_x zum größten Teil im Vakuum befindet [58]. Weil sich nur ein geringer Teil des elektrischen Feldes innerhalb des Absorbers befindet, ist die Propagationslänge im Vergleich zu einer semi-infiniten Absorberschicht deutlich höher. Sie beträgt ca. 220nm [58]. Das Licht nimmt durch die laterale Führung also einen ca. 9-mal längeren Weg durch den Absorber, als wenn das Licht senkrecht durch den Absorber propagieren würde. Hierdurch kann das Licht nahezu vollständig vom Wellenleiter absorbiert werden. Dabei steigen die anteiligen Verluste im Metall, da der Absorber nur noch 24nm dick ist. Zur Berechnung der Verluste im Metall wird der Lösungsansatz von [60] genutzt. Analog zur Abschätzung mit dickem Absorber oben fällt nun aber ein größerer Anteil von ca. $3,8\%$ auf die Absorption im Metall. Experimente belegen, dass durch die Anregung von delokalisierten SPPs in der Praxis eine Absorptionssteigerung von ca. 250% erreicht werden kann [13], [80], [81].

Die Propagationslänge ist jedoch noch von weiteren Eigenschaften abhängig. Die Rauheit der Metallschicht hat einen wichtigen Einfluss auf die Propagationslänge. Die raue Oberfläche verursacht eine Änderung der Wellenzahl der delokalisierten SPPs, was zu einer Abstrahlung führen kann [63]. Dies kann anhand der Lichtstreuung beobachtet werden [57], [82]. Dadurch reduziert sich die Intensität der propagierenden SPPs, was mit einer Dämpfung vergleichbar ist und ebenfalls mit einer Reduzierung der Propagationslänge einhergeht. Zur Minimierung der Verluste während der Führung werden deshalb möglichst glatte Schichten benötigt [83]. Durch die Einführung einer metallischen Dünnschicht können die Verluste entscheidend reduziert werden. Dieses wird im Folgenden erläutert.

Die Propagationslänge delokalisierte SPPs ist stark vom Aufbau des plasmonischen Wellenleiters abhängig. Dünne Silberschichten von 20nm weisen bei einem asymmetrischen plasmonischen Wellenleiter nur eine geringe Propagationslänge auf [84]. Sie kann gesteigert werden, indem der Wellenleiter symmetrisch aufgebaut wird [57], [61], [85]. Durch den symmetrischen Wellenleiter entstehen zwei Plasmonen-Moden: Die asymmetrische und die symmetrische Mode. Die Eigenschaften dieser Moden sind stark von der Dicke der Silberschicht abhängig. Die Dämpfung der asymmetrischen Mode reduziert sich, wenn die Schichtdicke der Metaldünnschicht ebenfalls reduziert wird. Gegenteiliges Verhalten wird bei der symmetrischen Mode beobachtet [57], [61], [85].

Die vorliegende Arbeit nutzt ausschließlich metallische Dünnschichten. Deshalb soll ihr Einfluss auf die Anregung und Propagationslänge genauer betrachtet werden. Ein Spezialfall, welcher hier erklärt wird, ist die Einbettung der Metaldünnschicht in einem homogenen, isotropen und semi-infinitem Dielektrikum. Nach [57] lautet die Dispersionsrelation für eine metallische Dünnschicht:

$$L^+ : \varepsilon_M k_{zD} + \varepsilon_D k_{zM} \cdot \tanh(-jk_{zM} d_{DS} \cdot 0,5) = 0 \quad (2.16)$$

und

$$L^- : \varepsilon_M k_{zD} + \varepsilon_D k_{zM} \cdot \coth(-jk_{zM} d_{DS} \cdot 0,5) = 0. \quad (2.17)$$

k_{zD} und k_{zM} lassen sich aus Formel (2.11) entnehmen und d_{DS} ist die Schichtdicke der Metaldünnschicht. Aus der Dispersionsrelation für metallische Dünnschichten lässt sich erkennen, dass die geringe Dicke der Silberschicht zu einer Hybridisierung der Moden führt. Es entstehen eine antisymmetrische (L^+) und symmetrische (L^-) Mode [61]. Zum besseren Verständnis ist die Feldverteilung in einer Dünnschicht für L^+ und L^- in Abbildung 2.10 gezeigt [61].

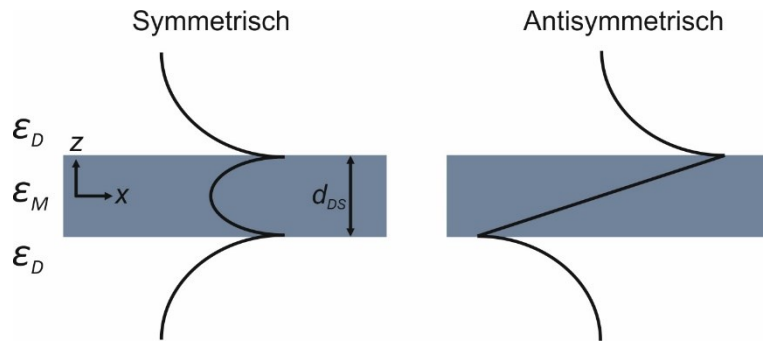


Abbildung 2.10 Schematische Darstellung einer symmetrischen und antisymmetrischen Plasmonenmode. Nach [61].

Die Bestimmung der Ausbreitungskonstante (k_{SPP}) ist wegen der Transzendenz analytisch nicht möglich. Statt dessen kann man auf numerische Verfahren zurückgreifen [61], [86]. Abbildung 2.11a zeigt das Ergebnis der numerisch ermittelten Dispersionsrelation für delokalisierte SPPs in Silberdünnschichten. Die Dispersionsrelation wurde für 50nm (grün), 35nm (blau), 20nm (rot) und 12nm (lila) dicke Dünnschichten ermittelt. Zum Vergleich ist ebenfalls die Dispersionsrelation für eine semi-infiniten Schicht gezeigt (schwarz). Als technisch relevantes Beispiel für ein Dielektrikum ist Siliziumdioxid gewählt. Die Dielektrizität von Silber ist aus den Messdaten von Johnson und Christy [46] und für Siliziumdioxid aus [78] entnommen worden.

Es zeigt sich, dass sich k_{SPP} für Dünnschichten teilweise erheblich von einem semi-infiniten Schichtaufbau unterscheidet. Mit steigender Schichtdicke werden die Unterschiede geringer. Dieses gilt für die symmetrische und die antisymmetrische Mode [39].

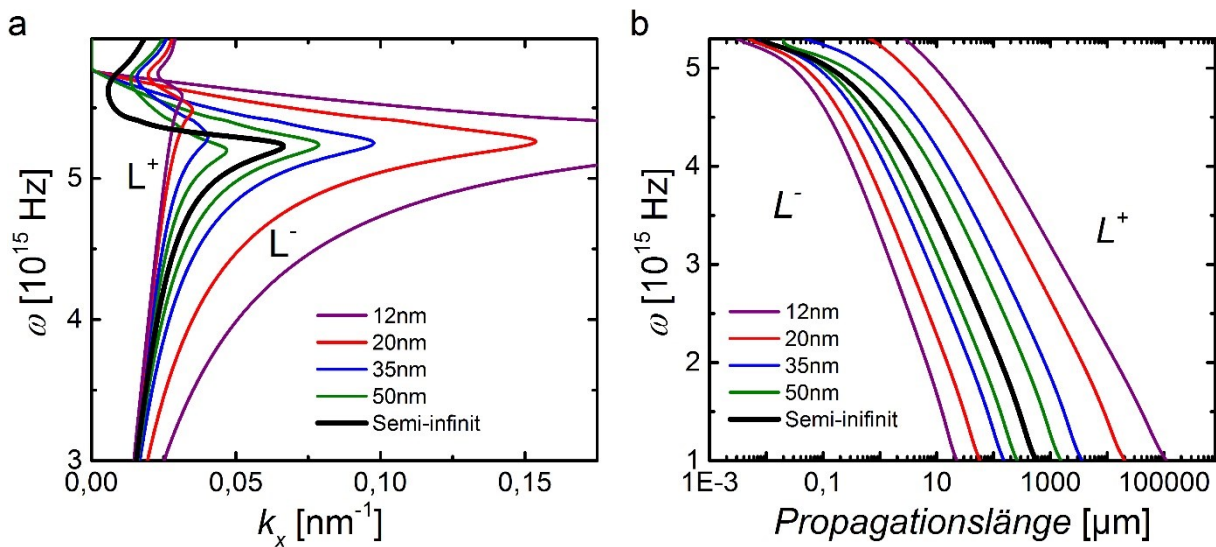


Abbildung 2.11 a) Numerisch ermittelte Dispersionsrelation einer Silberdünnschicht mit variierender Dicke umschlossen von SiO₂. b) Logarithmische Darstellung der Propagationslänge von a). Angelehnt an [61].

Die antisymmetrische Mode (L^+) ist dadurch gekennzeichnet, dass sie eine höhere Energie aufweist als die Mode in einer semi-infiniten Schicht. Umgekehrt verhält es sich bei der symmetrischen Mode (L^-). Hier ist die Energie niedriger. Von großer Bedeutung in der Technik ist besonders die antisymmetrische Mode. Gerade die Propagationslänge von delokalisierte SPPs kann von dieser Antisymmetrie profitieren. Das lässt sich aus Abbildung 2.11b entnehmen. Dort sind die Propagationslängen zu den entsprechenden Moden aus Abbildung 2.11a graphisch dargestellt.

Bei der Anregung mit einer Wellenlänge von 550nm an einer 20nm dicken Silberdünnschicht lassen sich Propagationslängen von ca. 200 μ m erreichen (Silber-SiO₂-Grenzfläche). Dieser Wert ist im Vergleich zu einer semi-infiniten Silberschicht ca. 16 Mal höher. Der Grund hierfür ist die Reduzierung der Feldstärke innerhalb des Metalls [57]. Dies kann also die ohmschen Verluste senken. Allerdings führt die Nutzung der antisymmetrische Mode in der Regel auch mit einer Reduzierung des Füllfaktors von Dünnschichten außerhalb der Metalldünnschicht. Entsprechend muss für den jeweiligen Schichtstapel individuell berechnet werden, welche Mode eine maximale Steigerung der Effizienz organischer Solarzellen erlaubt.

Neben der Führung von Hybridmoden bieten metallische Dünnschichten noch weitere Vorteile. Insbesondere können sie bemerkenswerte mechanische Eigenschaften aufweisen, die bei der Bildung von dehnbaren Anwendungen hilfreich sein können. Es ist bekannt, dass die Flexibilität von Materialien stark von der Schichtdicke abhängt. Selbst spröde Materialien wie Silizium werden flexibel, wenn ihre Schichtdicke gering genug ist [87]. Im nachfolgenden Abschnitt wird auf den Nutzen von Dünnschichten bezüglich der mechanischen Dehnbarkeit und Flexibilität näher eingegangen. Außerdem werden mögliche Anwendungen und aktuelle Herausforderungen aufgezeigt.

2.3. Dehnbare Elektronik

Das Forschungsfeld der dehnbaren Elektronik hat sich zum Ziel gesetzt, elektronische Funktionen mit mechanischer Dehnbarkeit zu kombinieren. Das bedeutet, dass die Bauelemente gedehnt und gebogen werden können, ohne dabei die elektronische Funktion zu beeinträchtigen. Dies ermöglicht eine Vielzahl von neuen Anwendungen. Besonders in der Medizin ermöglicht die dehnbare Elektronik verbesserte Behandlungsmethoden. Nahezu jeder Teil des menschlichen Körpers ist ständiger Belastung in Form von Kompression und/ oder Zugkräften ausgesetzt. Die Haut ist ein offensichtliches Beispiel dafür. Aber auch das Gehirn ist ständiger mechanischer Belastung ausgesetzt.

Eine einfache elektronische Anwendung für das Gehirn sind Hirnelektroden. Für eine gefahrlose Überwachung der Gehirnfunktion oder die gezielte Stimulation bestimmter Hirnbereiche müssen die Elektroden mechanische Belastungen aushalten können, ohne dabei die elektronische Funktion zu verlieren. Anderenfalls ist eine Schädigung des Gehirns nicht ausgeschlossen. Andere Beispiele für dehnbare Anwendungen sind Pflaster mit integrierten Sensoren, die die Körperfunktion überwachen [88] oder dehnbare RFID-Schaltungen [89]. Alternativ dazu lässt sich die Überwachung der Körperfunktion über die Kleidung erreichen und ist besonders für Sportler interessant [90]. Neben der Medizin profitiert auch die Robotik von der dehnbaren Elektronik. Insbesondere eignet sich künstliche Haut zur Platzierung von unterschiedlichen Sensoren. Hierdurch kann die Sensitivität von mechanischen Einflüssen einer künstlichen Hand deutlich gesteigert werden.

Damit dies erreicht werden kann, müssen dehnbare Substrate eingesetzt werden. Dehnbare Substrate können mechanische Kräfte aufnehmen und sich an beliebig geformte Objekte anpassen [11]. Starre Substrate wie Glas oder Silizium, die in der heutigen Elektronik zum Einsatz kommen, sind dafür ungeeignet. Aber nicht nur das Substrat muss diese Kräfte aufnehmen können, sondern ebenfalls die Elektronik. Hier können organische Halbleiter eine Alternative zu Silizium sein. Jedoch sind Metalle bisher unverzichtbar. Sie dienen als Leiterbahn zur Verbindung von Sensoren oder als Elektrode für Halbleiter. Metalle sind nicht dehnbar und nur dann flexibel, wenn sie dünn genug sind. Schon geringe Ausdehnungen von ca. ein bis zwei Prozent können Metalle reißen lassen [6]. Um eine Zerstörung zu verhindern, müssen diese Kräfte auch von nicht dehnbaren Materialien aufgenommen werden können. Dies kann durch geeignete Strukturen erreicht werden. Diese können unter anderem Mäander [30], Risse [8] oder Falten [7] sein. Auch eine maschenartige Anordnung kann genutzt werden, um ein elektrisch leitendes und dehnbares Netzwerk zu bilden [91].

Diese Arbeit verfolgt den Einsatz von Falten und Rissen als dehnbare Struktur. Im Folgenden soll weniger auf die Herstellung eingegangen werden. Dieses wird in Abschnitt 3.1 ausführlich erklärt. Die Theorie dazu lässt sich in Abschnitt 2.4.3 nachlesen. Vielmehr sollen hier zunächst die Möglichkeiten von Falten und Rissen sowie aktuelle Herausforderungen dieser Technik besprochen werden.

Falten auf elastisch dehnbaren Substraten können vielfältig angeordnet sein. Sie können ungeordnet [92], lokal geordnet (Fischgrätenstruktur, s. Abbildung 3.2) oder auch großflächig eindimensional geordnet sein. In der dehnbaren Elektronik werden die beiden zuerst genannten genutzt, um eine isotrope Dehnbarkeit zu erreichen [11], [92]. Letzteres hingegen eignet sich nur für die Aufnahme einer eindimensionalen Ausdehnung in der Ebene, weil die Falten nur in einer Ausdehnungsrichtung abflachen können.

In dieser Arbeit wird bewusst auf ungeordnete Falten verzichtet, weil dabei im Falle einer Ausdehnung eine Neuorientierung der Falten nicht auszuschließen ist. Dies kann zur Zerstörung des Bauelements führen. In Anwendungen bei denen nur eine eindimensionale Ausdehnung in der Ebene zu erwarten ist, können eindimensionale Falten eingesetzt werden, zum Beispiel bei elastisch durchstimmbaren Lasern [93]. Untersuchungen belegen, dass eindimensionale Falten die Zugkräfte aufnehmen können ohne dabei die funktionale Dünnschicht zu beeinträchtigen [7].

Neben dem Einsatz als dehnbare Strukturen lassen sich Falten noch für andere Zwecke einsetzen. Eindimensionale Falten können die besondere Eigenschaft haben, dass ihre Abstände nur eine geringe Variation besitzen. Deshalb können zur Anregung von delokalisierten SPPs auch dehnbare Strukturen wie Falten genutzt werden. Zudem haben sie ein sinusförmiges Profil [75], [76] und eignen sich prinzipiell für eine für Gitter dämpfungsarme Propagation [94]. Darin spiegelt sich eine zukünftige Vision dieser Arbeit wieder: Die Anregung von delokalisierten SPPs mit eindimensionale Falten. Auf diese Weise lassen sich plasmonisch verstärkte dehnbare Bauelemente realisieren. Bevor es zu dieser Umsetzung kommen kann, müssen allerdings noch viele Herausforderungen bewältigt werden. Einige davon werden hier kurz benannt und mögliche Lösungen vorgestellt.

Die Anregung von delokalisierten SPPs erfordert eine Metallschicht. Die Adhäsion des Metalls auf elastisch dehnbaren Substraten ist ein wichtiger Aspekt. Eine Delamination der Metallschicht kann das Bauelement zerstören. Mit Blick auf eine hohe Zuverlässigkeit ist eine gute Adhäsion unverzichtbar. Gerade die mechanische Belastung kann die Delamination der Metallschicht begünstigen. Eine mögliche Lösung ist die Modifizierung der Oberfläche des PDMS-Substrats mit einer VUV- oder Plasmabehandlung. Dadurch bildet sich eine glasähnliche Dünnschicht auf der Substratoberfläche, die eine verbesserte Adhäsion des Metalls ermöglicht [7]. Details zu der chemischen Veränderung ist in Abschnitt 2.4.3 zu lesen.

In der Praxis wirken mechanische Kräfte oft aus verschiedenen Richtungen. Eindimensionale Falten alleine eignen sich jedoch nicht für die Aufnahme der Kräfte aus unterschiedlichen Richtungen. Eine isotrope Dehnbarkeit kann nur durch Strukturierung der funktionalen Dünnschicht oder mit zusätzlichen dehnbaren Strukturen erreicht werden. Zum einen können Falten gezielt auf der Substratoberfläche angeordnet werden, zum anderen können Risse innerhalb der Faltenstruktur diejenigen Zugspannungen aufnehmen, bei denen die Falten dieses nicht erreichen können.

Unter dem Aspekt, dass Falten zukünftig für die Anregung von delokalisierten SPPs genutzt werden sollen, empfiehlt es sich, das Substrat möglichst vollständig mit Falten zu funktionalisieren. Für diesen

Zweck erscheint es sinnvoll, Falten und Risse miteinander zu kombinieren, weil die Kombination eine großflächige Belegung von Falten auf der Substratoberfläche erlaubt. Das Konzept einer isotropen Dehnbarkeit mit Falten und Rissen ist in Abbildung 2.12 schematisch dargestellt. Zum besseren Verständnis zur Funktion von Falten und Rissen werden sie in Abbildung 2.12b einer Zugspannung ausgesetzt. Die Richtung der Zugspannung ist mit Pfeilen gekennzeichnet. Zugspannungen, die senkrecht zu den Rissen orientiert sind, führen zu einer Expansion der Risse. Zugspannungen parallel zu den Rissen verursachen eine Abflachung der Falten und einem Anstieg der Faltenabstände. Beides ist in Abbildung 2.12b erkennbar. Weil mit einer solchen Anordnung eine orthogonale Ausdehnung möglich ist, kann eine isotrope Dehnbarkeit erreicht werden [8]. Eine der Herausforderungen, die gelöst werden müssen, ist die kontrollierte Bildung von Rissen in der Dünnschicht.

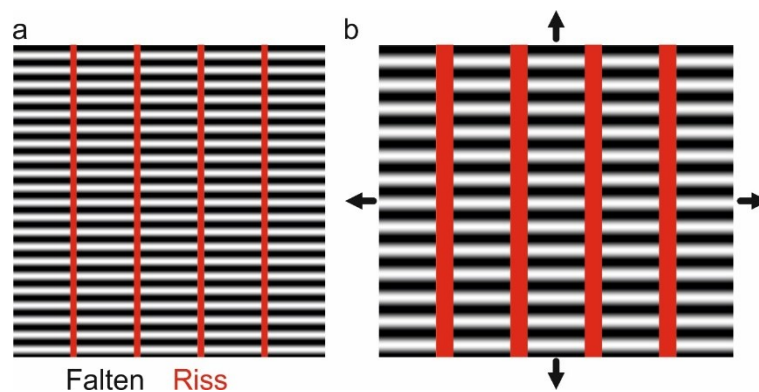


Abbildung 2.12 Konzept einer isotropen Dehnbarkeit mit eindimensionalen Falten und Rissen (rot). **a)** Ohne und **b)** mit Zugspannung in vertikale Richtung (Erhöhung der Faltenabstände) und gleichzeitig in horizontale Richtung (Erhöhung der Breite der Risse).

In homogenen Dünnschichten entstehen Risse unter Ausdehnung statistisch und selten so regelmäßig angeordnet wie in der Abbildung 2.12 eingezeichnet. Es ist dadurch nicht möglich, beispielsweise ein Dünnschichtbauelement so zu platzieren, dass in ihm selbst keine Risse auftreten können. Ein Bauelement mit Rissen kann als zerstört angesehen werden. Damit das Bauelement zwischen den Rissen aufgebaut werden kann, muss die Position, Länge und Propagationsrichtung der Risse auf dem Substrat vorhersagbar sein. Dies kann zum Beispiel durch Kerben in der Dünnschicht erreicht werden. In Abschnitt 3.1.3. ist eine vollständige Kontrolle der Risse mit Quellen und Senken beschrieben. Die praktische Umsetzung ist in Abschnitt 4.3 zu finden.

Aus Abschnitt 2.2.2 ist zu entnehmen, dass für die Anregung von delokalisierten SPPs eine Gitterkonstante ähnlich der anregenden Wellenlänge benötigt wird. Dies erschwert die Herstellung geeigneter Gitter mittels selbstorganisierter Faltenbildung. Die Herstellung solcher Strukturen zur Realisierung von dehnbaren Anwendungen mit plasmonischer Verstärkung wird in Kapitel 3.1

ausführlich erläutert. Zu den theoretischen Grundlagen von dehnbaren Strukturen (Falten und Risse) in Dünnschichten wird auf Abschnitt 2.4.3 verwiesen.

2.4. Klassische Strukturierungsmethoden

Nachdem die Grundlagen zur Anregung von lokalisierten und delokalisierten Plasmonen behandelt wurden, sollen hier Methoden zur Strukturierung aufgezeigt werden. Neben der klassischen Fotolithographie, die heute in der Industrie sehr weit verbreitet ist, sollen vergleichsweise neue, eher unbekannte Konzepte vorgestellt werden. Hierzu gehört die Strukturbildung von Falten und Rissen. Sie haben gemeinsam, dass sie auf weichen Substraten gebildet werden können.

2.4.1. Klassische Fotolithographie

Die klassische Fotolithographie ist eine wichtige Methode zur Bildung von Strukturen und für die Elektronik von großer Bedeutung. Sie kommt unter anderem zur Strukturierung von Metalldünnschichten zum Einsatz. Mit einfachen Belichtern ohne Projektion, die heute noch Anwendung finden, können im Kontaktmodus (Belichtungsmaske und Substrat stehen im Kontakt) Strukturgrößen von $5\mu\text{m}$ - $6\mu\text{m}$ erreicht werden [95]. Dabei wird die Struktur im Metall durch Ätzen oder durch ein sogenanntes Lift-Off gebildet. Die Unterschiede sollen hier aufgezeigt werden.

Die Methoden haben gemeinsam, dass sie fotosensitive Lacke benötigen. Meist bestehen sie aus einem Harz oder einem Polymer und einer fotosensitiven Komponente. Diese Komponenten sind in einem Lösungsmittel gelöst. Für eine homogene Abscheidung muss der Lack bestimmte Anforderungen erfüllen. Eine davon ist eine gute Benetzbarkeit auf dem Substrat. Ein schlecht haftender Lack auf dem Substrat führt zu einer inhomogenen Schicht, die im späteren Verlauf der Lithographie zu Defekten in der gewünschten Struktur führen können. Deshalb werden Fotolacke für bestimmte Oberflächen optimiert, in der Regel für Glas und Metall. Eine homogene Benetzung auf einer Silikonoberfläche kann deshalb mit einigen Herausforderungen verbunden sein. Außerdem muss der Fotolack eine hohe chemische Stabilität für bestimmte Säuren aufweisen. Aus diesen Gründen gibt es eine Vielzahl von Fotolacken, die für spezielle Anwendungen entwickelt worden sind.

Die Strukturbildung mit Ätzen ist dadurch gekennzeichnet, dass die funktionale Dünnschicht homogen auf dem Substrat abgeschieden wird (s. Abbildung 2.13a-b). Anschließend erfolgt die Benetzung mit dem Fotolack (s. Abbildung 2.13c). Um eine vollständige und gleichmäßige Benetzung zu gewährleisten, wird in der Regel die Rotationsbeschichtung genutzt. Nach der Abscheidung wird der

Fotolack ausgeheizt. Danach wird die Belichtungsmaske aufgebracht und anschließend beleuchtet (s. Abbildung 2.13d). Oft wird dafür blaues Licht genutzt. Neben der chemischen Umsetzung des Fotolacks ist die Wellenlänge ein entscheidender Parameter für die maximal erreichbare Auflösung. In der Regel wird die maximal erreichbare Auflösung über den kleinsten, noch zu unterscheidbaren Objektabstand bestimmt. Nach Abbe errechnet sich der kleinste Abstand d zu [96], [97]:

$$d = \frac{\lambda}{2NA}. \quad (2.18)$$

NA ist die sogenannte numerische Apertur und ist vom verwendeten Objektiv und vom umgebenden Medium abhängig. Ist der Abstand geringer, werden die Strukturen nicht mehr unterscheidbar erzeugt.

Nach der Belichtung des Fotolacks wird dieser entwickelt (s. Abbildung 2.13e). Abhängig von dem verwendeten Fotolack werden entweder die belichteten (positiv) oder die unbelichteten (negativ) Bereiche gelöst. Abbildung 2.13 zeigt die Verwendung eines positiven Fotolacks. Anschließend erfolgt der Ätzprozess. In der Regel werden für Metalle Säuren eingesetzt, die für das jeweilige Metall optimiert sind. Während des Ätzens schützt der Fotolack die Bereiche, die bestehen bleiben sollen (s. Abbildung 2.13f). Eine laterale Unterätzung des Fotolacks ist jedoch nicht ausgeschlossen. Besonders bei dünnen oder kleinen Strukturen mit einem hohen Aspektverhältnis kann dieses die Struktur negativ beeinflussen. Abschließend wird der Fotolack mit einem Lösungsmittel (z. B. Azeton) entfernt. Bei einer erfolgreichen Lithografie bleibt nur die gewünschte funktionale Struktur auf dem Substrat bestehen (s. Abbildung 2.13g).

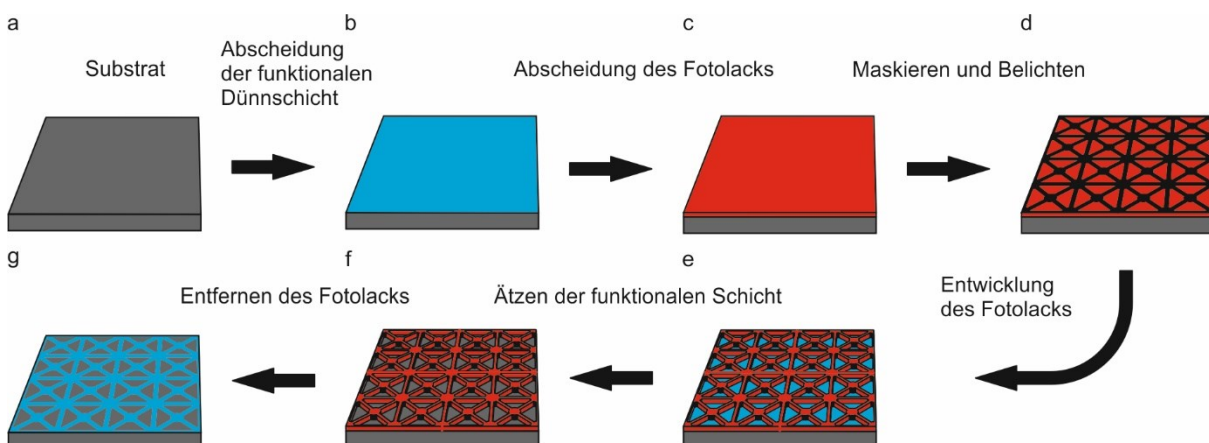


Abbildung 2.13 zeigt die Strukturierung der Dünnschicht mit Ätzen. **a)** Substrat **b)** Substrat mit funktionaler Dünnschicht **c)** Fotolack auf der Dünnschicht **d)** Maskieren des Fotolacks **e)** Struktur nach der Entwicklung **f)** Ätzen löst ein Teil der funktionalen Dünnschicht **g)** fertige Struktur auf dem Substrat.

Eine weitere häufige genutzte Methode ist der Lift-off-Prozess, der in Abbildung 2.14 dargestellt ist. Es ist zu erkennen, dass die Prozesse bezüglich der Strukturierung des Fotolacks identisch sind. Der Unterschied zum Ätzen besteht darin, dass als erstes der Fotolack und nicht die funktionale Dünnschicht auf das Substrat aufgebracht wird. Nach der Beschichtung wird der Fotolack ebenfalls maskiert, belichtet und entwickelt. Erst nach der Entwicklung des Fotolacks (hier negativ) wird die funktionale Dünnschicht abgeschiedenen. Während der Abscheidung der Dünnschicht schützt der Fotolack die Bereiche, die nicht beschichtet werden sollen. Abschließend muss noch der Fotolack mit einem Lösungsmittel entfernt werden.

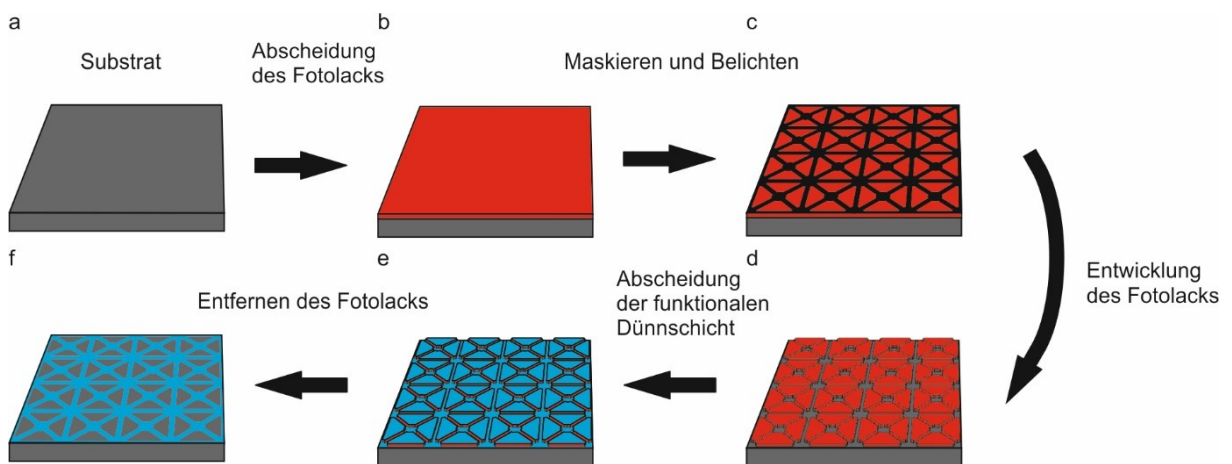


Abbildung 2.14 zeigt die Strukturierung der Dünnschicht mit Lift-Off. **a)** Substrat **b)** Substrat mit Fotolack **c)** Fotolack wird maskiert **d)** Struktur nach der Entwicklung **e)** abgeschiedene Dünnschicht **f)** fertige Struktur auf dem Substrat.

Die hier gezeigten Strukturierungsmethoden der klassischen Lithografie sind die Basis für eine Reihe von technologischen Weiterentwicklungen des Verfahrens. Die Belichtung zur Bildung der Struktur lässt sich beispielsweise mit einem Laser realisieren. Dadurch kann die Auflösung signifikant erhöht werden. Das Verfahren wird beispielsweise zur kommerziellen Herstellung von Belichtungsmasken eingesetzt und ermöglicht Auflösungen bis ca. $1\mu\text{m}$. Um die Auflösung weiter zu steigern, kann die Projektionsbelichtung eingesetzt werden. Sie ist die bevorzugte Wahl zur Herstellung von Mikroprozessoren. Die Projektionsbelichtung umgeht die anspruchsvolle Herstellung von Strukturen im Nanometerbereich, indem es die Belichtung der Masken mit einer Linse verbindet. Dadurch können makroskopische Strukturen der Maske auf die Nanometerskala projiziert werden. Diese Art der Lithographie wird bevorzugt in der Halbleiterherstellung angewendet. Sie bietet den Vorteil, dass auch Defektstellen in demselben Grad verkleinert werden wie die projizierten Strukturen. Aktuell beträgt der kleinste strukturelle Abstand ca. 10nm [98].

2.4.2. Makroelektronik

Das noch junge Forschungsgebiet der Makroelektronik beschäftigt sich unter anderem damit, weiche Substrate mit elektronischen Bauelementen zu versehen. Dabei ist weniger das Ziel, die Bauelemente in einer hohen Dichte zu realisieren, wie es aus der Mikroelektronik bekannt ist. Vorrangig besteht das Ziel in einer möglichst großflächigen Funktionalisierung des Substrats. Hierzu ist häufig die Entwicklung neuer Fertigungstechnologien erforderlich. Dies ist beispielsweise notwendig, weil klassische Verfahren nicht auf flexiblen oder weichen Substraten angewendet werden können. Gleichzeitig erfordert die Großflächigkeit besonders kostengünstige Verfahren.

Die bisher vorgestellte klassische Lithografie macht die Notwendigkeit einer neuartigen Strukturierungsmethode für weiche Substrate deutlich. Bisher wird sie fast ausschließlich auf starren und flexiblen Substraten angewendet, hat aber für noch weichere Substrate nur eine geringe Bedeutung. Dies liegt daran, dass Chemikalien verwendet werden, die nicht auf weichen Substraten angewendet werden können. Besonders problematisch ist die Verwendung von Lösungsmittel, weil sie das weiche Substrat unkontrolliert anschwellen oder schrumpfen lassen können [99]. Der Kontakt mit dem Lösungsmittel ist jedoch nur schwer zu vermeiden. Dies liegt daran, dass beim Ätzen nach der Strukturierung der restliche Fotolack in der Regel durch Lösemittel entfernt werden muss. Beim Lift-Off ist dieses Entfernen des Fotolacks mit Lösemitteln sogar der wesentliche Prozess zur Strukturierung. Eine mögliche Lösung stellt die strukturierte Silberabscheidung dar, die auf Lösungsmittel verzichtet (s. Abschnitt 3.1).

Neben dem Halbleiter bestehen elektronische Anwendungen noch aus leitfähigen Materialien, die als Elektrode oder als Leiterbahn dienen. Es gibt leitfähige Polymere, die den mechanischen Anforderungen dehnbarer Elektronik genügen, jedoch ist ihre Leitfähigkeit stark eingeschränkt. Wegen der geringen Leitfähigkeit der Polymere werden weiterhin dünne Metallschichten als Elektroden oder als planare elektrische Verbindung genutzt, jedoch ist ihre Dehnbarkeit stark eingeschränkt. Deshalb möchte man Strukturen entwickeln, um starre Materialien auf einem weichen Substrat nutzen zu können und ihre Funktionalität auch unter definierter Ausdehnung erhalten zu können.

Gängige Strukturen für die dehnbare Elektronik sind Falten und Risse. Falten lassen sich auf Dünnschichten anwenden. Voraussetzung hierfür ist, dass die Dünnschicht dünn genug ist, um die lokale Biegung, die bei der Faltenbildung entsteht, ohne Zerstörung zu überstehen. Die Schichtdicke ist neben dem Elastizitätsmodul ein entscheidender Parameter für die Flexibilität einer Dünnschicht. Auch Materialien mit einem hohen Elastizitätsmodul können flexibel sein, wenn ihre Schichtdicke

ausreichend dünn ist. Risse können Verspannungen aufnehmen, ohne die danebenliegende Schicht zu biegen. Sie sind folglich nicht darauf angewiesen, dass die funktionale Dünnschicht flexibel ist, und sind besonders für Filme interessant, die nicht lokal gebogen werden können. Hierbei dienen Risse zwischen der funktionalen Schicht als eine Art Fuge. Die mechanischen Kräfte werden von ihnen aufgenommen, wohingegen die funktionale Schicht nur geringen mechanischen Kräften ausgesetzt ist.

Während bestimmte Strukturen also eine Dehnbarkeit metallischer Dünnschichten erlauben, bleibt ihre Herstellung auf organischen Halbleitern oder empfindlichen Substraten schwierig. Wie bereits besprochen wurde, verwendet die klassische Lithografie Lösungsmittel, die neben dem Aufschwellen des Substrats auch den Halbleiter lösen können. Eine vielversprechende Technologie, die sich auch auf organische Halbleiter anwenden lässt, ist der Transfer von Metaldünnschichten [6]. Dies kann die zukünftige Strukturierung von Metallen entscheidend beeinflussen. Der besondere Vorteil besteht darin, dass während des Transfers keine Chemikalien angewendet werden müssen und der Halbleiter sowie das Substrat von chemischen Einflüssen bewahrt werden. Die Abscheidung des Metalls, die auch aus der Flüssigphase erfolgen kann, wird lediglich auf dem Stempel vorgenommen. Nach Abschluss der Abscheidung kann das Metall auf das Zielsubstrat übertragen werden (s. Abschnitt 5.2.1). Deshalb ist der Transferdruck besonders interessant, wenn eine strukturierte Metallisierung häufig auf empfindlichen Materialien erwünscht ist.

Der Transfer von Dünnschichten sowie die Bildung von Falten und Rissen sollen nachfolgend genauer erläutert werden. Eine wichtige Anwendung hierbei ist die Bildung von Falten und Rissen an glasähnlichen Dünnschichten, die durch eine Oberflächenbehandlung auf einem PDMS-Substrat entstehen.

2.4.3. Weiche Stempel und Substrate

In dieser Arbeit werden weiche Stempel und Substrate eingesetzt. Als Material wird auf das Silikon Polydimethylsiloxan (PDMS) zurückgegriffen. Es ist chemisch inert, biokompatibel und weist eine hohe optische Transparenz von Ultraviolett bis ins nahe Infrarot auf. Seine Biokompatibilität wird schon heute in der Medizin genutzt. Aus PDMS werden Katheter [100], [101] und Implantate [102] sowie Substrate für Mikroelektroden zur neuronalen Kommunikation [56], [103], [104] hergestellt. Neben diesen Eigenschaften weist PDMS eine hohe Elastizität auf. Es kann um über 300% gedehnt werden [105] und wird am häufigsten als Substrat für dehnbare Anwendungen verwendet [106]. Die geringe Oberflächenenergie von ca. $19,8\text{mJ/m}^2$ [107] und die Abformung von Strukturen bis ca. 2nm [108],

[109] machen es zu einer der meist genutzten Elastomere für Druck und Soft-Lithografie [110]. Es eignet sich sowohl für planare als auch für gekrümmten Oberflächen [56], [111].

Im Folgenden werden die Grundlagen zur Bildung von Strukturen aufgezeigt, die sich mit PDMS realisieren lassen. Neben den Strukturen, die für die dehnbare Elektronik eine bedeutende Rolle spielen, wird zunächst der Transferdruck von Dünnschichten aufgezeigt. Dies stellt eine kostengünstige Alternative zur Strukturierung von Dünnschichten dar, ohne die Notwendigkeit, Lithografie zu nutzen. Hierzu wird der Fokus auf die Oberflächenenergie gesetzt. Sie stellt einen wichtigen Parameter zum Transfer von Dünnschichten dar.

Die folgende Betrachtung geht von einem Stapel mit drei Schichten aus (s. Abbildung 2.15a). In diesem Aufbau ist der Stempel aus weichem Material, das Substrat ist häufig starr, kann aber auch flexibel oder sogar weich ausgeführt werden. Dadurch entstehen innerhalb des Stapels zwei Grenzflächen (Stempel-Dünnschicht und Dünnschicht-Substrat). Jede dieser Grenzflächen besitzt eine Oberflächenenergie, die auch als Grenzflächenenergie bezeichnet wird. Im Folgenden werden die Grenzflächenenergie Dünnschicht-Substrat und Dünnschicht-Stempel als $\gamma_{DS/Substrat}$ bzw. $\gamma_{DS/Stempel}$ bezeichnet. Nach [112], [113] lässt sich die Grenzflächenenergie mit der Dupré-Formel berechnen:

$$W_{DS/Substrat} = \gamma_{DS} + \gamma_{Substrat} - \gamma_{DS/Substrat}, \quad (2.19)$$

$$W_{DS/Stempel} = \gamma_{DS} + \gamma_{Stempel} - \gamma_{DS/Stempel}, \quad (2.20)$$

wobei $W_{DS/Substrat}$ bzw. $W_{DS/Stempel}$ die jeweilige Adhäsionsarbeit für die im Index spezifizierte Grenzfläche ist. Die Adhäsionsarbeit ist die reversible thermodynamische Arbeit, die pro Fläche aufgewendet werden muss, um zwei in kontaktstehenden Materialien voneinander zu trennen [114]. Außerdem ist γ_{DS} die freie Oberflächenenergie der Dünnschicht, $\gamma_{Substrat}$ die des Substrats und $\gamma_{Stempel}$ die des Stempels. Die konforme Anhaftung beider Materialien an den Grenzflächen werden durch Van-der-Waals-Kräfte [110] verursacht. Die Van-der-Waals-Kraft ist eine attraktive Kraft (vorausgesetzt die Materialien sind elektrisch neutral), deshalb fällt die Grenzflächenenergie $\gamma_{DS/Substrat}$ bzw. $\gamma_{DS/Stempel}$ geringer aus als die Summe der Oberflächenenergien beider Materialien. Dies hat zur Folge, dass zur Trennung beider Materialien Adhäsionsarbeit aufgewendet werden muss ($W_{DS/Substrat} > 0$ bzw. $W_{DS/Stempel} > 0$).

Es hat sich jedoch gezeigt, dass die tatsächlich notwendige mechanische Arbeit zum Lösen zweier Materialien um 2 oder 3 Größenordnungen höher liegen als die Werte $W_{DS/Substrat}$ bzw. $W_{DS/Stempel}$

[112]. Eine Erklärung liefert die Energiefreisetzungsrate (G) [112]. Sie wird oft zur Beschreibung der Adhäsion zweier Materialien an einer Grenzfläche [107], [110], [115], [116], aber auch zur Rissbildung in einem homogenen Material herangezogen [112]. Sie hat die gleiche physikalische Einheit wie die Oberflächenenergie. Aufgrund der großen Bedeutung für den Transferdruck soll die Energiefreisetzungsrate nun genauer erklärt werden.

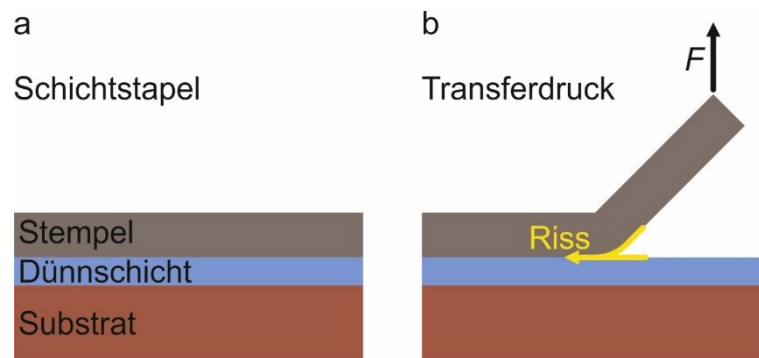


Abbildung 2.15 a) Schichtstapel **b)** Schematische Darstellung des Transferdrucks. Angelehnt an [110].

Ausgehend von Abbildung 2.15a soll der Stempel entfernt werden. Zum Entfernen des Stempels greift eine Kraft F normal zur Oberfläche an. Bei einer ausreichend großen Kraft kann sich der Stempel von der Dünnschicht lösen (s. Abbildung 2.15b). Ebenfalls kann der Fall eintreffen, dass sich die Dünnschicht vom Substrat löst. Die detaillierte Unterscheidung dieser Fälle mit Bezug zur Oberflächenenergie wird später behandelt. Im Folgenden soll die Delamination an der Grenzfläche als Riss beschrieben werden, wie in Abbildung 2.15b gezeigt.

Solange die Kraft ausreichend groß ist, wird die Delamination weiter fortgeführt und folglich breitet sich der Riss weiter aus. In der Bruchmechanik ist dies als Rissöffnungsmodus I bekannt und gilt auch für den Transferdruck [112]. Die Propagation des Risses bzw. die Delamination führt zu einer stetigen Energiefreisetzung und wird als Energiefreisetzungsrate G bezeichnet [112]. Sie kann als die Energie interpretiert werden, die aufgewendet werden muss, um die Oberfläche durch die Bildung einer neuen Fläche zu trennen [117]. Die Energiefreisetzungsrate lässt sich berechnen mit

$$G = \frac{\partial W_{el}}{\partial A} + \frac{\partial W_{ext}}{\partial A}, \quad (2.21)$$

mit W_{el} als elastische Energie [112]. Die elastische Energie ist eine Form der potentiellen Energie, die vom elastischen Material aufgrund der mechanischen Verformung aufgenommenen wird [118]. W_{ext} ist die potentielle Energie zum Aufbau der Kraft F . In der Regel ist sie negativ [112]. A ist die gemeinsame Grenzfläche. Die Adhäsionsarbeit, die mindestens aufgewendet werden muss, damit der

Riss propagiert bzw. eine Delamination erfolgen kann, lässt sich mit dem Griffith-Kriterium aus der Bruchmechanik bestimmen [110], [112]. Nach [112] propagiert ein Riss, solange

$$G > W_{DS/Substrat} \quad (2.22)$$

oder

$$G > W_{DS/Stempel} \quad (2.23)$$

gilt. Hier zeigt sich, dass die Oberflächenenergie auf die Delamination Einfluss nimmt. Zusätzlich kann G über den Biegeradius beeinflusst werden. Wird keine der Formeln (2.22) bzw. (2.23) erfüllt, kann kein Riss propagieren und folglich findet keine Delamination statt. Zur Vollständigkeit sei darauf hingewiesen, dass die Bedingung zur Risspropagation auch für ein homogenes Material gilt [112]. Mit der Kenntnis aus Formel (2.22) und (2.23) lässt sich folgende Ungleichung für den Transferdruck ableiten [115]:

$$W_{DS/Substrat} > G > W_{DS/Stempel}, \quad (2.24)$$

andernfalls ist ein Transfer der Dünnschicht auf ein Zielsubstrat nicht möglich. Somit wird der Transferdruck von der Oberflächenenergie aller beteiligten Materialien bestimmt. Bei einer Abweichung der Ungleichung (2.24) kann entweder die Kraft zu gering sein, um eine beliebige Delamination zu verursachen ($W_{DS/Substrat} > G$ und $W_{DS/Stempel} > G$), oder die Dünnschicht löst sich vom Substrat und haftet am Stempel ($W_{DS/Substrat} < G < W_{DS/Stempel}$) [114]. Letzteres kann auch technisch genutzt werden, um die Dünnschicht mit einem Stempel vom Substrat zu entfernen. Auf diese Weise lässt sich die Dünnschicht ebenfalls strukturieren.

Weitergehende Studien zeigen, dass die Adhäsion der Dünnschicht am Stempel nicht nur von der Oberflächenenergie abhängig ist. Ebenfalls haben die Geschwindigkeit, die Temperatur und der Biegeradius einen erheblichen Einfluss auf die Adhäsion der Dünnschicht am Stempel. Je schneller der Stempel normal zur Substratoberfläche bewegt wird, desto stärker ist die Anhaftung [107], [110], [115]. Die Anhaftung kann durch eine Anhebung der Temperatur [110] oder mit verkleinertem Biegeradius [117] reduziert werden. Darüber hinaus können Mikro- und Nanorisse in der Dünnschicht einen Transfer begünstigen [6]. Solche Diskontinuitäten lassen sich ebenfalls durch eine gezielte Strukturierung des Stempels erreichen. Es wird erwartet, dass die Nanostrukturierung des Stempels zu einer Verbesserung des Transferdrucks führt. Hierdurch werden zwei aktuelle Herausforderungen bewältigt. Zum einen wird die Dünnschicht strukturiert, zum anderen wird der großflächige Transfer verbessert, was besonders für die Makroelektronik interessant ist.

Die einfache Beschreibung zeigt, dass zum Transfer der Dünnschicht die beteiligten Materialien gezielt gewählt werden müssen. Der Transfer der Dünnschicht kann durch die Wahl geeigneter Stempel und Substratmaterialien entscheidend beeinflusst werden. Deshalb ist es empfehlenswert, ein Zielsubstrat mit einer hohen Oberflächenenergie zu nutzen. Parallel dazu sollte der Stempel eine geringe Oberflächenenergie aufweisen. Dadurch wird die Anhaftung der Dünnschicht am Stempel reduziert und am Substrat erhöht. Wegen der geringen Oberflächenenergie eignet sich PDMS hervorragend, um großflächige Substrate schnell und kosteneffizient zu bedrucken. Experimente belegen, dass eine Delaminationsgeschwindigkeit bis 15cm/s mit einem PDMS-Stempel erreicht werden kann [115].

Neben der Anwendung als Stempel wird PDMS als Substrat für dehnbare Bauelementen eingesetzt. Der Wechsel von starren auf dehnbare Substrate reicht alleine nicht aus, um dehnbare Bauelemente zu bilden. Oft bestehen Bauelemente aus nicht dehnbaren (starren) Materialien. Die Herausforderung besteht also darin, starre Materialien derart einzusetzen, dass diese bei mechanischer Belastung nicht beeinträchtigt werden. Um solche Materialien auch für die dehnbare Elektronik zugänglich zu machen, müssen Strukturen eingesetzt werden, die die mechanischen Zugspannungen aufnehmen ohne die Funktionalität der Dünnschicht zu beeinträchtigen. Solche Strukturen können beispielsweise Falten oder Risse sein, die mit PDMS auf einfache Weise gebildet werden können. Hierzu muss eine harte Dünnschicht auf dem weichen Substrat erzeugt werden. In der Regel erfolgt dies durch die Abscheidung eines Metalls oder Oxids.

PDMS besitzt eine weitere besondere Eigenschaft, um eine harte Dünnschicht auf dem Substrat zu bilden. Hierzu wird eine Oxidschicht auf der Oberfläche unter der Einwirkung von O₂-Plasma oder Vakuumultraviolettstrahlung (VUV) gebildet. Die Behandlung führt zu einer chemischen Veränderung des PDMS, wie sie in Abbildung 2.16 dargestellt ist [119].

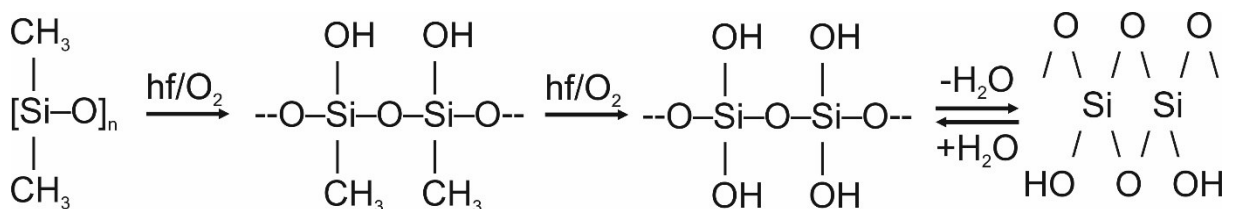


Abbildung 2.16 Fotochemische Modifikation des PDMS. Nach [119].

Die Behandlung bricht einige chemischen Verbindungen des PDMS auf und mit beteiligtem Sauerstoff bilden sich Silanolgruppen (Si-OH) [120]. Bei der Abgabe von Wasser kann sich eine SiO₂-Dünnschicht bilden. Für die Bildung einer reinen SiO₂-Dünnschicht wird eine ausreichend hohe Behandlungsdauer

bzw. Dosis benötigt [7], [120], [121]. Bei einer zu geringen Dosis kann eine vollständige Ausbildung des SiO_2 nicht gewährleistet werden [120]. Deshalb wird in der Literatur häufig von SiO_x gesprochen [101], [119], [122].

Die SiO_x -Dünnschicht ändert die chemischen und mechanischen Eigenschaften des PDMS. Sie ist hydrophiler und härter als das unbehandelte PDMS. Abhängig von der Dauer der Behandlung lässt sich ein Kontaktwinkel von nahe 0° erreichen [7]. Diese Eigenschaften ermöglichen weitere interessante Anwendungen. Die Hydrophilie ermöglicht die Anbindung weiterer funktionaler Schichten. Beispielsweise kann auf den hydrophilen Bereichen des PDMS Silber selektiv abgeschieden werden. Gleichzeitig wird die Adhäsion des Silbers auf dem PDMS-Substrat verbessert (s. Abschnitt 3.1.4) [7]. Aber auch andere Polymere lassen sich darauf abscheiden [123]. Weiterhin können die geänderten mechanischen Eigenschaften genutzt werden, um Strukturen wie selbstorganisierte Falten (s. Abschnitt 3.1.2) oder Risse (s. Abschnitt 3.1.3) zu realisieren, die die Grundlage zur Herstellung verschiedener dehnbarer Bauelementen bilden.

Die Bildung von selbstorganisierten Falten beruht auf einer Kompression der härteren Dünnschicht. Die Kompression in einer Dünnschicht kann auf verschiedene Weise gebildet werden, beispielsweise mechanisch oder thermisch. Die harte Dünnschicht auf der Oberfläche des weichen Substrats kann Falten bilden, wenn das vorher ausgedehnte Substrat entspannt wird. Die Ursache liegt darin, dass die harte Dünnschicht sich nicht in gleicher Weise zusammenziehen kann, wie das weiche Substrat. Dadurch muss die laterale Länge auf einem anderen Weg kompensiert werden. Dies geschieht durch die Bildung von Falten.

Dabei ist unbedingt zwischen der Plasma- und der VUV-Behandlung zu unterscheiden. Die Art der Behandlung hat einen entscheidenden Einfluss auf die gehärtete Dünnschicht. Aufgrund des Lambert-Beer'schen Absorptionsgesetzes führt die Bildung einer Dünnschicht durch VUV-Beleuchtung zu einer graduellen Härtung innerhalb des Volumens der Dünnschicht. Für die Plasmabehandlung gilt dieses Gesetz nicht, weil Plasma als ein energetisches Medium bestehend aus Elektronen, positiv und negativ geladenen Ionen, Radikalen, Atomen oder Molekülen beschrieben werden kann [124]. Die Oberflächenbehandlung ist somit auf Teilchen und nicht auf elektromagnetische Strahlung zurückzuführen.

Zur vereinfachten theoretischen Beschreibung der Faltenbildung wird angenommen, dass die Dünnschicht homogen ist. Sowohl auf der Oberfläche als auch innerhalb der Dünnschicht sei demnach die gleiche Härte vorhanden. Diese Annahmen gelten auch für das Substrat. Weiterhin wird

angenommen, dass die Dicke der harten Dünnschicht d_{DS} viel geringer ist als die des Substrates und die Deformation der Dünnschicht gering ist.

Die Härte eines Materials wird über das sogenannte Elastizitätsmodul angegeben. Das Elastizitätsmodul der gehärteten Dünnschicht wird hier mit E_{DS} und das des Substrats mit $E_{Substrat}$ bezeichnet. Dabei ist für die Faltenbildung zu beachten, dass $E_{DS} > E_{Substrat}$ gilt. Damit Falten gebildet werden können, besitzt das Substrat eine eindimensionale Vorspannung ε_{pre} . Das bedeutet, dass das Substrat nur in eine Richtung vorgespannt ist. Die Poissonkompression, wie sie bei realen Substraten unter Dehnung auftritt, wird nicht berücksichtigt und muss zur praktischen Umsetzung kompensiert werden. Unter diesen Voraussetzungen können nach [125] die Faltenabstände λ mit

$$\lambda = 2 \pi d_{DS} \sqrt[3]{\frac{E_{DS}}{3E_{Substrat}}} \quad (2.25)$$

berechnet werden. Damit Falten gebildet werden können, muss zudem eine kritische Grenze der Vorspannung ε_c überschritten werden [125]:

$$\varepsilon_c = \sqrt[3]{\left(\frac{3E_{Substrat}}{E_{DS}}\right)^2}. \quad (2.26)$$

Aus der Vorspannung des Substrats und der kritischen Grenze zur Faltenbildung kann die Amplitude A der Falten berechnet werden [125]:

$$A = d_{DS} \sqrt{\frac{\varepsilon_{pre}}{\varepsilon_c} - 1}. \quad (2.27)$$

Aus dieser theoretischen Beschreibung lassen sich wichtige Erkenntnisse zur Faltenbildung gewinnen. Formel (2.25) zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen den Faltenabständen und der Schichtdicke. Je dicker die Dünnschicht, desto größer werden die Faltenabstände [125]. Neben der Schichtdicke werden die Faltenabstände noch durch die Elastizitätsmodule bestimmt. Mit steigendem Elastizitätsmodul der Dünnschicht nehmen auch die Faltenabstände zu. Zudem sind die Faltenabstände unabhängig von der Vorspannung des Substrats. Vielmehr wird die Amplitude von der Vorspannung beeinflusst. Sollen Falten erzeugt werden, die zur Anregung von delokalisierten Plasmonen geeignet sind, muss der Vorspannung eine ausreichende Beachtung geschenkt werden. Die Gitteramplitude ist nämlich eine wichtige Größe zur effizienten Anregung [57].

An dieser Stelle sei darauf verwiesen, dass dies nur eine vereinfachte theoretische Beschreibung der Faltenbildung darstellt. In der Literatur gibt es weitere theoretische Modelle, die die Bildung von Falten mit einem größeren Parameterbereich beschreibt. Unter anderem werden inhomogene Dünnschichten beschrieben, die eine lineare Abhängigkeit der Härtung des Films aufweisen [125]. Auch gibt es Berichte in der Literatur, die eine von der Vorspannung abhängige Bildung von Falten beschreiben [126]. Dieses trifft dann zu, wenn die Annahme einer geringen Deformation der härteren Dünnschicht nicht mehr gegeben ist [126].

Eine Alternative zu Falten als funktionaler Struktur für die Bildung dehnbarer Bauelementen können Risse sein. Die Funktion von Rissen beruht auf dem gleichen Prinzip wie Dehnungsfugen, die mechanische Zugkräfte vollständig aufnehmen können. Dadurch wird eine Zerstörung der funktionalen Schicht neben den Rissen verhindert. Außerhalb der dehnbaren Elektronik bieten Risse noch eine Vielzahl von anderen Anwendungsmöglichkeiten.

Risse sind auch für die Mikrofluidik interessant. Die Mikrofluidik findet Anwendungen im Bereich der Analytik, um die Menge einer Reagenz oder die Anzahl der zu analysierenden Proben zu reduzieren [127], [128]. Es können auch mikrofluidische Bauelemente auf Basis von Kapillaren gebaut werden. Typischerweise haben die Kapillare eine laterale Dimensionen von $10\mu\text{m}$ bis $1000\mu\text{m}$ [127], [129]. Mikrofluidische Bauelemente decken einen breiten Anwendungsbereich in der Analytik ab. Sie werden in der medizinischen Analyse, Umweltüberwachung, biochemischen Analyse und in der Mikrochemie eingesetzt [127], [129].

Die Bildung von Rissen soll im Folgenden genauer erklärt werden. Im Gegensatz zu den Falten beruht die Bildung von Rissen nicht auf einer Kompression der Dünnschicht, sondern auf Zugkräften. Nicht dehnbare Dünnschichten können reißen, wenn Zugspannungen auf sie wirken. Im Unterschied zum Transferdruck bildet sich der Riss nicht an der Grenzfläche, sondern in der Dünnschicht selbst. Dies ist auf die Richtung der Krafteinwirkung bezüglich der Grenzfläche zurückzuführen. Beim Transferdruck erfolgt die Zugspannung senkrecht zur Grenzfläche (s. Abbildung 2.15). In dieser Arbeit erfolgt die Rissbildung in der Dünnschicht durch eine Zugspannung parallel zur Grenzfläche (s. Abbildung 2.17). Wie beim Transferdruck gilt auch hier der Rissöffnungsmodus I aus der Bruchmechanik [130] und soll für die weitere Beschreibung immer gelten. Die Zugspannung σ ist definiert als $\sigma = \frac{F}{A_{DS}}$, mit F als die Kraft, die auf die Dünnschicht wirkt und A_{DS} als die Querschnittsfläche der Dünnschicht. Zur Vereinfachung ist die Zugspannung als homogen angenommen. Zudem gilt, dass das Substrat sehr viel dicker als die Schichtdicke der harten Dünnschicht (d_{DS}) ist.

Bei unstrukturierten homogenen und isotropen Schichten entstehen Risse auf statistische Weise. Das bedeutet, dass der Ort der Rissbildung nicht vorherbestimmt werden kann. Hierfür muss zunächst die kritische Ausdehnung überwunden werden. Im Nachfolgenden wird gezeigt, wie die kritische Ausdehnung berechnet wird, und inwiefern Strukturen in der Dünnschicht eine kontrollierte Rissbildung ermöglichen.

Nach [131] bildet sich die Spitze des Risses nicht senkrecht zur Oberfläche aus, sondern lässt sich mit Hilfe der Zak-Williams-Singularität beschreiben, sobald der Riss das Substrat erreicht hat [131]. Die Zak-Williams-Singularität ist abhängig von den so genannten Dundurs Parametern α, β [131]. Die Dundurs Parameter beschreiben die elastische Inhomogenität zwischen dem Substrat und der Dünnschicht [131], [132].

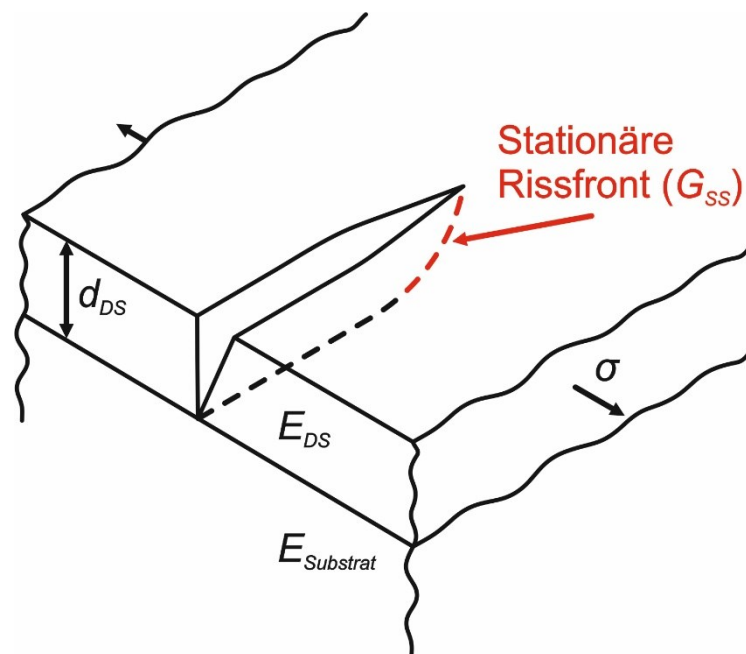


Abbildung 2.17 zeigt die Rissbildung einer Dünnschicht. Nach [133].

Wie zuvor beim Transferdruck erwähnt wurde, lässt sich ein isolierter Riss über die Energiefreisetzungsrates ausdrücken. Trotz der Unterschiede lässt sich die Theorie der Energiefreisetzungsrates auch für Dünnschichten auf einem elastisch dehnbar Substrat anwenden.

Die Energiefreisetzungsrates (G) für einen unmittelbar startenden Riss steigt solange monoton an, bis sie einen stationären Zustand erreicht hat [134]. Meist erfolgt dies bei einer Risslänge von wenigen vielfachen der Schichtdicke [135]. In diesem Fall bleibt die Form der Rissfront bei weiter fortschreitendem Riss stabil und ist unabhängig von der Risslänge [130], [136]. Der stationäre Zustand der Energiefreisetzungsrates wird hier mit G_{SS} bezeichnet. Mathematisch kann sie als durchschnittliche

Energiefreisetzungsrates für eine durchgehende Rissfront mit variabler Tiefe betrachtet werden (s. Rissfront (rot) in Abbildung 2.17) [133]. Der Vorteil von G_{SS} liegt darin, dass sie ohne aufwendige 3D-Analysen und ohne Kenntnis der Rissfront bestimmt werden kann [135]. Nach [130], [134], [135] kann die stationäre Energiefreisetzungsrates mit

$$G_{SS} = \frac{\pi \sigma_{DS}^2 d_{DS} g(\alpha, \beta)}{2 \bar{E}_{DS}} \quad (2.28)$$

berechnet werden. \bar{E}_{DS} lässt sich berechnen mit $\bar{E}_{DS} = \frac{E_{DS}}{(1-\nu_{DS}^2)}$ [135]. E_{DS} , ν_{DS} und σ_{DS} sind das Elastizitätsmodul, die Poissonzahl und die Zugbelastung an der Dünnschicht. Des Weiteren ist $g(\alpha, \beta)$ der Bruchfaktor für die elastische Inhomogenität [137]. Er ist eine dimensionslose Größe und abhängig von den Dundurs Parametern α und β [135]. Eine Auflistung von α und β für einige Materialkombinationen ist in [133] finden. Darin zeigt sich, dass für die Materialkombination Metall/Elastomer $\alpha \approx 1$ und $\beta \approx 0$ einzusetzen sind. Dies trifft auf Kombinationen zu, bei denen die Dünnschicht viel härter ist als das Substrat [133]. Im Gegensatz dazu sind α und β für ein homogenes Material gleich null [135]. Der Bruchfaktor gibt an, in wie weit die Materialkombination geeignet ist, um zu reißen und folglich einen Riss zu bilden. Zur Bestimmung des Bruchfaktors wird auf numerische Methoden zurückgegriffen [135], [136]. Nach [130], [135] beträgt $g(\alpha, \beta) = 22,7$ mit $\alpha = 0,99$ und $\beta = 0$.

Damit ein Riss in der Dünnschicht nach dem Griffith-Kriterium gebildet werden kann, muss die kritische Energiefreisetzungsrates G_{DS}^c überwunden werden ($G_{SS} \geq G_{DS}^c$) [115], [130]. Sie gibt an, wieviel Energie pro Fläche für eine Rissausbreitung benötigt wird [136]. Die kritische Energiefreisetzungsrates G_{DS}^c ist ein materialparameterspezifischer Parameter und für Dünnschichten zusätzlich von der Schichtdicke abhängig [138]. Zur Vereinfachung wird G_{DS}^c als isotrop angenommen [135]. G_{DS}^c kann experimentell mit einem Bruchtest oder einem Biegetest [118] bestimmt werden. Außerdem ist G_{DS}^c von der Richtung der anliegenden Kraft abhängig. Hier wird lediglich auf den Rissöffnungsmodus I Bezug genommen (s. Abbildung 2.17). Anstatt der kritischen Energiefreisetzungsrates kann in der Literatur der kritische Stressintensitätsfaktor K_{IC} angegeben sein. Beide Größen lassen sich mit $G_{DS}^c = \frac{K_{IC}^2}{\bar{E}_{DS}}$ ineinander umrechnen [139]. Weiterhin können Parameter wie die Rauigkeit der Dünnschicht die kritische Energiefreisetzungsrates reduzieren [138]. Die Dünnschicht wird mit zunehmender Rauigkeit brüchiger.

Neben der Propagationslänge für delokalisierte SPPs ist dies ein weiteres Argument für die Notwendigkeit einer möglichst glatten Dünnschicht. Besonders die kontrollierte Rissbildung ist auf eine homogene kritische Energiefreisetzungsrates in der harten Dünnschicht angewiesen. Wie im

Nachfolgenden gezeigt wird, ist die kritische Ausdehnung zur Rissbildung unter anderem von G_{DS}^c abhängig. Die lokale Herabsenkung der kritischen Energiefreisetzungsrate kann eine unkontrollierte Rissbildung begünstigen, weil die kritische Ausdehnung zur Rissbildung an dieser Stelle reduziert wird.

Die kritische Ausdehnung, die überschritten werden muss damit ein Riss entsteht, kann aus Formel (2.28) abgeleitet werden, indem das hookesche Gesetz $\sigma = \varepsilon_{DS}^c \bar{E}_{DS}$ [139] und $G_{SS} = G_{DS}^c$ eingesetzt werden. An der kritischen Ausdehnung lässt sich auch der Einfluss des Bruchfaktors $g(\alpha, \beta)$ für die Rissbildung erkennen. Im linear elastischen Bereich lässt sich die kritische Ausdehnung ε_{DS}^c wie folgt berechnen [132], [135], [140]:

$$\varepsilon_{DS}^c = \sqrt{\frac{2G_{DS}^c}{\pi g(\alpha, \beta) \bar{E}_{DS} d_{DS}}}. \quad (2.29)$$

An Formel (2.29) lässt sich auch erkennen, dass sich die kritische Ausdehnung reduziert, wenn die Schichtdicke oder das Elastizitätsmodul der Dünnschicht erhöht wird [132]. Auch ein hoher Bruchfaktor kann die kritische Ausdehnung reduzieren. Deshalb kann auch durch die Wahl der Materialien die Bildung eines Risses beeinflusst werden. Aufgrund des hohen Bruchfaktors eignet sich die Kombination Elastomer/ Metall besonders gut, um Risse in der metallischen Dünnschicht zu bilden.

In Abschnitt 3.3 werden Silberdünnschichten von ca. 30nm mit der stromlosen Abscheidung abgeschieden und kontrolliert gerissen. Für eine vollständige Beschreibung der benötigten kritischen Ausdehnung werden Materialparameter für die Silberdünnschicht benötigt. In der aktuellen Literatur kann der Stressintensitätsfaktor für eine 30nm dicke Silberdünnschicht nicht gefunden werden. Stattdessen wird der Wert einer 220nm dicken freistehenden Silberschicht gewählt ($K_{IC,220} = 1,45\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$) [118] und mit Hilfe des Modells nach Bluhm für eine 30nm dicken Silberdünnschicht errechnet.

Solange die Schichtdicke der Dünnschicht unterhalb der kritischen Schichtdicke des Modells ist (300 μm für Kupfer [141], [142], für Silber keine Angabe), gilt $K_{IC} \propto \sqrt{d_{DS}}$. Im Falle einer 30nm Silberdünnschicht folgt daraus $K_{IC} = 0,54\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$. Der Wert liegt knapp oberhalb von dem von Griffith theoretisch vorhergesagten Minimalwert von $0,45\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ [118]. Anschließend soll die kritische Energiefreisetzungsrate berechnet werden. Für Dünnschichten unterhalb der kritischen Schichtdicke kann die Poissonzahl $\nu_{DS} = 0$ gesetzt werden [143]. Mit $E_{DS} = 82,7\text{GPa}$ [118], [144] und $K_{IC} = 0,54\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ folgt für $G_{DS}^c = 3,46\text{J/m}^2$. Zu beachten ist, dass K_{IC} in Anwesenheit eines Substrats

deutlich abweichen kann [145]. Mit den ermittelten Werten kann die kritische Ausdehnung mit Formel (2.29) berechnet werden. Sie beträgt ca. 0,6%.

Risse in der Dünnschicht konzentrieren die Energiefreisetzungsrate (bzw. den Stressintensitätsfaktor) auf einen Punkt [146]. Numerische Berechnungen zeigen, dass die Energiefreisetzungsrate G_{SS} sehr nahe an der Rissspitze am höchsten ist [147], [148]. Deshalb wird das Griffith Kriterium an dieser Stelle ($G_{SS} \geq G_{DS}^c$) auch bei geringen Ausdehnungen erfüllt und der Riss breitet sich von dieser Stelle weiter aus.

Die Energiefreisetzungsrate kann ebenfalls durch Kerben in der Dünnschicht konzentriert werden. Dies konnte durch numerische [146] und analytische [149] Berechnungen belegt werden. Außerdem werden Kerben mathematisch auf ähnliche Weise beschrieben wie Risse [149]. Deshalb können sie vereinfacht als Risse angesehen werden. Diese Eigenschaften von Kerben stellt die Grundlage für die kontrollierte Rissbildung dar. Weiterhin kann über den Spitzenradius der Kerbe die Energiefreisetzungsrate G_{SS} beeinflusst werden. Je kleiner der Spitzenradius der Kerbe, desto kleiner ist die benötigte kritische Ausdehnung für die Rissbildung [150]. Diese Eigenschaft wird genutzt, um Quellen zur Risserzeugung bereitzustellen. In Abschnitt 3.1.3 lässt sich der Einfluss der Radien deutlich erkennen. In Abbildung 3.4 stellt die „Kreis-Spitze“ die Quelle dar. Der Radius der Spitze ist mit $3\mu\text{m}$ um ein vielfaches kleiner als der Radius an der gegenüberliegenden Struktur mit $25\mu\text{m}$. Es sei darauf hingewiesen, dass nicht allein der Radius, sondern auch die Form Einfluss auf die Konzentration des kritischen Stressintensitätsfaktors haben. Dennoch soll ein Vergleich der beiden Radien mit Bezug zum kritischen Stressintensitätsfaktor vorgenommen werden. Der kritische Stressintensitätsfaktor ist $\propto \sqrt{r_{Kerbe}}$, mit r_{Kerbe} als Spitzenradius [150]. Ein Vergleich der beiden Radien zeigt, dass der kritische Stressintensitätsfaktor der „Kreis-Spitze“ einen ca. 3 Mal geringeren Wert als der gegenüberliegende Kreis aufweist. Deshalb beginnt die Risspropagation an der Spitze in Abbildung 3.4 und nicht an der gegenüber liegenden Struktur.

Risse in 30nm dicken Dünnschichten sind in der Lage nur gering zu expandieren. Sie können daher nur einen geringen Teil der Ausdehnung aufnehmen. Dadurch entsteht in der Regel eine Vielzahl von Rissen in der Dünnschicht. Die Anzahl ist davon abhängig inwieweit die Rissexpansion in der Lage ist, die Zugspannung aufzunehmen. In der Regel erhöht sich die Anzahl mit steigender Ausdehnung. Bei Dünnschichten, die die viel härter sind als das Substrat ($E_{DS} \gg E_{Substrat}$) verhält sich der Rissabstand linear invers zur Ausdehnung [140]. Dieses Verhalten ist jedoch nur bis zu einer bestimmten Ausdehnung gültig. Experimente belegen, dass die Rissdichte einen Sättigungswert annimmt [134], [151], somit auch bei sehr hohen Zugkräften konstant bleibt. Der kleinste mögliche Rissabstand ist

unter anderem von der elastischen Inhomogenität abhängig. Dünnschichten, die viel härter sind als das Substrat ($E_{DS} \gg E_{Substrat}$) entstehen in einem relativ großen Abstand zueinander ($\frac{l_{Riss}}{d_{DS}} = 111$, mit l_{Riss} als Abstand zwischen 2 Rissen) [130]. Dies ist durch numerische Berechnungen bestätigt worden [152]. Die höchste Dichte ist mit einem homogenen Elastizitätsmodul ($E_{DS} = E_{Substrat}$) zu erreichen.

Die maximale Ausdehnung bis zur Sättigung kann durch eine verbesserte Expansion der Risse erhöht werden. Dies lässt sich dadurch erreichen, indem der Riss in das Substrat hineinreicht.

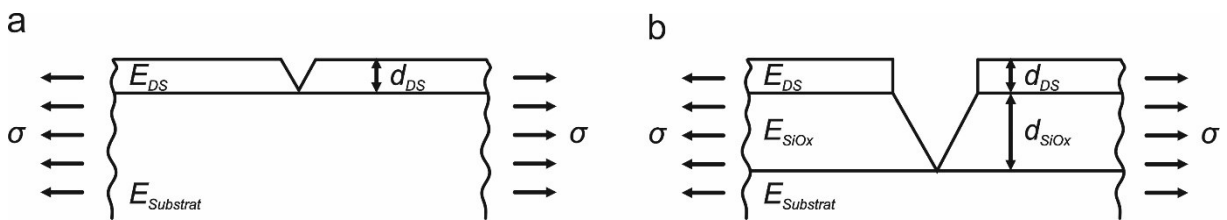


Abbildung 2.18 Rissexpansion **a)** ohne und **b)** mit zusätzlicher SiO_x-Schicht.

Das hier verwendete Substratmaterial ist PDMS. Es erlaubt Ausdehnungen von über 300% [105] und ist ungeeignet für die Bildung von Rissen mit geringen Ausdehnungen. Eine zusätzliche harte Schicht zwischen der metallischen Dünnschicht und dem Substrat ermöglicht aber die Bildung eines Risses unterhalb der metallischen Dünnschicht. Für eine möglichst große Expansion empfiehlt sich eine Schichtdicke, die viel größer ist als die Dicke der abgeschiedenen Metallschicht. Der Vorteil einer zusätzlichen Schicht für die Rissexpansion ist schematisch in Abbildung 2.18 dargestellt.

Das Substrat kann sich solange weiter ausdehnen ohne unkontrollierte Risse zu bilden, bis die kritische Ausdehnung (ca. 1%) lokal erreicht ist. In Abschnitt 3.1.3 wird die zusätzliche Schicht durch eine VUV-Behandlung des PDMS-Substrats erreicht. Die Behandlung bildet eine SiO_x-haltige Schicht, die in der Lage ist bei Ausdehnungen von weniger als 1% zu reißen [8] und ist deshalb ideal, um gleichzeitig mit der metallischen Dünnschicht zu reißen. Bei einer Dosis von ca. 30J/cm² beträgt die SiO_x-Schichtdicke etwa 950nm [8]. In [8] wird gezeigt, dass mit der zusätzlichen SiO_x-Schicht eine Ausdehnung von ca. 35% mit einem Rissabstand von ca. 30µm möglich ist.

Zusammenfassend besitzen weiche Stempel und Substrate, insbesondere aus PDMS, Eigenschaften, die über die Elastizität hinausgehen. Die geringe Oberflächenenergie des PDMS erlaubt den strukturierten Transfer von metallischen Dünnschichten, was besonders interessant für die Makroelektronik ist, da so beispielsweise kostengünstige metallische Strukturen gebildet werden können. Weiterhin besitzt PDMS die Eigenschaft, dass die Oberflächenenergie durch eine Behandlung geändert werden kann. Dadurch lassen sich Metalle oder Polymere besser abscheiden. Gleichzeitig

führt die Oberflächenbehandlung zu einer harten SiO_x -haltigen Dünnschicht, die sich zur Bildung von Falten oder Rissen eignet und ein wichtiges Instrument für die Herstellung von dehnbaren Bauelementen darstellt. Hierzu wurden die theoretischen Grundlagen zur Bildung von Rissen und Falten beschrieben.

Kapitel 3

Strukturierungsmethoden

Die hier gezeigten Ergebnisse stellen drei Methoden vor, die es ermöglichen, Strukturen großflächig herzustellen. Strukturen sind von großer Bedeutung, wenn es darum geht, gezielte optische oder mechanische Eigenschaften zu erzielen. Aktuell gibt es eine Vielzahl von Methoden, die sich dazu eignen, Dünnschichten zu strukturieren.

Die klassische Fotolithografie ist ein Weg zur Bildung von strukturierten Dünnschichten. Sie ist kostengünstig und lässt sich großflächig anwenden. Gleichzeitig ist die klassische Fotolithografie in der Auflösung beschränkt, weshalb sie in der Regel nur für makroskopische Strukturen eingesetzt wird und für Anwendungen in der Nanooptik unbrauchbar ist. Die Ionen- oder Elektronenstrahlolithografie kann die Auflösung deutlich erhöhen. In der aktuellen Forschung werden diese oft zur Bildung von Nanostrukturen mit speziellen optischen Eigenschaften eingesetzt [153]–[155]. Die Prozesse zur Strukturbildung sind mit der Fotolithographie vergleichbar. Der Unterschied besteht darin, dass Elektronen bzw. Ionen anstelle von Licht zur Strukturdefinition eingesetzt wird. Im Vergleich zur klassischen Fotolithografie ist sie dadurch viel teurer und folglich für großflächige Anwendungen ungeeignet. Gemeinsam haben sie, dass in der Regel Lösungsmittel eingesetzt werden, die sich nicht auf weichen Substraten anwenden lassen.

Nanostrukturen können auch ohne die Verwendung von Lösungsmittel gebildet werden. Eine gut erforschte Methode hierfür ist die optische Pinzette. Mit ihr lässt sich eine Vielzahl von Nanoobjekten, wie Nanopartikel [156]–[160] oder Nanodrähten [156], [158], [161], [162] gezielt platzieren und Anordnungen mit speziellen optischen Eigenschaften bilden. Jedoch können Nanoobjekte nur sequentiell platziert werden. Die Platzierung von mehreren hundert Nanoobjekten ist daher sehr aufwendig und für großflächige Anwendungen wirtschaftlich uninteressant.

Dieses Kapitel soll Möglichkeiten aufzeigen, die die oben genannten Herausforderungen bewältigen können. Der Fokus liegt dabei auf der lösungsmittelfreien und großflächigen Strukturierung von Dünnschichten. Im Abschnitt 3.1 wird eine neuartige Methode aufgezeigt, die es ermöglicht, Dünnschichten auf weichen Substraten abzuscheiden, ohne auf Vakuumtechnik zurückzugreifen. Gleichzeitig wird hier eine weitere Problemstellung gelöst: Die Bildung dehnbare Dünnschichten.

Eine weitere Problemstellung, die hier gelöst wird, ist die Strukturbildung mit Nanopartikeln optimierter optischer Eigenschaften. Dabei werden zwei unterschiedliche Phänomene vorgestellt. Zum einen wird die gezielte Platzierung von Nanopartikeln mit Licht genutzt (s. Abschnitt 3.2) und kann zukünftig als Alternative zur optischen Pinzette, Ionen- oder Elektronenstrahlolithografie eingesetzt werden. Zum anderen wird die Morphologie von Inseln auf weichen Substraten gezielt verändert (s. Abschnitt 3.3). Dadurch lassen sich großflächig Bereiche mit variierenden Morphologien bilden, die unterschiedliche optische Eigenschaften aufweisen.

3.1. Strukturbildung vor der Abscheidung

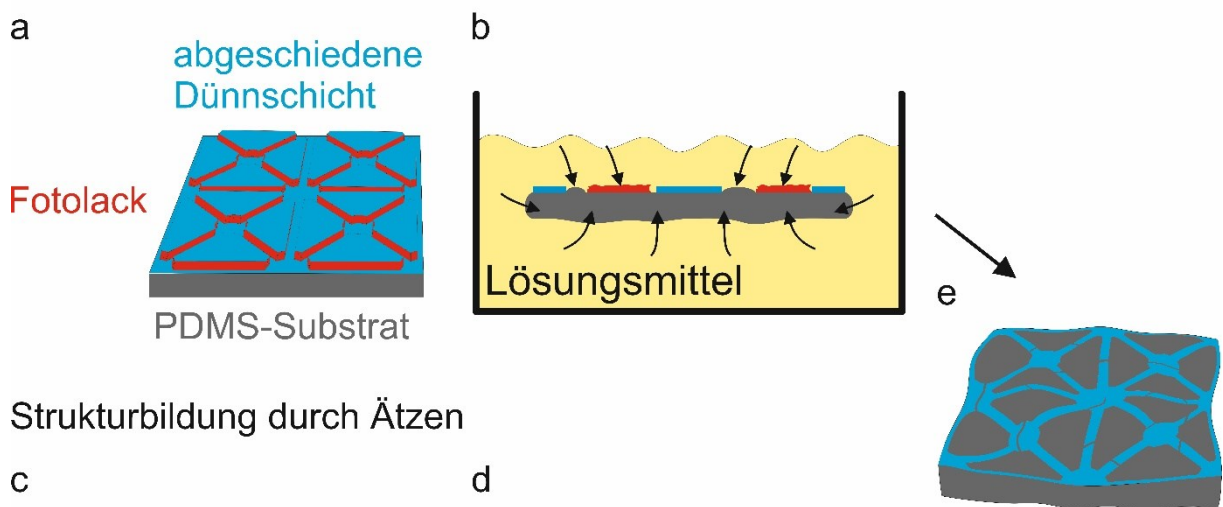
Strukturierte Dünnschichten aus Metall sind deshalb von besonderer Bedeutung, weil sie die Bildung einer isotropen Dehnbarkeit ermöglichen. Dies ist wichtig, weil Dünnschichten aus Metall zwar flexibel, aber nicht dehnbar sind. Die Bildung einer isotropen Dehnbarkeit kann auch durch 3D-Komposite erreicht werden [163], [164]. Jedoch werden zur elektrischen Verbindung planarer Bauelemente metallische Dünnschichten verwendet [165]. Unstrukturierte metallische Dünnschichten können schon bei einer Ausdehnung von ca. einem Prozent reißen [6], [166]. Die gewünschte Dehnbarkeit kann erst mit geeigneten Strukturen realisiert werden. Dies können zum Beispiel Falten, Risse und Mäander sein.

Dehnbare Strukturen können mit der klassischen Fotolithografie hergestellt werden. Die Herstellung solcher dehnbaren Strukturen erfordert allerdings ein genaues Kenntnis der physikalischen Eigenschaften des Substrats [167], [168]. PDMS besitzt einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten [7]. Während der Vakuumabscheidung von Metallen kann es deshalb zur thermischen Ausdehnung des Substrats kommen. Die Ausdehnung verursacht eine laterale Verspannung zwischen dem Substrat und der Dünnschicht. Dadurch können unerwünschte Mikrorisse in der Dünnschicht gebildet werden, welche die Eigenschaften der Dünnschicht beeinflussen. Ebenso kann Faltenbildung beobachtet werden. Welches Phänomen überwiegt, hängt von den genauen Prozessparametern ab [167]. Bei einer schwachen Adhäsion am Substrat kann die abgeschiedene Schicht infolge der Verspannungen auch delaminieren.

Die infolge der Abscheidung der Dünnschicht auftretenden Verspannungen können reduziert werden, indem nur am Ort der gewünschten Struktur gezielt abgeschieden wird. Dazu wird eine Strukturierung vor der Abscheidung benötigt. Dieses Vorgehen ist zunächst vergleichbar mit dem Lift-off, der aus der klassischen Mikroelektronik bekannt ist. Eine Strukturbildung mit einem Lift-Off Prozess ist auf einem PDMS-Substrat allerdings nicht anwendbar. Zum einen führt die geringe Oberflächenenergie des PDMS

zu einer schlechten Benetzbarkeit der Substratoberfläche. Folglich wird das Aufbringen einer homogenen Fotolackschicht erschwert. Außerdem muss beim Lift-Off der verbleibende Fotolack nach der Dünnschichtabscheidung entfernt werden. Zur Entfernung des Fotolacks wird in der Regel Lösungsmittel eingesetzt. Wie auch beim Entfernen des Fotolacks nach dem Ätzen kommt das Lösungsmittel beim Lift-Off also mit dem PDMS in Berührung, wie in Abbildung 3.1 gezeigt. Es lässt dabei das PDMS-Substrat in unmittelbarer Nähe der Schicht lokal anschwellen oder schrumpfen [99]. Das führt in der Regel zu einer Zerstörung der Dünnschicht.

Strukturbildung durch Lift-Off



Strukturbildung durch Ätzen

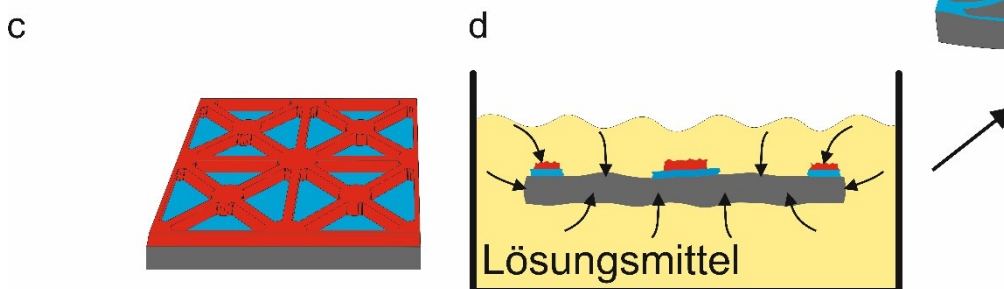


Abbildung 3.1 a) Probe bereit zum Lift-Off. **b)** Das Lösungsmittel verursacht ein Anschwellen des PDMS-Substrats. **c)** Probe bereit zum Ätzen. **d)** Nach dem Ätzen muss der Fotolack entfernt, was auch bei dieser Methode den Einsatz eines Lösemittels erfordert und zu einem Anschwellen des PDMS-Substrats führt. **e)** Deformiertes PDMS-Substrat und zerstörte Dünnschicht nach Kontakt mit dem Lösungsmittel.

Die nachfolgend beschriebene neue Art einer Strukturbildung vor der Abscheidung kann die oben genannten Herausforderungen bewältigen. Dazu werden bekannte Eigenschaften des PDMS ausgenutzt. Man kann also sagen, dass diese Methode nicht wie so viele übliche Verfahren der dehnbaren Elektronik direkt aus der klassischen Mikrotechnologie entnommen ist, sondern genau auf die speziellen Anforderungen des PDMS-Substrates angepasst ist. Letzteres wird zunächst an genau definierten Bereichen der Oberfläche gehärtet. Die anschließende, zu diesem Zweck optimierte Abscheidung aus der Flüssigphase erlaubt dann eine selektive Deposition an diesen gehärteten Bereichen. Dieses einfache Verfahren erlaubt hohe Auflösungen und durch den Verzicht auf die Vakuumabscheidung ist es besonders für kostengünstige Anwendungen geeignet.

3.1.1. Oberflächenbehandlung des PDMS-Substrates

Die Oberflächenhärtung von PDMS kann mit einer Vakuumultraviolett (VUV) -sowie einer Plasma- oder Elektronenstrahlbehandlung auf einem PDMS-Substrat realisiert werden [169]. Die Härtung der Oberfläche ist auf eine erhöhte Vernetzung [170] und Oxidation des PDMS zurückzuführen [171], [172]. Die Oxidation des PDMS führt zu einer SiO_x-reichen und hydrophilen Dünnschicht [169].

Die Dicke und Härte der SiO_x-Dünnschicht sind abhängig von der Behandlungsmethode und der Intensität und Dauer der Behandlung. Zu Beschreibung des Letzteren bietet sich bei allen Verfahren der Begriff der energetischen Dosis an, also der je Fläche eingestrahlt Energie. Eine Oberflächenbehandlung mit höherer Dosis führt zu einer härteren und dickeren SiO_x-Dünnschicht im Vergleich zu einer geringen Dosis.

Jedoch lässt sich allein über die Dosis nicht bestimmen, wie sich die Behandlungsmethoden auf die Bildung einer SiO_x-Dünnschicht auswirken. Trotz gleicher Dosis können andere Behandlungsmethoden unterschiedliche Dicken und Härten in der Dünnschicht hervorrufen. Die Ursache liegt darin, dass die physikalischen Mechanismen der Behandlungsmethoden unterschiedlich sind. VUV-Strahlung ist eine elektromagnetische Strahlung, und nach dem Lambert-Beer'schen Absorptionsgesetz nimmt die Intensität exponentiell mit der Eindringtiefe ab. Andererseits wird die Eindringtiefe der verschiedenen Spezies innerhalb eines Plasmas durch komplexere physikalische Prozesse, beispielweise Diffusion, bestimmt. Deshalb sind die Dicke und Härte der gebildeten SiO_x-Dünnschicht durchaus abhängig von der Art der Behandlung und die energetischen Dosen bieten bei Vergleich verschiedener Behandlungsmethoden nur einen groben Anhaltspunkt.

In der Literatur lässt sich eine Vielzahl von Untersuchungen zur Schichtdicke der SiO_x-Dünnschicht finden. Es sind SiO_x-Dünnschichten untersucht worden, die sowohl durch O₂-Plasma, als auch durch VUV-Behandlung gebildet wurden. Rissfreie SiO_x-Dünnschichten können mit den Behandlungsmethoden eine Schichtdicke von etwa 6nm bis 500nm aufweisen, abhängig von der Behandlungsdauer und Prozessumgebung [169], [172]–[174]. Zur objektiven Bestimmung des Einflusses der eingesetzten Behandlungsmethoden auf die Bildung einer SiO_x-Dünnschicht kann die Bildung von Falten genutzt werden. Die Faltenbildung einer Dünnschicht ist sowohl von der Härte als auch von der Dicke der Dünnschicht abhängig. Dabei wird die Härte der Dünnschicht über das sogenannte Elastizitätsmodul angegeben.

Für die Bildung von Falten ist eine Kompression in der Dünnschicht verantwortlich. Nach Formel (2.25) werden die Faltenabstände von der Schichtdicke und vom Elastizitätsmodul der SiO_x -Dünnschicht bestimmt. Der Faltenabstand nimmt zu, wenn die SiO_x -Dünnschicht härter wird. Gleiches lässt sich erreichen, indem die Schichtdicke der SiO_x -Dünnschicht erhöht wird.

Mit der O_2 -Plasmabehandlung (ca. 500J) lassen sich Falten mit einem durchschnittlichen Abstand von ca. 300nm herstellen [175], mit der VUV-Behandlung (zwei Minuten) hingegen können keine Abstände unter zwei Mikrometer realisiert werden [175]. Aus den aufgeführten Unterschieden lässt sich ableiten, dass die VUV-Behandlung zu einer dickeren und härteren SiO_x -Dünnschicht führt. Darauf deutet auch das Höhenprofil aus Abbildung 3.4c hin.

Weil mit der VUV-Behandlung keine Faltenabstände unter zwei Mikrometer erreicht werden können, hat dies Folgen für mögliche Anwendungen in der Plasmonik. Falten mit einer Metallschicht können dazu genutzt werden, delokalisierte Oberflächenplasmonen (SPPs) anzuregen. Für die Anregung von delokalisierten SPPs mit sichtbarem Licht werden jedoch Faltenabstände von ca. 300nm bis 500nm benötigt (s. Abschnitt 2.2.2). Zur Reduzierung der Faltenabstände lässt sich in der Literatur eine Vielzahl von Methoden finden [175]–[177]. Dabei können je nach gewählter Methode Reduzierungen bis ca. 85% erreicht werden [175] im Vergleich zur Probenpräparation, wie sie in [7] beschrieben ist. Trotz dieser Optimierungen können mit der VUV-Behandlung keine vergleichbaren Faltenabstände erzielt werden, wie mit einer O_2 -Plasmabehandlung.

Jedoch bringt die Plasmabehandlung auch Nachteile mit sich. Der Einsatz einer konventionellen Plasmamaske lässt nur wenig Spielraum zur Bildung von Strukturen. Im Unterschied zu den Belichtungsmasken für die klassische Fotolithografie können bei der Herstellung von Plasmamasken keine Glassubstrate eingesetzt werden. Damit eine Behandlung der Oberfläche erfolgen kann, muss das Plasma mit dem zu behandelndem Material in Kontakt kommen. Das Plasma kann dann eine chemische Reaktion an der Oberfläche des Materials hervorrufen. Auf diese Weise wird eine Oberflächenfunktionalisierung vorgenommen. Plasmamasken müssen also gezielt Bereiche verdecken, so dass die verdeckten Oberflächen nicht mit dem Plasma in Kontakt kommen.

Als Plasmamaske können unterschiedliche Materialien eingesetzt werden die unter den Bedingungen in einer Plasmakammer beständig sind. Auch sollte das genutzte Material gegenüber dem verwendeten Plasma möglichst unempfindlich sein. Beispielsweise können Edelstahlbleche zur Herstellung einer Plasmamaske dienen. Die Herstellung von Plasmamasken ist mit unterschiedlichen Herausforderungen verbunden. Moderne CNC-Maschinen können unterschiedliche Werkstoffe

mikrometergenau bearbeiten. Jedoch verursachen die mechanischen Kräfte bei der Strukturierung von sehr dünnen Blechen mit Strukturen mit einem hohen Länge-zu-Breite-Verhältnis einige Herausforderungen. Außerdem erfordern kleine Strukturen Masken von sehr geringer Dicke.

Eine periodische Anordnung von einzelnen Strukturen im Mikrometerbereich ist ohne den Einsatz einer klassischen Fotolithografie nur mit hohem technischem Aufwand möglich. Deshalb werden in der Regel nur zusammenhängende Strukturen als Plasmamaske eingesetzt. Dies schränkt die Auswahl der Strukturen zusätzlich ein.

Der Gebrauch von Vakuumtechnik macht die Wahl dieser Behandlungsmethode zudem aufwendig und teuer. Auch in Hinblick auf die Massenherstellung ist der Einsatz einer VUV-Behandlung zu bevorzugen [174]. Abgesehen von der Kostenreduzierung kann bei der VUV-Behandlung eine Belichtungsmaske verwendet werden, mit der eine gezielte örtliche Bildung einer SiO_x -Dünnschicht auf dem PDMS-Substrat erreicht werden kann. Die Flächen, die dabei unbehandelt bleiben sollen, werden mit der Belichtungsmaske abgedeckt. SiO_x -Strukturgrößen von ca. $5\mu\text{m}$ können so sicher realisiert werden [7].

3.1.2. Gezielte Faltenbildung

Falten können in der dehnbaren Elektronik als dehnbare Verbindungen genutzt werden. Dabei können Faltenabstände von mehreren Mikrometern zum Einsatz kommen. Daher ist hier der Faltenabstand weniger wichtig, als die lokale Kontrolle der Faltenbildung. Von größerer Bedeutung ist, die Falten auf eine einfache Art und Weise anordnen zu können, so dass sie in beliebigen Richtungen Zugspannungen aufnehmen können. Für die Realisierung solcher Anordnungen muss das Substrat vor der Abscheidung einer funktionalen Dünnschicht lokal strukturiert werden. Die Oberflächenbehandlung mit VUV erlaubt eine solche Strukturbildung.

Die Verwendung einer Belichtungsmaske während der Oberflächenbehandlung mit VUV-Strahlung eröffnet deshalb neuartige Möglichkeiten. Es lassen sich beliebige SiO_x -Dünnschichtstrukturen bilden. Die Definition von Strukturen ist oft nur der erste, grundlegende Schritt zur Bildung funktionaler Eigenschaften. So ermöglicht zum Beispiel eine weitere Behandlung des Substrats den Einsatz einer gezielten Rissbildung (s. Abschnitt 3.1.3). Auch elektrisch leitende Netzwerke lassen sich durch eine anschließende Flüssigphasenabscheidung realisieren (s. Abschnitt 3.1.4). Der zusätzliche Einsatz einer mechanischen Kompression in der Dünnschicht ermöglicht dabei die Bildung dehnbarer Strukturen durch Faltenbildung.

Geordnete und defektfreie eindimensionale Falten lassen sich auch ohne eine Strukturierung des Substrats realisieren. Ihre Ordnung kann so hoch sein, dass sie als Resonatoren für organische Laser dienen können [93]. Jedoch können eindimensionale Falten die Verspannungen nur aus einer Richtung aufnehmen. Wirken Zugkräfte in der falschen Richtung oder gar mehrdimensionale Zugkräfte auf das Substrat, können trotz Falten unerwünschte Risse in der Dünnschicht entstehen. Bei optischen Anwendungen würden diese Risse zu einer erhöhten Streuung des Lichts führen, was die Qualität von Beugungsgittern oder Resonatoren negativ beeinflusst.

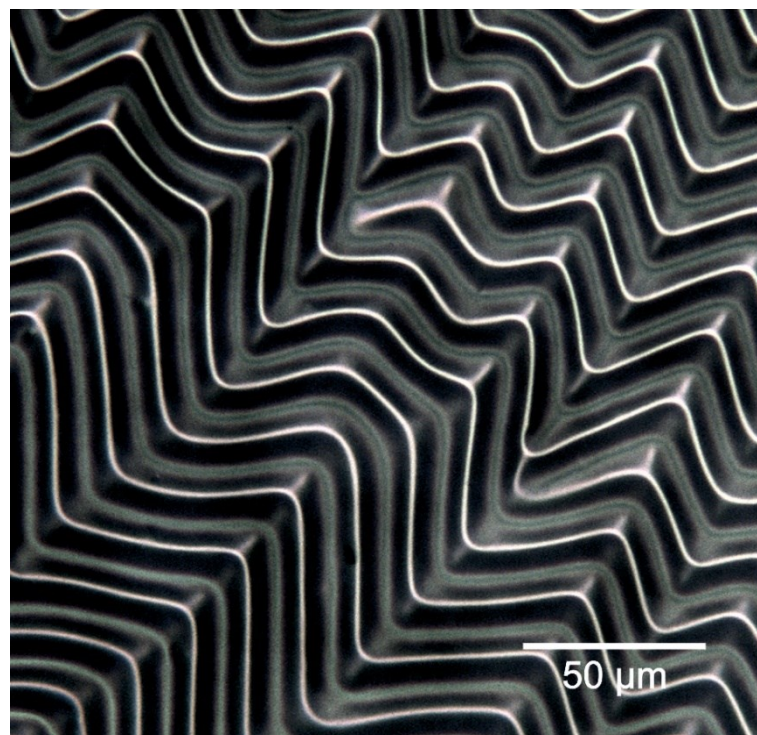


Abbildung 3.2 Anordnung von Falten aufgrund mehrdimensionaler Kompression. Aus [178].

Unerwünschte Risse aufgrund mehrdimensionaler Zugspannungen können vermieden werden, indem eine mehrdimensionale Kompression in die Dünnschicht eingeführt wird. Jedoch werden dann keine geordneten Falten mehr gebildet. Es entstehen Falten in lokal verschiedene Richtungen, in der Literatur auch als „herringbone waves“ (engl. Fischgräten) bezeichnet [179] (s. Abbildung 3.2). Diese Faltenstrukturen erlauben die Aufnahme von Zugkräften aus mehreren Richtungen, jedoch kann während der Ausdehnung oder Entspannung eine Neuorientierung der Falten nicht ausgeschlossen werden, die in der Regel zu lokalen Rissen führen würde. Des Weiteren ist eine Anwendung als Beugungsgitter oder Resonator praktisch ausgeschlossen.

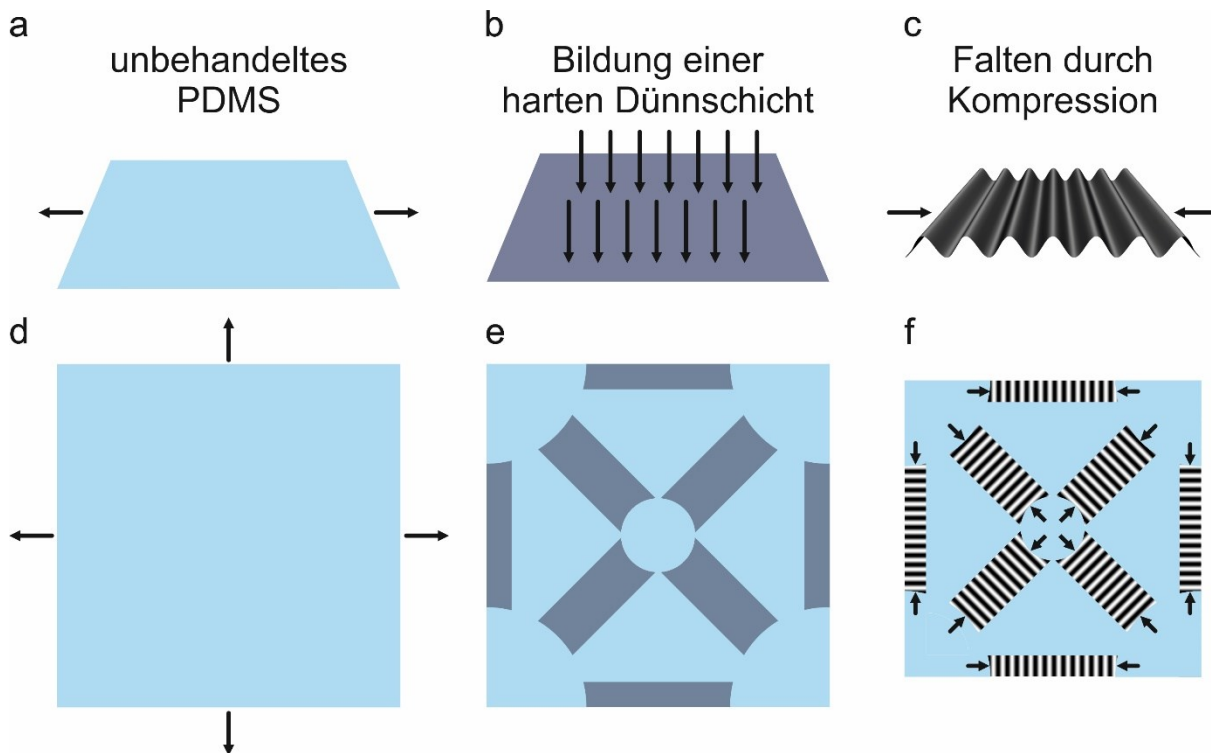


Abbildung 3.3 Geordnete Falten können durch eindimensionale (oben) und mehrdimensionale (unten) Kompression gebildet werden. **a), d)** Dehnung des Substrats (hellblau). **b), e)** Bildung einer harten Dünnschicht (dunkelblau). **c), f)** Die Entspannung des Substrats führt zu einer Kompression in der Dünnschicht, die zur Faltenbildung führt.

Für die Bildung von geordneten eindimensionalen Falten reicht es aus, das Substrat in eine Richtung vorzuspannen (s. Abbildung 3.3a). Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass die Poissonkompression kompensiert wird, weil sonst eine eindimensionale Vorspannung nicht mehr gegeben ist. Damit Falten erzeugt werden können, muss nach dem Vorspannen eine härtere Dünnschicht auf der Oberfläche des Substrats gebildet werden. Dies kann beispielsweise durch eine Abscheidung eines Metalls oder durch eine Oberflächenbehandlung (s. Abbildung 3.3b) des PDMS-Substrats realisiert werden. Nach der VUV-Behandlung hat sich eine härtere SiO_x -Schicht auf der Oberfläche gebildet. Die Härtung der Dünnschicht kann großflächig oder auch strukturiert auf dem Substrat erfolgen. Eine strukturierte Härtung mit einer VUV-Behandlung kann erreicht werden, indem eine Belichtungsmaske genutzt wird. Bei einer strukturierten Härtung ist darauf zu achten, dass die Strukturen die Bildung von eindimensionalen Falten erlauben. Nach der Abscheidung kann das Substrat entspannt werden. Aufgrund der härteren Dünnschicht führt die Kompression zu einer Faltenbildung (s. Abbildung 3.3c). Erfolgt die Entspannung des Substrats gleichmäßig, können auf diese Weise geordnete, defektfreie eindimensionale Falten gebildet werden.

Auf ähnliche Weise lassen sich auch geordnete Falten in beliebigen Richtungen bilden. Eine mögliche Strukturierung ist in Abbildung 3.3e gezeigt [7]. Die strukturierte Härtung an der Substratoberfläche

zur Definition der Linien kann vereinfacht als Richtungsführung zur Faltenbildung angesehen werden. Die Falten mit einer Ausrichtung senkrecht zu den Linien bilden sich in diesem Fall auch unter mehrdimensionaler Kompression. Dafür werden allerdings dünne Linien mit einem ausreichend hohen Verhältnis von Länge zu Breite, sowie geeigneter Kompressionsspannung benötigt [179].

Abbildung 3.3d zeigt die Vorspannung des Substrats in zwei Richtungen. Eine radiale Vorspannung ist ebenfalls möglich. Anschließend erfolgt die strukturierte Härtung der PDMS-Oberfläche (s. Abbildung 3.3e). Es empfiehlt sich, das Substrat gleichmäßig in allen Richtungen zu entspannen. Eine sequentielle Entspannung des Substrats kann zur Neuorientierung der Falten führen, die eine Beschädigung der härteren Dünnschicht verursachen kann. Während der Entspannung des Substrats bilden sich die Falten wie in Abbildung 3.3f gezeigt.

Für den Einsatz von Falten als dehnbare Strukturen müssen jedoch einige Voraussetzungen erfüllt werden. Die Flächenbedeckung von Falten in der Dünnschicht ist begrenzt und sie orientieren sich in Abhängigkeit von der Struktur der Dünnschicht. Folglich erlaubt nur eine geringe Bedeckung von Falten eine isotrope Dehnbarkeit.

Eine alternative Strategie zur Herstellung dehnbare Dünnschichten ist der gezielte Einsatz von Rissen. Es ist bekannt, dass Risse Zugspannungen von außen aufnehmen können und die Dehnbarkeit von Dünnschichten erhöhen können [131]. Die Rissbildung unterliegt nicht den gleichen Beschränkungen wie die Bildung von Falten. Daher können Risse dort eingesetzt werden, wo der Einsatz von Falten ungeeignet ist. Es werden sogar spröde Dünnschichten benötigt, um Risse bilden zu können. Deshalb können kontrollierte Risse dazu beitragen, eine beliebige Anzahl von aufeinander prozessiertem Dünnschichten dehnbar zu machen.

3.1.3. Gezielte Rissbildung

Risse in einer Dünnschicht zerstören die Funktionalität. Man ist daher bestrebt, diese zu vermeiden. Insbesondere breiten sich Risse in der Regel unkontrolliert bis zum Substratende hin aus und separieren die gesamte Schaltung in zwei nicht mehr verbundene Bereiche. In mehrlagigen Dünnschichten können sie auch Kurzschlüsse verursachen und so einen weiteren Zerstörungsmechanismus der elektronischen Bauelemente auslösen. Ein Riss entsteht zuerst an der brüchigsten bzw. sprödesten Stelle [180]–[182]. Dies bedeutet, dass funktionale Dünnschichten mit elektronischen Eigenschaften, wie Metall, Dielektrika oder Halbleiter als erstes reißen. Wesentlich weichere Bereiche in der funktionalen Dünnschicht sind davon zum Teil nicht betroffen. Diese

Eigenschaft kann gezielt genutzt werden, um die Rissbildung zu kontrollieren. Dazu müssen Strukturen eingeführt werden, die eine kontrollierte Rissbildung ermöglichen. Außerdem wird untersucht, ob durch eine kontrollierte Rissbildung unerwünschte, statistisch gebildete Risse verhindert werden können.

Um Risse in einer Dünnschicht als funktionale Struktur nutzen zu können, ist eine volle Kontrolle der Rissbildung erforderlich. Eine volle Kontrolle ist gegeben, wenn nicht nur die Position der Rissbildung bestimmt werden kann, sondern ebenfalls Propagationsrichtung und Länge. Von entscheidender Bedeutung ist aber, dass der Riss an beiden Enden stabilisiert sein muss, um sich nicht weiter auszubreiten. Um eine volle Kontrolle der Rissbildung zu erreichen, müssen Strukturen eingesetzt werden, die die Rissentstehung erzwingen. Kerben mit hohen Aspektverhältnis können solche Strukturen sein [132], [183], [184].

Die Oberflächenbehandlung mit VUV-Strahlung erlaubt die Bildung von Strukturen, die ein anderes Elastizitätsmodul besitzen als ihre Umgebung. Bleiben die Strukturen weich im Vergleich zu ihrer Umgebung, können sie die Bildung von Rissen in der gehärteten SiO_x -Dünnschicht unterstützen. Auf diese Weise lässt sich eine örtliche Kontrolle der Rissbildung auf der behandelten PDMS-Oberfläche erreichen.

Die hier beschriebene Methode verfolgt genau diesen Ansatz. Die gesamte Fläche ist gehärtet und nur sehr kleine Inseln in der gehärteten Schicht bleiben weich. Analog zu den „rigid Island approach“ (engl. starrer Insel Ansatz) [185], der den Einsatz von starren, nicht dehnbaren Inseln auf einem elastisch dehnbaren Substrat beschreibt, wird dieser Ansatz zur kontrollierten Rissbildung als „soft island approach“ (engl. weiche Inseln Ansatz) bezeichnet [8]. Die weichen Inseln können als Quellen und Senken eingesetzt werden. Sie sollen die Bildung eines Risses starten bzw. seine weitere Ausbreitung stoppen. Weiterhin bestimmen sie Ort und Richtung der Risse. Dadurch wird eine vollständige Kontrolle der Risse gewährleistet. Andere beispielsweise elektronische Funktionen besitzen die weichen Inseln nicht. Sie bleiben wie auch der Crack selbst außerhalb der späteren Funktionalität.

Die Quellen zur kontrollierten Rissbildung sind dadurch charakterisiert, dass sie eine Spitze besitzen. Sie zeigen auf die benachbarte weiche Insel, welche als Senke für den Riss fungiert. Die Spitze definiert den Start und die propagierende Richtung des Risses, wenn Zugkräfte senkrecht zur Spitzenrichtung auftreten. Es hat sich gezeigt, dass die benötigte Kraft zum Start eines Risses abhängig vom Krümmungsradius der Spitze ist. Mit steigendem Krümmungsradius steigt auch die benötigte Zugkraft zur Bildung eines Risses. Die in Abbildung 3.4 gezeigte Inselfspitze besitzt einen Krümmungsradius von

ca. $3\mu\text{m}$ [8]. Die weichen Inseln sind hier die ersten planaren Strukturen zur Bildung eines kontrollierten Risses.

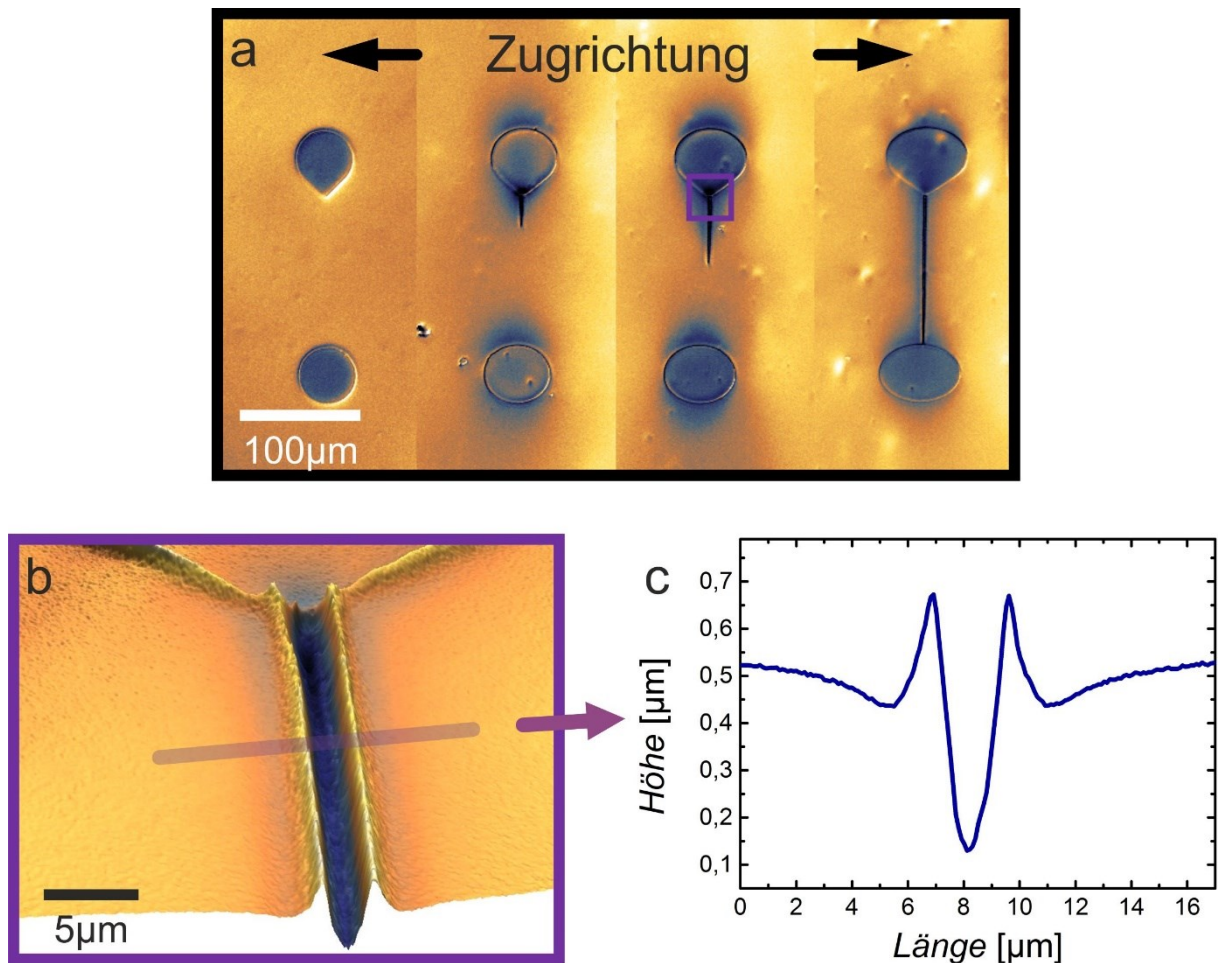


Abbildung 3.4 Konzept der kontrollierten Rissbildung. Oberflächenprofil eines Weißlichtinterferometers von weichen Inseln auf einer gehärteten PDMS-Oberfläche unter verschiedenen Ausdehnungen. **a)** Erhöhte Ausdehnung (von links nach rechts) führt zu einem kontrollierten Start des Risses an der Spitze der oberen Insel. Die Risspitze propagiert zur unteren Insel, bis der Riss vollständig stabilisiert ist. **b)** Kontrollierter Riss mit **c)** dem dazugehörigen Höhenprofil. Aus [8].

Die Rissbildung beginnt an der Spitze der Inseln, sobald die kritische mechanische Scherkraft überschritten ist. Aufgrund der lokalen Scherkraft breitet sich die Risspitze von der Quelle weg aus. Die Risspitze ist dabei instabil, und die mechanische Belastung führt zur weiteren Ausbreitung des Risses [186]. Die Propagation erfolgt bei einem isotrop gehärteten Material senkrecht zur Krafteinwirkung. Beim Erreichen der gegenüberliegenden weichen Insel endet die Propagation des Risses (s. Abbildung 3.4a). Der Riss ist stabilisiert, weil beide Seiten des Risses in einem weichen Elastomer enden. Ein weiteres Aufreißen ist somit nicht möglich. Trotzdem öffnen sich solche stabilisierten Risse, wenn sie senkrecht zur Rissrichtung gedehnt werden [131]. In der Literatur wird dieses Phänomen als „crack expansion“ (engl. Rissausdehnung) bezeichnet [8]. Die stabilisierten Risse erlauben die Aufnahme lokaler Zugspannung, ohne eine Zerstörung der restlichen Dünnschicht zu

verursachen. Am Profilbild (s. Abbildung 3.4c) lässt sich die Ausdehnung des Risses bei vorhandener Zugspannung leicht nachvollziehen. Untersuchungen mit einem Rasterkraftmikroskop bestätigen das gemessene Profil des Risses [174].

In Abbildung 3.4 wird gezeigt, dass planare weiche Inseln zur kontrollierten Rissbildung geeignet sind. Planare Inseln lassen sich leicht über eine VUV-Behandlung des PDMS-Substrates erreichen. Dazu können Belichtungsmasken eingesetzt werden, die die weichen Inseln definieren. Die kritische Zugkraft der gehärteten PDMS-Oberfläche kann über die VUV-Dosis eingestellt werden [7]. Ohne eine Behandlung werden keine Risse beobachtet, weil das PDMS dann bis zur Oberfläche elastisch bleibt. Bei hohen VUV-Dosen werden sehr spröde SiO_2 -ähnliche Dünnschichten gebildet, die bei einer Ausdehnung von weniger als einem Prozent reißen können. Aus diesem Grund ist die VUV-Dosis ein Parameter, um die kritische Ausdehnungsgrenze zur Bildung eines Risses zu kontrollieren. Bei einer verwendeten Dosis von ca. 30 J/cm^2 liegt die kritische Ausdehnungsgrenze zur unkontrollierten Rissbildung bei ca. 18% [8].

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die tatsächliche Dosis an der PDMS-Oberfläche wesentlich geringer ist. Aufgrund der Wellenlänge von 172nm können keine einfachen Detektoren, wie Siliziumdioden, zur Bestimmung der Dosis eingesetzt werden. Bei einem Abstand von ca. acht Millimetern zum Lampengehäuse und bei der Verwendung eines ein Millimeter dicken Aluminiumoxidsubstrats beträgt die voraussichtliche Dosis ca. $3,1 \text{ J/cm}^2$ (mit 40% Transparenz nach Herstellerangabe und mit ca. $1,7 \text{ cm}^{-1}$ als Absorptionskoeffizient für Luft bei 172nm [187]). Die Dauer der Behandlung mit VUV-Strahlung betrug ca. zehn Minuten.

Diese VUV-Dosis erlaubt eine Substrathandhabung, ohne unkontrollierte Risse in der Dünnschicht zu verursachen, da erst oberhalb von etwa 18% Dehnung ein unkontrolliertes Reißen stattfindet. Bei dieser Dosis beträgt die maximale Risstiefe ca. 950nm und spiegelt die Dicke der gehärteten Dünnschicht wider [8].

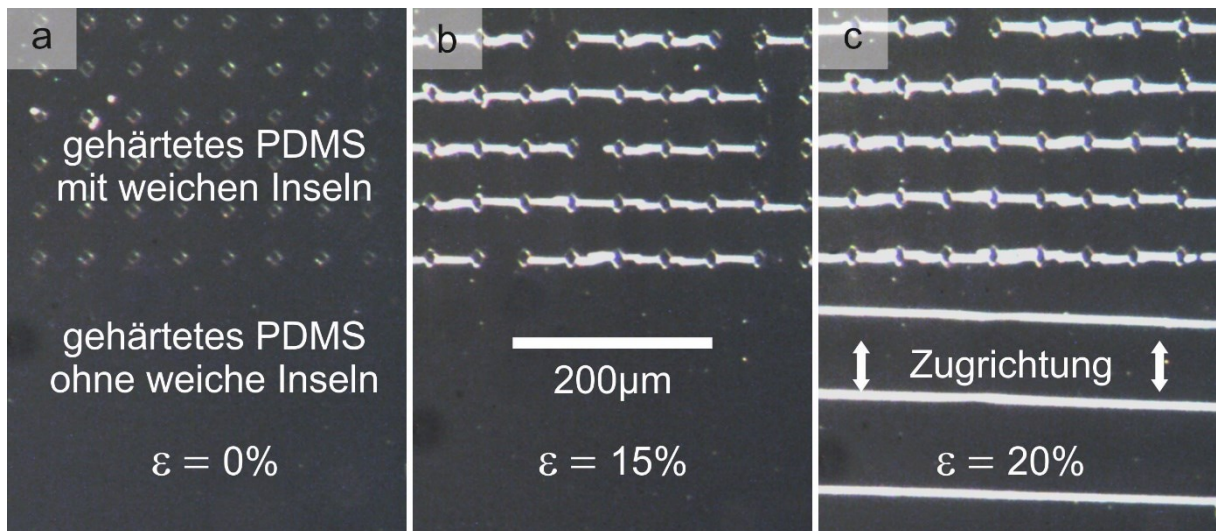


Abbildung 3.5 Mikroskopische Bilder einer PDMS-Oberfläche behandelt mit VUV: Oberer Bereich: unbehandelte weiche Inseln mit einem Abstand von ca. $45\mu\text{m}$, unterer Bereich: homogen gehärteter unstrukturierter Bereich. Die Aufnahmen zeigen eine Ausdehnung von **a)** 0%, **b)** 15% und **c)** 20%. Aus [8].

Eine gezielte periodische Anordnung von weichen Inseln ermöglicht die Vermeidung von unkontrollierten Rissen in einer großflächig gehärteten Dünnschicht. Abbildung 3.5 zeigt die mit einem optischen Mikroskop aufgenommenen Bilder einer Probe mit periodisch angeordneten weichen Inseln [8]. Die weichen Inseln sind im oberen Bereich der Probe zu sehen. Die Probe wird in vertikaler Richtung gestreckt. Bei geringer Ausdehnung sind keine Risse zu beobachten. Die gleichen Zugkräfte wirken auf den Bereich mit den weichen Inseln, als auch auf den homogen gehärteten unteren Bereich der Probe. Bei einer Ausdehnung von ca. 15% (s. Abbildung 3.5b) sind nahezu alle Risse zwischen den Inseln voll ausgebildet und stabilisiert. Erst ab einer Ausdehnung von ca. 18% entstehen unkontrollierte Risse im homogenen Bereich der Probe. Im Vergleich ist die Dichte der unerwünschten Risse geringer als im oberen Bereich der Probe.

Die Orientierung der kontrollierten und unkontrollierten Risse weicht hingegen leicht voneinander ab. Dies zeigt, dass die Richtung der angewendeten Kraft zur Bildung der Risse nicht optimal orientiert gewesen ist. Bemerkenswert ist, dass im oberen Bereich der Probe erst ab einer Ausdehnung von ca. 35% unerwünschte Risse entstehen. Wie bereits beschrieben, kann die kritische Ausdehnung zur Rissbildung mit der VUV-Dosis eingestellt werden. Unabhängig von der Dosis sind jedoch einige Beobachtungen in Abbildung 3.5 allgemeingültig. Es zeigt sich, dass die kontrollierte Rissbildung immer eine niedrigere kritische Ausdehnungsgrenze besitzt als die unkontrollierte Rissbildung. Dies unterstützt die Aussage, dass planare weiche Inseln die Rissbildung unterstützen. Andernfalls wäre dieser Ansatz zur kontrollierten Rissbildung nicht anwendbar, um statistische Risse zu vermeiden. Weiterhin wird in den Bereichen mit kontrollierten Rissen die kritische Ausdehnungsgrenze für die Bildung statistischer Risse signifikant erhöht. Es treten statistische Risse zusammen mit kontrollierten

Rissen auf, wenn die Ausdehnung eine höhere Dichte an Rissen (kontrolliert und unkontrolliert) verursacht, als die maximale Dichte der kontrollierten Risse, die durch die Abstände der weichen Inseln vorgegeben ist. Dies zeigt, dass die Ausdehnung kontrollierter Risse eine Zugspannung in ähnlicher Weise aufnimmt wie statistische, unkontrollierte Risse.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für die gehärtete PDMS-Oberfläche das beschriebene Konzept eine Erhöhung der kritischen Belastung für unkontrollierte Rissbildung ermöglicht. Diese maximale Belastung, die mit dem Konzept ermöglicht wird, hängt von der angewendeten VUV-Dosis und dem Abstand der weichen Inseln ab. In dem in Abbildung 3.5 gezeigten Beispiel beträgt die maximale Ausdehnung etwa 35%. Andererseits bricht die gehärtete Folie selbst aufgrund der relativ geringen VUV-Dosis nicht unter einer Ausdehnung von 18%. Die kritische Ausdehnungsgrenze für unkontrollierte Risse konnte um den Faktor zwei erhöht werden. Es zeigt sich allerdings, dass dieser Faktor bei Abscheidung weiterer starrer Schichten deutlich erhöht und der Ansatz damit vielversprechend für die dehnbare Elektronik ist. Hierzu wird in Abschnitt 4.2 eine Untersuchung mit einer starren Schicht beschrieben. Darin werden auch weitere Anwendungsmöglichkeiten der kontrollierten Rissbildung aufgezeigt.

3.1.4. Silberabscheidung auf weichen Substraten

Es konnte gezeigt werden, dass mit einer Oberflächenbehandlung des PDMS-Substrats dielektrische Strukturen unterschiedlicher Härte erzeugt werden können. Gleichzeitig ist eine Herstellung dehnbarer Strukturen durch die Oberflächenmodifikation möglich, ohne dass eine zusätzliche Abscheidung erforderlich ist. Die gehärtete Oberfläche des PDMS-Substrates definiert folglich die Struktur. Die Oberflächenhärtung ist planar. Jedoch sind rein dielektrische Strukturen nur für ein kleines Anwendungsfeld interessant. Ließen sich solche Strukturen auf einfache Weise metallisieren, würden sich neuartige Anwendungsmöglichkeiten ergeben. Beispielsweise können dehnbare Elektroden hergestellt werden.

Zur Silberabscheidung kann die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD, engl. physical vapor deposition) genutzt werden. In diesem Verfahren wird im Ultrahochvakuum Silber verdampft und auf dem Substrat abgeschieden. Abhängig vom Substrat lassen sich homogene Schichten abscheiden, die in ihrer Schichtdicken genau kontrolliert werden können. Dafür werden komplexe Vakuumanlagen benötigt, deren Betrieb mit aufwendigen Wartungsarbeiten verbunden ist. Während die Gasphasenabscheidung keine selektive Abscheidung der gehärteten Oberfläche ermöglicht, weil die Abscheidung auf dem ganzen PDMS-Substrat erfolgt, lässt sich mit anderen Methoden die erhöhte

Adhäsion der gehärteten PDMS-Oberfläche zur Strukturbildung nutzen. Zur selektiven Abscheidung, im Besonderen auf der gehärteten PDMS-Oberfläche, wird eine Abscheidung aus der Flüssigphase entwickelt.

Es ist bekannt, dass beispielsweise Silber [188], Kupfer [189] und Gold [190] aus der Flüssigphase abgeschieden werden können. Dadurch kann auf Vakuumtechnik verzichtet werden. Für die Optik und Elektronik ist Silber interessant, weil es das elektrisch leitfähigste Metall ist. Dadurch lassen sich leitende Oberflächen mit einem geringen elektrischen Widerstand herstellen. Weiterhin besitzt Silber ein hohes Anwendungsfeld in der Optik, beispielsweise zur Anregung von Oberflächenplasmonen.

In der Literatur wird die Abscheidung von Silber aus der Flüssigphase auch als Tollens-Reagenz bezeichnet [191]. Sie ist gut erforscht [188], [192] und kann genutzt werden, um Aldehyde nachzuweisen [193]–[195]. Für eine homogene Abscheidung sind jedoch geeignete Oberflächen, wie beispielsweise Glas oder Aluminiumoxid erforderlich [192]. Auch lässt sich diese Art der Abscheidung auf Polyimide [196] oder Polydopamine [91], [197] anwenden. Durch eine gezielte Substratbehandlung können weitere wünschenswerte Eigenschaften erreicht werden. Beispielsweise lässt sich mit einer Flusssäurebehandlung am Substrat die Adhäsion des Silbers verbessern [198]. Die Substrathandlung mit SnCl_2 unterstützt die Abscheidung einer glatten Silberschicht auf einer rauen Oberfläche [198]. Eine Änderung der Oberflächenenergie an gezielten Stellen des Substrats kann zu einer selektiven Abscheidung führen [7], [199].

Darüber hinaus kann diese vorgestellte Methode einige Herausforderungen der Abscheidung auf elastisch dehnbaren Substraten bewältigen. Zum einen kann die Adhäsion von Silber auf elastisch dehnbaren Substraten verbessert werden. Dies ist deshalb wünschenswert, weil ansonsten die geringe Haftung von Silber auf dem PDMS zu einer Delamination der Silberdünnschicht führen und mögliche Kurzschlüsse auf dem Bauelement verursachen kann. Weiterhin könnte unter Ausnutzung selektiver Abscheidung auf die klassische Fotolithografie verzichtet werden. Dies hätte den Vorteil, dass keine Lösungsmittel eingesetzt werden müssen, die das PDMS-Substrat aufschwellen lassen, was die funktionale Dünnschicht beeinflussen kann (s. Abbildung 3.1).

In dieser Arbeit wird die Silberabscheidung nach Saito genutzt. Diese ist speziell für die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (SERS, engl. surface enhanced Raman spectroscopy) entwickelt worden [200]. Dazu werden raue Dünnschichten benötigt, die die Anregung von lokalisierten SPs ermöglicht (s. Abschnitt 2.2.1). Deshalb besitzen die Silbernanopartikel einen Durchmesser von durchschnittlich ca. 100nm bis 200nm [200]. Im Originalrezept nach Saito wird das

giftige Lösungsmittel Methanol genutzt. Um zukünftige Humananwendungen zu ermöglichen, wird darauf verzichtet. Des Weiteren können Lösungsmittel das PDMS aufschwellen oder schrumpfen lassen[99] und zuvor definierte Strukturen zerstören. Ebenfalls wird auf das gesundheitsschädliche und ätzende Kaliumhydroxid beim Anmischen der Silbernitrat-Lösung verzichtet. Die daraus resultierende Lösung wird in dieser Arbeit als Standardlösung (SES) bezeichnet.

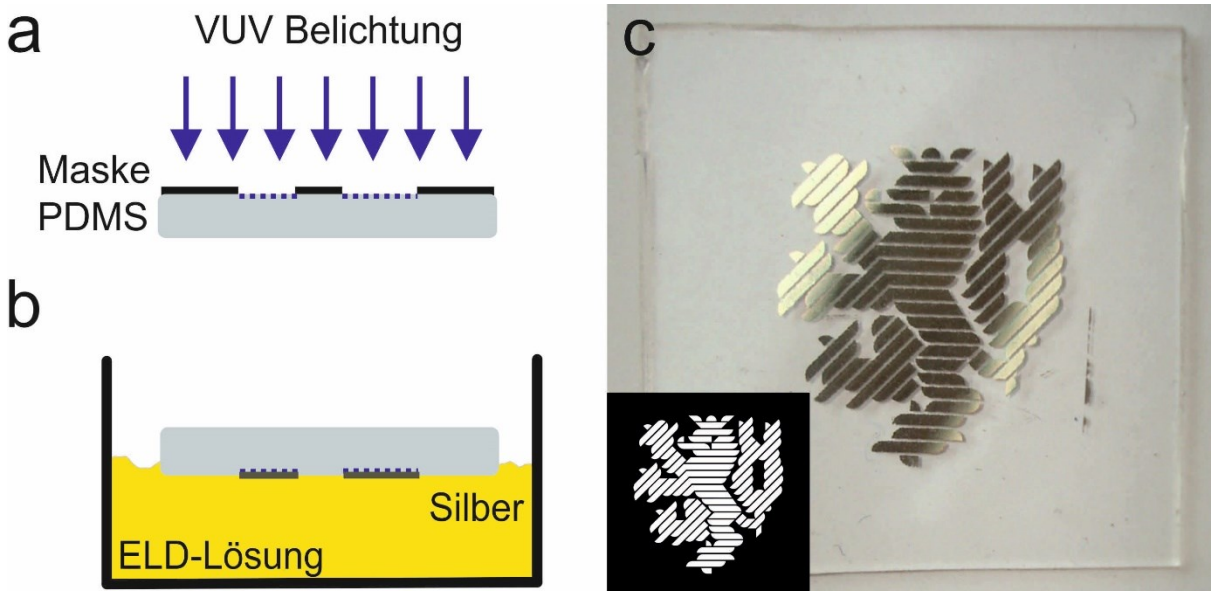


Abbildung 3.6 a) Über die VUV-Belichtung werden die Bereiche definiert, auf denen Silber abgeschieden werden soll. b) Anschließend erfolgt die Silberabscheidung aus der Flüssigphase. Die Maske (unten links) und das Ergebnis der selektiven Abscheidung sind in c) zu erkennen. Aus [7].

In Abbildung 3.6 ist schematisch gezeigt, wie die Herstellung von Silberdünnschichten auf dem PDMS-Substrat vorgenommen werden kann. Dazu wird das PDMS-Substrat mit VUV-Strahlung (172nm) durch eine Belichtungsmaske behandelt (s. Abbildung 3.6a) [7]. Die VUV-Behandlung modifiziert die belichtete Oberfläche. Anschließend erfolgt die Abscheidung mit der ELD-Lösung (s. Abbildung 3.6b). Das Silber scheidet sich dabei nur an den Stellen ab, die zuvor belichtet wurden (s. Abbildung 3.6c). In Kombination mit einem vorgespannten Substrat lassen sich isotrop dehnbare Strukturen bilden, die einen nahezu konstanten Widerstandswert bei mechanischer Verspannung aufweisen (s. Abschnitt 4.1). Die selektive Abscheidung eignet sich auch für Oberflächen mit funktionalen Rissen, die nach Abschnitt 3.1.3 gebildet wurden. Unmittelbar nach der Rissbildung wird die selektive Abscheidung mit der ELD-10A vorgenommen. Weil nahezu die gesamte Oberfläche belichtet wurde, scheidet sich das Silber fast vollständig auf der Oberfläche ab. Nur an den weichen Inseln und innerhalb der Risse scheidet sich kein Silber ab (s. Abbildung 3.7). Lediglich vereinzelte Partikel sind zu erkennen. Bemerkenswert in Abbildung 3.7b ist der scharfe Übergang zwischen Riss und Silberschicht bzw. weicher Insel und Silberschicht. Dies deutet darauf hin, dass diese Methode zur Bildung strukturierter Silberschichten hohe Auflösungen erlaubt.

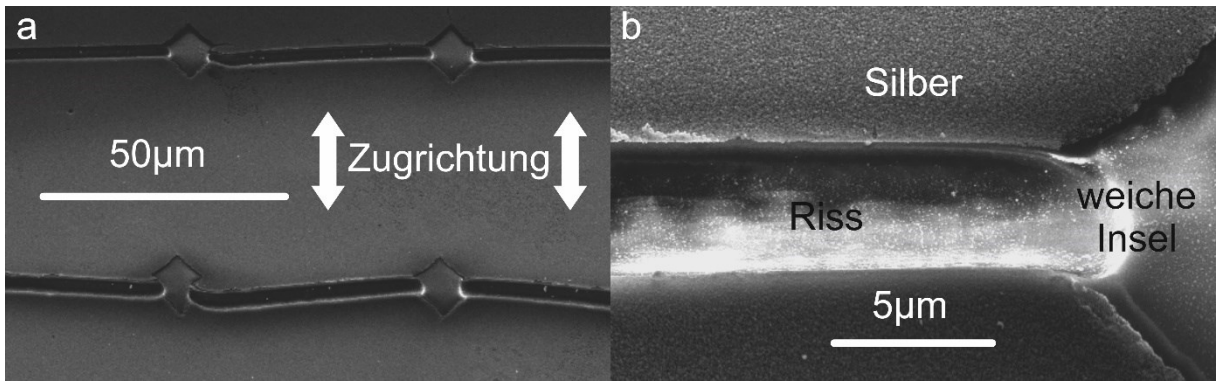


Abbildung 3.7 Selektive Silberabscheidung auf Oberflächen mit funktionalen Rissen. In **a**) sind deutlich vier weiche Inseln zu erkennen und **b**) zeigt den Übergang vom Riss zur weichen Insel. Aus [8].

Im Gegensatz zu anderen Methoden, die ebenfalls eine selektive Abscheidung ermöglichen, kann auf chemische Initiatoren, wie Polymere oder selbstlimitierende Monolagen [201]–[203], verzichtet werden. Das bringt den Vorteil, dass weniger Prozesse zur Strukturbildung verwendet werden müssen. Der Verzicht auf weitere Dünnschichten zur selektiven Abscheidung verringert außerdem das Risiko einer Delamination [7]. Im Gegensatz dazu erlaubt diese Art der selektiven Abscheidung die Bildung dehnbarer Strukturen mit einer Dehnbarkeit von über 80% [7].

Die Ursache dieser selektiven Abscheidung lässt sich auf eine erhöhte Vernetzung und Oxidation der PDMS-Oberfläche zurückführen [7]. Die VUV-Behandlung führt dazu, dass die Oberfläche hydrophiler wird im Vergleich zu den unbelichteten Bereichen. Dies lässt sich an dem Wasserkontaktwinkel erkennen. Abbildung 3.8a zeigt die Änderung des Kontaktwinkels als Funktion der Belichtungszeit. Mit steigender VUV-Belichtungszeit wird der Kontaktwinkel gegenüber dem Wasser reduziert. Bei einer Belichtungszeit von acht Minuten kann ein Kontaktwinkel von ca. 1,7° beobachtet werden.

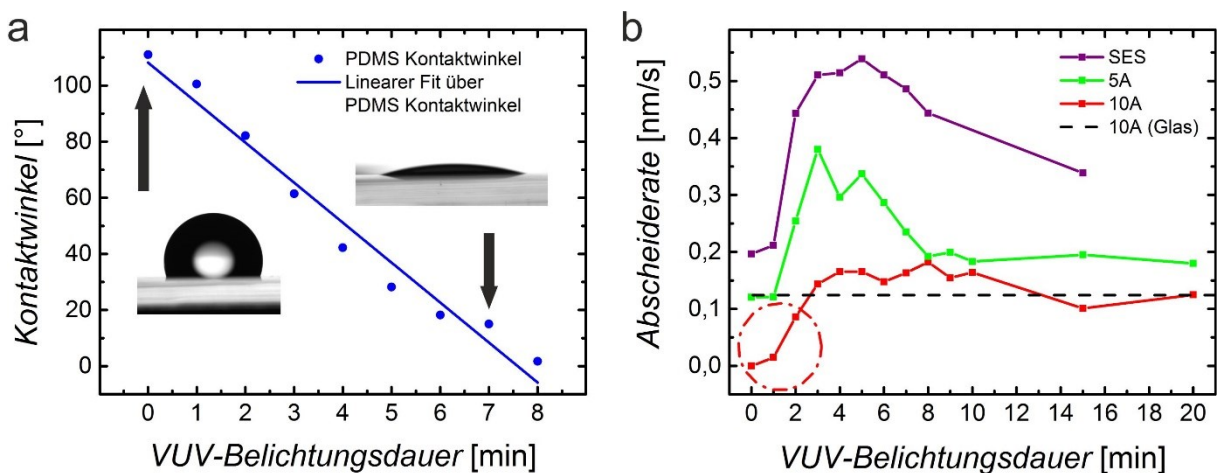


Abbildung 3.8 Einfluss der VUV-Bestrahlung auf die PDMS-Oberfläche **a)** Wasserkontaktwinkel **b)** Abscheiderate der ELD-Abscheidung für verschiedene Modifikationen. Aus [7].

Für eine genauere Untersuchung der selektiven Abscheidung wird die Wachstumsrate in Abhängigkeit der Belichtungszeit bestimmt. Dazu werden unterschiedliche Modifikationen der ELD-Lösung angewendet. Die Wachstumsrate für sehr dünne Filme (<33,6nm) wird durch ein einfaches optisches Verfahren gemessen. Dazu wird mit Hilfe eines Lasers das Reflexionssignal ermittelt (s. Abbildung 3.9) und mit einer Referenzprobe (33,6nm) verglichen. Dabei wird angenommen, dass sich das Reflexionssignal linear mit der Schichtdicke ändert. Sekundäre optische Effekte werden dabei nicht berücksichtigt. Dennoch lassen sich auf diese Weise Rückschlüsse ziehen, inwieweit sich die Abscheiderate durch die Oberflächenbehandlung des PDMS ändert und welchen Einfluss die modifizierte ELD-Lösung auf die Silberabscheidung nimmt.

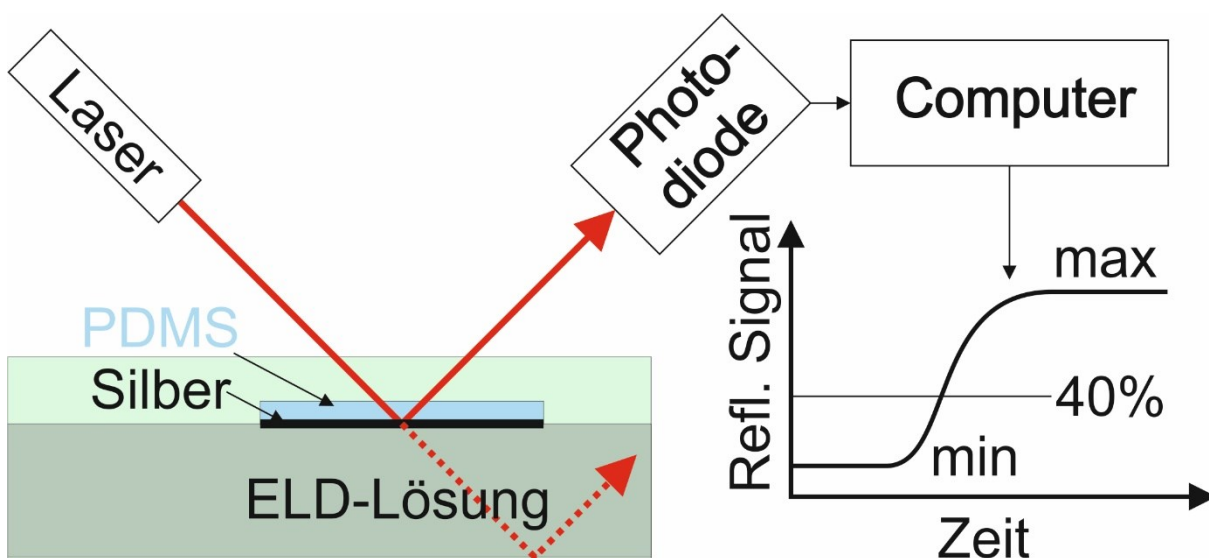


Abbildung 3.9 Schematische Zeichnung zur Bestimmung der Abscheiderate aus der ELD-Lösung. Aus [7].

Die Standardlösung (SES) zeigt auch ohne VUV-Bestrahlung (0 min) eine Abscheiderate ungleich null, was zu einer schlechten Selektivität führt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur über die stromlose Abscheidung von Silber auf unbehandeltem PDMS [6]. Weiterhin kann beobachtet werden, dass sich abhängig vom Kontaktwinkel bzw. von der VUV-Belichtungszeit die Wachstumsrate der Silberdünnschicht ändert (Abbildung 3.8).

Für eine verbesserte Selektivität kann das Wachstum der Silberschicht auch auf der unbehandelten PDMS-Oberfläche durch die Zugabe von Ammoniaklösung in die Oxidationslösung vermieden werden. Nach dem Anmischen der SES-Lösung werden zusätzlich fünf bzw. zehn Tropfen von der 6%igen Ammoniaklösung dazugegeben. Diese Modifikation der Oxidationslösung wird hier als 5A bzw. 10A bezeichnet. Dadurch senkt sich die Abscheiderate auf dem unbehandelten PDMS. Gleichzeitig wird auch die Wachstumsrate an den VUV behandelten Bereichen des PDMS-Substrates aber nur geringfügig verringert. Dies deckt sich mit Aussagen in der Literatur, dass sich die Abscheiderate zur

Bildung einer Silberschicht mit dem pH-Wert der Lösung ändert. Wird von dem optimalen pH-Wert von elf abgewichen, sinkt die Abscheiderate [192].

Abbildung 3.8b zeigt das Ergebnis der Untersuchung mit unterschiedlichen Modifikationen der Oxidationslösung. Die neue Lösung 5A zeigt einen erhöhten Kontrast bei der Abscheidung und die Lösung 10A mit noch höherem Ammoniakgehalt verhindert vollständig das Filmwachstum an der unbehandelten PDMS-Oberfläche (rote Kurve). Während für die Lösung 10A an der unbehandelten PDMS-Oberfläche keine Abscheidung beobachtet wird, führt eine Belichtungszeit von zwei Minuten zu einer Rate von etwa 0,1nm/s (roter Kreis). Hervorzuheben ist, dass mit zunehmender Belichtungszeit die Wachstumsrate auf ein Maximum steigt und dann auf einen Wert sinkt, der mit dem auf Glas vergleichbar ist. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur über spektroskopische Analysen der PDMS-Oberfläche, die mit VUV behandelt wurde. Sie bestätigt nämlich die erhöhte Dichte von hydrophilen OH-Gruppen sowie die erhöhte chemische Ähnlichkeit mit Glas [119], [121].

Aufgrund der Ähnlichkeit von Glas auf der behandelten Oberfläche des PDMS kann eine erhöhte Adhäsion des Silbers auf der behandelten PDMS-Oberfläche festgestellt werden. Die erhöhte Adhäsion des Silbers lässt sich über einen Transferdruck zeigen. In Abbildung 3.10 ist eine PDMS-Probe dargestellt, welche zur Hälfte mit VUV-Strahlung behandelt wurde [7]. Die obere Hälfte des PDMS-Substrates ist unbehandelt. Die Silberabscheidung erfolgte hier mit SES, damit auch auf der unbehandelten Oberfläche des PDMS-Substrats eine Silberabscheidung stattfinden kann. Die erhöhte Adhäsion des Silbers an den behandelten Bereichen des PDMS-Substrats verhindert einen Transfer der Silberschicht, wohingegen die Silberschicht des unbehandelten PDMS auf ein Glassubstrat transferiert werden kann. Diese Eigenschaft des PDMS kann genutzt werden, um planare Stempel herzustellen. Auf diese Weise lassen sich Silberschichten mit beliebigen Strukturen über den Transferdruck auf ein Glassubstrat übertragen.

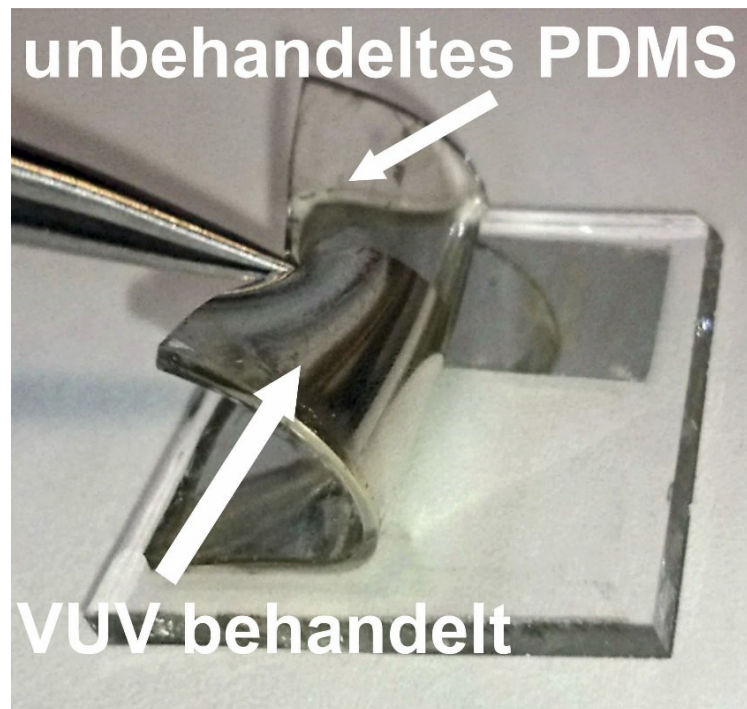


Abbildung 3.10 Transfergedruckter Silberfilm mit PDMS Stempel auf einem Glassubstrat. Zur Silberabscheidung wurde die Standard ELD Lösung SES verwendet. Die erhöhte Adhäsion durch die VUV-Behandlung am unteren Bereich des Stempels verhindert einen Transfer der unteren Silberschicht, wohingegen der unbehandelte Bereich des PDMS-Stempels einen Transfer der Silberschicht erlaubt. Aus [7].

In Experimenten hat sich jedoch gezeigt, dass abhängig von der Behandlungsmethode der PDMS-Oberfläche eine geeignete ELD-Lösung benötigt wird. Es zeigt sich zum Beispiel, dass die 10A-Lösung auf O₂-Plasma behandelten Oberflächen nicht geeignet ist, um eine geschlossene Silberdünnschicht zu bilden, hingegen auf VUV behandelten PDMS-Oberflächen verwendet werden kann. Die SES-Lösung kann jedoch zur Deposition von Silber sowohl auf O₂-Plasma behandelten als auch auf VUV behandelten Oberflächen eingesetzt werden.

In Abbildung 3.11 werden zwei plasmabehandelte Proben mit einer Silberschicht gezeigt [204]. Für die Silberabscheidung der linken Probe wurde die modifizierte 10A Silberlösung verwendet. Die Abscheidung der rechten Probe erfolgte mit SES.



Abbildung 3.11 Vergleich der modifizierten ELD-Lösung auf mittels O_2 -Plasma behandelten PDMS-Oberflächen. Die Oberflächen der Substrate sind gleichbehandelt. Die Abscheidung der linken Probe erfolgte mit der ELD-10A-Lösung, rechts mit ELD-SES.

Trotz der 2,5-fach längeren Dauer der Abscheidung konnte mit der modifizierten 10A-Lösung keine geschlossene Schicht abgeschieden werden [204]. Die geschlossene Silberschicht lässt sich an der blauen Farbe der Probe erkennen. Die bläuliche Farbe ist charakteristisch für eine dünne geschlossene Silberschicht.

Die Strukturbildung vor der Abscheidung durch eine VUV-Behandlung des PDMS bringt einige Vorteile mit sich. Zur Strukturbildung können Belichtungsmasken eingesetzt werden, wie sie auch in der klassischen Fotolithografie zum Einsatz kommen. Im Gegensatz zur klassischen Fotolithografie werden keine Lösungsmittel verwendet, die ein Anschwellen oder Schrumpfen des PDMS-Substrats verursachen. Dadurch werden Strukturen im Mikrometerbereich ermöglicht. Zur selektiven Beschichtung wird Silber aus der Flüssigphase abgeschieden. Die Abscheidung aus der Flüssigphase ist kostengünstig und kann großflächig erfolgen. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist die erhöhte Adhäsion des Silbers auf der PDMS-Oberfläche. Eine Delamination, wie sie auf Substraten mit geringer Oberflächenenergie zu beobachten ist, kann verhindert werden. Dies erlaubt Anwendungen in der dehnbaren Elektronik.

3.2. Strukturbildung während der Abscheidung

Die Definitionen von funktionalen Strukturen mit einer Belichtungsmaske, wie sie in der klassischen Fotolithografie zur Anwendung kommen, sind einem physikalischen Limit unterworfen. In der Literatur wird diese Grenze als Abbe-Limit oder Auflösungsgrenze bezeichnet [205], [206]. Das Limit beschreibt die Distanz, die zwei Strukturen mindestens haben müssen, damit sie getrennt dargestellt werden können. Andernfalls werden sie als eine Struktur gezeigt. Dieses Limit beschränkt die Herstellung von

immer kleiner werdenden Strukturen. Ein möglicher Ansatz ist die Herstellung von Strukturen ohne Belichtungsmaske.

Es gibt verschieden Ansätze zur Herstellung von Strukturen ohne Belichtungsmaske während der Silberabscheidung. Die „bottom-up“ Synthese von Nanopartikeln aus der Lösung erlaubt die Kontrolle der Strukturbildung auf der atomaren Skala, einschließlich Kristallinität, Größe, Rauigkeit und Form [207]–[209]. Jedoch sind sie zufällig in der Lösung verteilt, und die Herausforderung besteht darin, die Nanopartikel oder Nanodrähte definiert zu platzieren. Während viele Ansätze entwickelt wurden, die die Selbstausrichtung in bestimmte Geometrien [210]–[212] ermöglichen, ist eine gut kontrollierte Platzierung dieser Strukturen an beliebigen Substratpositionen noch nicht möglich [209].

Im Folgenden werden zwei Methoden zur Strukturbildung während der Abscheidung beschrieben: Die mechanische Ausrichtung von Nanodrähten in elastischen Gittern, sowie die lichtinduzierte Anordnung von Nanopartikeln.

3.2.1. Ausrichtung von Nanodrähten mit Falten

Zur Ausrichtung von Nanodrähten kann eine gitterähnliche Anordnung von Falten als Hilfsmittel eingesetzt werden, die anschließend auf ein Zielsubstrat transferiert werden können (s. Abschnitt 3.3.3). Dies ist von besonderem Interesse, wenn eine große Anzahl von Nanodrähten großflächig angeordnet werden müssen. Im Folgenden wird die Ausrichtung von Silbernanodrähten gezeigt und erklärt, worauf die Ausrichtung zurückzuführen ist. Darüber hinaus werden Anwendungsbeispiele aufgezeigt, bei denen es sinnvoll erscheint, Nanodrähte anzuordnen.

Metallische Silbernanodrähte finden in der aktuellen Forschung eine immer größere Bedeutung. Zum einen werden Silbernanodrähte zur Herstellung von transparenten Elektroden eingesetzt [20]. Dies ist damit zu begründen, dass Silber ein guter elektrischer Leiter ist, so dass auch sehr dünne Drähte den Strom ohne große Verluste führen können. Deshalb kann auch mit einer geringen Dichte von Nanodrähten eine hohe Schichtleitfähigkeit bei gleichzeitiger hoher optischer Transparenz erreicht werden.

Zum anderen besitzen Silbernanodrähte interessante optische Eigenschaften. Jedoch können die optischen Eigenschaften wegen ihrer stark anisotropen Form sehr unterschiedlich sein. Dies ist darin begründet, dass die optischen Eigenschaften der Silbernanodrähte von der Richtung des elektrischen Feldes des Lichtes abhängig sind. Bei einer Orientierung des elektrischen Feld senkrecht zur Länge des

Silbernanodrähte können lokalisierte Plasmonen angeregt werden [54]. Im Gegensatz dazu kann bei einer Orientierung des elektrischen Feldes parallel zur Länge des Nanodrahts eine Anregung von delokalisierten Plasmonen erreicht werden [213]. Daraus ergeben sich unterschiedliche optische Eigenschaften. Damit diese gezielt kontrolliert werden können, ist es wichtig, die Nanodrähte ausrichten zu können.

Die Ausrichtung der Silbernanodrähte ist unter anderem für die Herstellung von transparenten Elektroden sowie für diverse anisotrope Anwendungen wünschenswert [214]. Silbernanodrähte können über eine Rotationsbeschichtung abgeschieden werden [20]. Diese Methode erscheint naheliegend, weil die Nanodrähte oft in einer Suspension vorliegen. Jedoch erlaubt diese Abscheidung keine gezielte Positionierung von Silbernanodrähten.

Eine gezielte Positionierung lässt sich zwar über eine sogenannte optische Pinzette erreichen [156], [158], [162]. Die optische Pinzette erlaubt jedoch nur die örtliche Manipulation von einzelnen Silbernanodrähten. Eine gezielte Ausrichtung von mehreren hundert Nanodrähten ist aufwendig und für die Herstellung von großflächigen Elektroden wirtschaftlich ungeeignet. Deshalb müssen Methoden gefunden werden, die es ermöglichen, auch eine Vielzahl von Silbernanodrähten schnell und gezielt auszurichten.

Eine einfache Methode zur Ausrichtung von Nanodrähten stellen Faltenstrukturen aus Polydimethylsiloxan (PDMS) dar. Falten auf dem PDMS-Substrat lassen sich einfach und kostengünstig herstellen. Außerdem ist ihre Periodizität über die Oberflächenbehandlung kontrollierbar [80], [125]. Dies ermöglicht eine Ausrichtung von Nanodrähten in kontrollierbaren Abständen. Als Alternative zu Falten können auch abgeformte Strukturen aus PDMS genutzt werden. PDMS ist deshalb sinnvoll, weil es eine Abformung von Strukturen im Nanometerbereich ermöglicht [108], [109], [215] und eine geringe Oberflächenenergie aufweist [56], [216], wodurch die Adhäsion der Nanodrähte an dem PDMS minimiert wird. Bei abgeformten Strukturen ist auf das Profil der Struktur zu achten. Ein Blase bzw. Dreieck- oder Sinusprofil ist für die Ausrichtung besser geeignet als ein Rechteckprofil. Die Ursache liegt darin, dass bei einem Rechteckprofil keine schrägen Kanten vorhanden sind, die die Ausrichtung unterstützen.

Abbildung 3.12 zeigt, wie Silbernanodrähte auf Falten mit einem Sinusprofil ausgerichtet werden können. Damit die Silbernanodrähte sich an den Falten ausrichten können, müssen sie in einer Suspension vorliegen. Die Flüssigkeit mit den Silbernanodrähten wird auf die strukturierte Oberfläche aufgetragen. In Abbildung 3.12 [217] besitzen die Falten einen Abstand von ca. drei Mikrometern. Ein

geeignetes Objektiv erlaubt die optische Beobachtung der Ausrichtung. Dazu befindet sich das Objektiv, wie in Abbildung 3.12a gezeigt, in direktem Kontakt mit der Suspension. Obwohl die Silbernanodrähte nur einen Durchmesser von ca. 60nm besitzen, sind sie aufgrund der plasmonischen Streuung gut erkennbar [217]. Die Brownsche Molekularbewegung führt zu einer ständigen Bewegung der Silbernanodrähte in der Flüssigkeit [217]. Obwohl die Falten nicht direkt zu sehen sind, lassen sie sich indirekt über die Ausrichtung der Silbernanodrähte erkennen. Erreichen die Silbernanodrähte die Falten, sinken sie aufgrund der Schwerkraft in die Täler der Falten ab und richten sich somit entlang der Falten aus, wie in Abbildung 3.12b gezeigt. Die vier Teilbilder aus Abbildung 3.12c zeigen den Ausrichtungsprozess der Silbernanodrähte. Der in der Abbildung 3.12c mit einem roten Kreis markierte Silbernanodraht ist in jedem der Teilbilder identisch. Ein Vergleich der Bilder bei $t=0\text{min}$ und $t=3\text{min}$ zeigt eine deutliche Ausrichtung auch für die anderen Silbernanodrähte. Die Ausrichtung kann so präzise angewendet werden, so dass sich nur einzelne Nanodrähte in den Tälern ansammeln [218]. Für die Ausrichtung der Silbernanodrähte sind keine weiteren mechanischen Kräfte notwendig, allein die Brownsche Molekularbewegung und die geringe Adhäsion an den Falten sind dafür verantwortlich.

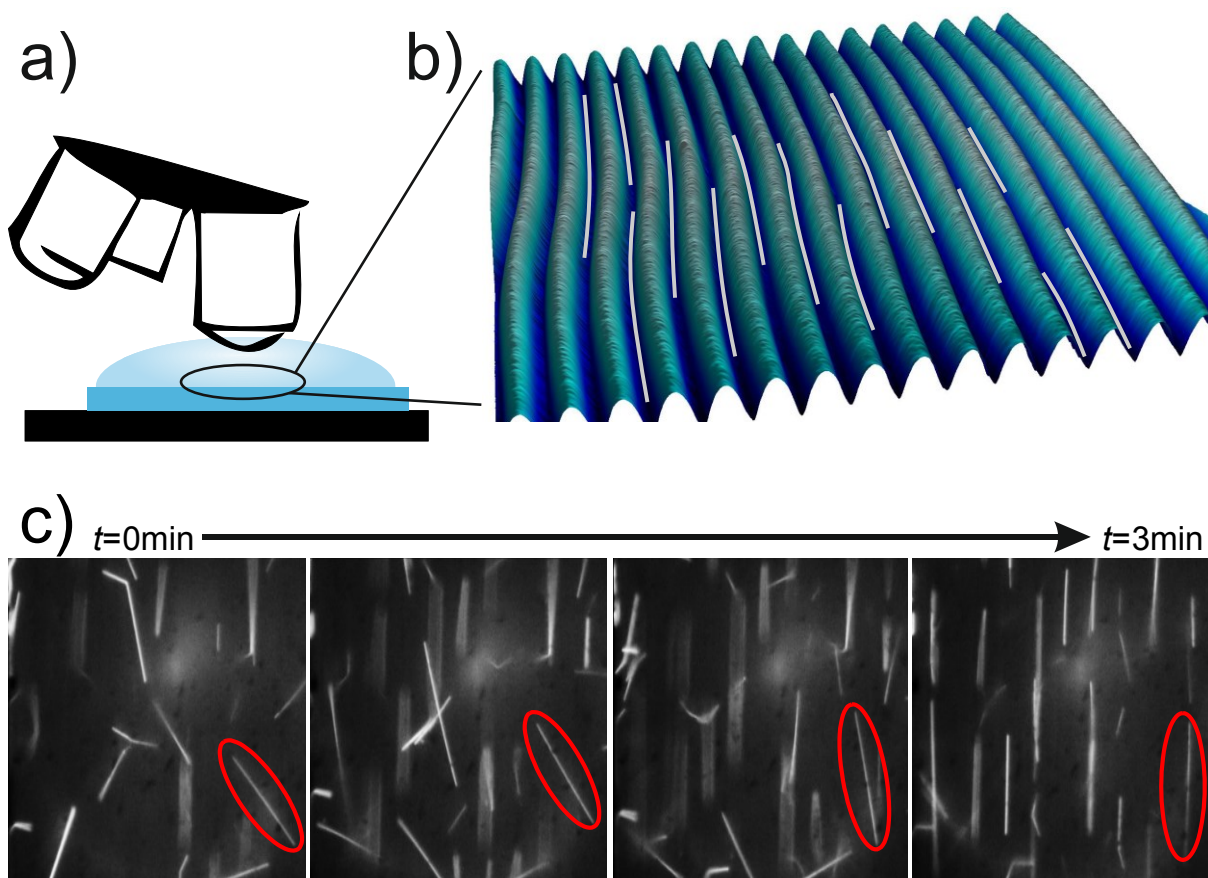


Abbildung 3.12 a) Experimentelle Anordnung zur Beobachtung von Silbernanodrähten in der Suspension. b) schematische Darstellung von ausgerichteten Silbernanodrähten in den Tälern der Falten. c) Zeigt den Prozess der Ausrichtung von Silbernanodrähten. Aus [217].

Dieses Beispiel zeigt, wie sich die Orientierung von Silbernanodrähten auf einfache Weise erreichen lässt. Dabei ist diese Anordnung der Falten nur ein Beispiel dafür. Falten auf elastisch dehnbaren Substraten lassen sich auch isotrop bilden [7]. Dadurch erscheint es denkbar, Silbernanodrähte in unterschiedlichen Richtungen auszurichten. Nach der Ausrichtung der Silbernanodrähte und nach dem Verdampfen der Flüssigkeit, die durch eine thermische Behandlung beschleunigt werden kann, können die Falten mit Hilfe einer Streckapparatur wieder geglättet werden, ohne die Ausrichtung der Silbernanodrähte zu beeinflussen. Nach der Glättung ist ein Transfer auf ein Zielsubstrat möglich [218].

Ein Transfer der Silbernanodrähte lässt sich aber auch ohne eine Glättung der Falten realisieren. Abbildung 3.13 zeigt so transferierte Silbernanodrähte auf einem Glassubstrat mit Zinnoxid [217]. Die Ausrichtung der Silbernanodrähte erfolgte mit einem abgeformten Blazegitter und folgt dem gleichen Prinzip, wie in Abbildung 3.12 dargestellt. Wegen der Form des Gitterprofils haben sich hier mehrere Silbernanodrähte in den Tälern des Gitters gesammelt.

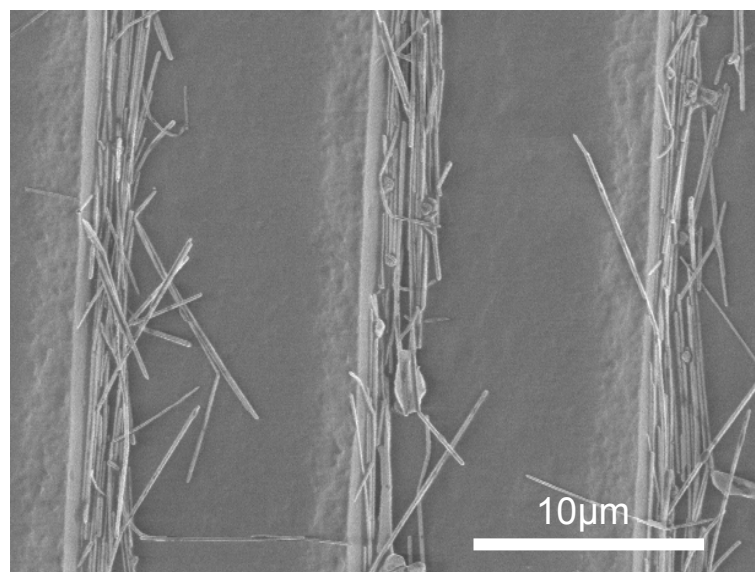


Abbildung 3.13 REM-Bild von ausgerichteten und transferierten Silbernanodrähten. Aus [217].

Nach dem Transfer der Nanodrähte entsteht ein Nanomaterial. Solche Nanomaterialien können transparent und gleichzeitig elektrisch leitfähig sein [217]. Metallische Nanodrähte, die in einem Metalloxid eingebettet sind, können eine durchschnittliche Transparenz von 80% bis 90% mit einem Schichtwiderstand von ca. $10\Omega_{sq}$ verbinden [20], [217]. Werden zusätzlich die plasmonischen Eigenschaften der Silbernanodrähte angewendet, lassen sich Elektroden herstellen, die die Effizienz von organischen optoelektronischen Bauelementen deutlich steigern können. Es hat sich gezeigt, dass der Einsatz von sehr dünnen Nanodrähten die Stromdichte von organischen Solarzellen um ca. 23% gesteigert werden kann [27], [219].

Die Ausrichtung von Nanodrähten bieten, neben der Herstellung von transparenten Elektroden, noch weitere interessante Anwendungsmöglichkeiten. Das oben beschriebene Prinzip ist nicht allein auf Silberrnanodrähte beschränkt und eignet sich auch für Siliziumnanodrähte. Dies wird in [218] berichtet. Nanodrähte aus Halbleitern erfahren eine große Aufmerksamkeit, weil sie ein großes Potential im Bereich Nanoelektronik und Nanophotonik bieten. In [218] werden ebenfalls Falten aus gehärtetem PDMS verwendet, um Siliziumnanodrähten auszurichten. Anschließend erfolgt der Transfer auf ein geeignetes Zielsubstrat mit zwei Goldelektroden, die als Source und Drain dienen. Zusammen mit den Siliziumnanodrähten, die als Kanal dienen, bilden sie einen Feldeffekttransistor. Dieses Beispiel zeigt, dass sich die Ausrichtung von Nanodrähten an Falten für die Herstellung von Bauelementen eignet. Aufwendige Methoden, wie optische Pinzetten, mit denen ebenfalls eine Ausrichtung möglich ist, entfallen.

Neben dem Transfer von Nanodrähten bietet der Transferdruck von Silberdünnschichten eine weitere interessante Anwendungsmöglichkeit für strukturierte dehnbare Stempel. So lassen sich Dünnschichten strukturiert auf ein Substrat übertragen. Die Herstellung eines Stempels sowie der Transferdruck von Dünnschichten werden im Abschnitt 3.3.3 näher erklärt. Eine Anwendung dieses Verfahrens für die organische Fotovoltaik findet sich im Abschnitt 5.2.3.

Im Folgenden wird eine weitere Methode aufgezeigt Silberstrukturen auf einem Substrat zu bilden. Hierzu werden lediglich eine ammoniakalische Silbernitrat-Lösung und Laserlicht benötigt. Diese Methode ermöglicht die Bildung sowohl von makroskopischen als auch von Nanostrukturen.

3.2.2. Bildung makroskopischer Strukturen

Untersuchungen haben gezeigt, dass die Standardlösung zur stromlosen Abscheidung (SES, s. Abschnitt 3.1.4) sensitiv auf Licht reagiert. Das Silber scheidet sich bevorzugt an den Stellen des Substrats mit hoher Intensität ab. Dadurch lassen sich Strukturen aus Silberrnanopartikeln an beliebigen Substratpositionen gezielt bilden. Diese Art der Deposition wird hier auch als fotoinduzierte Abscheidung bezeichnet.

Die Silberabscheidung aus der Flüssigphase auf dielektrischen Unterlagen ist gut erforscht [188], [192], [200]. In ähnlicher Weise, wie im Zusammenhang mit dem Einfluss der Adhäsion auf die ELD beschrieben, kann auch die Lichtempfindlichkeit der Lösung eingestellt werden, indem der SES Ammoniaklösung hinzugefügt wird. Durch Zugabe von 20 Tropfen der 6%igen Ammoniaklösung entsteht so eine Lösung, die im Folgenden als 20A-Lösung bezeichnet werden soll (s. Abschnitt 3.1.4).

Mit der 20A-Lösung wird das parasitäre Wachstum im Dunklen größtenteils unterbunden, so dass sich die Silbernanopartikel überwiegend auf den beleuchteten Bereichen des Substrats abscheiden [209].

Prinzipiell kann zur fotoinduzierten Abscheidung jede Quelle mit sichtbarem Licht genutzt werden. Die 20A-Lösung reagiert sowohl sensitiv auf rotes, grünes, blaues und violette Licht [209]. Ein hoher Kontrast zwischen abgeschiedener Schicht und silberfreien Bereichen des Substrates lässt sich mit einer hohen Abscheiderate des Silbers erreichen. Die Geschwindigkeit der Silberabscheidung wird von der Intensität beeinflusst. Um eine hohe Abscheiderate an definierten Substratpositionen zu erreichen, werden lokal hohe Intensitäten benötigt. Hier bietet sich die Verwendung eines Lasers an. Laser besitzen die Eigenschaft hohe Lichtleistung auf eine kleine Fläche fokussieren zu können.

Zur makroskopischen Strukturbildung rastert der Laser die Bereiche des Substrats ab, an denen Silber abgeschieden werden soll (s. Abbildung 3.14a [209]). Weil die Silberschichtdicke von der Dosis abhängig ist, können auch unterschiedliche Schichtdicken realisiert werden. Dazu wird die zeitliche Dauer der lokalen Einstrahlung dynamisch geregelt. Bei dieser der Lasergravur ähnlichen Methode bestimmt jedoch die Breite des Laserstrahls die erreichbare Auflösung. Im Experiment war dies etwa $100\mu\text{m}$. Mit Laserlicht lassen sich allerdings auch mikroskopische Interferenzeffekte zur Bildung einer Struktur ausnutzen. Auf diese Weise können sinusartige Gitter hergestellt werden (s. Abbildung 3.14b). Bei der Strukturbildung mit Hilfe der Interferenz wird die Auflösung von der Wellenlänge des Lasers begrenzt und nicht von der Breite des Strahls.

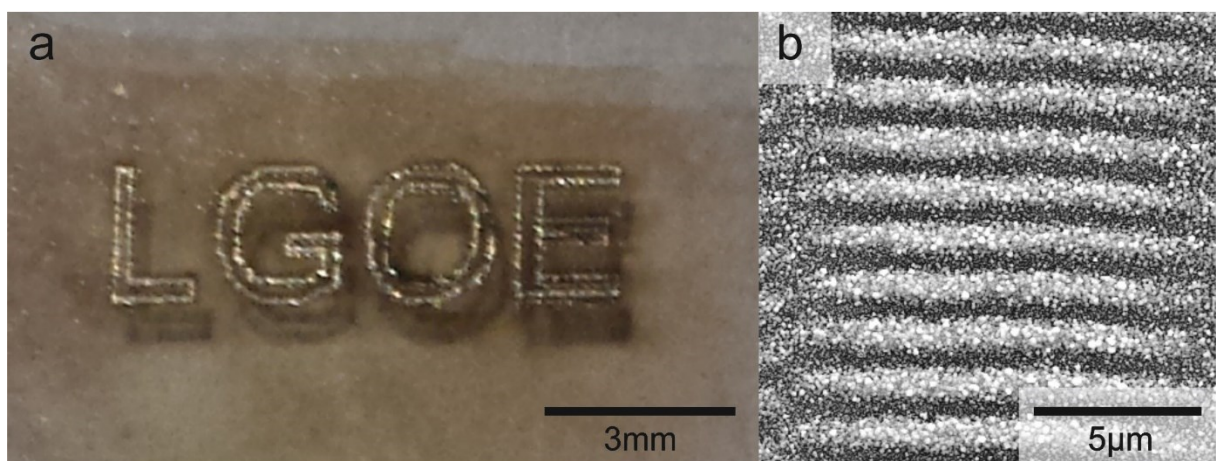


Abbildung 3.14 a) Fotoinduzierte Abscheidung mit einem 405nm Laser. Ähnlich wie der bei der Laserlithografie wird das Wort „LGOE“ gerastert geschieden. **b)** gitterähnliche Struktur durch Überlagerung zweier Wellen. Aus [209].

Wenn man jedoch die nanoskopische Streuung des Laserstrahls mit einzelnen Silbernanopartikeln betrachtet, werden sogar Auflösungen denkbar, die über dieses Abbe-Limit hinausgehen. Abhängig

von der Größe des Partikels wird zwischen der Rayleigh- oder Mie-Streuung unterschieden. Rayleigh-Streuung tritt auf, wenn die Partikel sehr viel kleiner sind als die Wellenlänge der eingestrahlten elektromagnetischen Strahlung. Nähert sich die Partikelgröße dem Bereich der Wellenlänge der eingestrahlten Strahlung, wird von der Mie-Streuung gesprochen. Aufgrund der Lichtsensitivität der Lösung kann die Streuung die Form der Struktur während der Abscheidung beeinflussen.

Weil die Streuung nicht verhindert werden kann, wird hier eine Methode vorgestellt, welche die streuenden Eigenschaften von Silbernanopartikeln zur Strukturbildung ausnutzt. Die Intensität am Ort des Substrats wird deshalb nicht allein durch die anregende Welle des Laserlichts bestimmt, sondern ebenfalls durch das Streulicht, welches durch die entstandenen Silbernanopartikel verursacht wird.

In der Literatur lassen sich Arbeiten finden, wie eine optimierte Morphologie im Nanometerbereich einzelner Silberpartikel aus Lösung erreicht werden kann [220], [221]. Im Gegensatz dazu konzentriert sich der nachfolgende Abschnitt darauf, wie die Positionen kontrolliert werden können, an denen solche Nanopartikel auf einem Substrat abscheiden. Auf diese Weise kann eine Anordnung mit optimierten optischen Eigenschaften erreicht werden. Als Lichtquellen werden Laser der unterschiedlichen Wellenlänge λ_0 , Einfallswinkel θ_i und Polarisation (parallel (p) oder senkrecht (s)) verwendet. Wichtig ist, dass die Ausrichtung der Silbernanopartikel von den genannten Laserparametern abhängig ist.

3.2.3. Strukturbildung mit lokalisierten Plasmonen

Die fotoinduzierte Abscheidung beschleunigt die Bildung von Silbernanopartikeln (Ag-NPs). Hat sich ein Silbernanopartikel gebildet, wird dieses mit dem Licht wechselwirken. Die Elektronen im Metallpartikel werden dabei im elektrischen Wechselfeld der elektromagnetischen Strahlung bewegt. Diese lokalisierten Oberflächenplasmonen (SPs) oder Partikelplasmonen sind für die starke Wechselwirkung der Ag-NPs mit Licht verantwortlich. Metallische Nanopartikel werden deshalb auch als optische Antennen bezeichnet [24], [53].

Die Bedingung für die Anregung der Partikelplasmonen hängt von einigen Faktoren ab. Unter anderem ist sie vom umgebenden Brechungsindex, der Wellenlänge der anregenden Strahlung und von der Größe und Form des Partikels abhängig (s. Abschnitt 2.2.1). Die Anregung von lokalisierten SPs kann zur Streuung und Absorption führen. Welcher dieser Prozesse überwiegt, hängt von der Größe des Partikels ab. Für sphärische Partikel kann die Mie-Theorie herangezogen werden. Sie ist die exakte Lösung für die Wechselwirkung von Partikeln beliebiger Größe mit elektromagnetischer Strahlung [51].

Es zeigt sich, dass die Streuung mit sichtbarem Licht für Partikel mit einem Durchmesser unter 40nm vernachlässigbar ist. Ein so kleines Silbernanopartikel absorbiert die Energie fast vollständig [50], [222]–[224].

In der Lösung führt die Absorption dazu, dass die Partikel weiter an Größe zunehmen. Die Absorption der elektromagnetischen Strahlung unterliegt jedoch physikalischen Grenzen. Es besteht weiterhin eine Wechselwirkung zwischen der anregenden Welle und dem Silbernanopartikel. Je größer die Partikel werden, desto geringer wird die Absorption der elektromagnetischen Strahlung. Ab einem Partikeldurchmesser von 100nm ist die elastische Streuung dominierend [50], [222]–[224].

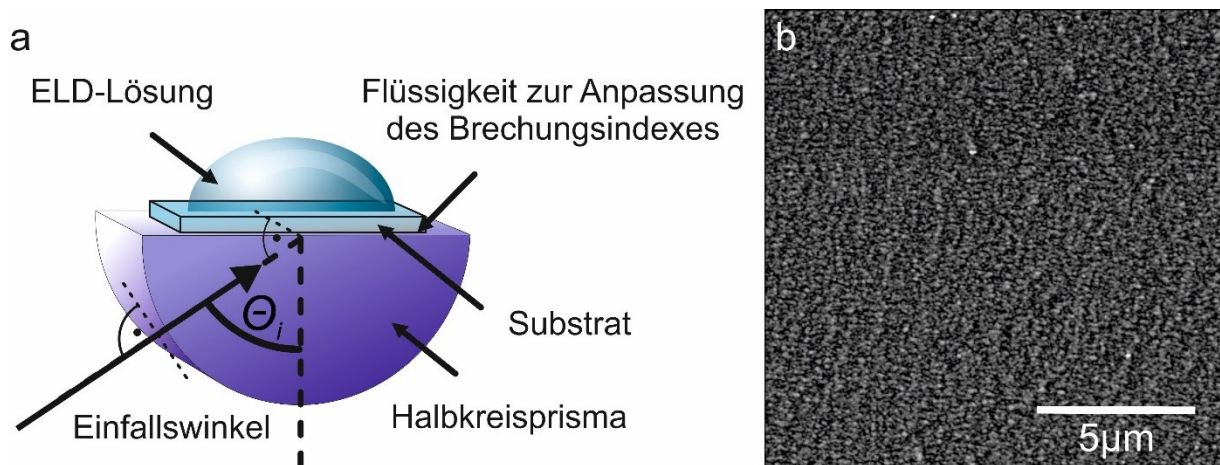
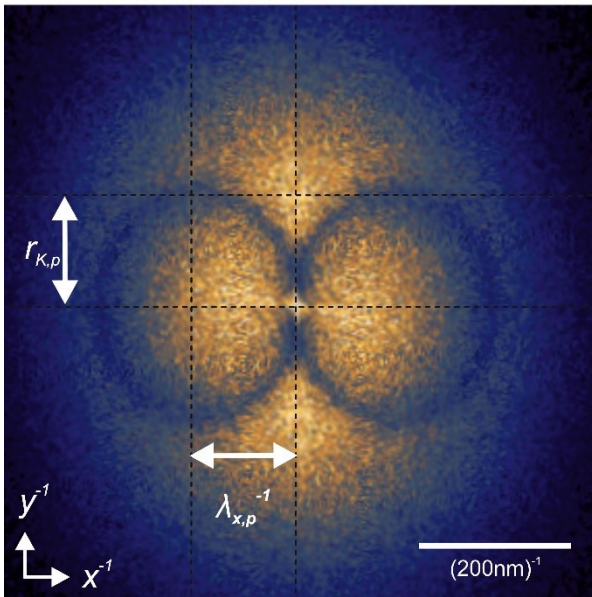


Abbildung 3.15 a) Die Flüssigkeit zur Anpassung des Brechungsindex befindet sich zwischen dem Glassubstrat und dem Halbzylinderprisma. Die Flüssigkeit, das Substrat und das Prisma besitzen den gleichen Brechungsindex. Luftblasen in der Flüssigkeit werden vermieden. Der Laserstrahl wird auf die Zentrallinie des Prismas fokussiert und trifft senkrecht auf dessen Mantelfläche. θ_i ist der Einfallswinkel. Die ELD-Lösung befindet sich auf dem Substrat. **b)** Rasterelektronenmikroskopbild einer typischen Silberdünnschicht aus der fotoinduzierten Abscheidung. Aus [209].

Zur Herstellung eines Silberinselfilms, wie in Abbildung 3.15b gezeigt ist, wird ein p-polarisierter Laserstrahl mit $\lambda_0 = 405\text{nm}$ und einem großen Einfallswinkel $\theta_i = 71^\circ$ gewählt [209]. Die Lichtintensität beträgt auf dem Substrat ca. $140\text{mW}/\text{cm}^2$. Der große Einfallswinkel stellt sicher, dass das elektrische Feld innerhalb eines Silbernanopartikels von seiner z-Komponente dominiert wird (s. Abbildung 3.16b [209]). Das Substrat wird auf ein Halbkreisprisma gelegt (s. Abbildung 3.15a). Die Verwendung eines Halbkreisprismas ist deshalb nützlich, weil der Einfallswinkel leicht von außen eingestellt werden kann. Eine unerwünschte Lichtbrechung am Prisma kann dadurch vermieden werden. Zwischen dem Halbkreisprisma und dem Substrat befindet sich eine Flüssigkeit mit gleichem Brechungsindex wie bei Substrat und Prisma. Dadurch wird eine vollständige optische Anpassung zwischen Prisma und Substrat gewährleistet, so dass keine zusätzlichen Reflektionen auftreten. Luftblasen in der Flüssigkeit müssen vermieden werden, um eine inhomogene Strukturbildung zu verhindern.

a λ_0 : 405nm; $\Theta_i=71^\circ$; p-polarisiert



b

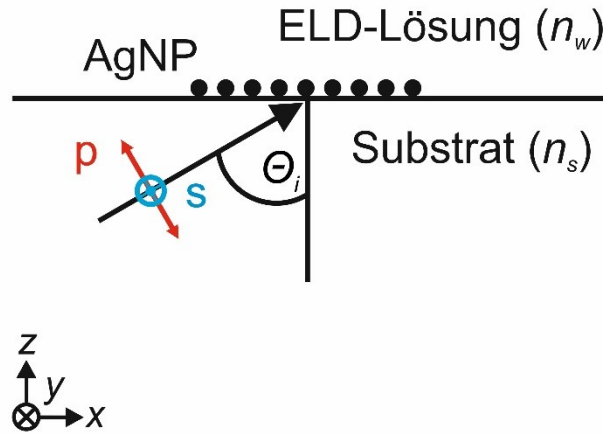


Abbildung 3.16 a) Fourier-transformiertes REM-Bild von einer Silbernanopartikelstruktur, hergestellt mit p-polarisiertem violetterem Laserlicht ($\lambda_0 = 405\text{nm}$) und einem Einfallswinkel von $\theta_i = 71^\circ$. **b)** xy ist die Substratebene, xz ist die Einfallsebene.

Abbildung 3.16a zeigt die Fourier-Transformation (FT) der Silberschicht, wie sie in Abbildung 3.15b zu sehen ist [209]. Während das Bild aus dem Rasterelektronenmikroskop (REM) die Informationen über die Positionen von tausenden von Silbernanopartikel enthält, ermöglicht erst die Fourier-Transformation eine statistische Analyse dieser Positionen [225], [226]. Hervorzuheben in den Fourier-transformierten REM-Bildern (FTEM) von Abbildung 3.16a sind die beiden dunklen Kreise, die symmetrisch zur vertikalen Mittellinie ($x^{-1} = 0$) liegen.

Das Auftreten der dunklen Kreise in Abbildung 3.16a kann direkt den elektromagnetischen Wellen zugeordnet werden, die von den Nanopartikeln gestreut werden. Ohne eine laterale Feldkomponente wird angenommen, dass die Anregung von delokalisierten Oberflächenplasmonen (SPPs) vernachlässigt werden kann. Zur Anregung von delokalisierten SPPs ist nämlich eine laterale Feldkomponente erforderlich [227]. In diesem Fall kann jedes Silbernanopartikel als eine unabhängige lokalisierte Lichtstreuquelle betrachtet werden. Die Ausbreitung einer gestreuten Welle mit der Vakuumwellenlänge λ_0 in der wasserbasierten 20A-Lösung (Brechungsindex n_w) an der Substratebene kann als sphärische Welle beschrieben werden (s. Abbildung 3.17a). Die Fourier-Transformation dieser Welle ist ein Kreis mit dem Radius (s. Abbildung 3.17b)

$$r_{K,p} = \frac{n_w}{\lambda_0}. \quad (3.1)$$

Eine Überlagerung vieler solcher Wellen, die an einer unterschiedlichen Substratposition gestreut werden (s. Abbildung 3.17c), führen immer noch zu derselben FT (s. Abbildung 3.17d).

Allerdings werden in Wirklichkeit nicht alle Positionen mit der gleichen Phase angeregt. Die projizierte Wellenlänge λ_x an der Grenzfläche ist vom Einfallswinkel θ_i und von der Wellenlänge λ_0 des anregenden Laserstrahls abhängig. λ_x berechnet sich aus $\lambda_x = \frac{\lambda_0}{\sin \theta_i}$ (s. Abbildung 3.17e) [209].

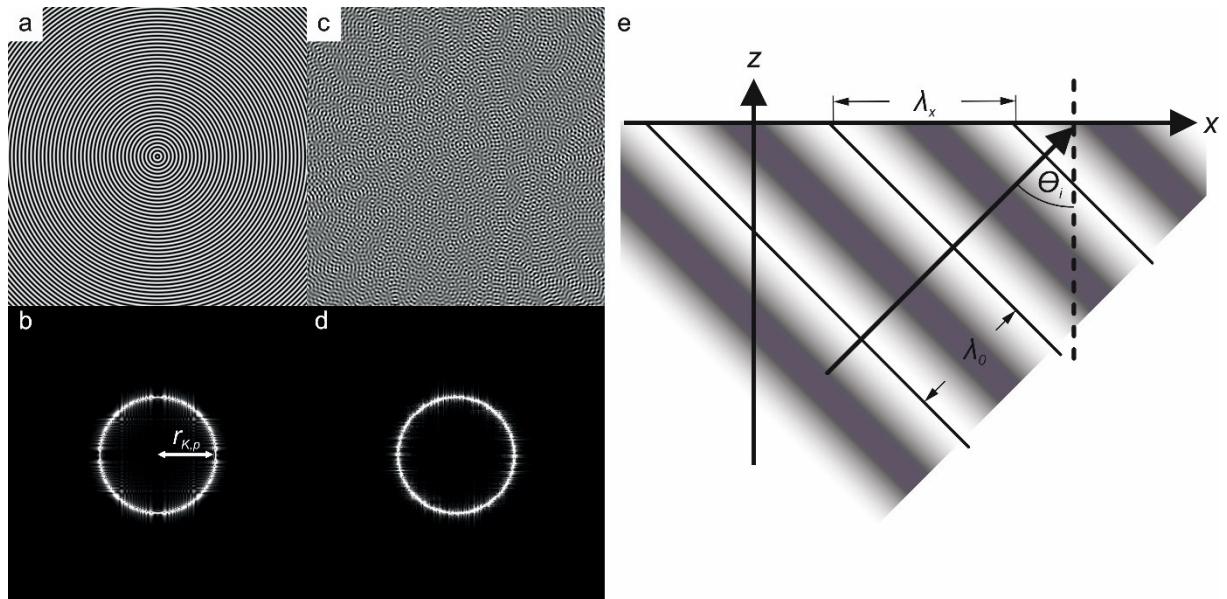


Abbildung 3.17 a) Darstellung einer einzelnen sphärischen Welle mit der Wellenlänge $\frac{\lambda_0}{n_W}$ und **b)** Überlagerung aus 30 sphärischen Wellen mit der Wellenlänge $\frac{\lambda_0}{n_W}$ **c)** Die FT einer einzelnen Welle führt zu einem Kreis mit $r_{K,p} = \frac{n_W}{\lambda_0}$. **d)** Die FT vieler solcher sphärischen Wellen führt ebenfalls zu einem Kreis mit dem Radius $r_{K,p}$. **e)** Anschauliche Darstellung zur Bestimmung von λ_x .

Bei Einbeziehen des Brechungsindex ändert sich λ_x zu

$$\lambda_{x,p} = \frac{\lambda_x}{n_{eff}} = \frac{\lambda_0}{n_{eff} \cdot \sin \theta_i}, \quad (3.2)$$

mit $n_{eff} = \frac{(n_w + n_s)}{2}$ [209]. n_{eff} ist der effektive Brechungsindex an der Grenzfläche zwischen dem Substrat und der wässrigen Lösung. n_s repräsentiert den Brechungsindex des Substrats.

Die Bildung des Kreises und der Ursprung von $\lambda_{x,p}$ können also allein mit der Überlagerung elektromagnetischer Wellen verstanden werden. Die Feldstärke allein reicht allerdings nicht aus, um das Phänomen in Abbildung 3.16 vollständig zu erklären. Das beschleunigte Partikelwachstum

innerhalb des Laserlichtpunktes ist auf die Zuführung von Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung zurückzuführen.

Sofern die Bildung von Partikeln sehr viel langsamer erfolgt als die Schwingungsdauer der anregenden Welle, kann zur Vereinfachung die zeitliche Abhängigkeit in Formel (2.6) durch ein zeitliches Mittel ersetzt werden. Dieses lässt sich durch zeitliches integrieren des Poyntingvektors über eine Periode erreichen. Mit dieser Vereinfachung folgt, dass allein die Intensitätsverteilung in der xy-Ebene für die Nanopartikelverteilung verantwortlich ist. Diese Annahme wird durch die Tatsache bestätigt, dass sich die ebene Welle und die sphärische Welle allein über die örtliche Verteilung der Nanopartikel wiedererkennen lassen [209]. Diese Vereinfachung findet sich in der Simulation wieder (s. Abschnitt 3.2.4).

Um das Partikelwachstum zu verstehen, muss die Intensitätsverteilung der Superposition von der ebenen Welle und den sphärischen Wellen betrachtet werden. Die Intensitätsverteilung der Superposition lässt sich mit Quadrieren erreichen, mit $I \propto |\underline{E}_{ew}(x) - \underline{E}_{sw,z}(r(x,y))|^2 \cdot \underline{E}_{ew}(x)$ ist die Feldstärke der ebenen Welle und $\underline{E}_{sw,z}(r(x,y))$ ist die Feldstärke der sphärischen Welle in Abhängigkeit vom Radius $r(x,y)$. Der Term, welcher für das Phänomen in Abbildung 3.16 verantwortlich ist, lässt sich mit Ausklammern identifizieren:

$$|\underline{E}_{ew}(x) - \underline{E}_{sw}(r(x,y))|^2 = \underline{E}_{ew}(x)^2 - 2(\underline{E}_{sw}(r(x,y)) \cdot \underline{E}_{ew}(x)) + \underline{E}_{sw}(r(x,y))^2. \quad (3.3)$$

Für das Phänomen in Abbildung 3.16 sind sowohl die sphärische Welle als auch die ebene Welle beteiligt. Deshalb kann nur der mittlere Term von Formel (3.3) als Ursache in Betracht kommen. Die Fourier-Transformation diesen Terms lässt sich folgendermaßen berechnen, mit $\underline{E}_{ew}(x) = \underline{E}_{ew,z} \cos(-k_{ew,x}x)$ und $k_{ew,x} = 2\pi\lambda_{x,p}^{-1}$ (s. Formel (2.6)):

$$-2(\underline{E}_{ew}(x) \cdot \underline{E}_{sw}(r(x,y))) \circ \bullet \\ -2\left(\underline{E}_{ew,z} \frac{\delta(x^{-1} - \lambda_{x,p}^{-1}) + \delta(x^{-1} + \lambda_{x,p}^{-1})}{2} * \underline{E}_{sw}(r(x^{-1}, y^{-1}))\right). \quad (3.4)$$

Die kohärente Anregung von sphärischen Wellen verursacht eine Faltung im Bildbereich (s. Formel (3.4)). Das Ergebnis der Fourier-Transformation einer sphärischen Welle führt zu einem Kreis in der Bildebene mit dem Radius λ_{sw}^{-1} , mit λ_{sw} als die Wellenlänge der sphärischen Welle. Der Kreis befindet sich im Koordinatenursprung (s. Abbildung 3.17b). Die Faltung mit einer ebenen Welle

verursacht eine Verschiebung des Kreises auf der x^{-1} -Achse um den Kehrwert der Wellenlänge der ebenen Welle ($\lambda_{x,p}^{-1}$) ins Positive und Negative. Mathematisch wird die Verschiebung durch eine Faltung mit den beiden Dirac-Impulsen beschrieben (s. Formel (3.4)).

In Abbildung 3.18 wird anschaulich die Verschiebung des Kreises aufgrund der Faltung gezeigt. Im Ortsraum entspricht dies einer Multiplikation der sphärischen mit der ebenen Welle (s. Abbildung 3.18a). Als Ergebnis der Fourier-Transformation wird der Kreis, der die gestreuten Wellen repräsentiert, um $\pm \lambda_{x,p}^{-1}$ verschoben (s. Abbildung 3.18b). Dabei ist es für die Verschiebung des Kreises unerheblich, ob im Ortsbereich eine oder eine Vielzahl von sphärischen Wellen existieren.

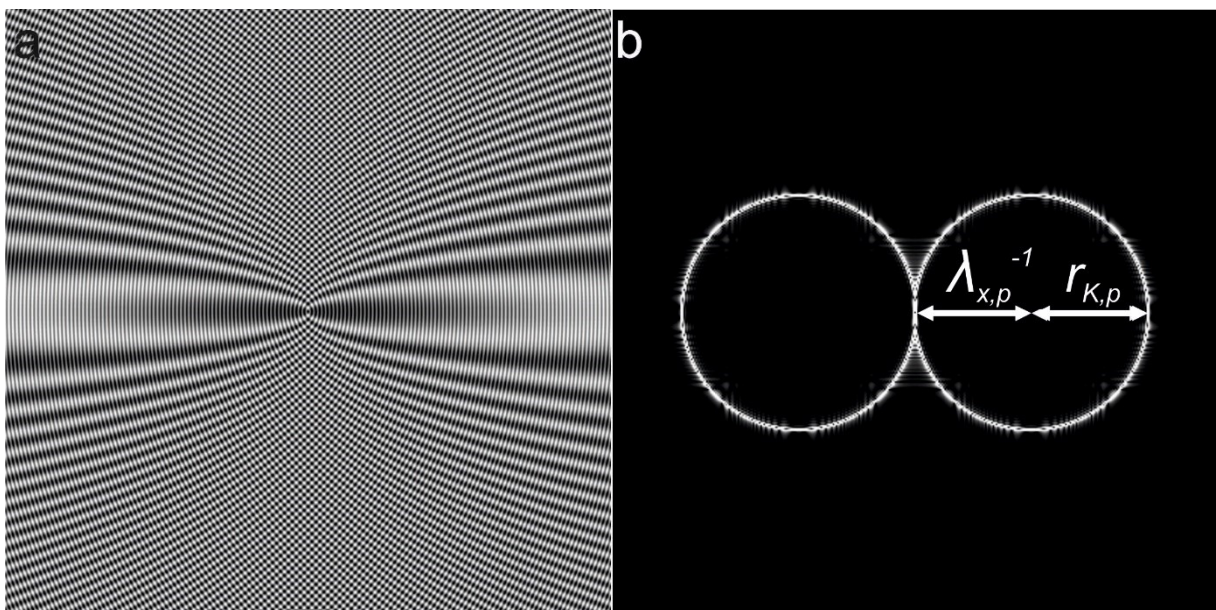


Abbildung 3.18 a) Multiplikation einer sphärischen Welle ($\lambda = r_{K,p}^{-1}$) mit einer ebenen Welle ($\lambda = \lambda_{x,p}$). **b)** Fourier-Transformation von a).

Zur Verifizierung der Theorie sollen die anregende Wellenlänge und das Substrat verändert werden. Der Einfluss der Wellenlänge und des Substrats wird in Abbildung 3.19 deutlich. Diese zeigt die FT zweier Silberschichten [209]. Zur Herstellung der Silberschicht für Abbildung 3.19a wird ein Laser mit 532nm Wellenlänge verwendet. Der Einfallswinkel liegt bei ca. 69° und das Substrat ist Glas ($n_{SiO_2} = 1,48$ [228]). Das Substrat zur Bildung der Silberschicht für Abbildung 3.19b ist Aluminiumoxid ($n_{Al_2O_3} = 1,786$ [229], [230]). Die Wellenlänge des Lasers beträgt 405nm. Aufgrund des höheren Brechungsindex von Aluminiumoxid im Vergleich zu Glas beträgt der Einfallswinkel des einfallenden Lichts an der Grenzfläche zur Silberlösung ca. 51° . In beiden FTEM lassen sich zwei dunkle Kreise erkennen, welche sich mit den obigen Formeln berechnen lassen. Dies erlaubt die Aussage, dass die Strukturbildung mit der fotoinduzierten Abscheidung nur von wenigen physikalischen Größen abhängig ist und sich mit den mathematischen Formeln vollständig beschreiben lässt. Die Formeln (3.1)

und (3.2) sind allgemeingültig für die Anregung mit parallel polarisiertem Licht. Sie beschreiben genau die Größe und die Position der Kreise in den FTEM für alle λ_0 und θ_i . Ebenfalls erlauben sie es, Rückschlüsse auf die gestreute sphärische und anregende ebene Welle zu ziehen.

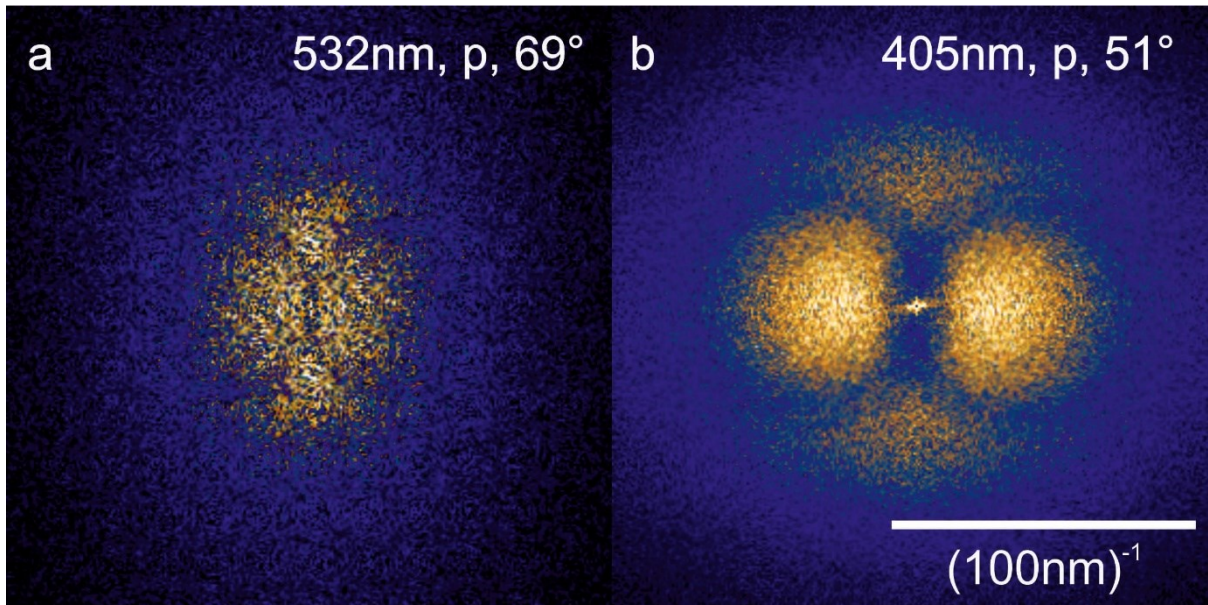


Abbildung 3.19 zeigt die Allgemeingültigkeit der Formeln (3.1) und (3.2). **a)** Zeigt den Einfluss der Wellenlänge auf das resultierende FTEM. Mit einer Erhöhung der Wellenlänge werden die Partikel größer und der Radius des Kreises wird kleiner. **b)** Die fotoinduzierte Abscheidung lässt sich auch auf Aluminiumoxid anwenden. Aus [209].

Die Untersuchung zeigt, dass sich elektromagnetische Phänomene durch die Silberinselschicht visualisieren lassen. Dies ist deshalb bemerkenswert, weil während der Mikroskopie mit dem REM weder Lichtstreuung vorhanden ist, noch kann das REM Licht detektieren. Daraus lässt sich schließen, dass die elektromagnetischen Wellen, die während der Bildung dieser Struktur existieren, in den Positionen durch die Silbernanopartikel gespeichert sind. Deshalb lässt sich schlussfolgern, dass mit der fotoinduzierten Abscheidung eine gezielte Strukturbildung möglich ist.

Jedoch lassen sich auch Unterschiede in der Gesamtbreite des gelb dargestellten Maximums der FTEM in Abbildung 3.19 erkennen. Die Breite dieses Maximums (ohne Berücksichtigung der Kreise niedrigerer Amplitude) repräsentiert die durchschnittliche Größe der Silbernanopartikel. Je größer die Silbernanopartikel sind, desto schmaler das Maximum der FTEM. Daraus lässt sich schließen, dass die Größe der Partikel von der Wellenlänge des anregenden Lasers abhängig ist. Die Ursache liegt darin, dass die Absorption der Silbernanopartikel ebenfalls von der Wellenlänge abhängig ist. Bei der Verwendung eines kurzwelligen Lasers sättigt die Absorption schon bei kleineren Silbernanopartikeln, verglichen mit großen Wellenlängen. Eine genauere Untersuchung dazu ist in Abbildung 3.20 dargestellt. Zur Bildung der Silberinselschicht in Abbildung 3.20 sind Laser der Wellenlänge 532nm, 450nm und 405nm verwendet worden. Bei der Verwendung des grünen Lasers lassen sich

Silbernanopartikel mit einer Größe von ca. 250nm und größer erkennen. Die Verwendung eines blauen Lasers reduziert die Breite der Struktur auf ca. 180nm. Silbernanopartikel mit einer Größe von ca. 100nm lassen sich mit dem Einsatz eines violetten Lasers realisieren. Abschließend lässt sich feststellen, dass die Größe der Partikel während der Abscheidung mit zunehmender Wellenlänge des Lasers ebenfalls zunimmt. Somit beeinflusst die Laserwellenlänge nicht nur die Ausrichtung der Silbernanopartikel, sondern ebenfalls ihre durchschnittliche Größe. Für die Herstellung von kleinen Strukturen ist die Verwendung eines kurzwelligen Lasers sinnvoll.

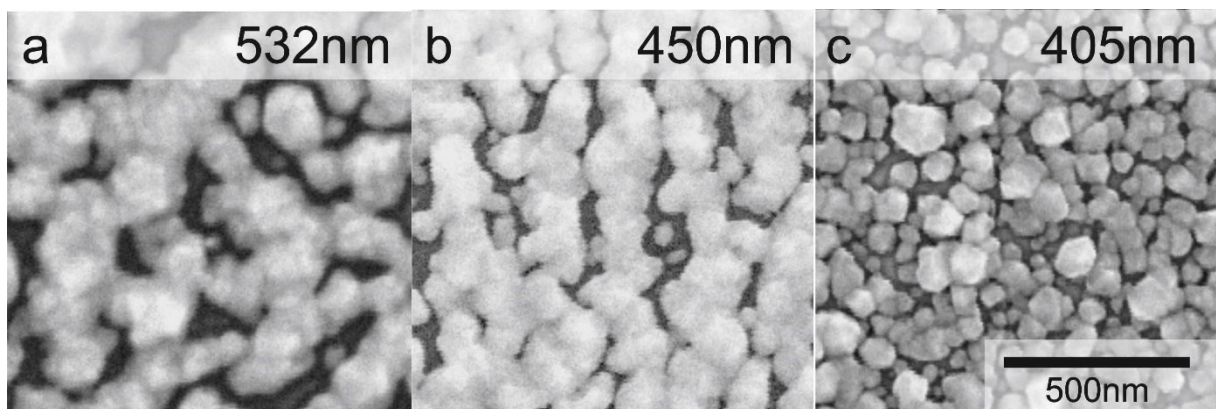


Abbildung 3.20 Vergleich der Silberinselfilme. Die genutzte Laserwellenlänge für die fotoinduzierte Abscheidung beträgt mit **a)** 532nm, **b)** 450nm und **c)** 405nm. b) und c) aus [209].

Eine Änderung der Struktur lässt sich nicht nur über die Wellenlänge, sondern auch über den Einfallswinkel und die Polarisation erreichen. Abbildung 3.21a-d zeigen FTEM von Silberinselschichten, abgeschieden bei unterschiedlichen Einfallswinkeln [209]. Der Einfallswinkel θ_i deckt einen großen Bereich ab (71°, 59°, 47° und 25°). Es werden sowohl die Einfallswinkel unterhalb, als auch oberhalb des kritischen Winkels für die Totalreflexion an der Grenzfläche Glas-Wasser ($\theta_c = 65^\circ$) gezeigt.

Allerdings werden die Kreise mit abnehmendem Winkel θ_i immer unschärfer (Abbildung 3.21a-d). Dies deutet darauf hin, dass lokalisierte SPs auch für kleinere Einfallswinkel immer noch zur Ausrichtung beitragen, ihr Einfluss jedoch mit zunehmendem lateralen Feld E_x abnimmt.

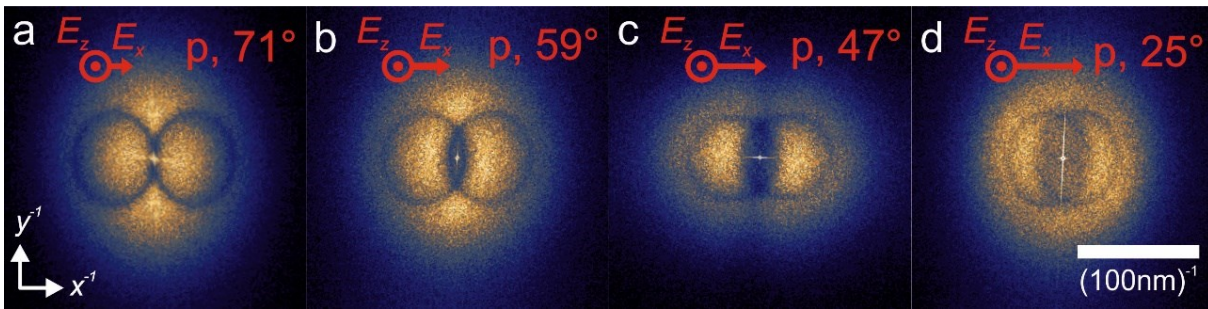


Abbildung 3.21 zeigt den Einfluss des Einfallswinkels auf die Strukturbildung. Die Silberschichten für die Erstellung der FTEM sind unter p-polarisiertem Laserlicht der Wellenlänge von 405nm hergestellt worden. Der Einfallswinkel beträgt für **a)** 71°, **b)** 59° **c)** 47° und **d)** 25°. Aus [209].

Außerdem treten mit abnehmendem Winkel zwei Maxima auf, die in der reziproken Richtung des lateralen elektrischen Feldes voneinander getrennt sind. Diese Maxima können nicht mit lokalisierten SPs erklärt werden. Der Einfluss der Kreise und Maxima auf den FTEM nimmt mit der normalen bzw. lateralen Feldkomponente zu. Diese Beobachtung deutet auf eine Koexistenz von lokalisierten und delokalisierten SPPs hin [209], [231]. Während die Kreise lokalisierte SPs darstellen, repräsentieren folglich die Maxima delokalisierte SPPs. Eine genauere Untersuchung dieses Phänomens erlaubt der senkrechte Lichteinfall, weil keine normale, sondern nur eine laterale Feldkomponente vorhanden ist (s. Abschnitt 3.2.5).

Bisher konnte gezeigt werden, dass die Strukturbildung mit der fotoinduzierten Abscheidung von der Wellenlänge des Lichts, dem Einfallswinkel und dem Brechungsindex des Substrats abhängig ist. Bei allen bisher untersuchten Silberinselschichten erfolgte die fotoinduzierte Abscheidung mit parallel polarisiertem Laserlicht. Nachfolgend soll gezeigt werden, ob die Polarisation des Lasers ebenfalls einen Einfluss auf die Strukturbildung besitzt. Abbildung 3.22 zeigt die FTEM von Silberinselschichten, die unter senkrecht polarisiertem Licht hergestellt sind [209]. Ein Unterschied lässt sich in der Deutlichkeit der Kreise beobachten. Die Kreise sind bei weitem nicht so ausgeprägt wie bei der Abscheidung mit parallel polarisiertem Laserlicht.

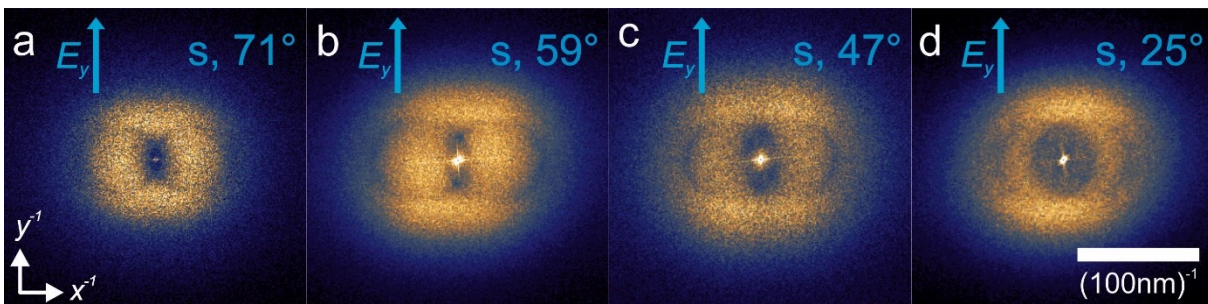


Abbildung 3.22 zeigt den Einfluss des Einfallswinkels auf die Strukturbildung. Die Silberschichten für die Erstellung der FTEM sind unter s-polarisiertem Laserlicht der Wellenlänge von 405nm erstellt worden. Der Einfallswinkel beträgt für **a)** 71°, **b)** 59° **c)** 47° und **d)** 25°. Aus [209].

Im Fall einer Abscheidung unter s-polarisiertem Licht verringert das laterale elektrische Feld unter jedem Winkel θ_i den Einfluss lokalisierter SPs. Eine Anregung von delokalisierten SPPs ist bei ausreichender Schichtdicke nicht mehr ausgeschlossen. Deshalb ist wegen des vorhandenen lateralen Feldes unter jedem Winkel eine Koexistenz von lokalisierten und delokalisierten Plasmonen möglich [231]. Delokalisierte SPPs, welche nun ebenfalls zur Strukturbildung beitragen können, werden an der Grenzfläche zum höher brechenden Dielektrikum angeregt [72], [209], [217], [232], [233]. Die Oberflächenwelle propagiert folglich an der Substrat-Silber-Grenzfläche. Der Brechungsindex des Wassers hat deshalb einen vernachlässigbaren Einfluss zur Bildung der Struktur.

3.2.4. Simulation zur Strukturbildung mit lokalisierten Plasmonen

Zur Bestätigung der Annahme, dass die Strukturbildung durch die Anregung von lokalisierten SPs erfolgt, kann eine Computersimulation dienen. In der Regel werden numerische Berechnungen durchgeführt, um die Feldverteilung innerhalb oder außerhalb eines Partikels zu simulieren. Die gängigsten Methoden sind die finite Elementen Methode im Zeitbereich FDTD (engl. finite difference time domain (FDTD)) [234] und diskrete Dipol Approximation (DDA) [235]–[237]. Jedoch werden mit diesen genannten Methoden nur statische Strukturen simuliert. Die Methoden simulieren in der Regel nur eine geringe Anzahl von Partikeln. Eine Simulation von 5000 oder mehr Partikeln erscheint daher undenkbar. Die genannten Methoden eignen sich ebenfalls nicht zur Simulation einer dynamischen Strukturänderung aufgrund der fortschreitenden Strukturbildung.

Zur dynamischen Strukturänderung wurde in dieser Arbeit eine neuartige Simulation entwickelt, die das in Abschnitt 3.2.3 beschriebene Phänomen theoretisch analysiert. Sie nutzt die beobachteten Phänomene zur Bildung einer Silberinselschicht, indem einzelne Partikel an bestimmte Positionen gesetzt werden. Das Setzen der Partikel geschieht jedoch nicht willkürlich, sondern folgt einem bestimmten Algorithmus. Weil nur das laterale Wachstum simuliert wird, kann auf die Berechnung der dritten Dimension verzichtet werden. Eine elektromagnetische Kopplung mehrerer Partikel und die Anregung von delokalisierten SPPs kann mit dieser Software nicht simuliert werden. Der Algorithmus beschränkt sich nur auf die Anregung mit parallel polarisiertem Licht unter großem Einfallswinkel (s. Abbildung 3.16).

Zuerst wird die mittlere Helligkeitsverteilung eines Silbernanopartikels $b_i(x - x_i, y - y_i)$ aus den realen REM-Bildern bestimmt. Die mittlere Helligkeitsverteilung stellt das idealisierte Silbernanopartikel dar. Die maximale Helligkeit von eins entspricht der lokal dicksten Stelle des

Partikels und wird im Zentrum ($x - x_i = 0$ und $y - y_i = 0$) angenommen. Außerhalb des Partikels ($r(x - x_i, y - y_i) > r_{Partikel}$) ist kein Material vorhanden und der Wert ist null [209]:

$$b_i(x - x_i, y - y_i) = \begin{cases} \left(1 - \sin\left(\frac{\pi}{2r_{Partikel}}r(x - x_i, y - y_i)\right)\right) e^{wr(x-x_i, y-y_i)} & 0 \leq r(x - x_i, y - y_i) \leq r_{Partikel} \\ 0 & r_{Partikel} < r(x - x_i, y - y_i) \end{cases} \quad (3.5)$$

Hier ist $r_{Partikel}$ der Radius des Partikels. Die Exponentialfunktion $e^{wr(x-x_i, y-y_i)}$ erlaubt die Kante des Partikels einzustellen. Beide Parameter $r_{Partikel}$ und w sind so gewählt, dass sie das bestmögliche Ergebnis liefern im Vergleich zu den realen Messungen. Das idealisierte Partikel wird auf eine Fläche mit einer Größe $12 \cdot 12 \mu\text{m}^2$ platziert. Nach dem Platzieren des ersten Partikels wird seine zufällige Position als der Ursprung einer gestreuten Welle betrachtet, die durch eine ebene Welle \vec{E}_{ew} angeregt wird. Die z-Komponente dieser ebenen Welle ($E_{ew,x} = E_{ew,y} = 0$) ist:

$$E_{ew,z}(x) = \text{Re}(A_{ew} e^{-j(k_x x)}). \quad (3.6)$$

Vereinfacht lässt sich das Streulicht als eine sphärische Welle beschreiben. In der Substratebene ist ebenfalls nur die z-Komponente von Bedeutung. Hierzu gibt es eine ausführliche Erklärung in Abschnitt 2.2.1. Die simulierte sphärische Welle wird wie folgt berechnet [209]:

$$E_{sw,z,i}(x - x_i, y - y_i) = \begin{cases} 0 & 0 \leq r(x - x_i, y - y_i) \leq r_{Partikel} \\ \text{Re}\left(A_{sw} \underbrace{e^{jk_w r(x-x_i, y-y_i)}}_{\text{sphärische Welle}} e^{-j(k_x x_i)} \frac{r_{Partikel}}{r(x-x_i, y-y_i)}\right) & r_{Partikel} < r(x - x_i, y - y_i) \end{cases} \quad (3.7)$$

Die Phase der anregenden ebenen Welle ist $-k_x x_i$ und die der sphärischen Wellen beträgt $k_w r(x - x_i, y - y_i)$. In Anlehnung zur Berechnung der Streustrahlung eines Dipols, welcher durch ein von außen anliegendes Feld angeregt wird [52], [238], kann zur Berechnung des gesamten elektrischen Feldes $E_{res,z}$ in der Ebene folgende Formel angewendet werden [209]:

$$E_{res,z} = E_{ew,z}(x) - E_{total,z}(x, y) \quad (3.8)$$

$$E_{total,z}(x, y) = \sum_{i=1}^N E_{sw,z,i}(x - x_i, y - y_i) \quad (3.9)$$

N entspricht der Anzahl der gesetzten Partikel. Für eine ausführliche Erklärung zu den Formeln (3.7) und (3.8) wird auf Abschnitt 2.2.1 verwiesen. Darin sind ausführlich die Anregung von lokalisierten Plasmonen und die daraus folgende Feldverteilung beschrieben.

Der Algorithmus normiert $E_{total,z}(x, y)$ um sicher zu stellen, dass die gestreute Intensität niedriger ist als die einfallende Intensität. Die lokale Intensität $I(x, y)$ wird dann aus der Überlagerung aller vorhandenen elektromagnetischen Wellen berechnet [209]:

$$I(x, y) \propto |E_{ew,z}(x) - E_{total,z}(x, y)|^2. \quad (3.10)$$

Die Intensität wird genutzt, um die Positionen x_i, y_i des nächsten Partikels zu bestimmen. Unter der Berücksichtigung einer Standardabweichung $(\Delta x, \Delta y)$ wird das Partikel an die Position mit der maximalen Intensität platziert.

Die Simulation startet mit einer zufällig gewählten Position. Die maximale Intensität $I_{max,1}$ außerhalb des Partikels und später aller vorhandenen Partikeln wird ermittelt. Die Position (x_2, y_2) wird gespeichert und ein neues Partikel wird durch Einsetzen von $b_2(x - x_2, y - y_2)$ auf dem simulierten REM-Bild platziert. Außerhalb dieser Partikel wird die nächste maximale Intensität $I_{max,2}$ gesucht und wenn $I_{max,2} > i_{min} \cdot I_{max,1}$ gilt, wird das nächste Partikel auf diese Position gesetzt. Es werden solange die Partikel gesetzt, bis $I_{max,n} < i_{min} \cdot I_{max,1}$ zutrifft. Danach wird die neue $I(x, y)$ unter Berücksichtigung aller gesetzten Partikel neu berechnet. Das simulierte REM-Bild $b_{total}(x, y)$ ist die Summe aller gesetzten Partikel [209], mit

$$b_{total}(x, y) = \sum_{i=1}^N b_i(x - x_i, y - y_i). \quad (3.11)$$

Die Simulation erlaubt eine leichte Überlappung der Partikel, um eine höhere Anzahl von Partikeln zu erreichen. Im Bereich der Überschneidung wird der höhere Helligkeitswert übernommen statt der Summe der Helligkeitsverteilung der Partikel. Dies simuliert ein natürlicheres Wachstum bei einer Überschneidung. Je nach gewähltem Parameter können durchaus alle Positionen mit Intensitäten oberhalb von 80% ($i_{min} = 0,8$) der maximalen Intensität besetzt werden. Der Algorithmus wird solange fortgesetzt bis ca. 6000 Partikel auf der Fläche platziert sind.

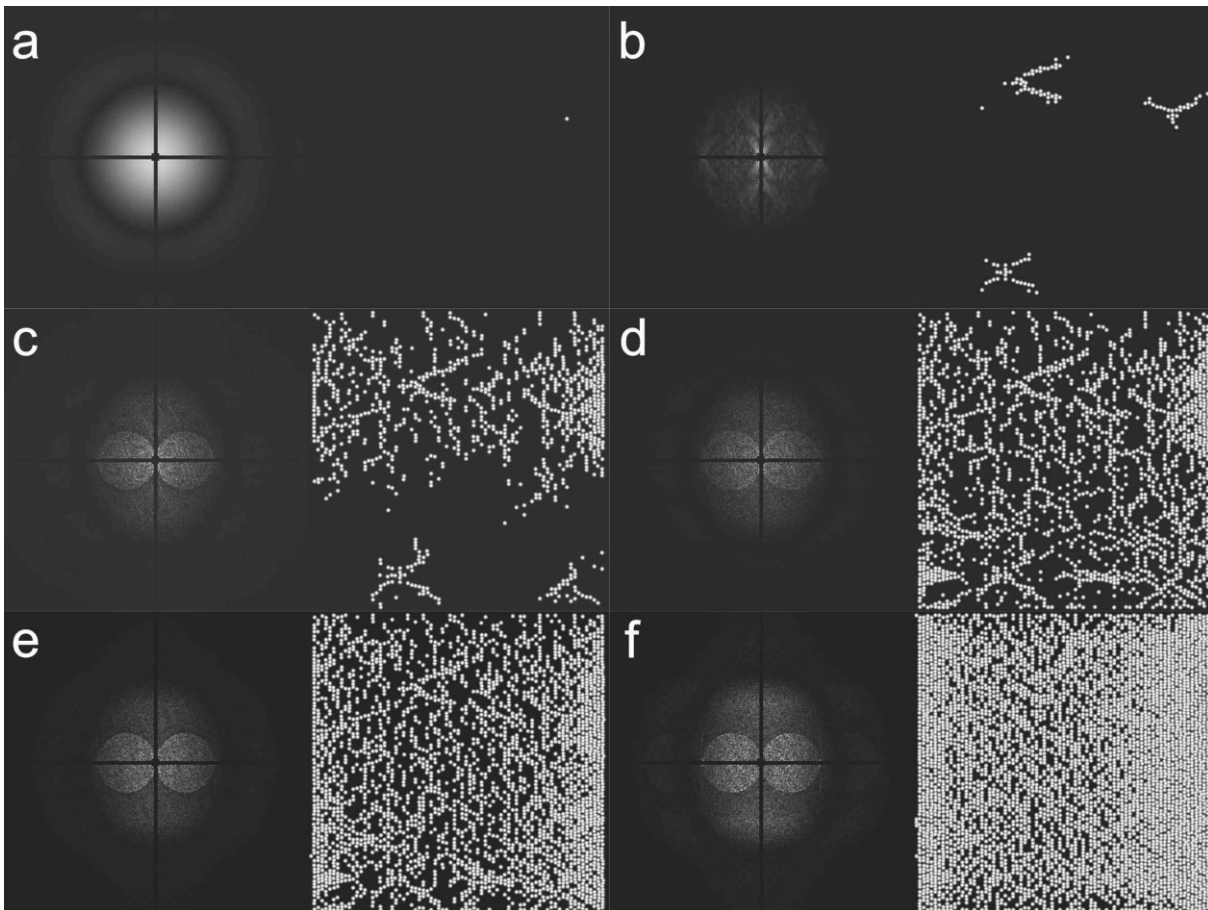


Abbildung 3.23 zeigt das simulierte Partikelwachstum (rechts) einer Schicht mit der entsprechenden Fourier Transformation (links) für **a)** ein Partikel, **b)** 100 Partikel, **c)** 1000 Partikel, **d)** 2000 Partikel, **e)** 3000 und **f)** 5000 Partikel. Aus [209].

Abbildung 3.23 zeigt Teilbilder mit einer unterschiedlicher Partikelanzahl der vorgestellten Simulation [209]. Jedes dieser Teilbilder zeigt links die Fourier-Transformation des rechten Bildes. Auf dem rechten Bild ist die simulierte Partikelschicht dargestellt. Es werden die Teilbilder von einem Partikel (s. Abbildung 3.23a) bis 5000 Partikel (s. Abbildung 3.23f) gezeigt. Es sei darauf hingewiesen, dass diese große Anzahl von Partikeln nur behandelt werden kann, weil delokalisierte SPPs vernachlässigt werden. Außerdem wird auf eine dreidimensionale Feldberechnung verzichtet. Der Algorithmus nimmt ein ideales zweidimensionales Wachstum von Nanopartikeln auf der Substratoberfläche an. Dies erscheint realistisch, weil die REM-Bilder der Silberinselschichten bei einer 5000-fachen Vergrößerung nur ein geringes dreidimensionales Wachstum von Silbernanopartikeln zeigen.

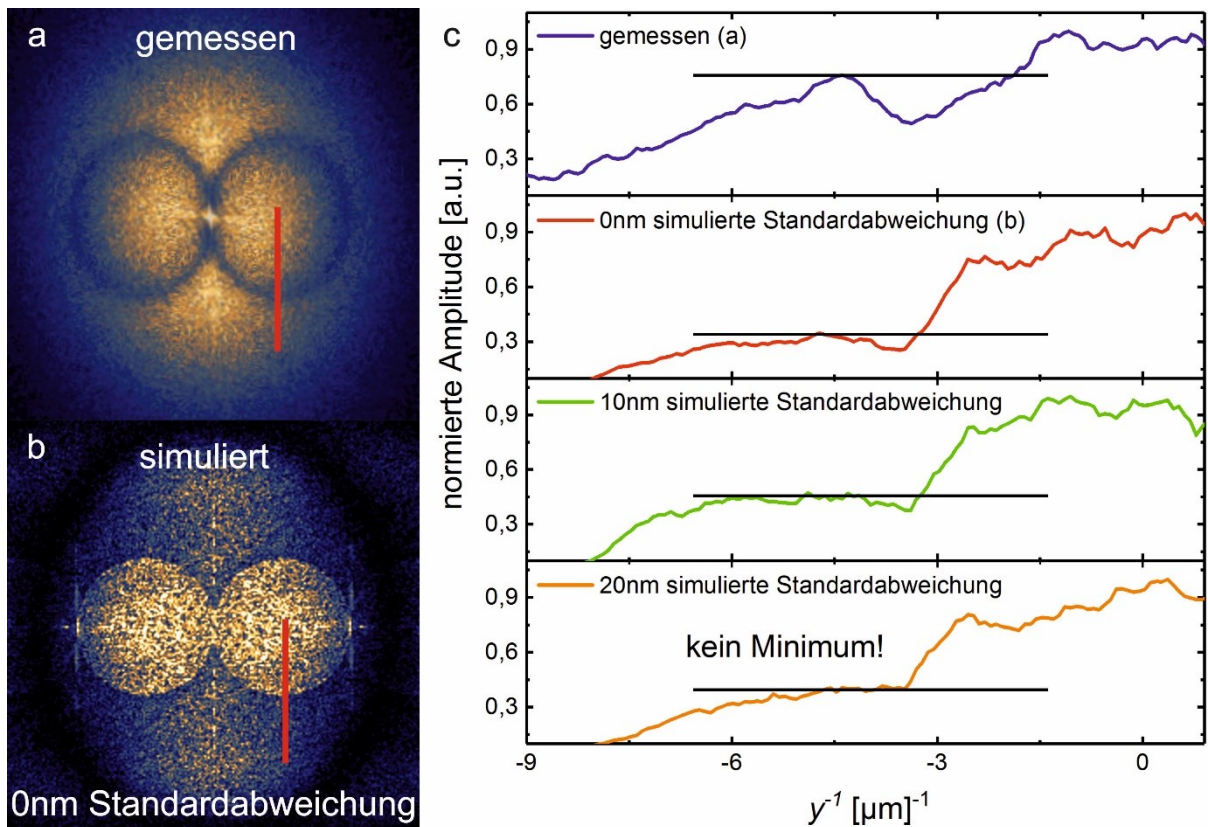


Abbildung 3.24 Simulation zur Silberpartikelausrichtung. **a)** gemessenes FTEM (s. Abbildung 3.16). **b)** Simuliertes FTEM mit identischen Laserparametern und einer Standardabweichung von null. **c)** Amplitudenprofilbild (rote Linie in Abbildung 3.24a und b) aus den FTEM zeigt die Form des Kreisminimums: Mit Erhöhung der Standardabweichung verschwindet das Minimum des Kreises. Aus [209].

Abbildung 3.24 zeigt das resultierende simulierte FTEM im Vergleich zum gemessenen FTEM [209]. Weil die einfallende ebene und die gestreute sphärische Welle gegenphasig sind, bilden die Kreise gemäß der Gleichungen (3.1), (3.2) ein Minimum, das stark von der Standardabweichung abhängt. Abbildung 3.24c zeigt die Amplitudenprofile des Kreisminimums für $\Delta x = \Delta y = 0$ (rote Kurve und Abbildung 3.24b), $\Delta x = \Delta y = 10\text{nm}$ (grüne Kurve) und $\Delta x = \Delta y = 20\text{nm}$ (orange Kurve). Bei einer Standardabweichung von 0nm wird ein ähnliches Minimum erzeugt, wie bei den experimentell ermittelten FTEM. Bei einer Standardabweichung von 20nm wird kein Minimum mehr beobachtet. Dieses Ergebnis weist auf eine Positioniergenauigkeit von deutlich unter 20nm hin [209].

Die Simulation erklärt auch, warum die für die Strukturbildung verantwortlichen elektromagnetischen Wellen in den FTEM dargestellt werden. Silbernanopartikel werden immer an der Position mit der maximalen Intensität platziert. Dies ist die Ursache der Strukturbildung mit der fotoinduzierten Abscheidung. Auf diese Weise werden die Eigenschaften der elektromagnetischen Wellen in der Silberinselschicht gespeichert. Die Simulation ist in der Lage, die Platzierung der Silbernanopartikel unter Berücksichtigung lokalisierter SPs genau zu beschreiben. Sie bestätigt ebenfalls die Annahme, dass die Ausrichtung der Partikel durch lokalisierte SPs verursacht wird.

Die neuartige Simulation zeigt jedoch auch die Grenzen der Strukturbildung. Die sphärische Streuwelle ist radial, folglich besitzt die Intensitätsverteilung ebenfalls einen radialen Charakter. Aus nanotechnologischer Sicht wäre die Herstellung zusätzlicher Randbedingungen durch Strukturierung des Substrats wünschenswert, um eine echte Kontrolle auch über einzelne Nanopartikel zu erreichen. Jedoch lassen diese sich nur schwer mit diesem Algorithmus realisieren, weil die Streuung an strukturierten Substraten momentan nicht berücksichtigt wird.

3.2.5. Strukturbildung mit delokalisierten Plasmonen

In Abschnitt 3.2.3 ist die Strukturbildung mit lokalisierten SPs gezeigt und in Abschnitt 3.2.4 mit Hilfe einer Computersimulation belegt worden. Die Strukturbildung mit überwiegend lokalisierten SPs ist jedoch nur unter einem großen Einfallswinkel und in paralleler Polarisation der anregenden Welle möglich. Abweichend davon kann eine Anregung von delokalisierten SPPs nicht mehr ausgeschlossen werden. Die Ursache liegt darin, dass mit der Existenz einer lateralen elektrischen Feldkomponente eine Anregung von delokalisierten SPPs möglich wird. In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, welchen Einfluss die Anregung von delokalisierten SPPs auf die Strukturbildung hat. In diesem Abschnitt wird ausschließlich der senkrechte Lichteinfall diskutiert.

Für den senkrechten Einfall ist eine Unterscheidung zwischen s- und p-Polarisation nicht mehr notwendig. Für $\theta_i = 0^\circ$ gilt für $\lambda_{x,s}^{-1} = \lambda_{x,p}^{-1} = 0$. Es bleibt nur ein zentrierter Kreis übrig, der durch Streuung an lokalisierten SPs verursacht wird. Abbildung 3.25 zeigt die entsprechenden FTEM für verschiedene Laserwellenlängen λ_0 . Wie bereits in Abschnitt 3.2.3 diskutiert, wird angenommen, dass es bei der Strukturbildung unter senkrechter Abscheidung zu einer Koexistenz von lokalisierten SPs und delokalisierten SPPs kommen kann. Die Koexistenz führt dazu, dass während der Strukturbildung lokalisierte SPs mit delokalisierten SPPs wechselwirken können. Eine theoretische Beschreibung dieser Wechselwirkung an einer dynamischen Struktur, welche aus mehreren tausend Silbernanopartikeln besteht, ist nur schwer realisierbar.

Jedoch ermöglichen die FTEM die Darstellung der elektromagnetischen Phänomene, die für die Strukturbildung verantwortlich sind. Die vertikalen Maxima (gelb) in den FTEM weisen darauf hin, dass sich die Silbernanopartikel in eine Gitterstruktur der Periode Λ anordnen. Die Anregung delokalisierte SPPs der Wellenlänge $\lambda_{SP} = \Lambda$, die sich in Richtung des anregenden elektrischen Feldes ausbreiten, lässt sich mit der Gitterkopplung berechnen [61], [209]:

$$\Lambda = \lambda_{SP} \xrightarrow{d_{Ag} \rightarrow \infty} \Lambda_{\infty} = \lambda_{SP\infty} = \lambda_0 \left(\sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon'_m}{\varepsilon_d + \varepsilon'_m}} \right)^{-1}. \quad (3.12)$$

ε_d stellt das Dielektrikum dar und ε'_m ist der Realteil der komplexen relativen Dielektrizität des Metalls. Für dicke und geschlossene Silberfilme ($d_{Ag} \rightarrow \infty$) ist die Wellenlänge der delokalisierten SPPs gegeben durch $\lambda_{SP\infty}$ (rechte Gleichung (3.12)). Die Maxima in den FTEM passen gut zur Dispersionsrelation zur Anregung von delokalisierten SPPs an der Grenzfläche Glas-Silber (s. Abbildung 3.26). Das bestätigt, dass die Maxima in den FTEM nicht nur ein Gitter zur Anregung von delokalisierten SPPs zeigen, sondern sie repräsentieren gleichzeitig die delokalisierten SPPs selbst [209]. Die Richtung des Gitters begründet sich damit, dass delokalisierte SPPs nur dann angeregt werden, wenn das Feld der einfallenden Welle parallel zum Wellenvektor [227], [239] des Gitters liegt. Dies ist gleichzeitig die Richtung der SPP-Ausbreitung. Das bestätigt die Annahme, dass die Strukturbildung mit lateralen Feldern durch die Anregung von delokalisierte SPPs verursacht wird [209].

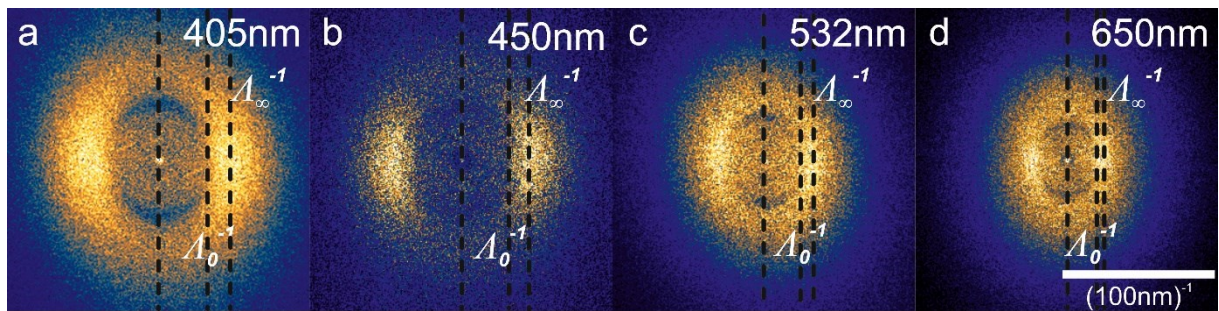


Abbildung 3.25 zeigt die FTEM der Strukturen bei senkrechter Abscheidung. Die Herstellung der entsprechenden Strukturen erfolgte mit Wellenlängen von **a)** $\lambda_0 = 405\text{nm}$, **b)** 450nm , **c)** 532nm und **d)** 650nm . Aus [209].

Es sei darauf hingewiesen, dass für die Ausbreitung von delokalisierten SPPs eine signifikante Massendicke der Struktur erforderlich ist. Zu Beginn der Strukturbildung sind jedoch nur einzelne Silbernanopartikel vorhanden. Zu Beginn der Silbernanopartikelabscheidung regen laterale Wellen lokalisierter SPs zur Streuung an. Diese Wellen breiten sich sowohl im Substrat als auch im Wasser aus. Daher reicht die kleinste Gitterperiode, welche durch die Abscheidung bestimmt wird von $\Lambda_0 = \frac{\lambda_0}{n_W}$ (Materialwellenlänge des Laserlichts in Wasser) bis Λ_{∞} . Diese Variation der Gitterperioden kann leicht in den FTEM in Abbildung 3.25a-d beobachtet werden [209].

In Abbildung 3.26a wird die Variation der Gitterstruktur durch die vertikalen durchgezogenen Linien hervorgehoben. Der gezeigte Bereich reicht von Λ_0 bis Λ_{∞} und ist ebenfalls in Abbildung 3.25 als Λ_0^{-1} bzw. Λ_{∞}^{-1} eingezeichnet. Λ_{∞} in Abbildung 3.26a ist der theoretische Verlauf der Dispersionsrelation für die Anregung von delokalisierten SPPs an der Silber-Glas-Grenzfläche (schwarz). Zur Berechnung der

schwarzen Kurve wird eine semi-infinite dicke Silberschicht angenommen. Damit eine Anregung bei senkrechter Einstrahlung mit λ_0 erfolgen kann, muss das Gitter die Gitterkonstante Λ_∞ aufweisen. Weiterhin ist die Gitterperiode Λ_0 zu Beginn der Abscheidung dargestellt und ist gleichzusetzen mit der Materialwellenlänge des Photons im Wasser (orange).

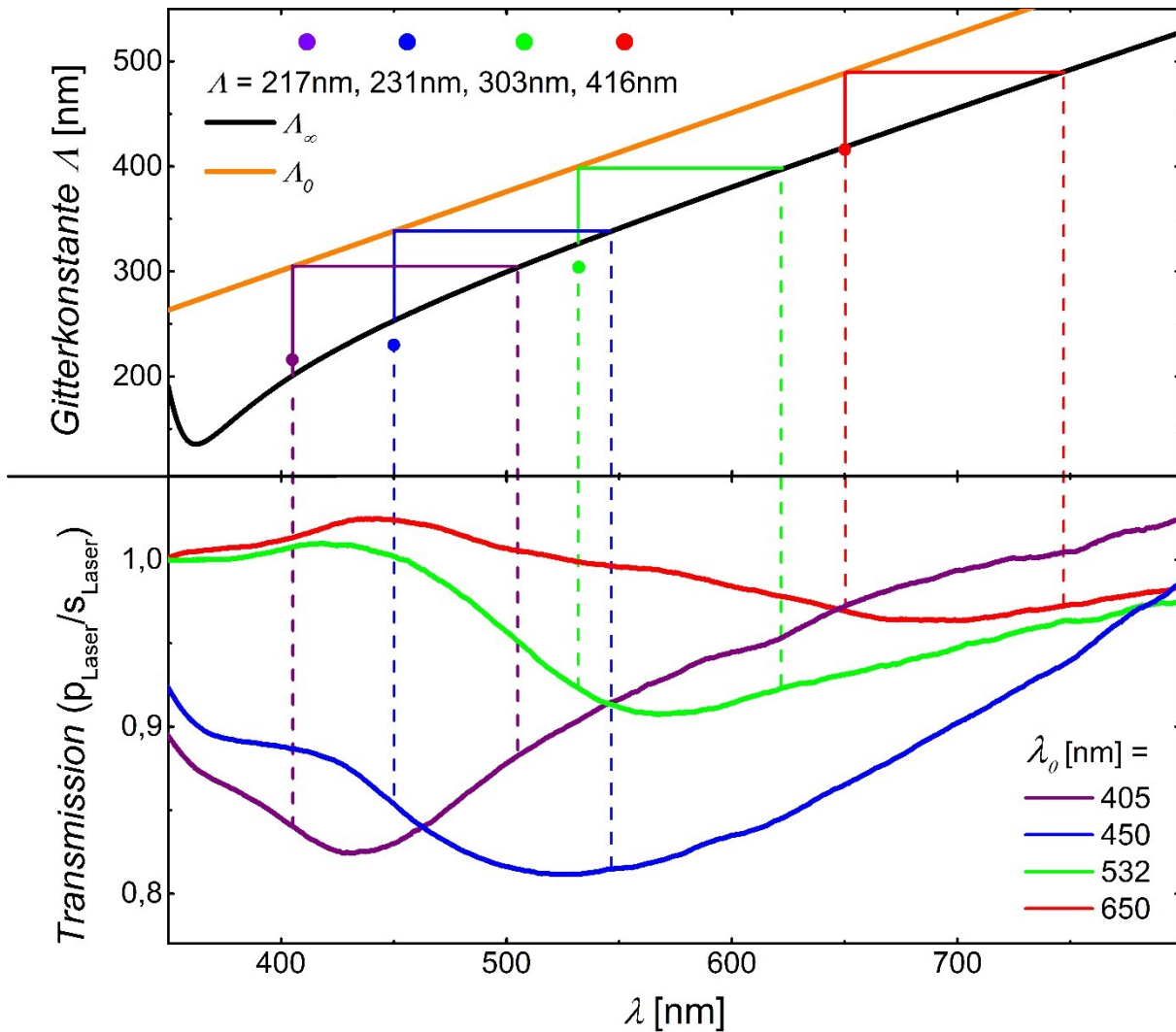


Abbildung 3.26 a) Gitterperiode Λ ermittelt aus den Maxima der FTEM (s. Abbildung 3.25) gezeigt als farbige Punkte im Vergleich zu den Grenzen Λ_0 und Λ_∞ . **b)** normiertes Transmissionsspektrum ($p_{\text{Laser}}/s_{\text{Laser}}$ mit p_{Laser} = Lichtpolarisation parallel zu k_A , s_{Laser} = Lichtpolarisation senkrecht zu k_A) der Strukturen aus Abbildung 3.25 a)-d). λ_0 entspricht der Vakuumwellenlänge des Lasers bei der Abscheidung. Die senkrechten gestrichelten Linien projizieren den Bereich zu erwartender Gitterperioden auf die Spektren. Zwischen den jeweiligen Linien wird das Minimum der Spektren erwartet, was in allen Fällen erfüllt wird. Aus [209].

Diese Veränderung von Λ_0 bis Λ_∞ führt ebenfalls zu einer Veränderung der Wellenlänge λ zur optimierten Wechselwirkung. Der Wellenlängenbereich zur optimierten Wechselwirkung ist als horizontale Linie in Abbildung 3.26 eingezeichnet. Dieser Wellenlängenbereich lässt sich ebenfalls in den optischen Eigenschaften des abgeschiedenen Silberinselfilms finden. Die größte Änderung in den Transmissionsspektren liegt zwischen dem Wellenlängenbereich zur Anregung von delokalisierten

SPPs mit einer Gitterkonstante von Λ_0 (entspricht Beginn der Abscheidung) und der idealen Gitterkonstante Λ_∞ zur Anregung von delokalisierten SPPs mit λ_0 (dicke geschlossene Silberschicht). In Abbildung 3.26b ist dieser Bereich mit den senkrecht gestrichelten Linien gekennzeichnet. Die verringerte Transmission des Lichts zeigt, welche Polarisation und Farbe des Laserstrahls zur Bildung der Struktur verwendet wurde.

Obwohl zu Beginn der Strukturbildung lokalisierte SPs dominieren und im späteren Abscheidungsprozess delokalisierte SPPs angeregt werden, bleibt der Einfluss delokalisierte SPPs weiterhin groß genug, um einen wesentlichen Beitrag zur Bildung der Silberinselschicht zu leisten. Weiterhin lässt sich aus den Messungen erkennen, dass die Polarisationsabhängigkeit stark von der anregenden Laserwellenlänge zur Bildung der Struktur abhängig ist. Strukturen, die mit kurzen Wellenlängen hergestellt sind, verursachen eine stärkere Polarisationsabhängigkeit von TM und TE. Im Gegensatz dazu wird der relative Unterschied in den Transmissionsspektren bei der Herstellung mit langen Wellenlängen kleiner. Für einen möglichst großen Unterschied zwischen der Transmission mit parallel und senkrecht polarisiertem Licht empfiehlt sich daher die Herstellung solcher Strukturen mit kurzwelligem Licht.

Unabhängig von den verwendeten Parametern lässt sich allgemein über die Strukturbildung mit der fotoinduzierten Abscheidung sagen, dass sie die beteiligten elektromagnetischen Phänomene abbildet. Die Platzierung der Silbernanopartikel führt zu einer maximalen Wechselwirkung mit der anregenden Welle, die diese Ausrichtung steuert. Wenn delokalisierte SPPs aufgrund der geringen Massendicke nicht angeregt werden können, dominiert die Streuung durch lokalisierte SPs. Bei ausreichender Massendicke und vorhandenem lateralem Feld entsteht ein Gitter zur optimierten Anregung von delokalisierten SPPs. Deshalb zeigen die FTEM in der Regel eine kombinierte Anregung von lokalisierten SPs und delokalisierten SPPs.

Die Strukturbildung mit der fotoinduzierten Abscheidung kann in der aktuellen Nanotechnologie Anwendung finden. Die hier gezeigte Methode verwendet nur eine Lichtquelle und ein unstrukturiertes Substrat. Es ist aber denkbar, dass klare Randbedingungen zur Beeinflussung der vorhandenen elektromagnetischen Wellen genutzt werden können, die eine direkte Kontrolle der Strukturbildung ermöglichen. Solche Randbedingungen können durch eine Strukturierung des Substrats vorgenommen werden. Dazu können Metallrahmen, plasmonische oder dielektrische Wellenleiter, Resonatoren und strukturierte Verstärkungsmedien eingesetzt werden. Anstelle eines Lasers können mehrere Lichtquellen genutzt werden. Durch eine geschickte Anordnung von mehreren Lichtquellen können Interferenzeffekte gezielt zur Strukturbildung im Nanometerbereich eingesetzt

werden. Außerdem erlaubt die Plasmonik die Führung und Fokussierung von elektromagnetischen Wellen, die eine genaue Positionierung im Nanometerbereich von Nanopartikeln führen können.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Silbernanopartikel durch Licht positioniert werden können. Während der Abscheidung wächst jedes Silbernanopartikel an der Position mit der maximalen lokalen Intensität. Diese Position ändert sich bei jedem neuen Nanopartikel. Auf diese Weise wird eine Rückkopplung zwischen dem Licht und der optisch beeinflussenden Nanostruktur erzeugt. Folglich wird durch das einfallende Licht eine einzigartige Struktur gebildet. Dies bewirkt nicht nur eine optimierte Wechselwirkung der Silbernanopartikelstruktur mit diesem Licht. Es ermöglicht auch die lokalen elektromagnetischen Phänomene, wie beispielsweise Streuung durch lokalisierte SP oder Anregung von delokalisierten SPPs, abzubilden, die durch das anregende Licht in der Nanostruktur verursacht werden. Dabei werden lokalisierte SPs durch Kreise in den FTEM sichtbar. Ihr Einfluss auf die Strukturbildung nimmt mit der normalen Feldkomponente der einfallenden Welle zu. Im Gegensatz dazu dominieren delokalisierte SPPs bei lateraler Feldeinwirkung, die durch zwei Maxima in der FTEM repräsentiert werden. Die Rückkopplung der plasmonischen Nanostruktur mit der anregenden Welle kann in der Optik und Nanotechnologie neue Möglichkeiten eröffnen, Nanostrukturen auf einfache Weise zu bilden.

3.3. Strukturbildung nach der Abscheidung

In Abschnitt 3.2 ist gezeigt, wie eine Strukturdefinition mit lokalisierten und delokalisierten Oberflächenplasmonen während einer Abscheidung stattfinden kann. Im Folgenden soll genauer untersucht werden, ob eine Strukturdefinition auch mit einer bereits vorhandenen Silberschicht möglich ist.

Die Strukturbildung mit lokalisierten SPs und delokalisierten SPPs erfordert eine metallische Schicht, andernfalls ist eine Anregung nicht möglich. Geschlossene und glatte Silberschichten erlauben die Anregung von delokalisierten SPPs, allerdings nur unter bestimmten Voraussetzungen. Dazu müssen Parameter, wie Einfallswinkel und Polarisation des einfallenden Lichts, aber auch der Brechungsindex des umgebenden Mediums stimmen. Eine weitere Herausforderung ist, dass die Anregung von delokalisierten SPPs an eine geschlossene und glatte Metallschicht aus Luft bzw. Vakuum nicht möglich ist. Die Anregung gelingt in diesem Fall nur mit der Verwendung eines zusätzlichen Prismas (Kretschmann-Räther Konfiguration) [227].

Für direkte Anregung aus der Luft und ohne die Verwendung eines Prismas muss die metallische Schicht zusätzlich strukturiert werden. Es lassen sich periodische eindimensionale als auch zweidimensionale Gitter (Gitterkopplung) [227] und Vertiefungen verwenden [240]. Eine Kombination aus Gitter und Prisma ist ebenfalls möglich [227], erhöht jedoch den technischen Aufwand.

Eine weitere Herausforderung zur Anregung von delokalisierten SPPs ist die starke Abhängigkeit zwischen Winkel, anregender Wellenlänge und Polarisation. Senkrecht polarisiertes Licht erlaubt keine Anregung [227]. Die Verwendung einer Weißlichtquelle führt zwar zu einer sicheren Anregung von delokalisierten SPPs auch ohne die genaue Kenntnis des Einfallswinkels, jedoch wird nur eine geringe Intensität in delokalisierte SPPs angeregt. Bei jedem Einfallswinkel kann nur ein schmaler Spektralbereich zur Anregung führen. Hohe energetische Verluste zur Strukturbildung sind die Folge. Die effiziente Anregung von delokalisierten SPPs zur Strukturbildung benötigt daher eine genaue Kenntnis aller Parameter.

Lokalisierte SPs lassen sich an geometrisch einfachen Partikelstrukturen anregen. Sphärische und elliptische Partikel sind ebenso geeignet wie Nanostäbchen (engl. nanorods) [47]. Auch eine raue Metallschicht [227] und metallische Inselfilme können genutzt werden [56], [209]. Die optimale Anregung von lokalisierten SPs an einer metallischen Nanostruktur und an Inselfilmen ist ebenfalls von Wellenlänge, Einfallswinkel und Polarisation des einfallenden Lichts abhängig. Trotzdem unterliegt die Anregung von lokalisierten SPs an solchen Strukturen weit geringeren Einschränkungen, weil sie einen breiteren Parameterbereich zulässt im Vergleich zur Anregung von delokalisierten SPPs. Eine Anregung findet auch statt, wenn Abweichungen von den optimalen Parametern vorhanden sind. Insbesondere ist die Anregung an sphärischen Partikel aufgrund ihrer Geometrie wesentlich unempfindlicher gegenüber Variationen der Polarisation und des Einfallswinkels. Partikel ab einem Durchmesser von ca. 50nm [24], [50] und metallische Inselfilme können mehrmodig angeregt werden [241], wodurch der nutzbare Spektralbereich zur Anregung zusätzlich erhöht wird. Deshalb kann auch eine unpolarisierte Lichtquelle mit einem breiteren Spektralbereich zur Anregung genutzt werden.

Die Bildung von metallischen Inselfilmen lässt sich auf vielfältige Weise realisieren. Eine thermische Behandlung einer vorhandenen metallischen Dünnschicht mit einer Massendicke von ca. fünf bis acht Nanometer kann zur Bildung von separierten Partikeln führen [241], [242]. Mit der zeitlichen Dauer und Temperatur der thermischen Behandlung lässt sich sogar die Größe und damit die Resonanzfrequenz von lokalisierten SPs kontrollieren [241].

Eine physikalische Gasphasenabscheidung auf hydrophoben Substraten kann ebenfalls zur Bildung einer Inselfschicht führen. Die Morphologie einer abgeschiedenen Schicht wird unter anderem von der Oberflächenenergie des Substrats bestimmt. Die Verwendung eines Substrats mit geringer Oberflächenenergie kann die Bildung eines Inselfilms unterstützen. PDMS besitzt eine geringe Oberflächenenergie von $19,8\text{mJ/m}^2$ [107] und ist deshalb gut zur Bildung eines Inselfilms geeignet. Auf eine nachträgliche thermische Behandlung nach der Abscheidung kann verzichtet werden.

Außerdem führt die geringe Oberflächenenergie zu einer geringen Haftung der Partikel auf dem Substrat. Die geringe Haftung erlaubt es den Partikeln, sich neu zu orientieren, um eine Morphologieänderung zur Strukturbildung zu begünstigen. Das weiche Substrat ermöglicht die Herstellung dehnbare Strukturen, und die Biokompatibilität des PDMS macht den Einsatz für zukünftige Anwendungen in der Medizin möglich. Ohne hohen technischen Aufwand und zusätzliche Behandlung ermöglicht das PDMS-Substrat die Bildung einer Inselfschicht, die es erlaubt, lokalisierte SPs effektiv mit Weißlicht anzuregen. Aus diesen Gründen erscheint es sinnvoll, die Strukturbildung mit lokalisierten SPs auf einem PDMS-Substrat durchzuführen.

3.3.1. Morphologieänderung von Silberinselfilmen

Die optischen Eigenschaften von Silberinselfilmen hängen stark von der Morphologie ab. Die Unterschiede lassen sich leicht mit dem bloßen Auge beobachten, wie in Abbildung 3.27 zu sehen ist [56]. In Abbildung 3.27 sind zwei Silberinselfilme auf einem PDMS-Substrat gezeigt. Die Abscheidung des Silberinselfilms erfolgte mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD). Die Massendicke der abgeschiedenen Silberschicht beträgt ca. 12nm . Nach der Abscheidung sehen die Silberinselfilme rötlich aus (s. Abbildung 3.27 links) und zeigen eine Farbänderung nach grau/ blau, wenn sie an der Luft (42% relative Luftfeuchtigkeit (RH), 22°C) gelagert werden (s. Abbildung 3.27 rechts).

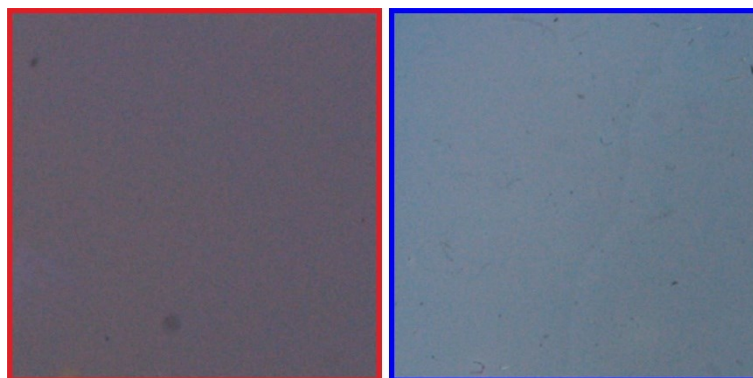


Abbildung 3.27 Die Farbänderung durch die Lagerung an der Luft (42%RH, 22°C) lässt sich mit bloßem Auge erkennen. Unmittelbar nach der Abscheidung erscheint die Probe rötlich (rechts) und nach mehreren Stunden an der Luft (42%RH, 22°C) blau/ grau. Aus [56].

Abbildung 3.28a zeigt den Transmissions- und Reflexionsgrad solcher Silberinseln während der spektralen Änderung. Es ist erkennbar, dass sich mit der Zeit der Bereich oberhalb der Plasmawellenlänge des Silbers ($\lambda = 330\text{nm}$), das Transmissionspektrum, allmählich von einer „V“ ähnlichen Form in eine „L“ ähnliche Form ändert. Abbildung 3.28b zeigt den Verlauf der Absorption vor und nach der Lagerung an der Luft (42% RH, 22°C) [56]. Die Pfeile weisen auf die Richtung der Änderung hin. Die Lagerung verursacht eine gesteigerte Absorption im roten und infraroten Spektralbereich, gleichzeitig nimmt die Absorption im blauen Spektralbereich ab. Die Transmission ändert sich von einem zunächst rötlichen Spektrum zu bläulich (s. Abbildung 3.27). Interessanter Weise ändern sich die optischen Eigenschaften ebenfalls, wenn der Silberinselnfilm in Dunkelheit gelagert werden. Eine Fotooxidation des Silberinselnfilms, wie sie bei hohen Lichtintensitäten beobachtet wird, kann deshalb ausgeschlossen werden [56], [243].

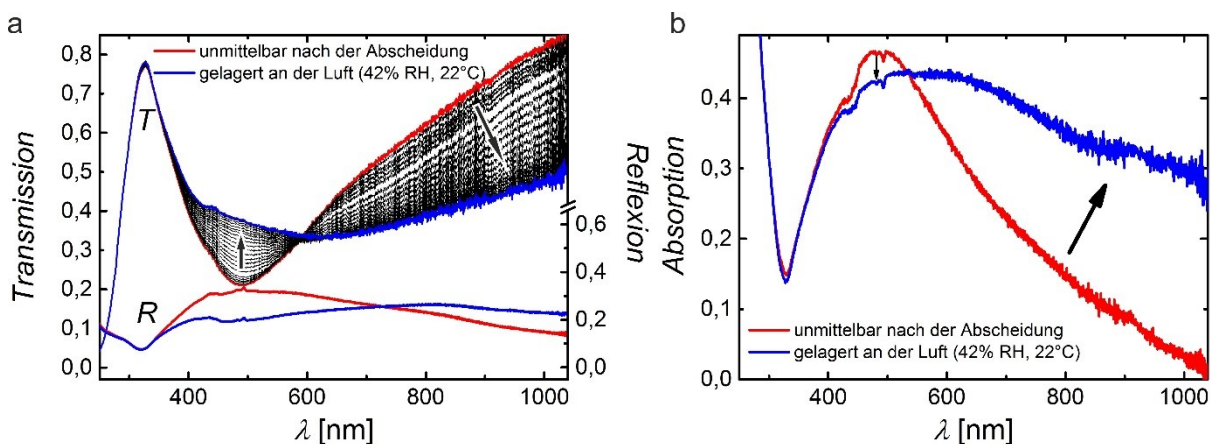


Abbildung 3.28 Spektroskopische Analyse der Farbveränderung für unbehandelte Proben. **a)** Die Transmission von 330nm bis 1040nm ändert sich von einem „V“ ähnlichem (rot) zu einem „L“ ähnlichem (blau) Verlauf, wenn sie an der Luft gelagert werden. In **b)** ist die Änderung der Absorption dargestellt. Aus [56].

Die Zusammensetzung der Luft besteht hauptsächlich aus Stickstoff und Sauerstoff. Nur ein geringer Teil besteht aus Wasser. Dabei macht Stickstoff mit ca. 77% den größten Teil aus. Zu etwa 21% besteht die Luft aus Sauerstoff und, je nach Luftfeuchtigkeit, zu etwa einem Prozent aus Wasser [244]. Die absolute Menge des Wassers, welche im gasförmigen Aggregatzustand vorhanden ist, ist weiterhin von Temperatur und Druck abhängig. In der Regel wird der aktuelle Wassergehalt relativ zur Sättigung (100%) angegeben und als relative Luftfeuchtigkeit (RH) bezeichnet.

Eine spektroskopische Untersuchung kann zeigen, welcher Teil der Luft zu einer Änderung der optischen Eigenschaften des Silberinselnfilms führt. Dazu werden verschiedene Gase in eine Probenkammer eingelassen und gleichzeitig auf ihre Transmission untersucht. Hier wird nach dem Ausschlussprinzip vorgegangen.

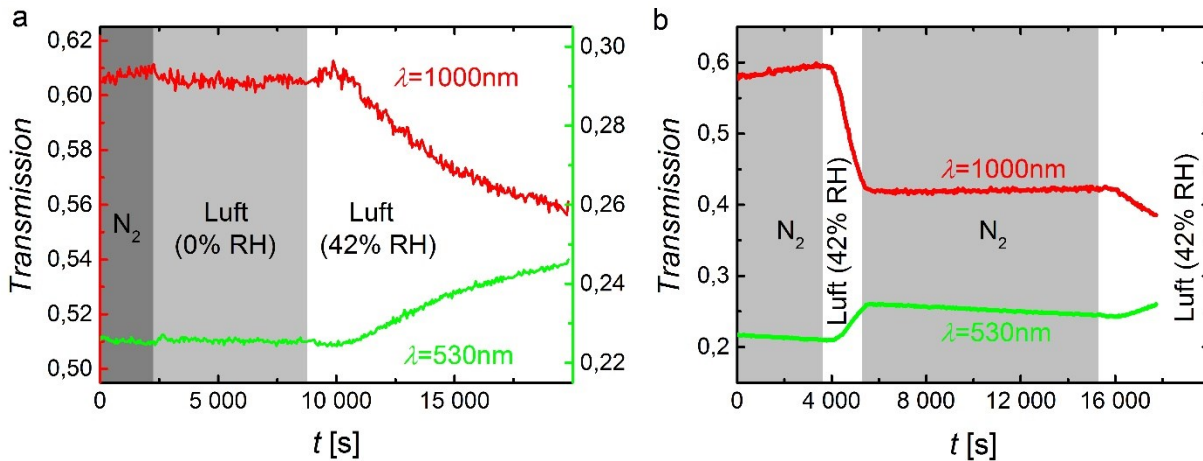


Abbildung 3.29 a) Zeitabhängige Analyse der Transmission unter Einfluss verschiedener Gase. Trockene Luft, wie auch reiner Stickstoff zeigen keinen Einfluss auf die Transmission des Silberfilms. Wohingegen unbehandelte Luft eine Entwicklung der Probe verursacht. Dies identifiziert Wasser als Ursache. **b)** Die Entwicklung lässt sich durch Änderung der Atmosphäre unterbrechen und fortsetzen. Aus [56].

Abbildung 3.29 zeigt die Transmission der Probe für grünes (530nm) und infrarotes Licht (1000nm) in Abhängigkeit der Zeit. Anfänglich wird die Probenkammer mit reinem Stickstoff (99,999%) gespült, nach ca. 2500 Sekunden wird behandelte Luft (0% RH, 22°C) in die Probenkammer geleitet. Es lässt sich nur eine sehr geringe Änderung der Spektren beobachten, was jedoch nicht den beobachteten Effekt der spektralen Änderung in Abbildung 3.28 erklärt. Stickstoff und Sauerstoff können deshalb als Ursache ausgeschlossen werden. Nach weiteren 5000 Sekunden wird unbehandelte Luft (42% RH, 22°C) in die Kammer geleitet. Es kann eine Änderung in der Transmission beobachtet werden. Dies lässt den Schluss zu, dass die in Abbildung 3.28 beobachtete spektrale Änderung direkt auf das Wasser aus der Luft zurückzuführen ist. Wasser ist folglich die Ursache dieses Effekts. In der Literatur wird ebenfalls von einer Farbveränderung von Silbernanopartikel in Anwesenheit von Wasser berichtet. Allerdings wird darin zur Erklärung ein Halbleiter benötigt und die Farbveränderung auf eine Anregung von lokalisierten SPs zurückgeführt [245]. Die hier beschriebene Änderung der Transmission benötigt jedoch keinen Halbleiter oder die Anregung von lokalisierten SPs, da sie auf PDMS im Dunklen stattfindet. Abbildung 3.29b zeigt zudem, dass die spektrale Änderung angehalten und später weiter fortgeführt werden kann. Auf diese Weise können optische Eigenschaften genau eingestellt werden.

Die spektrale Änderung ist hier über einen Zeitraum von mehreren Stunden zu beobachten. Es hat sich jedoch gezeigt, dass flüssiges Wasser die spektrale Änderung beschleunigt. Die spektrale Änderung wird ebenfalls durch einen Anstieg der Temperatur des Wassers erhöht. Die Änderung dauert wenige Minuten bei einer Wassertemperatur von ca. 45°C [56]. Eine Erhöhung der Wassertemperatur beschleunigt die spektrale Änderung. Beträgt die Wassertemperatur 70°C, benötigt die Änderung nur wenige Sekunden [56].

Die Änderung der optischen Eigenschaften von Silberinselfilmen lässt sich auf eine Veränderung der Morphologie zurückführen. Untersuchungen mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) belegen diese Morphologieänderung. Abhängig von der Behandlungsmethode können unterschiedliche Morphologien des Silberinselfilms festgestellt werden. Abbildung 3.30 zeigt die Topografie von Silberinselfilmen auf dem PDMS-Substrat, welche mit unterschiedlichen Aggregatzuständen des Wassers behandelt wurden.

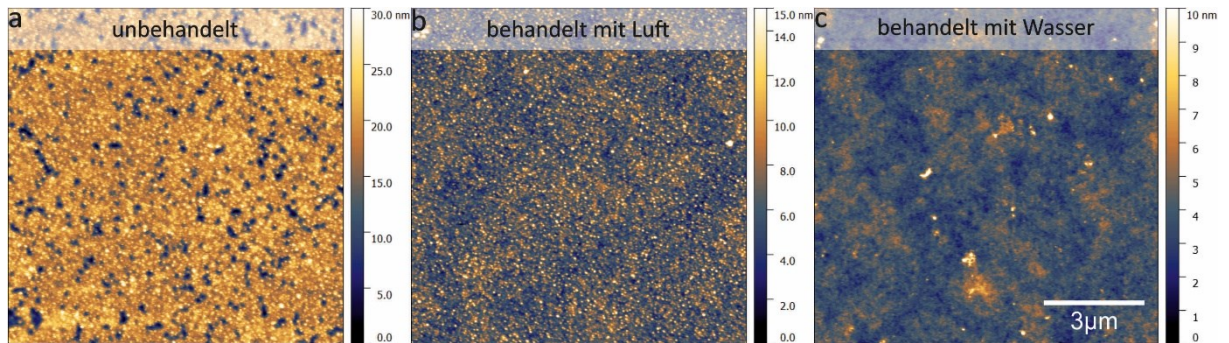


Abbildung 3.30 AFM-Bilder von PVD-Silberinselfilmen mit ca. 12nm Massendicke mit unterschiedlicher Behandlung. **a)** Unbehandelter Silberinselfilm, **b)** Behandlung des Silberinselfilms mit Luft (42% RH, 22°C) und **c)** mit flüssigem Wasser.

Am unbehandelten Silberinselfilm lassen sich einzelne kleine Partikel erkennen, die einen Durchmesser von ca. 50nm besitzen. Einige größere Ansammlungen von Partikeln werden ebenfalls beobachtet. Der Silberinselfilm ohne Behandlung weist eine Rauigkeit von ca. 21,3nm (rms) auf, während eine Behandlung mit unbehauelter Luft (42% RH, 22°C) dazu führt, dass der Silberinselfilm glatter wird. Die Behandlung reduziert die Rauigkeit auf ca. 0,9nm (rms). Größe und Höhe dieser Partikel sind im Vergleich zur unbehandelten Schicht geringer geworden. Trotz der geringeren Rauigkeit lassen sich weiterhin einzelne Partikel erkennen. Die Rauigkeit lässt sich mit einer Behandlung mit flüssigem Wasser noch weiter reduzieren. Nach der Behandlung sind nur noch wenige Silberpartikel und Partikelansammlungen zu erkennen. Die Rauigkeit des Silberinselfilms beträgt ca. 0,73nm (rms).

Die AFM-Untersuchung zeigt, dass Silberinselfilme in Gegenwart von Wasser zu einer glatten Silberdünnschicht koaleszieren. Dieses Verhalten deckt sich ebenfalls mit der spektroskopischen Analyse. Dünne geschlossene Silberschichten sehen in Transmission bläulich aus, wohingegen Silberinselfilme eine Absorption im blau-grünen Spektralbereich aufweisen können [241], [246].

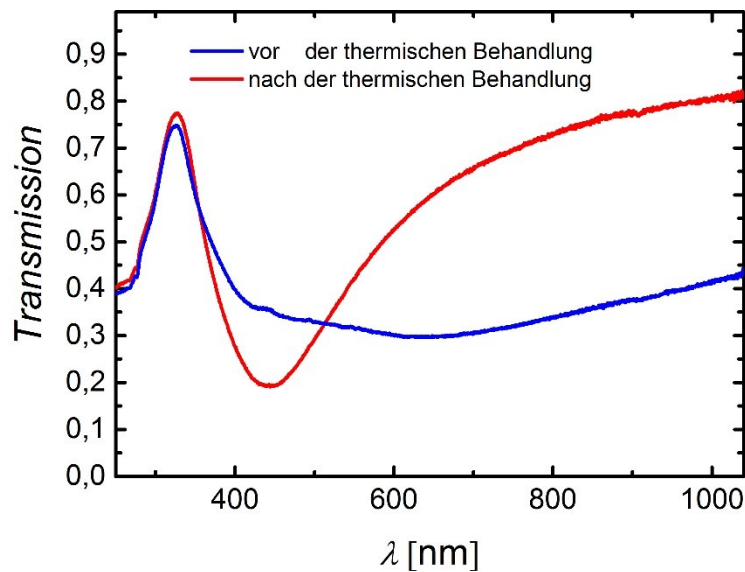


Abbildung 3.31 Einfluss der thermischen Behandlung auf einen Silberinsselfilm. Ein Silberinsselfilm mit ca. 12nm Massendicke ist mehrere Stunden mit Luft (42% RH, 22°C) behandelt worden (blau). Nach der thermischen Behandlung (rot) bildet sich ein „V“ ähnlicher Verlauf in der spektralen Transmission, vergleichbar mit einer unbehandelten Probe, vor der Behandlung mit Luft (42% RH, 22°C). Die thermische Behandlung besitzt demnach einen gegenteiligen Effekt. Aus [56].

Die Koaleszenz von Silbernanopartikeln lässt sich durch eine thermische Behandlung wieder umkehren. Die thermische Behandlung führt zu einer Austrocknung der Silberdünnschicht und zu einer erhöhten Trennung der Silbernanopartikel. Es bildet sich wieder ein Silberinsselfilm. In Abbildung 3.31 sind die Transmissionsspektren nach mehrstündiger Behandlung mit Luft (42% RH, 22°C) gezeigt und anschließender thermischer Behandlung. Hier zeigt sich die Rückkehr von einem „L“ ähnlichen zum „V“ ähnlichen Verlauf in der Transmission. Dieses Spektrum nach der thermischen Behandlung ist durchaus mit dem in Abbildung 3.28a gezeigten Spektrum vergleichbar.

Aufgrund der thermischen Behandlung findet eine Blauverschiebung und Verengung des Absorptionsspektrums statt [241]. Die thermische Behandlung und die AFM-Untersuchung von Silberinsselfilmen hat zeigt, dass die Breite der Absorptionsspektren durch Inter-Partikel-Wechselwirkungen bestimmt wird [13]. Die thermische Behandlung der Probe führt zu den erwarteten spektralen Veränderungen und ist zu einem gewissen Grad reversibel unter den Einfluss von Wasser [56].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die optische Änderung von unbehandelten Proben, die mit Luft (42% RH, 22°C) oder Wasser behandelt werden, ein inverses Verhalten zeigt. Es ist daher leicht zu folgern, dass sich die Silbernanopartikel in Anwesenheit von Wasser zu einer geschlossenen Silberdünnschicht vereinigen. Ließe sich die Koaleszenz kontrollieren, könnten auf diese Weise die optischen Eigenschaften von Silberinsselfilmen gezielt eingestellt werden.

3.3.2. Beeinflussung der Koaleszenz zur Strukturbildung

Die Partikelabstände von Silberinselfilmen auf PDMS-Substraten und die daraus folgenden optischen Eigenschaften lassen sich mit Wasser gezielt verändern. Nur eine Verkapselung, die als Barriere für äußere Einflüsse fungiert, könnte dieses Phänomen für einen längeren Zeitraum unterbinden. Das Aufbringen einer Dünnschichtverkapselung zum Zwecke der Strukturierung erscheint jedoch wenig vielversprechend. Je kleiner die geschützten Bereiche würden, umso mehr würde seitliche Diffusion die Wirkung der Verkapselung reduzieren.

Entsprechend wäre es hilfreich, die Empfindlichkeit gegenüber dem Wasser lokal unterbinden zu können. Dadurch blieben die optischen Eigenschaften der Silberinselfilme an diesen Stellen erhalten. Die Koaleszenz wäre mit lokaler Kontrolle dauerhaft einstellbar.

Tatsächlich kann die Morphologieänderung durch eine Weißlichtbelichtung (20min, 13,8mW/cm², $\lambda > 330\text{nm}$) unterbunden werden [56]. Deshalb sind Belichtungsmasken einsetzbar, wie sie in der klassischen Fotolithografie zum Einsatz kommen. Auf diese Weise können gezielt Bereiche belichtet werden, um die optischen Eigenschaften während der Wasserbehandlung zu erhalten. Abbildung 3.32 zeigt die Strukturbildung mit Weißlichtbelichtung an Silberinselfilmen auf einem PDMS-Substrat [56]. Die Belichtungsmaske ist in der Mitte der Abbildung zu erkennen.

Es ist wichtig darauf hinzuweisen, dass die Belichtung mit Weißlicht die optischen Eigenschaften der Silberinselfilme nicht beeinflusst. Auch die Belichtung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre ändert die optischen Eigenschaften der Silberinselfilme nicht und führt nicht zur Strukturbildung. Ansonsten wäre eine Strukturbildung unmittelbar nach der Belichtung zu erwarten. Dies kann jedoch nicht beobachtet werden (s. Abbildung 3.32b). Deshalb darf der Belichtungsprozess nicht mit einer Fotooxidation von Silbernanopartikeln verwechselt werden. Eine Fotooxidation wird bei hohen Intensitäten beobachtet, die um ca. fünf Größenordnungen höher sind als die hier verwendeten [56], [243]. Außerdem führt die Fotooxidation von Silber zu einer sofortigen Veränderung der optischen Eigenschaften.

Jedoch ändern sich während der Behandlung mit Luft (42% RH, 22°C) nur die Bereiche, die nicht belichtet wurden (s. Abbildung 3.32). Die belichteten Bereiche bleiben unverändert. Nach der Weißlichtbeleuchtung des Silberinselfilms wird die Struktur der Belichtungsmaske auf den Silberinselfilm übertragen. Interessanterweise erscheint die Struktur langsam auf dem Silberinselfilm, wenn eine Behandlung mit Luft (42% RH, 22°C) nach der Belichtung vorgenommen wird. Die

Koaleszenz von Silbernanopartikeln kann in diesem Zusammenhang als Entwicklung bezeichnet werden, analog zur klassischen Fotolithografie.

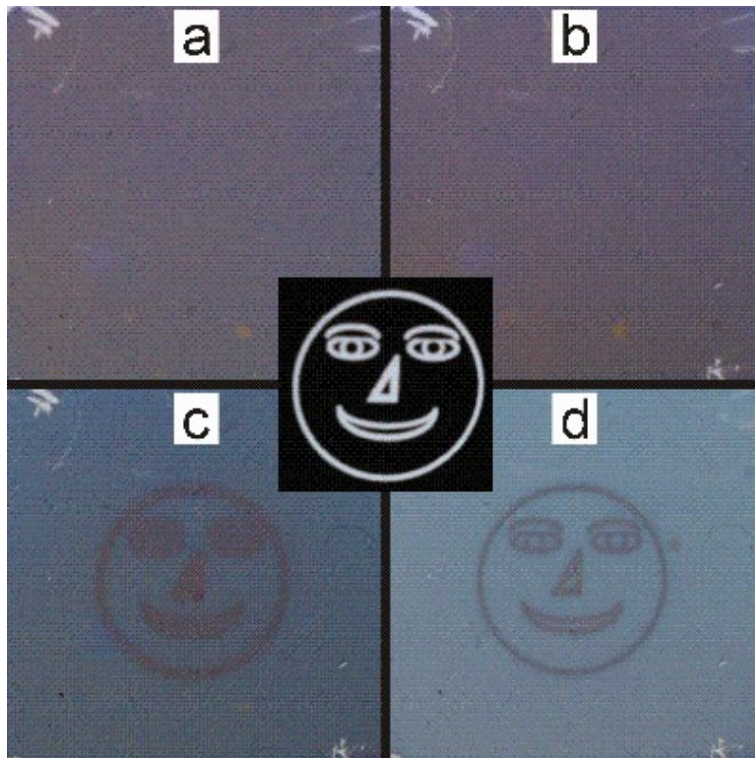


Abbildung 3.32 Die Struktur der Schattenmaske (mitte) wird auf den Silberinselfilm übertragen. **a)** unbelichtet **b)** unmittelbar nach der Belichtung, **c)** nach ca. 25% der Entwicklungszeit, **d)** nach vollständiger Entwicklung. Die Struktur wird hier mit unbehandelter Luft entwickelt (42% RH, 22°C) und dauert mehrere Stunden. Im warmen Wasser (45°C) benötigt die Entwicklung weniger als 1 Minute und mit höherer Temperatur ist die Entwicklung in wenigen Sekunden abgeschlossen. Während der Entwicklung erscheinen die unbelichteten Bereiche heller und ihre Farbe ändert sich von rötlich zu blau-grau (s. Abbildung 3.27). Der Durchmesser des Gesichts beträgt 8mm. Aus [56].

Die Belichtung im Vakuum und im reinen Stickstoff führt nicht zu der Strukturbildung, wie sie in Abbildung 3.32 gezeigt ist. Stattdessen verursacht die Behandlung mit Luft (42% RH, 22°C) die gleiche Partikelkoaleszenz, wie in den Bereichen, die keiner Belichtung ausgesetzt gewesen sind. Für die Belichtung in wasserfreier Luft (0% RH, 22°C) oder reinem Sauerstoff wird jedoch eine Strukturbildung während der Behandlung mit Luft (42% RH, 22°C) beobachtet.

Abbildung 3.33 zeigt die spektroskopische Analyse der oben beschriebenen Beobachtung. Während für die unbelichteten Flächen eine Koaleszenz der Silbernanopartikel zu der erwarteten Änderung von „V“ ähnlicher zu „L“ ähnlicher Form des Transmissionsspektrums führt (s. Abbildung 3.33a schwarz), bleiben die Silbernanopartikel im belichteten Bereich nahezu unbeeinflusst von der Behandlung mit Luft (42% RH, 22°C) (s. Abbildung 3.33a rot). Andernfalls wäre eine signifikante Änderung in der Transmission zu erwarten. Die Weißlichtbeleuchtung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre verhindert

offenbar die Koaleszenz des Silberinselfilms auf der PDMS-Oberfläche während der Behandlung mit Luft (42% RH, 22°C). Die Morphologie des Silberinselfilms bleibt dadurch erhalten. Da die beleuchteten Bereiche dauerhaft stabil gegen Wasser sind, muss die Beleuchtung eine langfristige Beeinflussung der Silberinselschicht hervorrufen. Deshalb können kurzlebige Prozesse, wie die optische Anregung von lokalisierten SPs, Ladungsträgern und Ionen als Ursache ausgeschlossen werden [56].

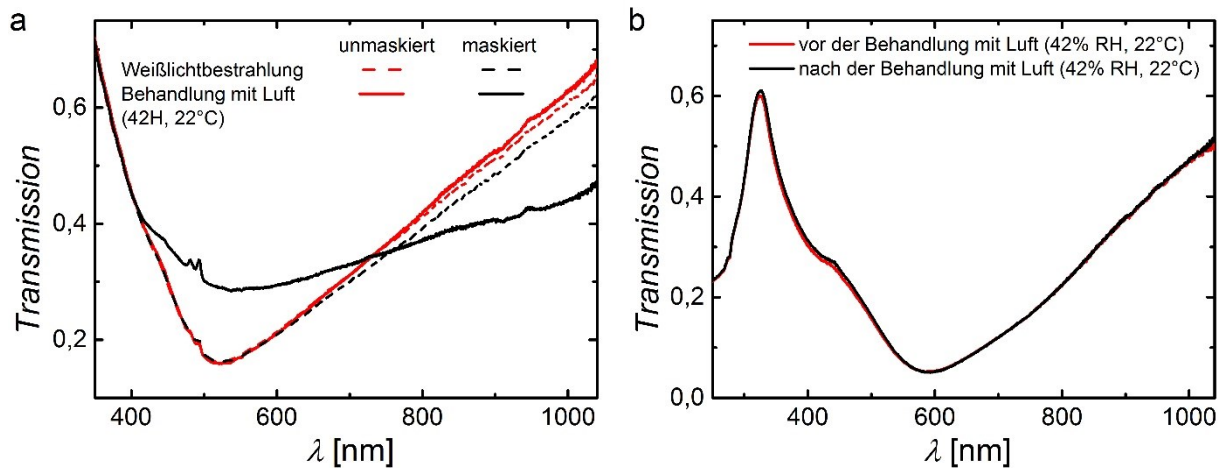


Abbildung 3.33 a) Spektroskopische Analyse des Effekts bei Belichtung mit anschließender Entwicklung in Luft (22°C, RH 42%, 20h). Eine Probe (rot) ist unter reinem Sauerstoff belichtet (20min, 13,8mW/cm²) und zeigt nahezu keine Veränderung während der Entwicklung. Die zweite Probe (schwarz) wurde mit einer Maske abgedeckt während der identischen Behandlung. Es werden die typischen Veränderungen beobachtet. **b)** Einfluss der Monolage MPTMS ((3-mercaptopropyl)-trimethoxy-silane) als Haftvermittler. Nach mehreren Stunden Entwicklung lässt sich keine Änderung in der Transmission beobachten. Aus [56].

Ein ähnliches Verhalten wie bei der Weißlichtbeleuchtung lässt sich ebenfalls mit einem Haftvermittler erreichen. Dazu wird vor der Silberabscheidung das PDMS-Substrat mit dem Haftvermittler (3-mercaptopropyl)-trimethoxysilan (MPTMS) behandelt. Der Haftvermittler besitzt die Eigenschaft, die Adhäsion von Silber an dem PDMS-Substrat zu erhöhen [56]. Der Haftvermittler bildet eine Monolage auf der Substratoberfläche [56]. Eine anschließende physikalische Gasphasenabscheidung von Silber und darauf folgende Behandlung mit Luft (42% RH, 22°C) zeigt selbst nach mehreren Stunden keine Änderung der optischen Eigenschaften (s. Abbildung 3.33b). Daraus lässt sich schließen, dass die Morphologie der Silberschicht erhalten bleibt, ansonsten wäre eine Änderung der Transmission zu beobachten gewesen. Folglich entfällt die Sensitivität des Silberinselfilms bei Kontakt mit Wasser nahezu vollständig. Die obigen Ergebnisse lassen schließen, dass die Belichtung lokal die Adhäsion der Silbernanopartikel auf dem PDMS-Substrat erhöht. Folglich ist die beschriebene Morphologieänderung an Luft (42% RH, 22°C) auf die schwache Adhäsion der Silbernanopartikel auf der PDMS-Oberfläche zurückzuführen.

Die fehlende Koaleszenz der Silberinselfilme an den belichteten Bereichen während der Behandlung mit Luft (42% RH, 22°C) kann deshalb ebenfalls auf die erhöhte Adhäsion der Silbernanopartikel mit dem PDMS-Substrat zurückgeführt werden. Eine mögliche Fotooxidation von Silbernanopartikeln, die die Adhäsion erhöht, kann ausgeschlossen werden. Ansonsten wäre eine Adhäsionszunahme nicht nur auf PDMS, sondern auch auf Glassubstraten zu beobachten gewesen. Außerdem erfordert die Fotooxidation von Silbernanopartikeln wesentlich höhere Intensitäten. Allerdings ist bekannt, dass PDMS durch Oxidation eine SiO_x-Dünnschicht bildet [125], was die Adhäsion verbessert [247]. Folglich kann die erhöhte Adhäsion der Silbernanopartikel nach der Belichtung nur durch die Oxidation an der Grenzfläche zwischen den Silbernanopartikeln und dem PDMS verursacht werden. Die Aussage wird zusätzlich dadurch unterstützt, dass eine Erhöhung der Adhäsion nur mit vorhandenem Sauerstoff möglich ist. Der Sauerstoff ist zur Bildung einer SiO_x-Dünnschicht nötig.

Die Oxidation des PDMS kann durch die Belichtung erhöht werden, ohne dass eine signifikante Änderung der optischen Eigenschaften auftritt [170]. Es wird jedoch darauf hingewiesen, dass reine PDMS-Substrate ohne Silber nach der Belichtung unter den gleichen Bedingungen unverändert bleiben. Die kürzeste Wellenlänge der hier verwendeten Weißlichtbelichtung beträgt ca. 330nm und ist nicht energiereich genug, um eine Oxidation des PDMS zu verursachen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass reine PDMS-Substrate nur unter Einwirkung von UV-Strahlung mit Wellenlängen von 193nm und kleiner oxidieren können [101]. Die hier kleinste verwendete Wellenlänge beträgt jedoch ca. 330nm. Deshalb ist eine Oxidation der Oberfläche allein durch die Belichtung ausgeschlossen. Außerdem konnte experimentell belegt werden, dass Silberinselfilme, die auf PDMS-Substraten abgeschieden wurden, die dieser vorherigen Weißlichtbelichtung in Sauerstoff unterzogen wurden, die gleiche Koaleszenz von Silbernanopartikel während der Behandlung mit Luft (42% RH, 22°C) aufweisen, wie Silberinselfilme, die auf unbelichteten PDMS-Substraten abgeschieden wurden [56].

Daraus lässt sich schließen, dass die Anregung von lokalisierten SPs an den Silbernanopartikeln die Oxidation der PDMS-Oberfläche unterstützen muss. Es ist bekannt, dass Silbernanopartikel eine äußerst starke Wechselwirkung mit Licht aufweisen. Diese starke Wechselwirkung kann Licht nicht nur konzentrieren [239], sondern auch chemische Prozesse unterstützen [248]. Dadurch bildet sich eine SiO_x-Dünnschicht zwischen dem PDMS-Substrat und dem Silberinselfilm. Auch andere Forschungsgruppen haben gezeigt, dass lokalisierte SPs eine Fotooxidation an der Grenzfläche zwischen Silberpartikel und dem Substrat verursachen können [248].

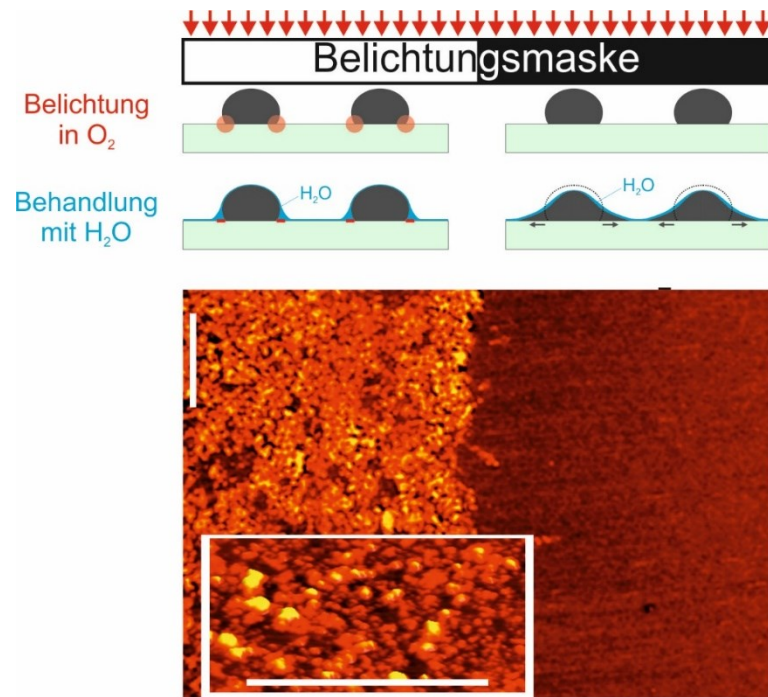


Abbildung 3.34 Visualisierung des Modells zur Strukturbildung mit lokalisierten SPs, sowie Rasterkraftbild der untersuchten Probe. Ein scharfer Übergang der Oberflächenrauigkeit zwischen dem belichteten (rechts) und unbelichteten (links) Bereich kann beobachtet werden. Die Länge des Skalenbalkens beträgt $4\ \mu\text{m}$. Es sei darauf hingewiesen, dass das Silber auf der rechten Seite nicht entfernt ist, sondern die Rauigkeit signifikant reduziert ist. Aus [56].

Das Modell zur Strukturbildung mit lokalisierten SPs für die oben beschriebenen Beobachtungen wird in Abbildung 3.34 dargestellt. Das Modell zeigt, dass das elektrische Feld bzw. die Intensität bei der Anregung von lokalisierten SPs insbesondere an der Grenzfläche zum Substrat erhöht ist. Dies deckt sich mit verschiedenen Simulationen aus der Literatur [248], [249]. Die Felderhöhung scheint demnach die Ursache für die Bildung einer SiO_x -Dünnschicht zu sein, die wiederum die Adhäsion der Silbernanopartikel erhöht.

Ergänzend dazu ist die Phase eines AFM-Bildes abgebildet. Es zeigt den Übergang eines belichteten Bereiches zum unbelichteten. Die Bildung des Übergangs erlaubt Rückschlüsse auf ein mögliches Auflösungsvermögen zu ziehen. Die Breite des gesamten gezeigten Übergangs beträgt ca. $\pm 500\text{nm}$. Lokal kann sogar eine Breite des Übergangs von ca. 250nm gemessen werden. Die hohe Auflösung und der scharfe Übergang lassen sich mit der geringen Reichweite der Feldverstärkung an den Nanopartikeln erklären [24]. Ab einer Entfernung von ca. 2,5-fachem des Partikeldurchmessers ist das Feld nahezu auf Null abgeklungen [250], [251].

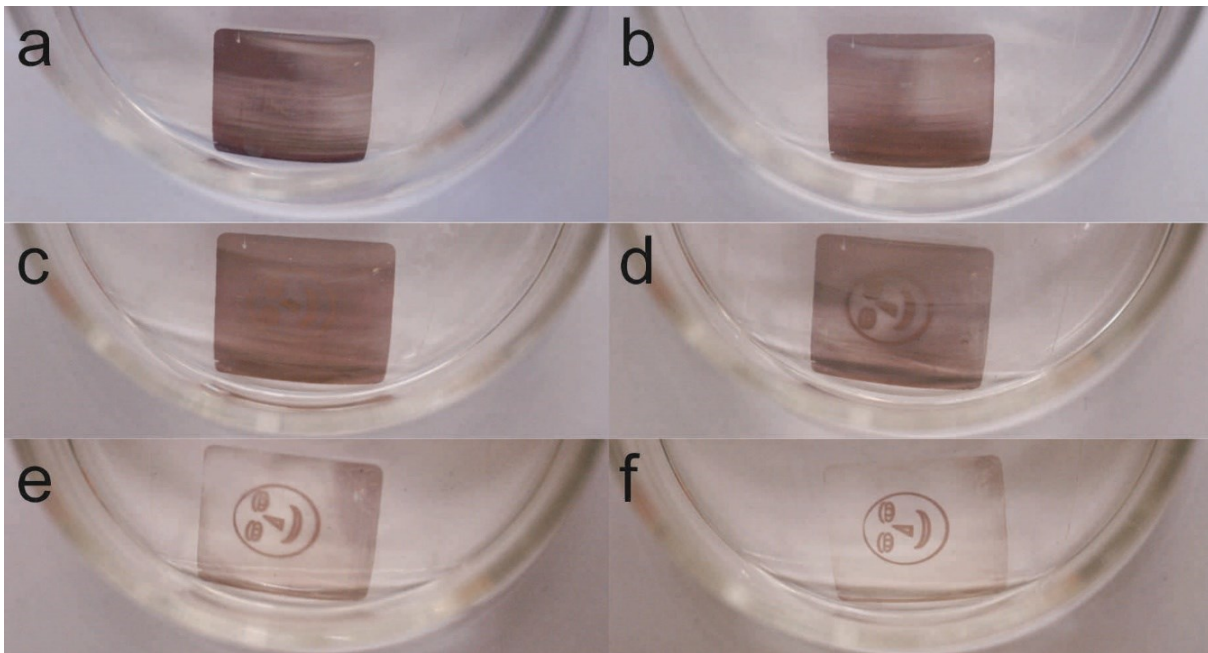


Abbildung 3.35 Belichtung mit sichtbarem Licht führt zu einer erhöhten Adhäsion. Eine Probe wird durch eine Schattenmaske belichtet, wie in Abbildung 3.32, jedoch ohne nachträgliche Behandlung mit Wasser. Stattdessen befindet sich die Probe in Isopropanol und wird im Ultraschallbad behandelt. Die Abbildung zeigt die Probe in Isopropanol nach **a)** 0min, **b)** 11min, **c)** 36 min, **d)** 73min **e)** 88min und **f)** 115min. An den unbelichteten Bereichen hat sich das Silber vom PDMS-Substrat gelöst, während an den belichteten Flächen das Silber geblieben ist. Das weist auf eine lokal erhöhte Adhäsion der Partikel hin. Aus [56].

Die erhöhte Adhäsion der Silbernanopartikel an den belichteten Flächen lässt sich ebenfalls zur Strukturbildung nutzen. Wegen der schwachen Adhäsion des Silbers an den unbelichteten Bereichen lässt sich das Silber mit einer mechanischen Behandlung entfernen. Für die mechanische Behandlung kann ein Ultraschallbad eingesetzt werden. Abbildung 3.35 zeigt eine Probe während der Ultraschallbehandlung in Isopropanol. Nach 1,25 Stunden im Ultraschallbad lassen sich die belichteten Bereiche erkennen. Nach ca. 2 Stunden ist das Silber an den unbelichteten Bereichen fast vollständig entfernt. Weiterhin zeigt sich, dass das Isopropanol und die Ultraschallbehandlung die Morphologie des Silberinselfilms höchstens geringfügig verändern. Andernfalls würde sich die Farbe der Struktur ebenfalls ändern.

Zusammengefasst wurde in diesem Abschnitt eine neue Art der Strukturierung von Silberinselfilmen gezeigt, die es ermöglicht, die Morphologie auf großflächigen Silberinselfilmen lokal zu kontrollieren. Die Ursache der Strukturbildung ist auf die schwache Adhäsion von Silbernanopartikeln auf dem PDMS-Substrat zurückzuführen. Bei Kontakt mit Wasser im flüssigen oder gasförmigen Zustand koaleszieren die Silbernanopartikel zu einer glatten Schicht. Zur Strukturbildung können die Morphologie und die optischen Eigenschaften der Silberinselfilme durch eine Adhäsionserhöhung erhalten bleiben. Dazu können Strukturen durch eine Belichtungsmaske belichtet werden. Lokalisierte SPs unterstützen während der Belichtung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre die Bildung einer SiO_x -Dünnschicht an der

Grenzfläche zwischen den Silbernanopartikeln und dem PDMS-Substrat. Die Oxidation des PDMS führt zu einer verbesserten Adhäsion der Silbernanopartikel und verhindert eine Koaleszenz während der Behandlung mit Wasser. Die Fotooxidation von Silbernanopartikel kann als Erklärung für diesen Effekt ausgeschlossen werden. Bereits oberhalb der kritischen Belichtungs-dosis um $16\text{J}/\text{cm}^2$ wird die Koaleszenz während der Behandlung mit Wasser vollständig unterbunden [56].

Unterhalb dieser Belichtungs-dosis kann, im Gegensatz zur klassischen Fotolithografie, auch eine kontinuierlich einstellbare Strukturierung vorgenommen werden. Die lokale Definition zur Strukturbildung kann beispielsweise mit Belichtungsmasken unterschiedlicher Opazität vorgenommen werden. Dadurch lassen sich nicht nur Strukturen herstellen, die lokal entweder die volle Koaleszenz oder keine Koaleszenz besitzen, sondern auch solche, deren Koaleszenz örtlich genau eingestellt wurde. Es kann gezeigt werden, dass die optischen Eigenschaften durch den Partikelabstand kontrolliert werden können. Der Abstand wiederum wird durch die Oxidation an der Grenzfläche zwischen dem PDMS-Substrat und den Silbernanopartikeln kontrolliert. Die Kontrolle des Abstandes von Silbernanopartikeln erlaubt es, die Absorption von Silberinseln gezielt einzustellen [56].

3.3.3. Abformung und Transferdruck von Nanostrukturen

Die Koaleszenz von Silberinseln ist auf die geringe Adhäsion der Silbernanopartikel auf dem PDMS-Substrat zurückzuführen. Diese Eigenschaft lässt sich ebenfalls für die Übertragung einer Dünnschicht mit einem Stempel nutzen. Die Strukturbildung erfolgt dadurch, dass nur ein Teil der Silberinselschicht übertragen wird. Hierfür muss der Stempel eine geeignete Struktur besitzen. Als exemplarisches Beispiel soll hier die Übertragung einer diskontinuierlichen periodischen Struktur dienen.

Zur Herstellung von periodischen Strukturen, die sich zur Anregung von delokalisierten Plasmonen eignen, kann auf eine Vielzahl von Methoden zurückgegriffen werden, die bereits genannt wurden (z.B. Elektronenstrahl- [153] und Ionenstrahlolithografie [73], [252], [253]). In der Regel sind diese Verfahren teuer und aufwendig und sind deshalb für die großflächige Optoelektronik ungeeignet. Vielversprechender und kostengünstiger erscheint die Abformung von Masterstrukturen und als Erweiterung dieser Technologie der Transferdruck. Hierfür wird lediglich eine Masterstruktur benötigt, die durch Abformung oft kopiert werden kann. Bei Bedarf kann die abgeformte Struktur auch als Stempel genutzt werden. Hierfür wird ein geeignetes Stempelmateriale benötigt, das erlaubt, Nanostrukturen abzuformen.

Polydimethylsiloxan (PDMS) kann die oben genannten Herausforderungen der Abformung bewältigen. PDMS ermöglicht Abformungen von Strukturgrößen unter 2nm [108], [109]. Außerdem besitzt es eine geringe Oberflächenenergie von ca. $19,8\text{mJ/m}^2$ [107], weshalb es sich als Stempelmaterial eignet. Der Transferdruck ermöglicht es, Dünnschichten auf gekrümmte oder planare Oberflächen strukturiert zu übertragen [217], [254], weil der Stempel aus einem weichen und elastisch dehnbaren Substrat besteht und sich an Oberflächen anpasst. Gleichzeitig überträgt sich auch die Morphologie der übertragenen Dünnschicht, wodurch sich die optischen Eigenschaften von Dünnschichten nicht nur über die geometrische Struktur, sondern auch über die Morphologie gezielt einstellen lassen.

Aus diesem Grund besteht aktuell ein großes Interesse an der Erforschung des Transferdrucks [6], [217]. Die Qualität der transferierten Dünnschicht ist so gut, dass sie sich als Elektrode für organische Solarzellen eignet [6]. Mit dem Transferdruck lassen sich nicht nur Elektroden herstellen. Das Verfahren eignet sich im Besonderen auch für die Bildung von lateralen Nanostrukturen. Aufgrund deutlich geringerer Kosten im Vergleich zu etablierten Strukturierungsmethoden ist der Transferdruck besonders für großflächige Anwendungen interessant. Neben dem Transfer von Dünnschichten lassen sich auch Nanodrähte gezielt ausrichten und transferieren (s. Abschnitt 3.2.1).

Als periodische Struktur zur Anregung von delokalisierten Plasmonen kann ein metallisches Gitter verwendet werden. Das benötigte Gitter wird dabei durch Abformung in einen Stempel für den Transferdruck übertragen. Abbildung 3.36 zeigt schematisch die Herstellung eines metallisierten Gitters durch Abformung und Transferdruck. Zuerst wird das Gitter auf dem PDMS-Stempel durch Abformung des gewünschten Originalgitters (Blazegitter, Gitterkonstante=550nm) erreicht. Es entsteht ein Negativ des Originals. Dazu wird das PDMS-Elastomer inklusive des Quervernetzlers auf die Nanostruktur gegossen (s. Abbildung 3.36a). Nach dem Aushärten des PDMS kann der mit dem Gitter strukturierte PDMS-Stempel entfernt werden (s. Abbildung 3.36b und c). Anschließend wird eine dünne Silberschicht auf dem PDMS-Gitter abgeschieden (s. Abbildung 3.36d) [217].

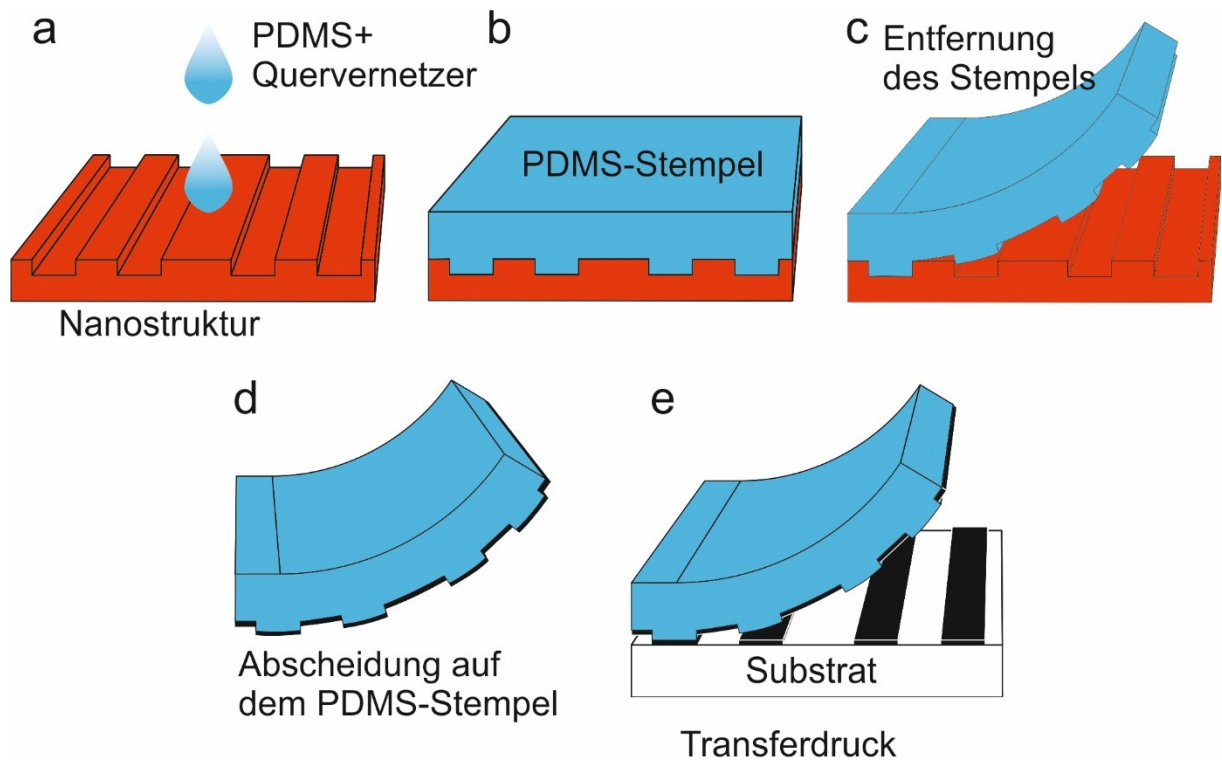


Abbildung 3.36 Herstellung eines Stempels zum Transfer von funktionalen Dünnschichten und Nanostrukturen. **a)** PDMS+Elastomer werden auf die Nanostruktur gegossen. **b)** Nach dem Aushärten kann **c)** der Stempel von der Masterstruktur abgezogen werden. **d)** Abscheidung auf dem PDMS-Stempel. **e)** Transfer der Dünnschicht. Aus [217].

Nach der Abscheidung kann die Dünnschicht auf ein Zielsubstrat übertragen werden. Wegen des Aspektverhältnisses des Gitters wird nicht die vollständige Silberschicht übertragen, sondern es entsteht ein diskontinuierliches Gitter (s. Abbildung 3.36e). Mit dieser Methode sind diskontinuierliche Gitter hergestellt und im Hinblick auf die Anregung von delokalisierten Plasmonen untersucht worden. Die Ergebnisse sind Abschnitt 5.2.2 zu finden.

Der Transferdruck ist eine vielversprechende Alternative zur Strukturierung von Silberdünnschichten. Dabei ist der Transfer nicht nur auf PVD-Silberschichten beschränkt, sondern lässt sich auch für Silberdünnschichten aus der Flüssigphase (ELD) anwenden. Ein weiterer entscheidender Vorteil des Transferdrucks besteht darin, dass mögliche thermische oder chemische Belastungen des Zielsubstrates vermieden werden, da die Abscheidung auf dem Stempel erfolgt. Dadurch können auch funktionale Schichten auf empfindliche Materialien gedruckt werden. Ein praktisches Beispiel hierfür ist im Abschnitt 5.2.3 beschrieben. Darin werden ELD-Silberdünnschichten auf eine organische Solarzelle transferiert, die als Elektrode dienen. Ohne den Transferdruck wäre der Einsatz solcher ELD-Silberdünnschichten für die organische Elektronik nur schwer zu realisieren.

Kapitel 4

Anwendungen von Falten und Rissen

In Abschnitt 3.1 wurde dargestellt, wie Falten und Risse auf einfache Weise realisiert werden können. Gleichzeitig wurde ein Konzept vorgestellt, Dünnschichten strukturiert abzuscheiden. Damit sind die Voraussetzungen gegeben, um eine isotrope Dehnbarkeit von Dünnschichten zu erreichen. In Hinblick auf die dehnbare Elektronik wird in diesem Kapitel die strukturierte Dünnschichtabscheidung zur Bildung von Falten und Rissen untersucht.

Die moderne Elektronik hat unser Leben in vielen Bereichen verändert und vereinfacht. Jedoch gibt es Bereiche in unserem Leben, in denen die moderne Elektronik noch nicht Einzug gefunden hat. Beispielsweise werden in Kleidung noch keine elektronischen Schaltungen eingesetzt. Auch auf der menschlichen Haut haben sich bisher noch keine elektronischen Funktionen durchsetzen können. Dies liegt unter anderem daran, dass die heutige Elektronik auf starren, nicht dehnbaren Substraten aufgebaut ist.

Für Anwendungen auf der Haut oder in Textilien sind jedoch dehnbare Bauelemente erforderlich, da die menschliche Haut und die Kleidung im Alltag ständigen mechanischen Belastungen ausgesetzt sind. Dabei hängt die erforderliche Dehnbarkeit stark von der Anwendung ab. Eine Sensorhaut für eine prothetische Hand benötigt eine Dehnbarkeit der Elektronik von ca. 15% [87], [185], wohingegen künstliche Muskeln eine reproduzierbare Dehnbarkeit oberhalb von 100% erfordern [255], [256]. Ein interessantes Anwendungsgebiet ist der Einsatz von funktionaler Elektronik in Textilien, so genannte „smart textiles“. Im Bereich der Medizin können beispielsweise Körperfunktionen, vergleichbar dem Elektrokardiogramm (EKG) oder Elektronenzephalografie (EEG), überwacht werden [12], [90]. Auch im Bereich Sport und Freizeit gibt es Anwendungsbeispiele, z.B. kann das Laufverhalten von Sportlern durch Sensoren in Schuhen analysiert werden [90]. Für die meisten elektronischen Anwendungen im Bereich Textilien ist eine Dehnbarkeit von ca. 30% ausreichend [257].

Der Wechsel von starren zu flexiblen und dehnbaren Substraten ist jedoch nicht ausreichend, um elektronische Anwendungen in der Kleidung oder auf der menschlichen Haut zu realisieren. Hochintegrierte Schaltungen werden auf Siliziumsubstraten realisiert und die elektrischen Verbindungen bestehen aus Metall. Metalle und Silizium sind jedoch nicht dehnbar. Schon Zugkräfte,

die eine Ausdehnung von wenigen Prozent verursachen, führen zu einem Reißen dieser Materialien und somit zu einer erheblichen Beeinträchtigung der elektronischen Funktion. Die Bildung einer mechanischen Dehnbarkeit von elektronischen Bauelementen und integrierten Schaltungen ist daher mit einigen Herausforderungen verbunden.

Es ist schon gelungen, dehnbare organische Solarzellen [31], Leuchtdioden [258] und Sensoren auf Basis von organischen Feldeffekttransistoren [259] zu bauen. Somit stehen prinzipiell bereits dehnbare Bauelemente zur Verfügung. Jedoch basieren Verbindungen zu den Bauelementen in der Regel auf metallischen Dünnschichten [7], [185], [260]. Deshalb müssen Methoden gefunden werden, die eine Dehnbarkeit von größer flächigen elektronischen Netzwerken ermöglichen. Verschiedene Ansätze zur Herstellung von dehnbaren integrierten Schaltungen und Verbindungen sollen im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

4.1. ELD Dünnschichten mit Falten

Eine Methode zur Bildung von dehnbaren elektronischen Funktionen, auch mit starren Materialien, verfolgt der so genannte „rigid island approach“ (engl. starrer Inseln Ansatz). Dieser Ansatz ermöglicht den Einsatz von starren Inseln auf einem weichen Substrat [185]. Starre Inseln auf elastisch dehnbaren Substraten können angewendet werden, um nicht dehnbare Materialien wie Silizium, in ein dehnbares Netzwerk einzusetzen. Dadurch lassen sich Bauelemente aus der Siliziumhalbleiterindustrie auch auf elastisch dehnbaren Substraten nutzen [88].

Die Herausforderung besteht allerdings darin, diese Bauelemente miteinander zu verbinden. Komposite erlauben zwar eine intrinsische Dehnbarkeit [164], jedoch muss für die Verbindung von planaren Bauelementen auf metallische Dünnschichten zurückgegriffen werden [185]. Dünnschichten lassen sich zum Beispiel mittels physikalischer Gasphasenabscheidung abscheiden. Zur Strukturierung der Dünnschichten werden jedoch fotolithografische Prozesse genutzt, die auch aus der Siliziumhalbleiterindustrie bekannt sind. Allerdings eignen sich diese Prozesse nicht, wenn weiche Substrate eingesetzt werden. Daher erscheint es einfacher, die Strukturbildung direkt auf dem Substrat vorzunehmen und die in Abschnitt 3.1.4 beschriebene Abscheidungen aus der Flüssigphase zu nutzen.

Die Härtung des PDMS-Substrates durch eine Belichtungsmaske erlaubt auf einfache Weise die Herstellung von starren Inseln und Strukturen. Die Belichtung führt außerdem zu einer hydrophilen Oberfläche, wohingegen die unbelichteten Bereiche hydrophob bleiben [7]. Die Modifizierung der Oberfläche erlaubt einerseits eine weitere Funktionalisierung der Oberfläche mit unterschiedlichen

Polymeren [123]. Die unterschiedlichen Oberflächenenergien auf dem Substrat können aber auch direkt für die selektive Abscheidung genutzt werden. Die selektive Abscheidung mit der ELD-10A Lösung ermöglicht auf einfache Weise die Bildung metallisierter Strukturen [7].

Um eine Zerstörung der Bauelemente zu unterbinden, muss gewährleistet werden, dass die gehärtete PDMS-Oberfläche unter Ausdehnung keine unerwünschten Risse bildet. Daher erscheint es zunächst sinnvoll, die unterschiedlichen Strukturgrößen auf ihre kritische Ausdehnungsgrenze bis zur unerwünschten Rissbildung zu untersuchen. Dazu werden kreisförmige Inseln auf dem PDMS-Substrat mit der VUV-Behandlung hergestellt. In Abbildung 4.1 ist in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer und vom Durchmesser der Strukturen gezeigt, ab welcher Ausdehnung in den SiO_x-Dünnschichtinseln unerwünschte Risse gebildet werden [7].

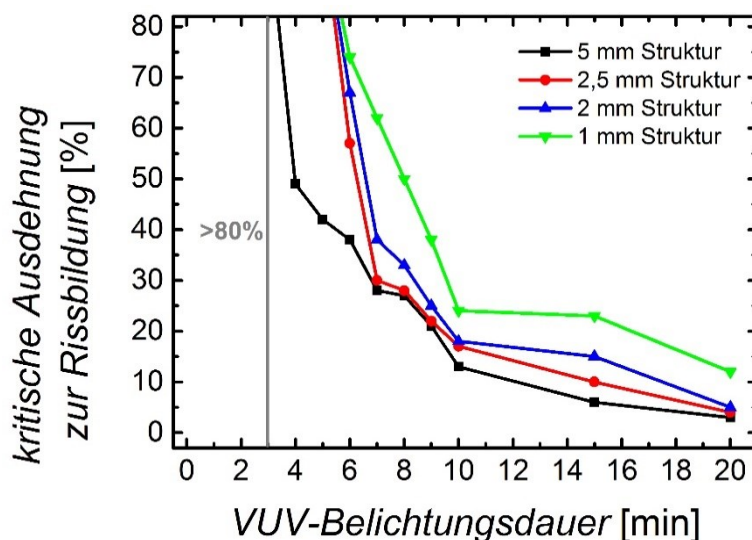


Abbildung 4.1 kritische Ausdehnung zur Rissbildung als Funktion der VUV-Belichtungsdauer. Für eine VUV-Belichtungsdauer von drei Minuten oder weniger kann keine unerwünschte Rissbildung unterhalb von 80% Ausdehnung beobachtet werden. Aus [7].

Dabei hängt die kritische Ausdehnungsgrenze zur Bildung von Rissen von der Größe der Struktur und vom Elastizitätsmodul der Insel ab. Je kleiner die Insel in ihrem Durchmesser ist, desto größer fällt die kritische Ausdehnungsgrenze aus, bis unerwünschte Risse an den Inseln gebildet werden. Dieses spiegelt letztlich die Idee des „rigid island approaches“ wider. Die Ausdehnung selbst wird dabei durch die Bereiche um die Strukturen herum aufgenommen. Folglich erlauben kleinere Strukturen eine höhere Ausdehnung des Substrats. Die Herstellung von dielektrischen Inseln mit ca. fünf Minuten VUV-Belichtung und einem Durchmesser von vier Millimeter und weniger erlauben Ausdehnungen von über 80%, ohne dass unerwünschte Risse gebildet werden. Eine Erhöhung der VUV-Belichtungsdauer führt zu einer Reduzierung des Elastizitätsmoduls. Dadurch werden die Inseln härter, und die kritische Ausdehnungsgrenze zur Bildung von unerwünschten Rissen reduziert sich ebenfalls. Jedoch zeigt sich

unabhängig von der VUV-Belichtungsdauer, dass Inseln mit einem Durchmesser von einem Millimeter min. eine doppelte Ausdehnung erlauben im Vergleich zur Insel mit einem Durchmesser von fünf Millimeter.

Kleine Inseln auf dehnbaren Substraten ermöglichen den Einsatz von starren, nicht dehnbaren Materialien, ohne die Funktion ihrer Dehnbarkeit einzuschränken. Jedoch sind die Inseln in der Regel nicht separiert voneinander, sondern miteinander verbunden. Für den Einsatz in der dehnbaren Elektronik empfiehlt es sich, die Verbindungen elektrisch leitend zu machen. Allerdings sind Metalle nicht dehnbar und erlauben nur geringe Ausdehnungen von einem bis zwei Prozent [6]. Deshalb werden dehnbare Strukturen wie beispielsweise Falten benötigt. Beides kann mit der VUV-Belichtung und anschließender ELD-10A Abscheidung erreicht werden.

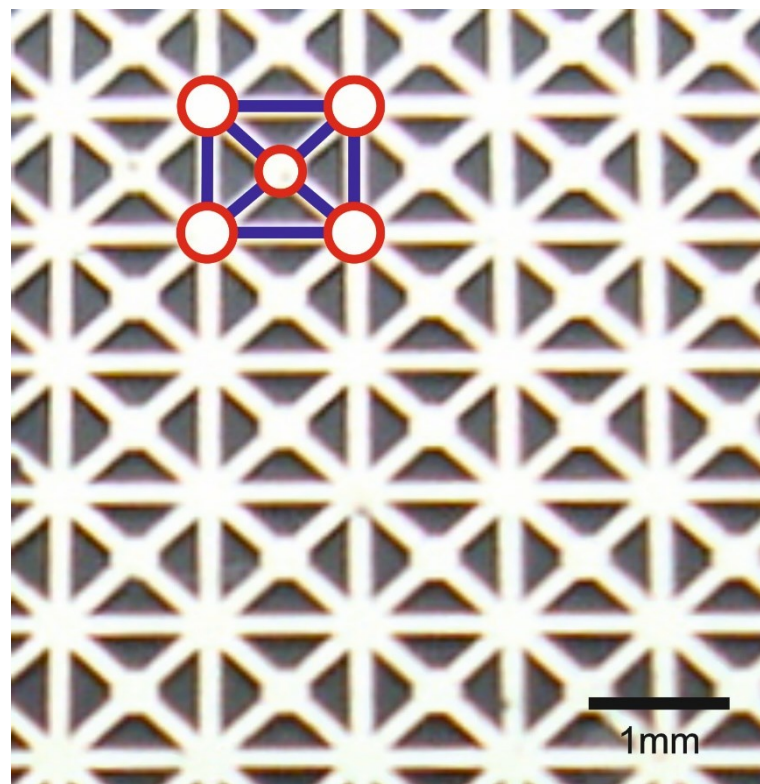


Abbildung 4.2 Isotrop dehnbare Netzwerk mit Inseln. Die roten Kreise repräsentieren die Inseln, die dehnbaren Verbindungen sind blau eingezeichnet.

In Abbildung 4.2 ist ein Beispiel für die Bildung eines leitenden dehnbaren Netzwerks mit Inseln gezeigt. Das Netzwerk wurde mit der selektiven Abscheidung hergestellt, wie sie in Abschnitt 3.1.4 beschrieben ist. Die gezeigte Struktur besitzt das Potential, beliebig orientierte Zugspannungen aufzunehmen. Dünne Linien können als dehnbare Verbindungslinien für die Inseln eingesetzt werden. Die Inseln sind mit einem roten Kreis markiert. Die dehnbaren Verbindungen zu den Inseln liegen zwischen ihnen und

sind blau markiert. Die Dehnbarkeit dieses Netzwerks wird durch die Falten in den Verbindungslinien realisiert (s. Abbildung 4.3).

Interessanterweise ermöglicht die selektive Abscheidung eine geordnete Faltenbildung ohne eine vorherige Vorspannung des Substrats. Die benötigte Kompression des Substrates entsteht während der Abscheidung des Silbers aus der Flüssigphase. Es hat sich gezeigt, dass ab einer Silberschichtdicke von ca. 30nm Falten gebildet werden [261]. Eine genauere Untersuchung des Phänomens ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

Wegen der dünnen Linien zwischen den Inseln können geordnete Falten in allen Richtungen gebildet werden. Die dünnen Linien fungieren dabei als Führung (s. Abschnitt 3.1.2). Bemerkenswert ist dabei, dass die starren Inseln keine Falten bilden. Die Ursache liegt im vergleichsweise geringen Durchmesser der Inseln im Vergleich zu der Länge der Verbindungslinien. Die Verwendung von größeren Inseln kann durchaus zu einer Faltenbildung führen.

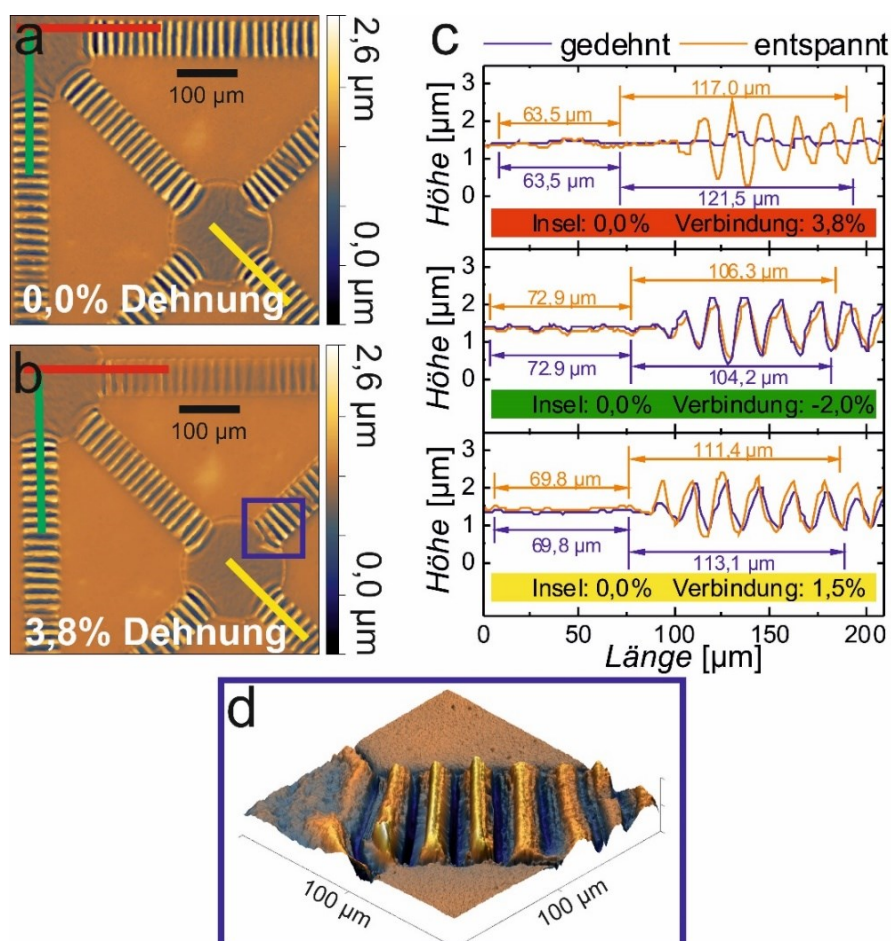


Abbildung 4.3 a) Oberflächenprofil aufgenommen mit einem Weißlichtinterferometer. Die Definition der Struktur und die Silberabscheidung werden mit dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Ansatz realisiert (ca. 50nm Schichtdicke). b) identische Struktur wie a), jedoch mit einer Ausdehnung von ca. 3,8% in Richtung des roten Balkens. c) Profilinien von a) und b). d) Übergang von einer glatten Insel zu den Verbindungslinien. Aus [7].

Eine mechanische Dehnung zeigt dabei die Funktionsweise dieses Netzwerks. Trotz der Dehnung ohne Kompensation der Poissonkompression wird eine Neuorientierung der Falten nicht benötigt. Die Linien können parallel (rote Linie, Abbildung 4.3b), senkrecht (grüne Linie) oder in diagonaler Richtung (gelbe Linie) gedehnt werden. Beim Dehnen werden die parallel zur Dehnung (rot) orientierten Linien abgeflacht (Abbildung 4.3c, oben). Im Gegensatz dazu werden die Faltenabstände der Verbindungslinien, die senkrecht zur Dehnung orientiert sind, durch die Poissonkompression sogar reduziert (Abbildung 4.3c, mitte). Die Falten bleiben innerhalb einer beliebigen Linie unter jedem Winkel senkrecht zur Linienkante, auch bei einer Änderung der Streckrichtung. Da es beim Dehnen in beliebige Richtungen nicht zur Umorientierung der Falten kommt und weil ferner jede denkbare Zugrichtung als Überlagerung aus den beiden senkrechten Richtungen dargestellt werden kann, ist somit erwiesen, dass das Netzwerk in beliebige Richtungen dehnbar ist. Die Reversibilität dieser Dehnbarkeit kann beispielhaft durch eine Zugrichtung parallel zu den Linien geprüft werden (s. Abbildung 4.5).

Die zerstörungsfreie Dehnung und Kompression der Linien stellt also die Dehnbarkeit des Netzwerks in beliebige und auch wiederholt wechselnde Richtungen her. Ebenso interessant für Anwendungen in der dehnbaren Elektronik sind allerdings die Kreuzungspunkte zwischen den Linien. Wie in Abbildung 4.3 erkennbar, zeigen diese weder Dehnung noch Kompression. Obwohl sie die gleiche tatsächliche Härte aufweisen wie die Linien, erscheinen sie in diesem Netzwerk als hart. Dieses Verhalten, das als Quasi-Härte bezeichnet werden soll, ist eine Folge der Selbstorganisation der Falten. Wenn die Kreuzungspunkte klein genug sind, können sie infolge dieser Quasi-Härte auch Bauelemente tragen, die tatsächlich hart im physikalischen Sinn sind, ohne dass es in diesen Bereichen oder an den Übergängen zu den dehnbaren Linien zur Zerstörung kommt. Gerade letzteres ist eine der größten Herausforderungen des „rigid island approaches“.

Mit dieser einfachen Herstellungsmethode wird keine Streckvorrichtung benötigt, die eine spätere mechanische Kompression in die Dünnschicht einführt. Folglich entsteht eine 2D-Kompression, welche die Falten bildet, nur durch die intrinsische Verspannung bei der Abscheidung. Sie beträgt ca. 4%.

Die gleiche Struktur bildet sich aber natürlich auch mit einer mechanischen Vorspannung (s. Abbildung 4.4). Damit lässt sich eine Erhöhung der Dehnbarkeit erreichen. Dazu wird das PDMS-Substrat zweidimensional vorgespannt und nach der ELD-10A Silberabscheidung entspannt. Es bilden sich, wie in Abbildung 4.4a dargestellt, geordnete Falten an den Verbindungslinien, jedoch entstehen an den Inseln zusätzlich ungeordnete Falten („herringbone“ Falten, s. Abschnitt 3.1.2). Es zeigt sich, dass bei einer angelegten Zugspannung die Verbindungslinien und die Inseln die Zugspannung aufnehmen. Den

größten Teil der Zugspannung nehmen die Verbindungslinien auf, die parallel zur Zugrichtung orientiert sind (s. Abbildung 4.4b-c). Allerdings nehmen in diesem Fall auch die Kreuzungspunkte einen Teil der Zugspannung auf. Die Eigenschaft der Quasi-Härte wird also nicht nur durch die Größe dieser Bereiche, sondern auch durch die verwendete mechanische Vorspannung limitiert. Aufgrund der ungeordneten Faltenbildung an den Inseln ist eine inhomogene Aufnahme der Zugspannung durch eine Neuorientierung der Falten hier nicht mehr auszuschließen (s. Abbildung 4.4d).

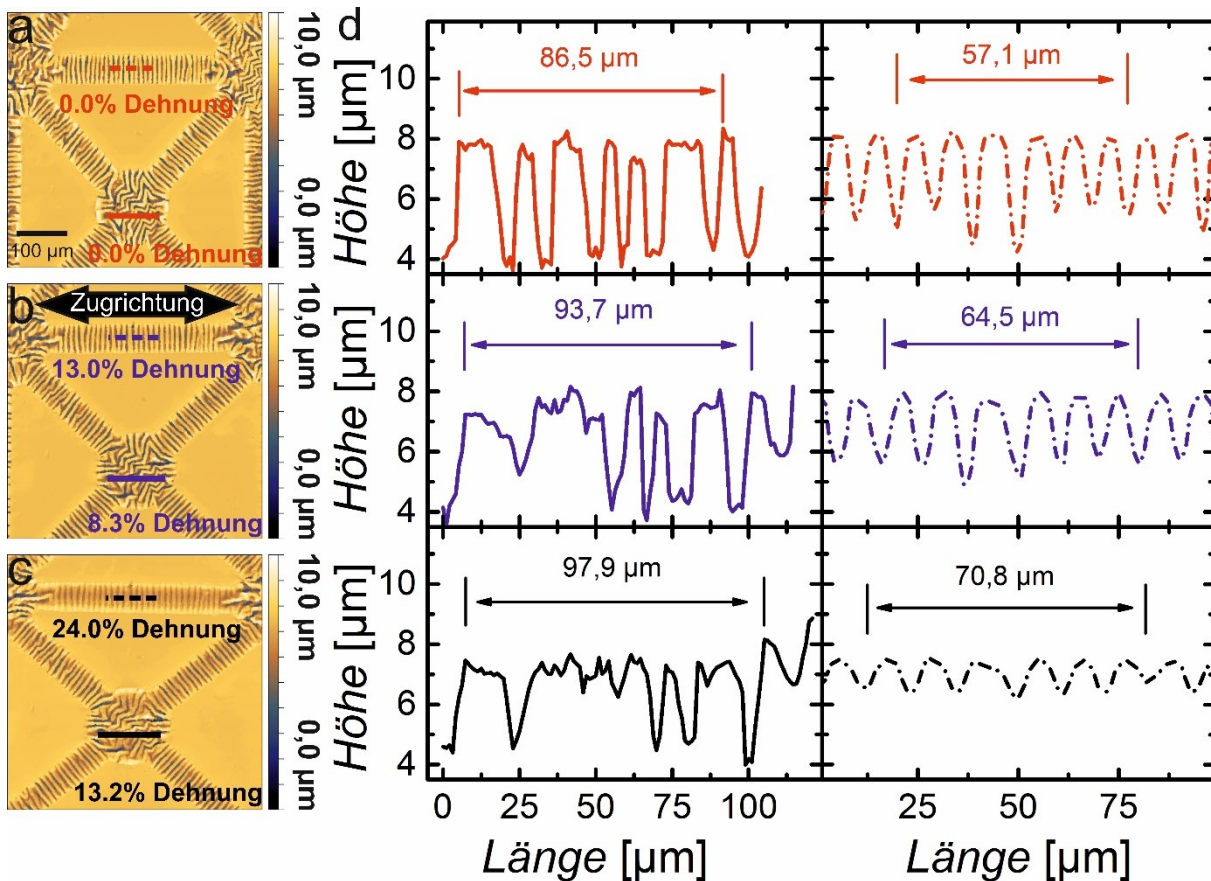


Abbildung 4.4 zeigt die gleiche Struktur wie in Abbildung 4.3, jedoch hergestellt mit 25% mechanischer Vorspannung. **a)** bis **c)** Oberflächenprofile, aufgenommen mit einem Weißlichtinterferometer. **d)** gewählte Profillinien von a) bis c). Aus [7].

Die Messungen unter mechanischer Ausdehnung belegen, dass strukturierte Dünnschichten geeignet sind, Zugkräfte aus beliebiger Richtung aufzunehmen. Eine Untersuchung des Widerstandverhaltens während einer mechanischen Ausdehnung soll die elektrischen Eigenschaften dieser strukturierten Dünnschichten prüfen. Die selektive Abscheidung mit der ELD-10A Lösung verursacht eine intrinsische Kompression von ca. 4%. Die intrinsische Kompression allein reicht jedoch nicht für eine realistische Anwendung im Bereich der dehnbaren Elektronik aus. Dazu müssten Ausdehnungen von min. 15% oder höher erreicht werden [87], [185], [257]. Eine geringe Änderung des Widerstandes während der Ausdehnung sowie Reversibilität sind ebenfalls wünschenswert. Wie bereits in Abbildung 4.4 dargestellt, kann eine mechanische Vorspannung während der Dünnschichtabscheidung die

Dehnbarkeit erhöhen. Deshalb werden die elektrischen Eigenschaften von Dünnschichten mit einer Vorspannung von ca. 35% untersucht.

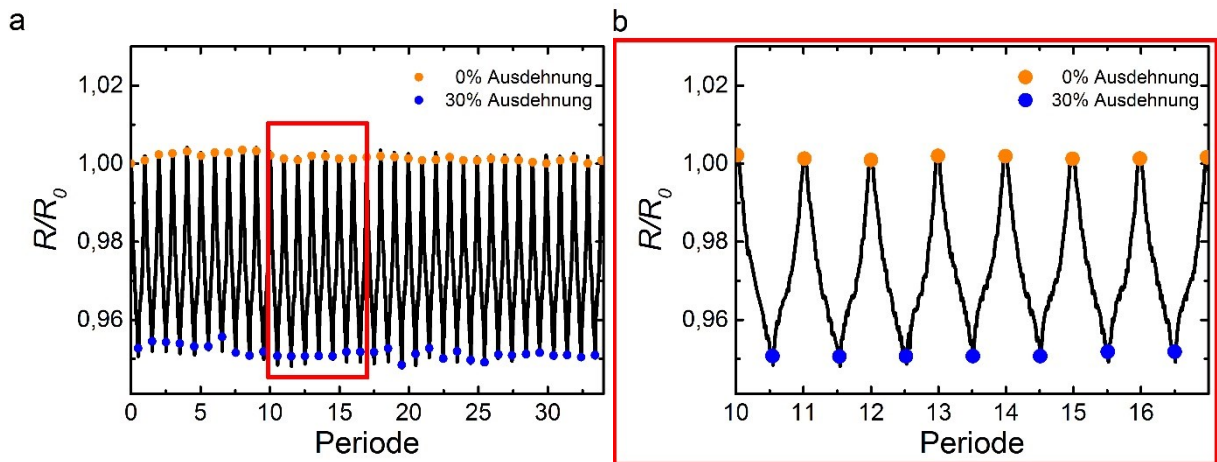


Abbildung 4.5 Elektrische Widerstandsmessung bei Ausdehnung. Der orange Punkt stellt die relative Widerstandsänderung bei null Prozent und der blaue Punkt bei 30% Ausdehnung dar. **a)** Relative Widerstandsänderung für 34 Ausdehnungszyklen. **b)** Detaillierte Darstellung des rot markierten Bereichs aus a). Aus [7].

Abbildung 4.5 stellt das Ergebnis der Widerstandsmessung einer Linie dar [7]. Die Linie besitzt eine Breite von $W = 50\mu\text{m}$ und eine Länge L von ca. 6mm ($W/L = 8,4 \cdot 10^{-3}$), der Widerstand R_0 beträgt hier etwa 53Ω . Dies entspricht einem Schichtwiderstand von ca. $0,43\Omega_{\text{sq}}$. Die Querkontraktion wird bei der Ausdehnung unterdrückt. Bei einer Ausdehnung von 30% fällt der Widerstand auf ca. 50Ω ($0,42\Omega_{\text{sq}}$). Die elektrische Leitfähigkeit unter Ausdehnung beträgt $47 \cdot 10^6 \text{ S/m}$ und erreicht damit ca. 77% der Leitfähigkeit von idealem Silber. Hervorzuheben ist die Reversibilität dieser Widerstandsänderung bei wechselnder mechanischer Ausdehnung. Ebenfalls einzigartig ist der unter Dehnung fallende Widerstand. In der aktuellen Literatur wird ein gegenteiliges Verhalten beobachtet [185], [262], [263]. Andere Ansätze zur Herstellung von dehnbaren leitfähigen Schichten, wie Silbernanodrähte, weisen ebenfalls einen erhöhten Widerstand auf, wenn das Substrat gedehnt wird [263]–[268].

Abbildung 4.5 zeigt, dass Falten mit einer leitenden Dünnschicht, welche aus der Flüssigphase abgeschieden wurde, ein bemerkenswertes Widerstandsverhalten aufweisen. Die leitende Dünnschicht kann dazu genutzt werden, um dehnbare leitende Verbindungen zwischen quasi-harten Bereichen zu ermöglichen. Eine Langzeituntersuchung kann zeigen, ob die Falten mit der selektiven ELD-10A Abscheidung auch längerfristigen wiederholten Belastungen widerstehen können.

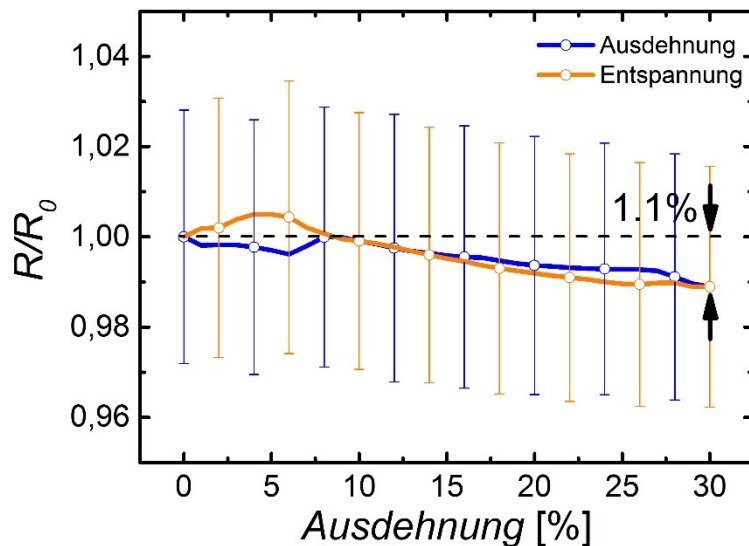


Abbildung 4.6 Relative Widerstandsänderung bei Ausdehnung. Gezeigt ist die durchschnittliche Änderung von 500 Ausdehnungszyklen. Dabei wurde jede fünfte Ausdehnung elektrisch charakterisiert. Aus [7].

Abbildung 4.6 zeigt den Durchschnitt einer Widerstandsänderung von 500 Ausdehnungen [7]. Die untersuchte Linie besitzt ebenfalls eine Breite von $W = 50\mu\text{m}$ und eine Länge L von ca. 5,7mm ($W/L = 8,8 \cdot 10^{-3}$), der Widerstand R_0 beträgt ca. 49,6 Ω . Dies entspricht einem Schichtwiderstand von ca. 0,43 Ω_{sq} . Bei 30% Ausdehnung fällt der Widerstand auf ca. 49,1 Ω . Bemerkenswert ist die geringe Widerstandsänderung von durchschnittlich 1,1%.

Strukturen, die unter mechanischer Vorspannung mit VUV-Behandlung und anschließender ELD-10A Abscheidung definiert wurden, zeigen einen nahezu konstanten elektrischen Widerstand bei mechanischer Zugbelastung. Die hohe Anzahl von Ausdehnungen mit einer geringen Variation des Widerstandes erlaubt die Schlussfolgerung einer hohen Ausfallsicherheit.

4.2. ELD Dünnschichten mit Rissen

Eine weitere interessante Möglichkeit zur Bildung von dehnbaren Bauelementen ist die Verwendung von Rissen in der Dünnschicht. Risse in der Dünnschicht bieten den Vorteil, dass die Dünnschicht weiterhin planar bleibt. Damit Falten in die Dünnschicht eingesetzt werden können, darf die Dicke der funktionalen Dünnschicht einen kritischen Wert nicht überschreiten. Andernfalls wird die Flexibilität und damit die Fähigkeit, lokal gebogen zu werden, verringert, was zu einer Rissbildung während der Faltenbildung führt [8]. Risse zur Bildung von dehnbaren Bauelementen besitzen diese Einschränkung nicht. Hier ist ein schnelles Aufreißen der Dünnschicht sogar wünschenswert. Risse bieten somit die Möglichkeit, dicke und starre Dünnschichten dehnbare zu machen. Allerdings werden diese dabei durch den Riss zerstört, weshalb das Reißen üblicherweise vermieden werden soll. Der Grund dafür liegt in

der Eigenschaft der Risse, sich unter weiterer Dehnung in Richtung senkrecht zu dieser Dehnung auszubreiten. Üblicherweise wird diese Ausbreitung in beide Richtungen erst am Substratende gestoppt. Ein üblicher Crack teilt also letztendlich das dehnbare Netzwerk in zwei elektrisch voneinander getrennte Bereiche.

Wie in Abschnitt 3.1.3 beschrieben können weiche Inseln eingesetzt werden, um Cracks kontrollierbar zu machen. Anhand der gehärteten PDMS-Schicht konnte die Wirksamkeit dieses Ansatzes bestätigt werden. Die kontrollierten Cracks führen zu einer Steigerung der Dehnbarkeit auf ca. 18%, bevor unkontrollierte Risse auftreten. Allerdings bieten die SiO_x -Schichten alleine keine elektronische Funktionalität. Um dieses Konzept auch für die dehnbare Elektronik zugänglich zu machen, ist es erforderlich, die Oberfläche beispielsweise mit einer leitenden Schicht zu funktionalisieren und darauf das Konzept der Crackkontrolle anzuwenden.

Eine einfache Möglichkeit zur Bildung einer leitenden Oberfläche inklusive weicher Inseln zur Crackkontrolle in der Dünnschicht bietet die selektive Abscheidung mit ELD-10A-Lösung. Weil die gesamte Fläche außer den Inseln mit VUV-Strahlung behandelt wird, entstehen silberfreie Inseln wie in Abbildung 4.7a gezeigt. Die übrige Oberfläche ist komplett mit Silber beschichtet. Nach der Abscheidung erfolgt eine mechanische Ausdehnung. Es hat sich gezeigt, dass bei einer Ausdehnung von ca. sechs Prozent noch keine Risse gebildet werden [269]. Dies weist darauf hin, dass allein eine periodische Anordnung von weichen Inseln zu einer Verbesserung der Dehnbarkeit von Dünnschichten führt. Erst ab einer Ausdehnung von ca. 15% sind nahezu alle Risse stabilisiert [269]. Auch hier entstehen Risse zuerst an den Spitzen der Inseln und propagieren senkrecht zur Ausdehnung, bis die Risse auf die gegenüberliegenden Inseln treffen. Es entsteht eine Struktur, wie in Abbildung 4.7b gezeigt. Diese Silberschicht lässt sich bis zu einer Ausdehnung von über 35% dehnen, ohne dass unkontrollierte Risse entstehen. Im Vergleich zu einer unstrukturierten Silberschicht, die schon ab einer Ausdehnung von einem Prozent unkontrollierte Risse bildet [6], [166], entspricht dies einer Verbesserung um das 35-fache.

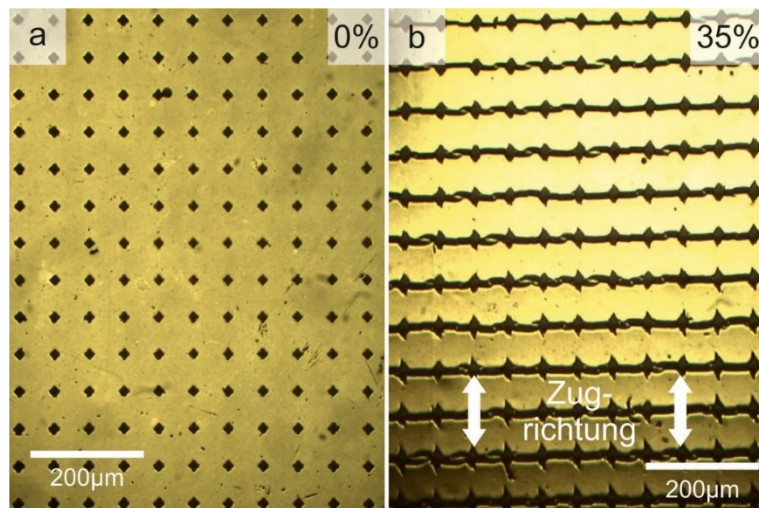


Abbildung 4.7 a) Strukturierte Dünnschicht vor der Bildung von Rissen. **b)** Kontrollierten Risse in der Dünnschicht. Aus [8].

Abbildung 4.8 zeigt den relativen Widerstandsanstieg von zwei Silberdünnschichten mit und ohne kontrollierter Rissbildung in 65 Ausdehnungszyklen [8]. Die Untersuchung des Widerstands soll zeigen, ob eine kontrollierte Rissbildung in der Dünnschicht Vorteile gegenüber den statistisch gebildeten Rissen aufweist. Zum Vergleich werden zwei Silberdünnschichten in ihrem Widerstandsverhalten untersucht. Eine Silberdünnschicht besitzt Strukturen zur kontrollierten Rissbildung, wohingegen die Vergleichsprobe keine Strukturierung aufweist. Beide Silberschichten sind unter identischen Bedingungen hergestellt worden. Auch die VUV-Behandlung erfolgte in identischer Weise. Sie unterscheiden sich lediglich darin, dass eine Belichtungsmaske Strukturen zur kontrollierten Rissbildung aufweist, wohingegen die andere Belichtungsmaske frei von Strukturen war. Der Füllfaktor, also das Verhältnis des Flächeninhaltes aller Strukturen zur gesamten Fläche, beträgt ca. zehn Prozent.

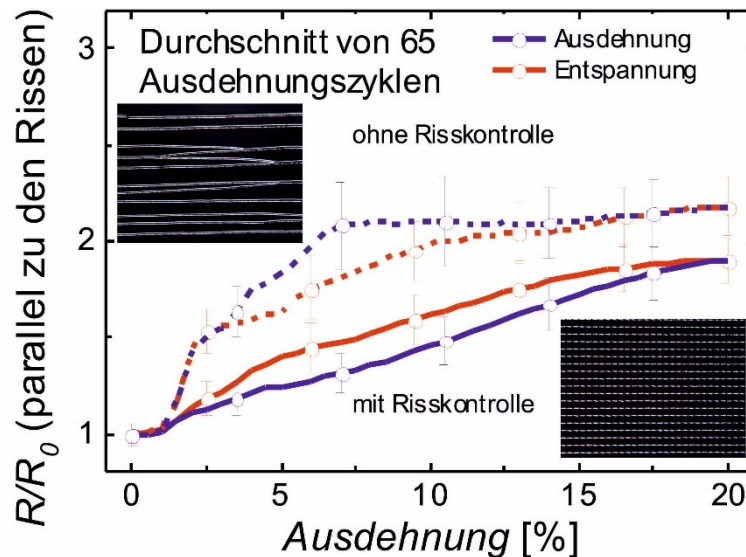


Abbildung 4.8 Vergleich der relativen Widerstandsänderung mit und ohne kontrollierte Rissbildung. In den Graphen sind Mikroskopbilder der jeweiligen Dünnschichten eingefügt. Aus [8].

Auffällig ist der Anstieg des relativen Widerstands zwischen ein und zwei Prozent Ausdehnung. In diesem Bereich unterscheiden sich die Proben deutlich. Die unstrukturierte Silberschicht zeigt einen Anstieg von ca. 47%, die strukturierte Silberschicht einen Anstieg von ca. 14%. Ein weiterer deutlicher Unterschied lässt sich in der Widerstandsänderung bei mechanischer Verspannung erkennen. Die Expansion der kontrollierten Risse verursacht bei 20% Dehnung einen Anstieg des Widerstands von ca. $3,7\Omega$ auf ca. 7Ω . Etwas höher ist die Widerstandsänderung ohne kontrollierte Rissbildung (s. Abbildung 4.8). Ein weiterer Unterschied lässt sich im Graphen am Fehlerbalken erkennen. Ohne kontrollierte Rissbildung variiert der relative Widerstand um $\pm 24\%$, wohingegen die kontrollierte Rissbildung eine relative Widerstandsänderung von ca. $\pm 14\%$ verursacht. Dies entspricht einer relativen Verbesserung von ca. 60%. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die elektrischen Eigenschaften von Silberdünnschichten mit kontrollierter Rissbildung eine Verbesserung gegenüber der statistischen Rissbildung aufweisen. Dies ist umso bemerkenswerter, wenn man beachtet, dass die Dichte der kontrollierten Risse höher ist als die Dichte der statistischen Risse, bei gleicher Belastung (s. Mikroskopbilder in Abbildung 4.8). Diese Tatsache ist auf die genauere Ausrichtung der kontrollierten Risse zurückzuführen [8].

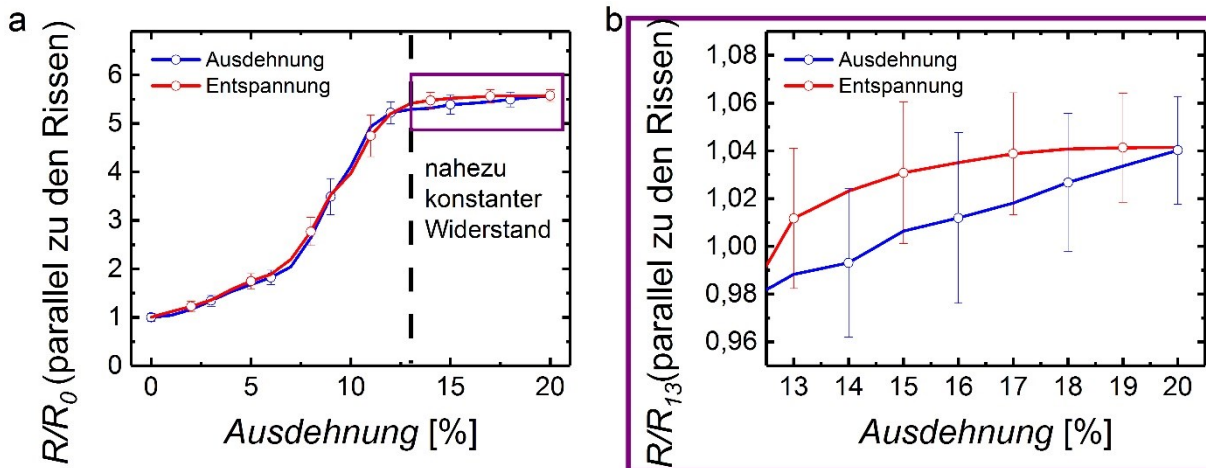


Abbildung 4.9 relative Widerstandsänderung von 780 Messungen. Bei ausreichender Ausdehnung lässt sich ein nahezu konstanter Widerstand erreichen. **b)** detaillierte Darstellung für die Ausdehnung von 13%-20%. Hier erfolgte die Normierung des Widerstands auf den mittleren Widerstand bei 13% Ausdehnung (ca. 32Ω). Aus [8].

Die kontrollierte Rissführung kann auch dazu genutzt werden, ein nahezu konstantes elektrisches Widerstandsverhalten zu erreichen. Dazu muss bereits eine ausreichende Ausdehnung vorliegen, so dass keine leitende Verbindung senkrecht zur Ausdehnungsrichtung mehr vorhanden ist. Abbildung 4.9 zeigt eine elektrische Widerstandsmessung einer Probe mit kontrollierter Rissbildung. Der Graph zeigt den Durchschnitt von ca. 780 Ausdehnungszyklen. Der durchschnittliche Widerstand R_0 beträgt ca. 6Ω und variiert um ca. $0,5\Omega$.

Wie in Abbildung 4.9a gezeigt, steigt der elektrische Widerstand an, wenn eine äußere Kraft anliegt. Bemerkenswert ist jedoch, dass ab ca. 13% Ausdehnung der Widerstand nur noch gering ansteigt. Die Messung belegt, dass ein nahezu konstanter Widerstand erreicht werden kann. Bezogen auf den Widerstand bei 13% Ausdehnung steigt er dann nur noch um 4% an (s. Abbildung 4.9b). Die Variation des Widerstands in diesem Bereich (13%-20%) ist gering und ist mit dem Widerstandsverhalten von Falten (s. Abbildung 4.6) vergleichbar. Auch im Vergleich zu anderen Arbeiten weist die kontrollierte Rissbildung ein besseres Widerstandsverhalten auf als statistisch gebildete Risse [264], [270]. Auch in Bezug auf eine weitere Funktionalisierung der metallischen Dünnschicht, ist es wichtig zu wissen, in welchen Bereichen der Riss gebildet wird und in welche Richtung er propagiert. Dadurch kann der Aufbau des Bauelements angepasst werden, um eine Zerstörung des Bauelements während der Rissbildung zu vermeiden. Erwähnenswert ist auch die Ausfallsicherheit dieses Konzepts. In Abbildung 4.9b ist zu erkennen, dass gerade in dem Bereich der vollständig geöffneten Risse selbst nach 780 Ausdehnungszyklen nur eine geringe Variation von $\pm 2\%$ zu beobachten ist. Diese Tatsache macht es attraktiv, dieses Konzept aufzugreifen, um zukünftig dehnbare Bauelemente zu realisieren.

4.3. Kombiniertes Einsatz von Falten und Rissen

Bisher wurde gezeigt, dass Falten und Risse zur Bildung dehnbarer Dünnschichten gut geeignet sind. Jedoch hat sich herausgestellt, dass eine Dehnbarkeit der Dünnschicht unter wechselnden Richtungen nur erfolgen kann, wenn sie eine geeignete Struktur aufweist [7], [8]. Deshalb kann nur eine kleine Fläche der Dünnschicht mit Falten funktionalisiert werden. Eine vollständige Bedeckung der Dünnschicht mit Falten hat zur Folge, dass aufgrund der mehrdimensionalen Kompression ungeordnete Falten („herringbone waves“, engl. Fischgräten) gebildet werden. Ungeordnete Falten ermöglichen eine mehrdimensionale Dehnbarkeit der Dünnschicht [92], jedoch ist eine Neuorientierung der Falten bei mechanischer Belastung nicht ausgeschlossen. Aufgrund der Neuorientierung kann die funktionale Dünnschicht beeinträchtigt werden und folglich zu einer Zerstörung des Bauelements führen.

Die meisten Anwendungen in der dehnbaren Elektronik erfordern eine Dehnbarkeit in jede Richtung. Zusätzlich benötigen großflächige Bauelemente einen möglichst großen Füllfaktor der funktionalen Dünnschicht. Falten alleine können dieses nicht bewältigen. Anordnungen, wie in Abbildung 4.2 dargestellt, erlauben nur einen geringen Füllfaktor mit dehnbaren Strukturen auf der Dünnschicht, um eine isotrope Dehnbarkeit unter wechselnden Richtungen zu ermöglichen und sind somit nur bedingt für großflächige Anwendungen geeignet.

Damit die bemerkenswerten Eigenschaften von Falten auch für großflächige Anwendungen vollständig genutzt werden können, muss ein Weg gefunden werden, geordnete Falten großflächig führen zu können, ohne den Füllfaktor merklich zu senken. Zur Bildung einer isotropen Dehnbarkeit von großflächigen funktionalen Dünnschichten erscheint es daher vielversprechend, Falten und Risse miteinander zu kombinieren. Eine geeignete Kombination aus Rissen und Falten, so wie sie in Abbildung 4.10 dargestellt ist, erlaubt Zugspannungen aus beliebigen Richtungen aufzunehmen [8]. Dies liegt daran, dass Metaldünnschichten mit Falten einerseits in einer Richtung gestreckt und in derselben Richtung leitend bleiben können. Andererseits müssen die Falten in dünne Linien geführt werden, um eine Neuorientierung bei sich ändernder Dehnungsrichtung zu verhindern (s. Abbildung 4.4) [7]. Risse können diese Beschränkung bereitstellen. Auch ermöglichen sie die Dehnung senkrecht zu den Falten, ohne die Leitfähigkeit zu zerstören.

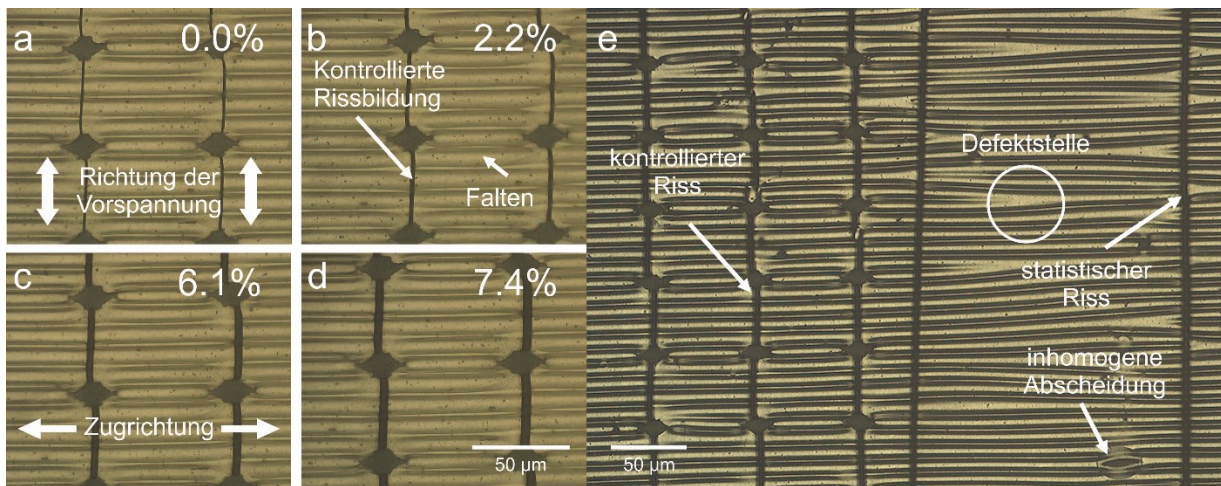


Abbildung 4.10 Optische Mikroskopbilder einer Silberdünnschicht mit kontrollierten Rissen und Falten unter verschiedenen Ausdehnungen von **a)** 0%, **b)** 2,2%, **c)** 6,1% und **d)** 7,4%. Aus [8]. **e)** Kontrollierte Rissbildung kann Defektstellen verhindern.

Zur Herstellung solcher Strukturen wird das Substrat zuerst in eine Richtung vorgespannt, wie in Abbildung 4.10a hervorgehoben ist. Unter dieser Vorspannung wird das Substrat durch eine Belichtungsmaske mit VUV-Strahlung behandelt, um die weichen Inseln zu definieren. Danach wird die Silberdünnschicht abgeschieden. Die kontrollierten Risse werden durch Strecken des Substrats senkrecht zur Vorspannung (s. Abbildung 4.10c, gezeigt als „Zugrichtung“) gebildet. In dieser Phase ist die Dünnschicht noch flach. Die Falten werden erst durch das Loslösen der Vorspannung gebildet. Die Vorspannung kann entweder vor oder nach der kontrollierten Rissbildung gelöst werden. Für eine geordnete Faltenbildung ist es empfehlenswert, die Vorspannung erst nach der Stabilisierung und mit ausgedehnten Rissen zu lösen.

Die Kombination aus Falten und Rissen erlaubt eine Dehnung in jede Richtung. Eine Dehnung in Richtung der ersten Vorspannung (vertikal) bewirkt eine Abflachung der Falten. Andererseits führt das Strecken in horizontaler Richtung zu einer Ausdehnung der kontrollierten Risse. Dieses Phänomen ist in Abbildung 4.10a-d gezeigt. Wenn die angelegte Spannung von 0% auf 7,4% erhöht wird, erhöht sich auch die Rissbreite. In zwei orthogonalen Richtungen dehnbar zu sein, bedeutet gleichzeitig, Zugspannungen aus jeder Richtung der Ebene aufnehmen zu können, denn die Dehnung kann immer als eine Überlagerung dieser orthogonalen Richtungen betrachtet werden [8]. Die Kombination von kontrollierten Rissen und Falten ermöglicht beliebige und wechselnde Streckrichtungen sowie die Anwendung zur geordneten Faltenbildung ohne die beschriebene Beschränkung eines maximalen Füllfaktors [8].

Die resultierende Struktur besteht aus dünnen Linien mit Falten, die durch Risse voneinander getrennt sind. Es hat sich gezeigt, dass auf diese Weise auch die Defektstellen bei der Bildung von Falten

reduziert werden. Defektstellen können durch eine inhomogene Abscheidung oder inhomogene Loslösung der Vorspannung entstehen. Abbildung 4.10e zeigt zwei Bereiche, links mit einer kontrollierten Rissbildung, rechts ohne. Die kontrollierte Rissbildung erfordert eine höhere Dichte zur Vermeidung statistischer Risse (s. Abschnitt 3.1.3). Deshalb besitzt der rechte Bereich eine geringere Dichte an Rissen als der linke. Rechts sind unkontrollierte Risse entstanden, die prinzipiell auch zur Begrenzung von Falten dienen könnten. Eine solche Begrenzung führt, wie beschrieben auch zu einer Ausrichtung von Falten, da diese immer senkrecht in die Begrenzung münden. Dieses Phänomen soll in Analogie zur obigen Rissführung im Folgenden als Faltenführung bezeichnet werden. Ein Vergleich der beiden Bereiche zeigt, dass sich links geordnete Falten gebildet haben, wohingegen der rechte Bereich deutlich mehr Defektstellen aufweist. Folglich kann die Faltenführung durch geordnete Risse eine geordnete Faltenbildung unterstützen. Das Prinzip der Faltenführung ist vergleichbar mit dem in Abbildung 4.3 gezeigten Ansatz.

Mit der Methode der Faltenführung lässt sich zudem die Periodizität der Falten reduzieren [179]. Dies kann für bestimmte Anwendungen sinnvoll sein, wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben ist. Mit dem Einsatz einer Faltenführung durch Risse kann im Vergleich ohne Faltenführung eine Reduzierung der Faltenabstände von ca. 20% erreicht werden [175]. Für eine weitere Reduzierung der Faltenabstände können das Mischungsverhältnis des PDMS-Substrats und die Ausheiztemperatur optimiert werden [175]. Jedoch zeigt sich, dass allein mit der VUV-Behandlung keine für die Plasmonenanregung geeigneten Faltenabstände gebildet werden können.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Falten und Risse in der Dünnschicht ein Weg sein können, starre und nicht dehbare Materialien zu dehnen, ohne dass eine Zerstörung einer bestimmten gewünschten Funktion der Dünnschicht auftritt. Bemerkenswert ist das Widerstandsverhalten der metallisierten Dünnschichten bei mechanischer Verspannung. Dünnschichten mit Falten oder Rissen weisen sowohl eine hohe Ausfallsicherheit als auch Reversibilität während der mechanischen Belastung auf. Dies konnte durch Langzeitmessungen belegt werden (s. Abbildung 4.6 und Abbildung 4.9). Metallisierte Dünnschichten mit Falten zeigen eine durchschnittliche relative Widerstandsänderung von nur 1,1%. Dünnschichten mit Rissen weisen eine höhere relative Änderung bei mechanischer Verspannung von etwa 90% auf.

Es ist durchaus vorstellbar, dass die Ausdehnung noch weiter erhöht werden kann. Im Labor am Lehrstuhl für großflächige Optoelektronik sind Falten mit einer Vorspannung von ca. 100% erfolgreich gebildet worden. Auch Dünnschichten mit Rissen können prinzipiell auf mehr als 35% gedehnt werden, ohne die Dünnschicht in ihrer Funktion zu beeinträchtigen. Darauf deuten der nahezu konstante

Widerstand bei vollständig geöffneten Rissen sowie die optischen Mikroskopbilder hin. Dies liegt daran, dass allein die Risse die Zugspannungen aufnehmen und mit zunehmender Ausdehnung weiter expandieren. Zur Vermeidung statistischer Risse auch bei höheren Ausdehnungen muss allerdings eine Anpassung der Rissdichte erfolgen.

Die gezeigten Ergebnisse mit ca. 30% Ausdehnung sind ausreichend, um zukünftige Anwendungen in der Medizin, Robotik oder in intelligenten Textilien zu ermöglichen. Für die Robotik und Medizin sind isotrope elastische dehnbare Handschuhe bzw. künstliche Haut mit elektronischen Funktionen von besonderer Bedeutung. Die künstliche Haut kann in einer mechanischen Hand Anwendung finden. Hier ist mit einer häufigen Zugbelastung zu rechnen. Die Ergebnisse zeigen, dass Falten und Risse dieser Belastung standhalten können. Sensoren auf der künstlichen Haut können eine Vielzahl von Parametern erfassen und zur Verarbeitung an eine zentrale Recheneinheit (CPU) übertragen. Die isotrope Dehnbarkeit auch bei einem hohen Füllfaktor der Dünnschicht ermöglicht die Platzierung von großflächigen Sensoren in einer hohen Dichte. Von dem hohen Füllfaktor der Dünnschicht kann besonders die großflächige organische Elektronik profitieren. Dadurch werden großflächige Bauelemente, wie Solarzellen oder Leuchtdioden isotrop dehnbar bei nahezu vollständig erhaltener funktionaler Fläche.

In diesem Kapitel wurden die mechanischen Eigenschaften strukturierter Dünnschichten aufgezeigt und mögliche Anwendungen vorgestellt. Neben den mechanischen Eigenschaften besitzen strukturierte Dünnschichten auch bemerkenswerte optische Eigenschaften, die im nachfolgenden Kapitel diskutiert werden.

Kapitel 5

Optische Anwendung zur Strukturierung

Nachdem in Kapitel 4 die mechanischen Eigenschaften von strukturierten Dünnschichten vorgestellt wurden, sollen nun die optischen Eigenschaften näher untersucht werden. Dazu wurden in Kapitel 3 einzelne Prozesse und Konzepte vorgestellt, um die Morphologie von Inseln oder geschlossenen Dünnschichten gezielt zu beeinflussen. Diese neuen Fähigkeiten sollen nun in einen größeren Zusammenhang beschrieben und mit anderen Methoden verglichen werden. Dabei wird folgende Zielsetzung im Fokus stehen: Das gezielte Einstellen der optischen Eigenschaften eines Dünnschichtsystems.

Der Fokus liegt hier auf der Anregung von lokalisierten und delokalisierten Plasmonen. Dies ist deshalb sinnvoll, weil Plasmonen maßgeblich die optischen Eigenschaften von metallischen Inseln bestimmen. Schon geringfügige Änderungen in der Morphologie oder Struktur können daher die optischen Eigenschaften verändern.

Die in Kapitel 3 vorgestellten Methoden ermöglichen die gezielte Manipulation und Herstellung von Strukturen, um die Absorption und Streuung von Licht zu beeinflussen. Beispielsweise kann die Absorption von Licht für einen großen Winkelbereich erhöht werden [253], [271]–[274], was Anwendungen wie solarthermische Zellen (Zellen, die Licht in Wärme umwandeln) [217], [275], [276] und plasmonische Streukörper für photovoltaische Zellen ermöglicht [217], [277]. Die Lichtemission von organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs) kann ebenfalls verstärkt werden [278], [279]. Die Strukturbildung kann auf vielfältige Weise geschehen. Beispielsweise kann ein Stempel genutzt werden, um Nanostrukturen zu bilden. Die Herstellung von statistisch angeordneten Silbernanopartikeln lässt sich durch eine physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) von Silberschichten weniger Nanometer Massendicke realisieren, wohingegen die gezielte Platzierung von Silbernanopartikeln für funktionale Strukturen und Bauelemente eine Herausforderung bleibt [246]. Hierfür kann die fotoinduzierte Abscheidung ein Weg zur kontrollierten Herstellung von großflächigen Silberdünnschichten sein.

5.1. Optische Anwendung zur fotoinduzierten Abscheidung

Silberinselschichten besitzen interessante optische Eigenschaften, welche durch die Anregung von lokalisierten Oberflächenplasmonen hervorgerufen werden. Die Ursache liegt in der außerordentlich starken Wechselwirkung von Silbernanopartikeln mit sichtbarem Licht [52], so dass eine Vielzahl von Anwendungen entwickelt werden können. Silberinselschichten finden Einsatz in der oberflächenverstärkten Ramanspektroskopie (SERS, engl. surface enhanced Raman spectroscopy) [280], sowie in der Detektion von Molekülen [281] oder Lichtfallen in organischen Solarzellen, die eine Effizienzsteigerung hervorrufen können [14], [282].

Die optischen Eigenschaften von Silberinselschichten lassen sich durch die Manipulation von Abständen der einzelnen Partikeln kontrollieren. Schon eine einfache Kontrolle des Abstandes von plasmonischen Nanopartikeln und damit der Lokalisierung der entsprechenden Oberflächenplasmonen ermöglicht eine lokale Feinabstimmung zwischen erhöhter Propagationslänge oder erhöhter Feldverstärkung [56], [283]. Bereits eine durchschnittliche Abstandsänderung von 4nm verändert das Absorptionsspektrum von Silberinselschichten signifikant [246]. Deshalb kann eine lokale Feinabstimmung in effizienten plasmonischen Konzentratoren eingesetzt werden. Mit ihr kann elektromagnetische Energie mit delokalisierten Oberflächenplasmonen eingesammelt und in lokalisierte Hotspots fokussiert werden [56]. Die resultierende Feldverstärkung in solchen Hotspots ist eine wichtige Voraussetzung für verschiedene plasmonische Anwendungen [56], [77].

Es gibt eine Reihe von Methoden, um in Ansammlungen von Nanopartikeln die Abstände zwischen den Partikeln kontrollieren zu können. Beispielsweise können Nanopartikel mit einem temperatursensitiven Polymer beschichtet werden. Der durchschnittliche Abstand von Nanopartikeln kann über die Temperatur kontrolliert werden, um auf diese Weise das Absorptionsspektrum zu verändern [246]. Jedoch werden weitere Prozessschritte benötigt, um das Polymer zu entfernen. Das Entfernen des Polymers ändert allerdings zusätzlich die Absorption der Silberinselschicht, weil diese vom Brechungsindex des umgebenden Mediums abhängig ist. Weiterhin ist es möglich, dass die Abstände zwischen den einzelnen Partikeln durch das Entfernen des Polymers verändert werden können. Eine vollständige Kontrolle der Absorption ist dann mit diesem Verfahren nicht mehr gewährleistet.

Optische Pinzetten ermöglichen Abstandsmanipulationen von einzelnen Nanoobjekten im Nanometerbereich [156], [284]. Hierfür sind sie oft von einer Flüssigkeit, wie Wasser, umgeben [156], [159], [160], [284]. Durch gezieltes Positionieren lassen sich komplexe Strukturen gezielt bilden, um

optimierte optische Eigenschaften zu erreichen. Typischerweise nutzen optische Pinzetten die speziellen optischen Eigenschaften der zu manipulierenden Objekte aus. Zum Beispiel bedienen sie sich der plasmonischen Resonanzen, die durch die Nanopartikel unterstützt werden [156], [157], [159], [160], [284]. Trotz der spezifisch auftretenden optischen Eigenschaften können optische Pinzetten auf einer Vielzahl von Nanoobjekten, wie Nanopartikel [156]–[160], Graphenflocken [156], [285], [286], und Nanodrähten angewendet werden [156], [158], [161], [162]. Die Distanzmanipulation mit optischen Pinzetten für eine große Anzahl von Nanoobjekten bleibt eine Herausforderung [156] und ist deshalb für großflächige Anwendungen nicht geeignet.

Die Morphologie von Silberinselschichten lässt sich aber auch durch die fotoinduzierte Abscheidung kontrollieren und ist im Abschnitt 3.2.3 ausführlich beschrieben. Die fotoinduzierte Abscheidung bietet den Vorteil einer Selbstorganisation von Silbrenanopartikeln aufgrund der Wechselwirkung mit dem anregenden Licht und der Streuung der bereits abgeschiedenen Partikel. Die Morphologie kann durch Winkel, Wellenlänge und Polarisation des einfallenden Lichts sowie durch die Wahl des Substrats verändert werden [209]. Mit diesen Parametern hinterlässt das Licht eine Art Fingerabdruck auf der Silberinselschicht mit genau definierten optischen Eigenschaften [209]. Deshalb zeigen Silberinselschichten aus der fotoinduzierten Abscheidung, die mit Weißlicht beleuchtet werden, eine selektive Streuung. Es werden die Wellenlängen des Weißlichts bevorzugt gestreut, die bei der Abscheidung der Silberinselschicht verwendet wurden. Mit einer genaueren spektroskopischen Analyse lässt sich sogar nachweisen, dass auch delokalisierte Plasmonen zur Strukturbildung beitragen können [209], die wiederum die optischen Eigenschaften der Silberinselschicht beeinflussen (s. Abschnitt 3.2.5).

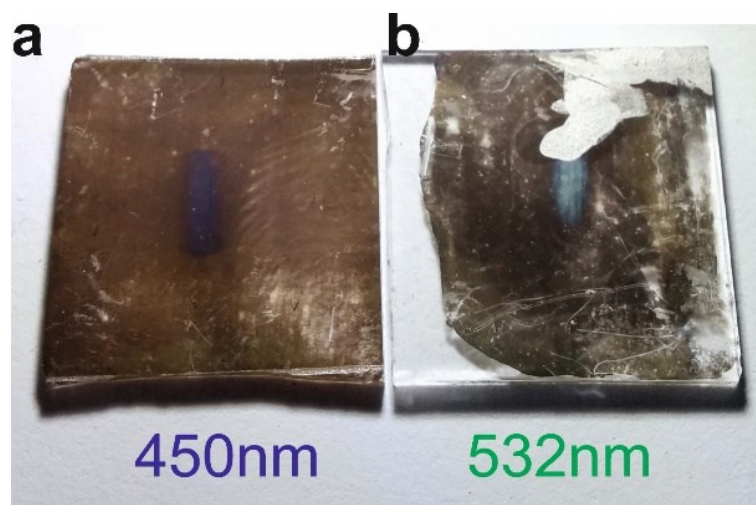


Abbildung 5.1 zeigt die Streuung zweier Silberinselschichten, hergestellt mit **a)** 450nm und **b)** 532nm Laser. Aus [209].

Abbildung 5.1 zeigt zwei Silberinselschichten, welche mit der Methode der fotoinduzierten Abscheidung hergestellt wurden [209]. Die verwendete Laserwellenlänge beträgt 450nm (Abbildung 5.1a) beziehungsweise 532nm (Abbildung 5.1b). Bereits mit bloßem Auge lässt sich das gestreute Licht der Silberinselschicht den jeweiligen Laserfarben zuordnen. Ebenfalls lässt sich erkennen, dass die Silberinselschicht nur an den Bereichen das Licht verstärkt streut, auf die der Laser fokussiert war.

Die optischen Eigenschaften werden hier durch zwei grundlegende Einflüsse bestimmt. Zum einen bestimmt die Größe der Partikel die Wellenlänge des gestreuten Lichts, zum anderen unterstützt die Morphologie der Silberinselschicht die selektive Streuung [209]. Deshalb lässt sich die verwendete Laserwellenlänge anhand des gestreuten Lichts erkennen.

Silberdünnschichten aus der fotoinduzierten Abscheidung könnten beispielsweise als Plagiatsschutz eingesetzt werden. Es gibt ein großes Interesse von Unternehmen, ihre Produkte gegen Fälschungen zu schützen [287]. Ein alltägliches Beispiel für den Einsatz von Plagiatsschutz lässt sich auf Banknoten finden. Neben einem Wasserzeichen gibt es eine Vielzahl von anderen Merkmalen, um das Original von Fälschungen unterscheidbar zu machen. Häufig werden dazu auch metallische Gitter eingesetzt. Auf Banknoten kann ein solches Gitter an den Interferenzerscheinungen erkannt werden.

5.2. Optische Anwendung von Silber-Nanostrukturen

Metallische Nanopartikel besitzen nicht nur die Fähigkeit, elektromagnetische Strahlung zu streuen oder zu absorbieren. Sie können auch dazu genutzt werden, delokalisierte Oberflächenplasmonen auch ohne Verwendung eines zusätzlichen Gitters oder Prismas anzuregen. Die erfolgreiche Anregung von delokalisierten Plasmonen (SPPs) lässt sich unter anderem an der erhöhten Extinktion erkennen [288]–[290]. Ebenfalls können Nanopartikel die Wechselwirkung mit einer gegebenen Struktur, wie beispielsweise einem Gitter, erhöhen. Die Anregung von delokalisierten SPPs ist in der aktuellen Forschung von hohem Interesse. Dadurch werden neuartige Anwendungen in der Optik denkbar und bereits bestehende Anwendungen können verbessert werden. Plasmonische Wellenleiter können das Beugungslimit umgehen und ermöglichen die Fokussierung von elektromagnetischer Energie im Nanometerbereich [239], [291], [292]. Durch die Anregung von delokalisierten Plasmonen kann die Dicke des Absorbers in organischen Solarzellen reduziert werden, was infolge der begrenzten Exzitonendiffusionslänge zu einer starken Effizienzsteigerung führen kann [37].

Die Anregung von Oberflächenplasmonen kann beispielsweise durch periodische Strukturen erfolgen. Für eine möglichst hohe Propagationslänge sollten diese Gitter möglichst glatt sein [293]. Je größer

allerdings die Propagationslänge ist, umso kleiner ist auch der Akzeptanzwinkel einer solchen Struktur. Will man etwa Sonnenlicht breitbandig und in breiten Winkelbereichen absorbieren, sind Rauigkeiten, wie etwa Inseln hilfreich. Diese senken zwar die Propagationslänge der delokalisierten SPPs, können aber gleichzeitig lokalisierte Plasmonen anregen. Es wird daher erwartet, dass die Kombination von lokalisierten und delokalisierten Plasmonen zu einer großen Effizienzsteigerung führt [294]. Deshalb ist es sinnvoll, raue mit kontinuierlichen glatten Metallschichten zu kombinieren.

In Abschnitt 3.3.1 wurde eine neue Möglichkeit vorgestellt, die Koaleszenz von Silberinselschichten auf Substraten mit geringer Adhäsion gezielt zu verändern, und in Abschnitt 3.3.3 wurde aufgezeigt, wie sich Nanostrukturen auf einfache Art abformen und gegebenenfalls transferieren lassen. Mit den Fähigkeiten lassen sich periodische Strukturen mit kontrollierter Morphologie herstellen. Somit kann auch eingestellt werden, ob die optischen Eigenschaften von lokalisierten und delokalisierten Plasmonen dominiert werden. Im Folgenden wird eine abgeformte Struktur mit einer Silberinselschicht kombiniert und analysiert.

5.2.1. Silberinselschicht auf abgeformten Nanostrukturen

Periodische Strukturen in Form eines metallisierten Gitters sind von besonderem Interesse, weil sie sich zur Anregung von delokalisierten Plasmonen eignen. Es soll zunächst optisch der Einfluss der Koaleszenz auf die Anregung von delokalisierten Plasmonen untersucht werden. Dazu wird ein metallisiertes PDMS-Gitter entsprechend Abbildung 3.36 erstellt. Abbildung 5.2 zeigt die Transmissionsspektren der entsprechenden Probe während der Behandlung mit Luft (42% RH, 22°C) über zehn Stunden [295]. Die Transmission erlaubt Rückschlüsse auf die Anregung von delokalisierten Plasmonen. Am Anfang der Behandlung kann ein Minimum bei ca. 850nm in der Transmission beobachtet werden, das in guter Übereinstimmung ist mit der Dispersionsrelation von delokalisierten Plasmonen (s. Pfeil in Abbildung 5.2) an der Silber-PDMS-Grenzfläche bei der Anregung mit einem Gitter (Gitterkonstante 550nm) bei senkrechtem Lichteinfall. Es ist erkennbar, dass die Luftbehandlung (42% RH, 22°C) die Amplitude des Minimums verringert. Nach ca. fünf Stunden ist kein Minimum mehr zu beobachten. Daraus lässt sich schließen, dass die Koaleszenz einer dünnen Silberschicht die Anregung von delokalisierten Plasmonen beeinflusst.

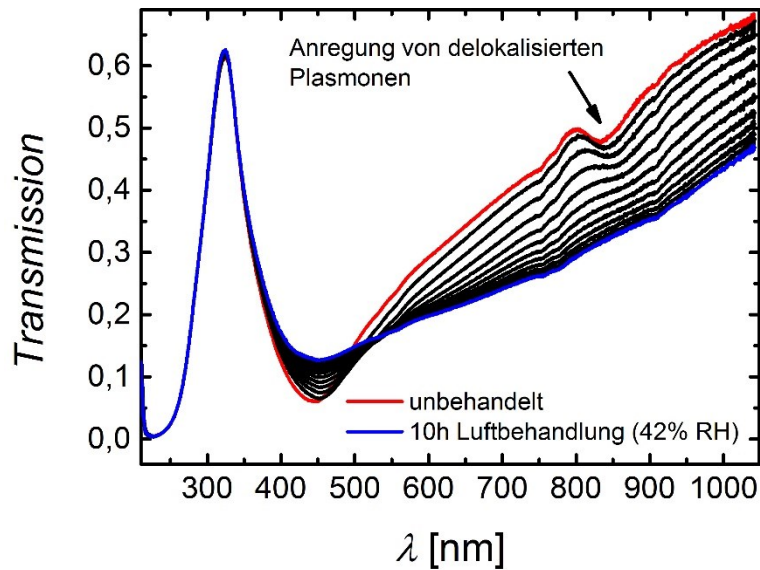


Abbildung 5.2 Transmissionsspektren aufgenommen in festem zeitlichen Abstand während einer Behandlung der Silbergitter auf PDMS mit Luft (42% RH, 22°C).

Zur Anregung und Führung delokalierter Plasmonen kann es sinnvoll sein, eine metallische Dünnschicht in Bereiche aufzuteilen, die unterschiedliche Funktionen erfüllen. Ein Bereich könnte etwa die Anregung ermöglichen, ein weiterer die Führung und/ oder Fokussierung in Hotspots [239], [240], [296], [297]. Bei Bedarf können weitere Bereiche mit Strukturen funktionalisiert werden, die eine Auskopplung des geführten Lichts ermöglichen. Diese vielfältigen Anforderungen an zukünftige plasmonische Bauelemente zeigen, dass für manche Funktionen eher lokalisierte Plasmonen im Vordergrund stehen, während andere besser durch delokalisierte erreichbar sind. Eine stufenlose Einstellbarkeit zwischen diesen beiden Extremen scheint dabei sehr hilfreich. So können zur Anregung von delokalisierten Plasmonen und Auskopplung des Lichts metallische Gitter oder raue Metallschichten eingesetzt werden [57]. Zur Minimierung der Verluste während der Führung könnten jedoch möglichst glatte Schichten von Vorteil sein [83]. Dabei ermöglicht der Transferdruck auch die Kombination von Schichten oder Gittern ganz unterschiedlicher Koaleszenz. Beispielsweise könnte ein Gitter bestehend aus großen stark separierten Nanopartikeln auf eine glatte Metallschicht gedruckt werden. Dieses erlaubt nicht nur die Koexistenz lokalisierter und delocalisierter Plasmonen sondern auch eine bessere experimentelle Separation der entsprechenden Phänomene.

5.2.2. Transferierte Nanostrukturen

Silberinselschichten besitzen oft einen hohen Schichtwiderstand. So wird bei einer Massendicke von 18,5nm ein Schichtwiderstand von ca. $318 \Omega_{sq}$ gemessen [298]. Der hohe Schichtwiderstand stellt ein Hindernis für die Verwendung als Elektrode in optoelektronischen Bauelementen dar. Wünschenswert ist ein Schichtwiderstand von nicht mehr $5 \Omega_{sq}$ [299].

Silberinselschichten besitzen jedoch einzigartige optische Eigenschaften, die für die organische Elektronik von hohem Interesse sind. Um diese optischen Eigenschaften auch für die Fotovoltaik nutzen zu können, muss ein Weg gefunden werden, den Schichtwiderstand von Silberinselschichten zu reduzieren. Eine Möglichkeit besteht darin, die Silberinselschicht auf ein Glassubstrat mit einer elektrisch leitfähigen Schicht zu transferieren. Dabei bleiben die optischen Eigenschaften der Silberinselschicht erhalten. Ursache hierfür ist, dass die Morphologie der Inselschicht, die für die optischen Eigenschaften maßgeblich verantwortlich ist, nicht verändert wird. Der Transfer der optischen Eigenschaften ist nicht der einzige Vorteil, den der Transferdruck bietet. Ebenso lassen sich so relativ einfach Nanostrukturen bilden. In diesem Abschnitt werden laterale Nanostrukturen mit einem PDMS-Stempel gebildet und auf ihre Eigenschaften hin untersucht.

Die Anregung von lokalisierten Plasmonen mit Inselschichten wurde bereits ausführlich thematisiert (s. Abschnitt 3.3). Deshalb wird der Fokus im Folgenden auf die Anregung von delokalisierten Plasmonen gesetzt. Um den Einfluss der zusätzlichen Silberschicht auf die Anregung von delokalisierten Plasmonen zu untersuchen, werden diskontinuierliche Gitter mit unterschiedlichen Morphologien auf eine geschlossene Silberschicht (30nm) transferiert. Aus Abbildung 5.2 lässt sich entnehmen, dass Gitter aus Silberinselschichten die Anregung von lokalisierten und delokalisierten Plasmonen ermöglichen. Ebenso belegen die Messungen aus Abbildung 5.2, dass die Koaleszenz einen Einfluss auf die Anregung von delokalisierten Plasmonen hat. Die Untersuchung zeigt, dass die Koaleszenz zu einer vollständigen Verhinderung bei der Anregung von delokalisierten Plasmonen führen kann. Jedoch ist dabei zu beachten, dass die zuvor untersuchte Silberschicht aus Partikeln bestand. Es wird erwartet, dass die zusätzliche geschlossene Silberschicht einen erheblichen Einfluss auf die Anregung von delokalisierten Plasmonen hat. Zum besseren Verständnis des Einflusses der Koaleszenz auf die Anregung von delokalisierten Plasmonen werden Inselschichten auf eine Silberschicht (ca. 30nm) transferiert und optisch charakterisiert.

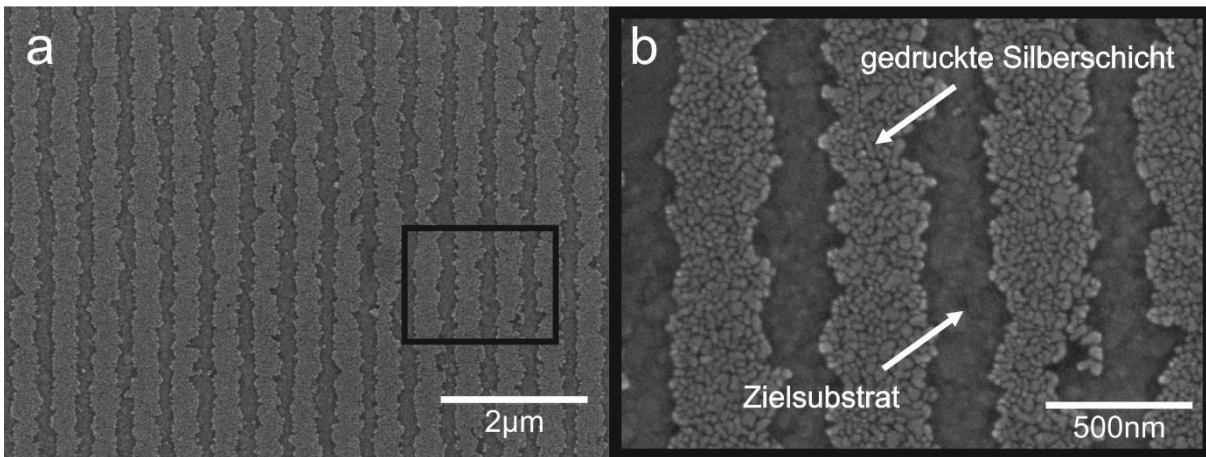


Abbildung 5.3 REM-Bilder eines auf eine glatte Silberschicht (30nm) gedruckten Gitters mit einer Gitterkonstante von ca. 550nm bei einer Vergrößerung von **a)** 10000 und **b)** 40000. Die Massendicke der transferierten Silberschicht beträgt 35nm.

Abbildung 5.3 zeigt das Ergebnis der Übertragung eines Gitters auf eine vorhandene Silberschicht (ca. 30nm) [295]. In Abbildung 5.3b können ebenfalls die einzelnen Partikel des gedruckten Gitters erkannt werden, im Gegensatz zur Silberschicht auf dem Zielsubstrat. Die Ursache für die unterschiedliche Koaleszenz liegt in den unterschiedlichen Oberflächenenergien der verwendeten Substrate, die das Schichtwachstum während der Abscheidung beeinflussen (Vollmer-Weber-Modell [300]). Allein über die REM-Bilder lässt sich der Einfluss der Behandlung mit Luft (42% RH) auf die der Morphologie nicht erkennen [295]. Eine Untersuchung mit einem Rasterkraftmikroskop (s. Abschnitt 3.3) oder die optische Spektroskopie (s. Abbildung 5.4) ermöglichen aber eine genauere Analyse zur Morphologie der übertragenen Schicht.

Abbildung 5.4 zeigt das Ergebnis der Untersuchung zum Einfluss der Koaleszenz auf die Anregung von delokalisierten SPPs [295]. Es werden Silberinselschichten mit 12nm (s. Abbildung 5.4d-f), 20nm (s. Abbildung 5.4g-i) und 35nm (s. Abbildung 5.4j-l) Massendicke untersucht. Die Silberinselschichten werden unbehandelt (s. Abbildung 5.4d, g und j) sowie mit vorheriger Luftbehandlung mit 42% RH und 22°C (s. Abbildung 5.4e, h und k) bzw. mit 100% RH und 65°C (s. Abbildung 5.4f, i und l) übertragen. Zur verbesserten Darstellung wird die Differenz der Absorption von parallel polarisiertem Licht (TM) mit senkrecht polarisiertem Licht gezeigt (TE). Abbildung 5.4a-c zeigt schematisch die Morphologie des auf eine Silberschicht übertragenen Gitters.

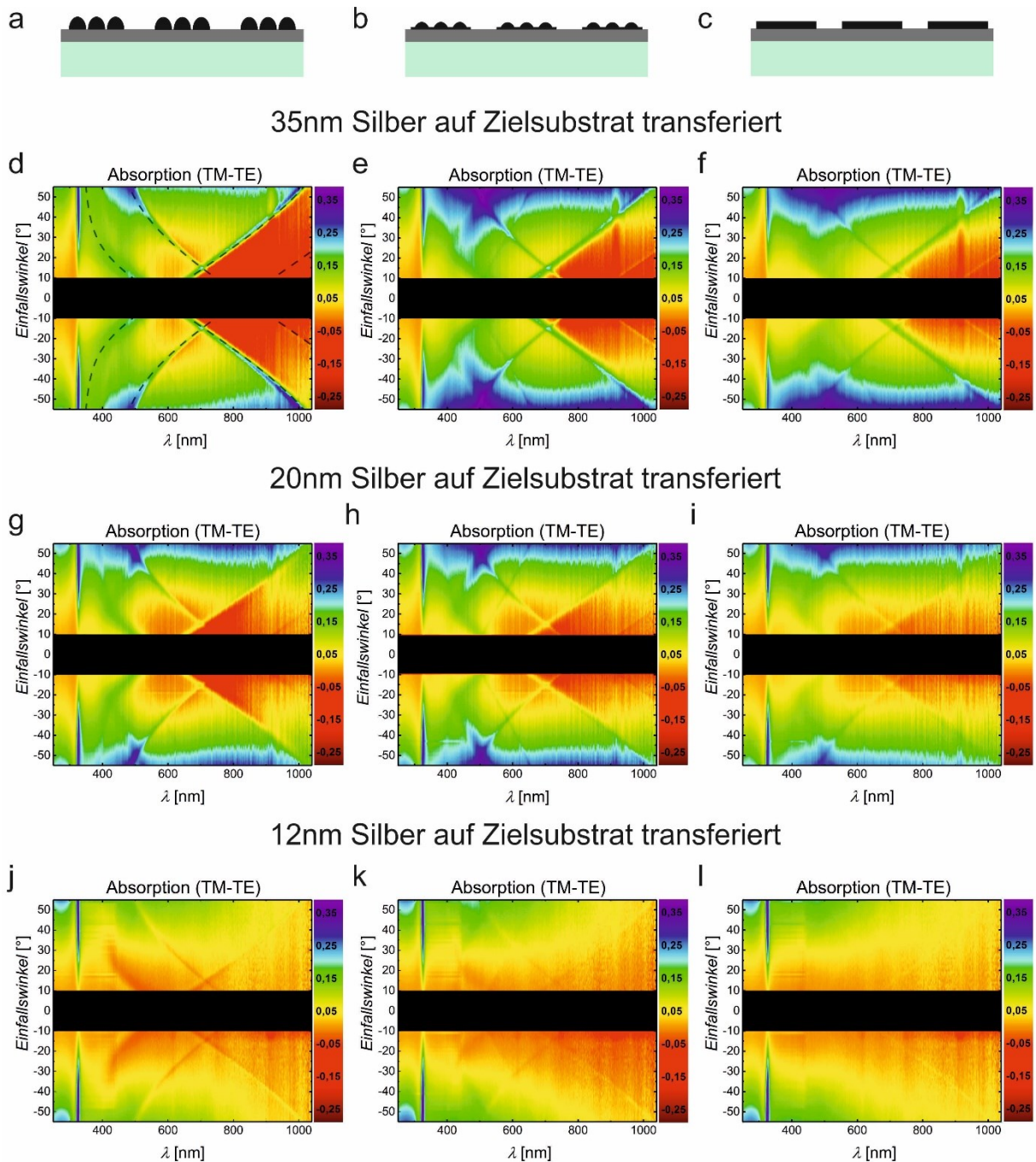


Abbildung 5.4 zeigt die Differenz der Absorption von **d)-f)** 35nm, **g)-i)** 20nm und **j)-l)** 12nm dicken Gittern ohne (links) und Behandlung mit Luft unterschiedlicher Temperatur und RH (mitte: 42% RH und 22°C, rechts: 100% RH und 65°C). Die Teilbilder **a)-c)** zeigen schematisch den Einfluss des Wasserdampfes auf die Morphologie des übertragenen Gitters. Die gestrichelte Linie in **d)** entspricht dem theoretischen Verlauf der Dispersionsrelation von delokalisierten SPPs an der Silber-Glas-Grenzfläche bei der Anregung mit einem 550nm Gitter. **a)-f)** aus [217].

Die Spektren zeigen einen winkelabhängigen Verlauf der Absorptionsdifferenz zwischen TM und TE. Die auffälligen Extrema können der Resonanz angeregter delocalisierter SPPs zugeordnet werden. Sie erfüllen die Dispersionsrelation von delokalisierten Plasmonen an der Glas-Silber-Grenzfläche, die in **Abbildung 5.4d** als gestrichelte Linie dargestellt ist. Ebenso zeigen die Spektren, dass sich die Amplitude der Resonanz durch eine Wasserdampfbehandlung kontrollieren lässt. Unbehandelte

Silberinselschichten führen zur größten Amplitude in der Resonanz, wohingegen eine Behandlung mit Wasserdampf zu einer Reduzierung der Amplitude führt. Je wärmer der Wasserdampf, der zur Behandlung genutzt wird, desto kleiner fällt die Amplitude der Resonanz aus. Die Reduzierung der Massendicke des Gitters resultiert ebenfalls in einer kleineren Amplitude in der Resonanz. Dieses Verhalten lässt sich für alle Silberinselschichten erkennen.

Daraus lässt sich schließen, dass mit Erhöhung der Partikelkoaleszenz bzw. mit Reduzierung der Massendicke die Gittereffizienz zur Anregung von delokalisierten Plasmonen reduziert wird [217]. Die Reduzierung der Gittereffizienz kann unter anderem auf die Reduzierung der Gitteramplitude zurückgeführt werden, weil die Anregung von delokalisierten Plasmonen von der Amplitude des Gitters abhängig ist [57]. Aus der AFM-Aufnahme in Abbildung 3.30 ist zu erkennen, dass eine Behandlung mit flüssigem Wasser oder Luft (42% RH, 22°C) zu einer glatten Schicht führt, die lokal nur eine geringe Variation in der Dicke besitzt. Für eine optimale Anregung von delokalisierten Plasmonen an einem Gitter mit einem Sinusprofil wird eine Amplitude von ca. 13nm bei einer Anregung mit 514nm Wellenlänge benötigt [57]. Bezogen auf die Schichtdicke des transferierten Gitters entspricht dies ca. 26nm. Eine Abweichung davon kann zu einer schwächeren Anregung führen [57].

Mit der lokalen Reduzierung der Schichtdicke wird gleichzeitig die Rauigkeit reduziert. Dies hat Folgen für die Anregung von delokalisierten Plasmonen, weil gleichzeitig die Wechselwirkung vermindert wird [288], [289]. Es hat sich gezeigt, dass die Morphologie der Inselschicht einen erheblichen Einfluss auf die Anregung von delokalisierten Plasmonen hat. Je rauer die Struktur ist, desto stärker lassen sich delokalisierte Plasmonen anregen. Die bisher gezeigten transferierten Inselschichten, die auf ein elektrisch leitfähiges Substrat übertragen wurden, besitzen einen Füllfaktor von ca. 60% und sind diskontinuierlich. Dadurch gibt es Bereiche, in denen ausschließlich die glatte Silberschicht aber keine Silberpartikel vorhanden sind. Um das Zusammenspiel von lokalisierten und delokalisierten Plasmonen ganzflächig zu untersuchen, erscheint es daher naheliegend, den beschriebenen Füllfaktor auf 100% zu erhöhen, also auf der gesamten Fläche Nanopartikel abzuscheiden.

Um dies zu erreichen, wird ein Gitter mit einem geringeren Aspektverhältnis benötigt. Abbildung 5.5 zeigt ein REM-Bild einer vollständig auf ein Zielsubstrat mit vorhandener Silberschicht übertragenen Silberschicht [254]. Das Gitter besitzt ein Sinusprofil und eine Gitterkonstante von ca. 280nm und eine geringe Amplitude von ca. 100nm [301]. In Abbildung 5.5a kann die Gitterkonstante bestimmt werden. Bei einer Vergrößerung von 40000 können ebenfalls einzelne Partikel erkannt werden, ähnlich wie in Abbildung 5.3b.

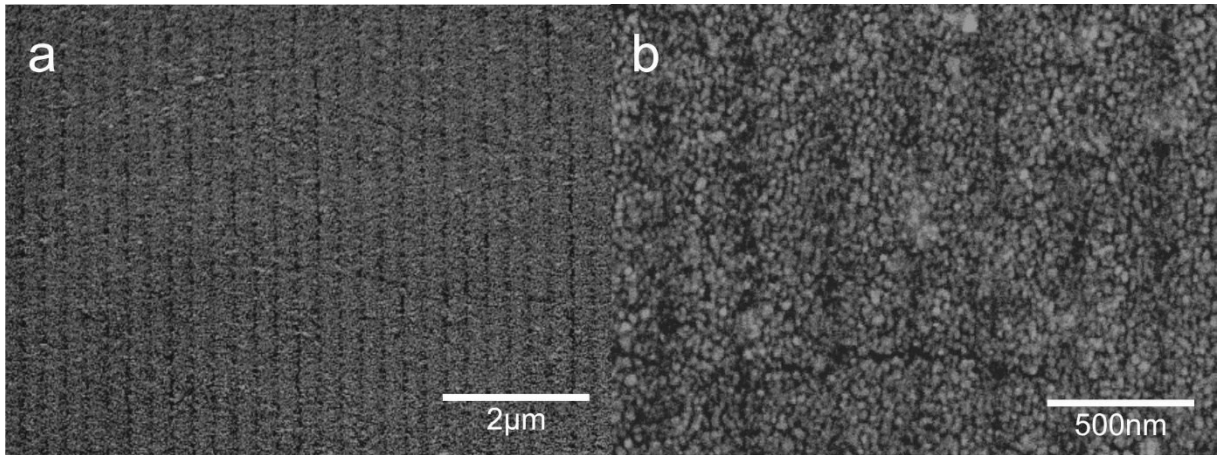


Abbildung 5.5 zeigt REM-Bilder eines gedruckten Gitters mit einer Gitterkonstante von ca. 280nm. In **a)** ist deutlich die Gitterkonstante zu erkennen und in **b)** sind einzelne Partikel zu erkennen.

Die übertragene Silberschicht besitzt eine Massendicke von ca. 22nm [301]. Die Silberschicht auf dem Zielsubstrat besitzt eine Schichtdicke von ca. 100nm [301]. In Abbildung 5.6 ist die übertragene Silberschicht als dunkler Bereich zu erkennen (Ag+Ag-NP). Zum Vergleich sind ebenfalls die aufgedampfte Silberschicht (Ag) sowie ein kleiner Bereich der transferierten Silberschicht auf dem Glas (Ag-NP) abgebildet. Deutlich ist die typische metallische Farbe des Silbers in diesen Bereichen zu erkennen.

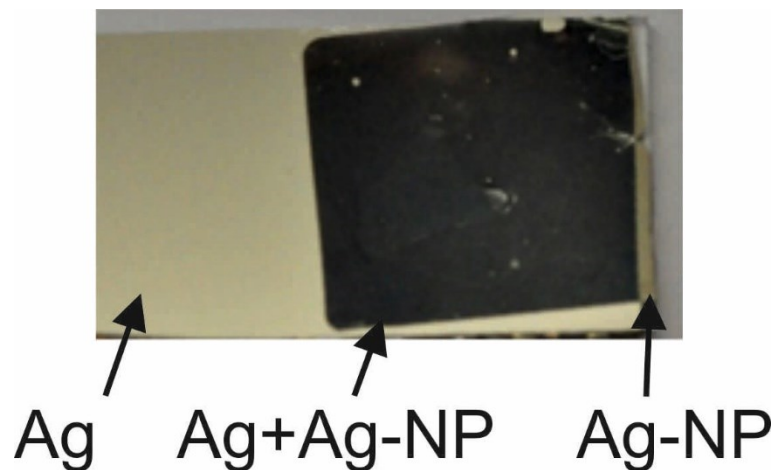


Abbildung 5.6 Probe mit drei unterschiedlichen Bereichen. Links aufgedampfte Silberschicht (Ag), mittig transferierte Silberdünnschicht auf Silber (Ag+Ag-NP) und rechts transferierte Silberdünnschicht auf Glas (Ag-NP). Aus [301].

Zum besseren Verständnis wurde der dunkle Bereich optisch untersucht. Die Erklärung zu dieser ungewöhnlichen hohen Absorption folgt im Anschluss.

Abbildung 5.7 zeigt das Ergebnis der spektroskopischen Messung für parallel polarisiertes (s. Abbildung 5.7a) und senkrecht polarisiertes Licht (s. Abbildung 5.7b) [254]. Trotz ausreichender Dicke der

Silberschicht auf dem Zielsubstrat und geeigneter Gitterkonstante kann keine deutliche Resonanz von delokalisierten Plasmonen in der Absorption (TM) erkannt werden (s. Abbildung 5.7a, gestrichelte Linie). Vielmehr zeigen die Messungen eine hohe Absorption für beide Polarisierungen des Lichts. Im Wellenlängenbereich von ca. 300nm bis 1050nm beträgt die Absorption für parallel polarisiertes Licht über 75%. Bemerkenswert ist die gleichbleibende hohe Absorption für den gemessenen Winkelbereich von 10° bis 65°. Die Messergebnisse sind deshalb ungewöhnlich, weil Metalle dafür bekannt sind, dass sie ein hohes Reflexionsvermögen aufweisen, wodurch üblicherweise nur wenig Licht absorbiert wird (s. Abbildung 5.6 Ag).

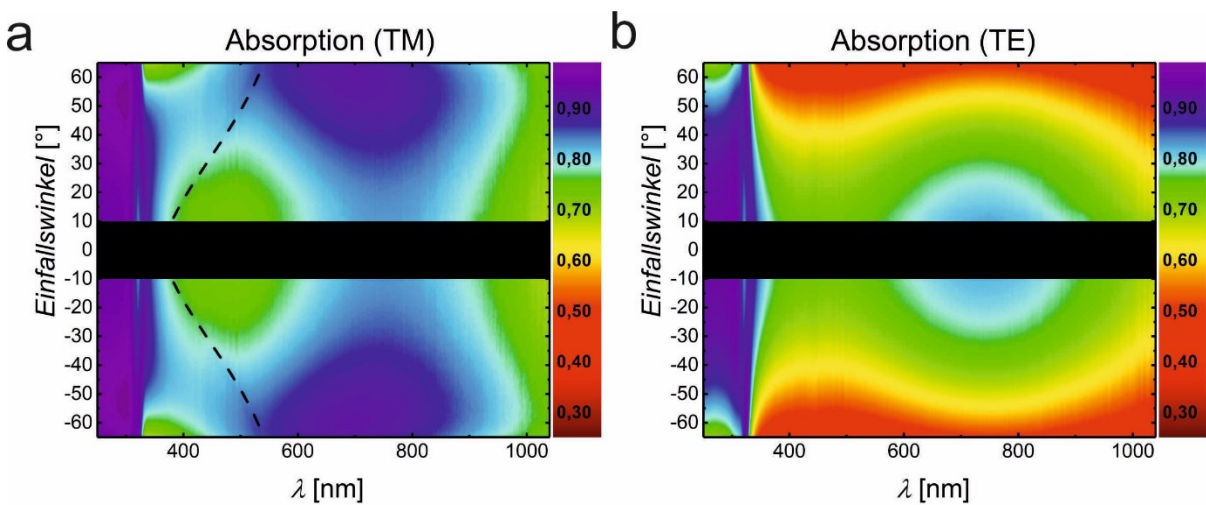


Abbildung 5.7 zeigt die Absorption eines vollständig übertragenen Gitters mit einer Gitterkonstante von ca. 280nm. In **a**) ist die Absorption für parallel polarisiertes Licht und in **b**) für senkrecht polarisiertes Licht zu sehen. Die gestrichelte Linie zeigt den theoretischen Verlauf der Dispersionsrelation für delokalisierte SPPs an der Silber-Luft-Grenzfläche mit der Anregung eines 280nm Gitters. Nach [301].

Die hohe Absorption ist nur durch die starke Wechselwirkung der gedruckten Silberinselschicht mit der Silberdünnschicht auf dem Zielsubstrat zu erklären. Diese Tatsache resultiert daraus, dass kontinuierliche gedruckte metallische Gitter auf rein dielektrischen Zielsubstraten keine vergleichbare hohe Absorption aufweisen (s. Abbildung 5.6, Ag-NP). Charakteristisch für diese Wechselwirkung ist, dass sich das Feld in dem Zwischenraum bzw. unmittelbar in der Nähe des Kontaktes fokussiert. In diesem Fall spricht man von einer sogenannten Gap-Plasmonen-Mode (GP).

Abbildung 5.8 zeigt die Ergebnisse der numerischen Simulation für isolierte Partikel und Partikel, die sehr nahe beieinander liegen. Zusätzlich wird bei den isolierten Partikeln noch eine Unterscheidung zwischen einer vorhandenen und fehlenden Silberschicht vorgenommen. Die Teilbilder stellen die Feldverteilung und die Absorptionsspektren dar. Bei der Anregung von lokalisierten Plasmonen entsteht um das Partikel ein elektrisches Feld, das in der unmittelbaren Umgebung wesentlich stärker sein kann, als das anregende elektrische Feld (s. Abbildung 5.8a) [64], [301]–[303]. Die Feldverteilung

um das Partikel wird durch einen Dipol beschrieben (s. Abschnitt 2.2.1). In Anwesenheit einer Metallschicht bewirkt das Feld um das Partikel eine Ladungsträgerverschiebung in der Metallschicht. Dadurch entsteht in der Metallschicht eine Spiegelladung in Form eines lokalen Dipols [64], [301]–[303]. Diese Wechselwirkung bildet eine GP Mode aus [64], [301]–[303]. Die höchste Verstärkung ist dabei im Bereich neben dem Kontakt zu beobachten (s. Abbildung 5.8b) [301]. Es lässt sich feststellen, dass die zusätzliche Silberschicht zu einer außerordentlichen Verstärkung der Absorption im Vergleich ohne Silberschicht führt [301]. Zu beachten ist, dass die Silberinselschicht aus einer Vielzahl von Partikeln mit unterschiedlichem Durchmesser aufgebaut ist. Die unterschiedlichen Durchmesser werden durch das PDMS-Gitter während der Silberabscheidung verursacht. Dadurch werden plasmonische Resonanzen an unterschiedlichen spektralen Positionen gebildet, die zusammen genommen die beobachtete Breitbandigkeit ermöglichen. Die Variation alleine kann jedoch die außerordentliche starke Absorption in dem gezeigten Spektralbereich nicht erklären. Sie lässt sich nur durch eine weitere Wechselwirkung begründen. Neben der Wechselwirkung mit der geschlossenen Silberschicht können die Partikel auch miteinander interagieren. Voraussetzung hierfür ist ein geringer Abstand zwischen den Partikeln. Die Partikel-Partikel-Wechselwirkung führt zu einer zusätzlichen Absorption, unter anderem im roten und grünen Spektralbereich (s. Abbildung 5.8i-j) [301]. Die Überlagerungen der beschriebenen Wechselwirkungen mit variierenden Partikelgrößen und hoher Partikeldichte führen dazu, dass sich eine starke Absorption im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich ausbildet.

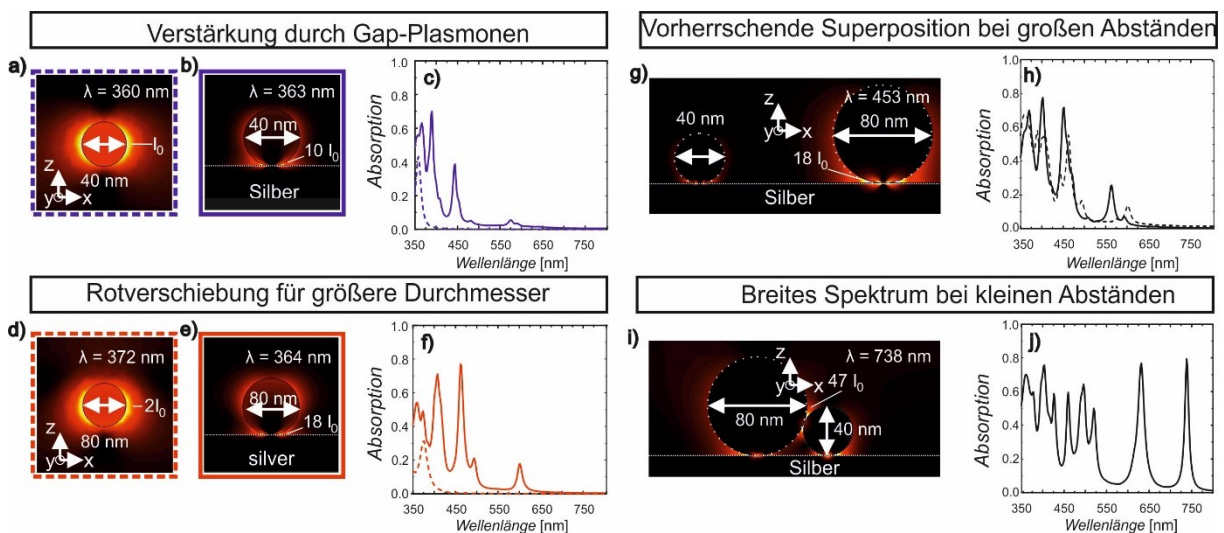


Abbildung 5.8 FDTD Simulation **a)** Feldintensität eines Partikels mit einem Durchmesser von 40nm in Vakuum, **b)** in Kontakt mit einer Silberschicht und **c)** das dazugehörige Absorptionsspektrum der beiden Fälle. **d), e), f)** Analoge Simulation mit einem Partikeldurchmesser von 80nm. **g)** Zwei Nanopartikel mit einem großen Abstand und **h)** das dazugehörige Absorptionsspektrum (geschlossene Linie) und Überlagerung der individuellen Absorptionsspektren. **i)** Zwei Partikel mit unterschiedlicher Größe bei geringem Abstand **j)** Absorptionsspektrum von i). Aus [301].

Die hohe Absorption von solchen Nanomaterialien kann für unterschiedlichste Anwendungen genutzt werden. Metalle besitzen eine äußerst gute Wärmeleitfähigkeit, weshalb sie oft als Material für Kühlkörper genutzt werden. Wegen ihrer der hohen Reflektivität, ist eine vollständige Absorption von elektromagnetischer Strahlung nur schwer zu realisieren. Viele unstrukturierte Metalle weisen im Infrarotbereich eine nahezu 100%ige Reflexion auf, weshalb sie in der Technik oft als Infrarotspiegel genutzt werden, aber zur Absorption von elektromagnetischer Strahlung ungeeignet sind. Jedoch ist es wünschenswert, ein Material oder Nanomaterial zur Verfügung zu haben, das eine hohe Wärmeleitfähigkeit bei gleichzeitiger Absorption von Strahlung aufweist. Diesen Anforderungen kann das vorgestellte Nanomaterial gerecht werden. Gleichzeitig ist dieses Material im Vergleich zu anderen breitbandigen metallischen Absorbern günstig in der Herstellung, weil auf hochauflösende Lithographie verzichtet werden kann.

Die vom Einfallswinkel weitgehend unabhängige hohe Absorption ist für die Verwendung in organischen Solarzellen hilfreich [32], [252]. Jedoch zeigen die numerischen Untersuchungen, dass die Absorption auf lokalisierte GP Moden zurückzuführen ist. Dadurch erfolgt die Feldverstärkung zwischen den Partikeln und der Silberschicht, also innerhalb der Elektrode. Wünschenswert wäre eine Feldverstärkung in unmittelbarer Nähe des Absorbers. Hier kann die Anregung von delokalisierten SPPs mit diskontinuierlichen Gittern ein möglicher Weg sein. Befindet sich ein Material auf dem Silbergitter, wie beispielsweise ein organischer Halbleiter, wird erwartet, dass ein Teil der Plasmonenmode im organischen Halbleiter geführt wird. Dadurch ist eine Absorption von Plasmonen im organischen Halbleiter möglich. Insbesondere sind delokalisierte SPPs unabhängig von der Dicke des organischen Halbleiters ausbreitungsfähig und ihre Propagationslänge übersteigt deutlich die in der organischen Fotovoltaik üblichen Schichtdicken. In der Folge erscheint es denkbar, mittels delokalisierte SPPs, die Absorption in sehr dünnen organischen Absorbern merklich zu steigern.

5.2.3. Organische Fotovoltaik

Im zuvor gezeigten Abschnitt wurde ausführlich der Transfer von Silberdünnschichten auf eine Silberschicht thematisiert. Die Ergebnisse zeigen, dass die optischen Eigenschaften stark variieren können. Eine Inselfschicht mit variierenden Partikelgrößen auf einer geschlossenen Schicht so wie sie in Abbildung 5.5 dargestellt ist, kann zwar die Absorption erheblich steigern, ist als Elektrode zur plasmonischen Verstärkung jedoch ungeeignet, weil die Verstärkung innerhalb der Elektrode erfolgt. Aus diesem Grund ist es vielversprechender, mit einem plasmonischen Gitter delokalisierte SPPs anzuregen, die sich dann entlang der Elektrode ausbreiten. Dabei ist es nicht zwingend erforderlich, das Gitter auf eine metallische Schicht zu übertragen. Es besteht durchaus Interesse, periodische

(Nano-) Strukturen aus Metall auf einer transparenten Elektrode zu bilden [299], [304]–[306], zum Beispiel um die Absorption in den organischen Halbleitern zu verstärken [305], [306] oder um die elektrische Leitfähigkeit der transparenten Elektrode zu verbessern [299]. Oft werden diese Strukturen mit lithografischen Verfahren hergestellt [305], [307], [308]. Hier kann der Transferdruck eine kostengünstige Alternative darstellen.

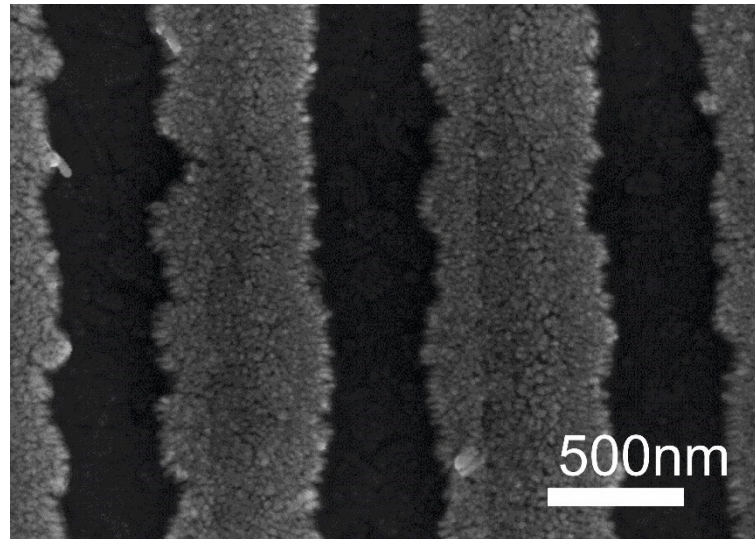


Abbildung 5.9 Silber-Gitter auf Indium-Zinn-Oxid. Aus [217].

Abbildung 5.9 zeigt ein Bild des Rasterelektronenmikroskops einer solchen transferierten Dünnschicht auf einer transparenten Elektrode [217]. Das Aspektverhältnis des Stempels ist Ursache dafür, dass beim Transferdruck nicht die vollständige Dünnschicht übertragen wird, sondern es entstehen Streifen aus Silber, deren Abstand und Periode durch das Originalgitter vorgegeben werden. Das Gitter kann den Schichtwiderstand der transparenten Elektrode reduzieren. Mit Reduzierung der Gitterkonstante (ca. 230nm bis 550nm) können auch delokalisierte SPPs im sichtbaren Bereich angeregt werden [305], [309], [310].

Die Anregung von delokalisierten Plasmonen an Gittern ist wie beschrieben deshalb sinnvoll, weil sie die Absorption von Licht im organischen Halbleiter deutlich steigern kann (s. Abschnitt 2.2.2). Abbildung 5.10 zeigt das Ergebnis der Absorptionsmessung des organischen Absorbers PCPDTBT:PC₇₀BM (PCPDTBT und PC₇₀BM stehen für die Abkürzungen Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)] bzw. (6,6)-Phenyl-C70Buttersäuremethylester) [80], der auch zur Herstellung von Solarzellen genutzt werden kann [306]. Das Gitter, hergestellt wie in [80], befindet sich auf einem PDMS-Substrat. Dabei wird das Oberflächenrelief durch Faltenstrukturen gebildet, wie es in Abschnitt 3.1.2 beschrieben ist. Das Unterbrechen der Metallstreifen (vergleichbar zu Abbildung 5.9) kann durch schräges Bedampfen der

Faltenstrukturen erreicht werden. Weil delokalisierte Plasmonen nur angeregt werden können, wenn das elektrische Feld parallel zum Wellenvektor des Gitters (TM) liegt, ist eine Absorptionssteigerung nur in dieser Polarisationsrichtung zu erkennen. Befindet sich die Feldorientierung senkrecht zum Wellenvektor des Gitters (TE), werden keine delokalisierten SPPs angeregt und deshalb fällt die Absorption des Absorbers geringer aus. Ein Vergleich zeigt, dass die Absorption des organischen Halbleiters durch die Anregung um das ca. 2,5-fache gesteigert werden kann.

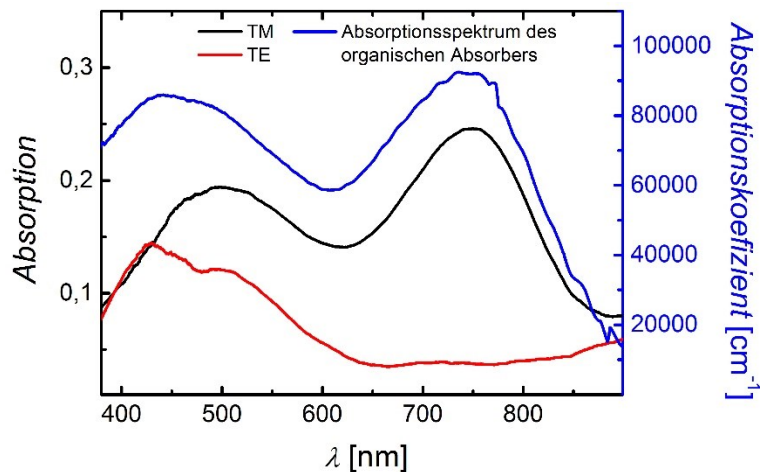


Abbildung 5.10 Absorption eines organischen Absorbers (PCPDTBT:PC₇₀BM) auf einem diskontinuierlichen Gitter (PDMS).

Die Messungen belegen, dass ein Gitter zu einer außerordentlich starken Absorption führt und sich somit zur Effizienzsteigerung von organischen Bauelementen eignet. Das diskontinuierliche Gitter bewirkt zusätzlich, dass lokalisierte Plasmonen angeregt werden [306], [311], [312]. Es ist daher anzunehmen, dass die außerordentlich starke Absorption auf die Kombination von lokalisierten und delokalisierten Plasmonen zurückzuführen ist.

Die Anregung von lokalisierten SPs bietet noch weitere Vorteile, insbesondere wenn die Anregung unmittelbar an der Extraktionsschicht erfolgt. Extraktionsschichten werden zum effizienten Betrieb von organischen Solarzellen benötigt. Als Löcherextraktionsschichten haben sich Übergangsmetalloxide wie Molybdänoxid (MoO_x) oder Vanadiumoxid (VO_x) bewährt [9], [313], [314]. Zur Extraktion von Elektronen in der Solarzelle werden unter anderem Titanoxid (TiO_x) und Zinkoxid (ZnO) genutzt [9], [313], [314]. Jedoch benötigen diese Metalloxide zum Teil ein so genanntes Light-soaking. Light-soaking bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Metalloxide durch UV-Strahlung „aktiviert“ werden müssen [313]. Andernfalls weist die Solarzelle nicht den gewünschten Strom-Spannungs-Kennlinienverlauf auf, sondern besitzt eine S-förmige Kennlinie, was in einen geringen Füllfaktor resultiert. Ein effizienter Betrieb der Solarzelle ist deshalb nicht möglich [313]. Bei Titanoxid und Zinkoxid kann das Light-soaking durch die Einbettung von Silbernanopartikel in das Metalloxid

nahe der Grenzschicht zum organischen Halbleiter erfolgreich umgangen werden [9]. Die Anregung von lokalisierten Plasmonen führt zu einer Injektion von Löchern in der Metalloxidschicht [9]. Dadurch findet eine Desorption des Sauerstoffs statt, was zu einer Reduzierung der Austrittsarbeit führt [9] und somit zu einer verbesserten Elektronenextraktion. Hierdurch wird ein effizienter Betrieb der Solarzelle ermöglicht. Ohne die Einführung der Metallnanopartikel muss die Desorption des Sauerstoffs durch UV-Strahlung aktiviert werden, was die Degeneration des organischen Halbleiters vorantreibt [313]. Hier kann mit Einbettung der Nanopartikel eine entscheidende Verbesserung in der Langlebigkeit erzielt werden. Neben der verbesserten Funktion der Extraktionsschicht verursachen die Nanopartikel eine plasmonische Lichtstreuung, was die effektive Weglänge des Lichts im Halbleiter erhöht und zu einer Effizienzsteigerung der Solarzelle durch die erhöhte Absorption führt [32] (s. Abschnitt 2.2).

Eine Massendicke der Nanopartikelschicht von ca. 0,6nm reicht aus, um das Light-soaking zu vermeiden [9], jedoch wird von so dünnen Inselfschichten nur eine geringe Intensität gestreut. Die Streuung kann durch die Verwendung von Silbernanodrähten gesteigert werden. Diese können gleichzeitig Teil einer transparenten Elektrode sein [20]. Hierzu bietet sich die gezielte Ausrichtung von Nanodrähten an. Sie kann die Herstellung einer transparenten Elektrode erleichtern, weil Kurzschlüsse durch ungewollte abstehende Nanodrähte vermieden werden können (s. Abschnitt 3.2.1). Außerdem muss ein Weg gefunden werden, den Schichtwiderstand der Silbernanodrähte zu reduzieren. Die Abscheidung eines Metalloxids ist eine Möglichkeit, die Leitfähigkeit zwischen den Nanodrähten zu erhöhen [20].

Die Abscheidung des Metalloxids kann aus der Flüssigphase (Sol-Gel) oder über eine Atomlagenabscheidung (ALD) erfolgen [20]. Die ALD erlaubt die konforme Abscheidung von Dünnschichten, selbst die Abscheidung von einer Monolage ist mit dieser Technologie möglich [315], [316]. Gleichzeitig eignen sich Metalloxidschichten aus der ALD als Permeationsbarriere für Sauerstoff und Wasser [317], was die Langlebigkeit der Solarzellen erhöht. Zusätzlich kann so auf Indium-Zinnoxid verzichtet werden. Dies ist einerseits vorteilhaft, weil Indium ein relativ seltener Rohstoff ist. Andererseits muss ITO gesputtert werden, was die Abscheidung als Top-Elektrode erschwert und zur Zerstörung darunterliegender organischer Schichten führen kann. Für hochleitfähige ITO-Schichten werden außerdem Ausheizschritte von über $>300^{\circ}\text{C}$ benötigt [20]. Um die Zielsetzung einer möglichst kostengünstigen Solarzelle zu erfüllen, ist es hilfreich, die Elektrode sowie die Solarzelle vollständig aus der Flüssigphase zu bilden. Deshalb ist der beschriebene Ansatz attraktiv, die Top-Elektrode als Nanodrähte-Metalloxid-Komposition aus der Flüssigphase zu bilden. Solch ein Nanodrähte-Metalloxid-Komposit kann eine Transmission von ca. 80% erreichen bei einem Schichtwiderstand von ca. $5\Omega_{\text{sq}}$ [20] und ist bezüglich der optischen und elektrischen Eigenschaften mit Indium-Zinnoxid vergleichbar [307],

[308]. Mit diesem Ansatz ist es daher möglich, eine Solarzelle vollständig aus der Flüssigphase herzustellen [20].

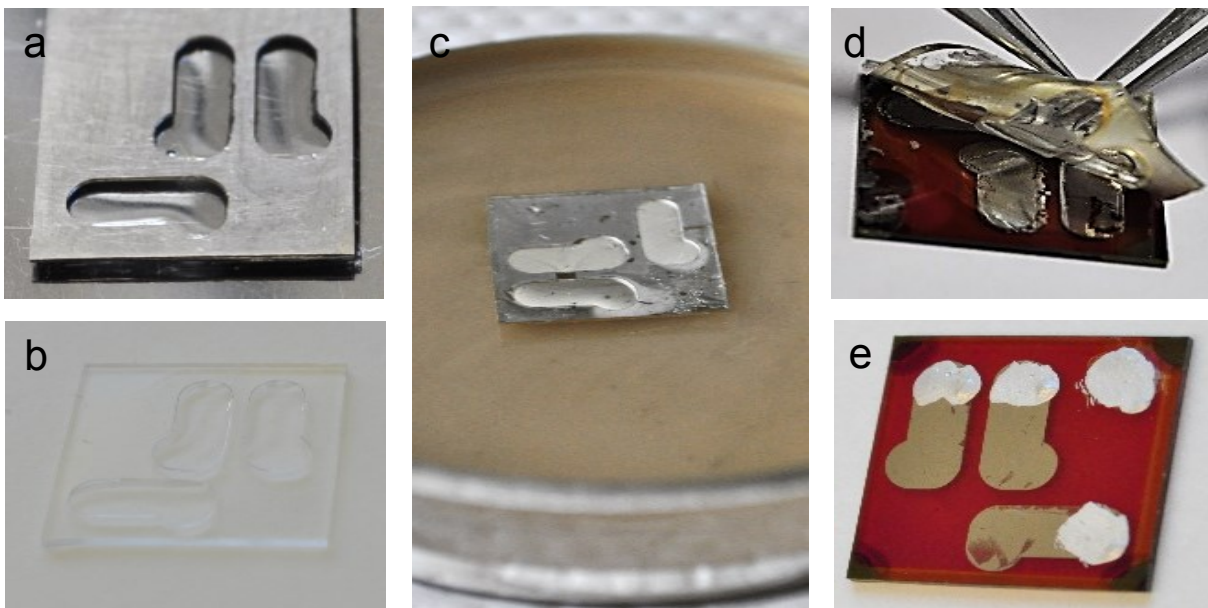


Abbildung 5.11 Abscheidung und Transfer von Silberschichten. **a)** Metallmaske auf dem ausgehärteten PDMS wird mit weiterem PDMS gefüllt, **b)** ausgehärteter PDMS-Stempel. **c)** Abscheidung Silberschicht aus der Flüssigphase. **d)** Transfer der Silberschicht und **e)** transferierte Silberschicht auf der organischen Solarzelle mit Silberleitlack außen. Aus [6].

In den vorangegangenen Abschnitten standen metallische Nanostrukturen, insbesondere Nanopartikel und Nanodrähte vor allem aus technologischen Gesichtspunkten der organischen Fotovoltaik im Mittelpunkt des Interesses. Sie ermöglichen eine Reduzierung des Light-soakings oder die Unterstützung der Leitfähigkeit von flüssigprozessierten Oxidschichten. Vergleichsweise nebensächlich war dabei die Tatsache, dass Nanostrukturen durch die Anregung lokalisierter SPs zur Streuung von Licht führen. Diese Streuung kann die Wechselwirkungslänge einfallenden Sonnenlichts mit dem organischen Absorber deutlich vergrößern und ist dabei breitbandig anregbar.

Allerdings lässt sich plasmonische Verstärkung der Solarzelle nicht nur über die erhöhte Streuung erreichen. In Abbildung 5.10 ist zu erkennen, dass Gitter die Absorption um das 2,5-fache steigern können. Hierzu muss das Gitter aber möglichst nah an den Absorber gebracht werden. Da das Licht in der Regel substratseitig in die Solarzelle eindringt, wäre es besonders wünschenswert ein Metallgitter oberhalb des Absorbers zu platzieren. Um weiterhin an vakuumfreier Prozessierung festzuhalten, müsste das Metall, idealerweise Silber aus der Flüssigphase oberhalb der empfindlichen organischen Schichten abgeschieden werden. Die Chemikalien, die hierfür benötigt werden, können die empfindlichen Schichten der Solarzelle aber erheblich beeinflussen oder sogar zerstören.

Hier kann der Transferdruck von Nanostrukturen aus Abschnitt 3.3.3 genutzt werden. Der Transfer bietet den Vorteil, dass die Abscheidung auf dem Stempel erfolgt und nicht auf der Solarzelle selbst. So ist sogar eine Metallabscheidung auch aus der Flüssigphase denkbar. Nach der Abscheidung der Silberschicht kann die gewünschte Struktur auf die Solarzelle gedruckt werden. Für die Bildung eines Gitters wird ebenfalls ein Stempel mit einer Gitterstruktur benötigt (s. Abschnitt 3.3.3 und Abbildung 5.9). Abbildung 5.11 zeigt als Beispiel dieser Technologie den Transfer einer opaken Silberschicht. Im Falle des Transfers einer PVD-Dünnschicht muss der Stempel maskiert werden, vergleichbar wie in Abbildung 5.11a dargestellt. Ebenso kann die Silberschicht auch aus der Flüssigphase abgeschieden werden. Hierfür empfiehlt es sich, den Stempel auf der Lösung schwimmen zu lassen, um die Bildung von Agglomeraten auf der Stempeloberfläche zu vermeiden (s. Abbildung 5.11c). Nach der Abscheidung erfolgt der Transfer auf die Solarzelle (Abbildung 5.11d und e).

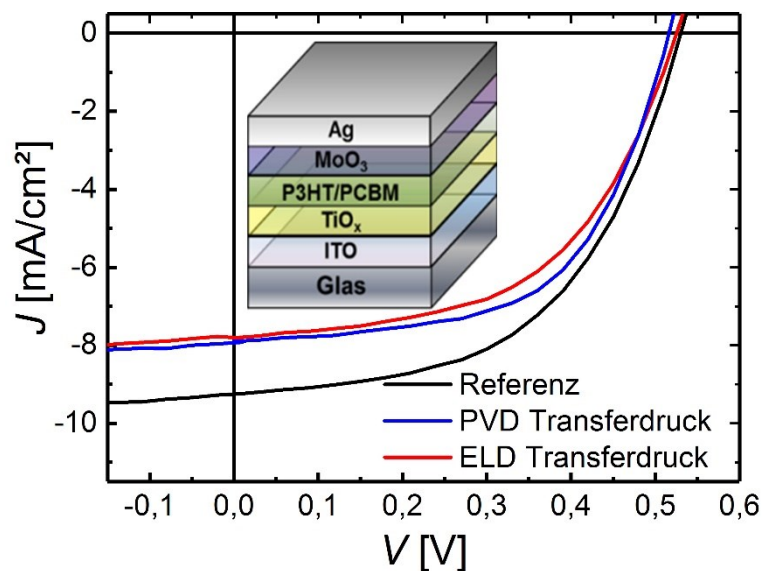


Abbildung 5.12 Strom-Spannungs-Kennlinie für verschiedene Silberschichten als Top-Elektrode. Aus [6].

Um den Einfluss der gedruckten Silberschicht auf eine Solarzelle zu untersuchen, wird für die Studie eine Polymer-Fulleren Solarzelle herangezogen. Der Schichtaufbau lässt sich aus Abbildung 5.12 entnehmen. Dieser Aufbau ist bereits gut erforscht [6], [20], [318], [319]. Zur Charakterisierung der Zelle wird eine Strom-Spannung-Kennlinie mit einer transferierten ELD- und PVD-Schicht aufgezeichnet. Als Referenz wird die Elektrode direkt auf die Zelle mittels physikalischer Gasphasenabscheidung abgeschieden. Die Schichtdicke beider PVD-Schichten beträgt 70nm und die der ELD-Schicht ca. 110nm. Der Unterschied in der Schichtdicke begründet sich damit, dass PVD-Schichten oberhalb von 80nm keine Mikrorisse aufweisen, was den Transfer erschwert [6], [167]. Wegen der unterschiedlichen Morphologie der ELD-Schicht können Schichtdicken von 80nm bis 110nm nahezu vollständig (96%) transferiert werden [6]. Der Schichtwiderstand beträgt ca. $8 \Omega_{sq}$ [6].

Aus der Strom-Spannungskennlinie ist zu entnehmen, dass alle Zellen nahezu die gleiche Leerlaufspannung aufweisen. Jedoch lässt sich beobachten, dass bei den transferierten Silberschichten eine geringere Stromdichte gemessen wird im Vergleich zur Referenzzelle. Dies kann durch die reduzierte Bedeckung auf der Nanoskala erklärt werden, was zu einem höheren Schichtwiderstand führt [6]. Die detaillierten Werte lassen sich aus der Tabelle 1 entnehmen [6]. Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass kostengünstige ELD-Dünnschichten ebenso für den Transfer geeignet sind wie Silberschichten aus der physikalischen Gasphasenabscheidung.

TABELLE 1. Charakteristik der Organischen Solarzelle aus Abbildung 5.12. Aus [6].

	<i>PCE</i> [%] ^a	<i>V_{oc}</i> [V] ^b	<i>J_{sc}</i> [mA/cm ²] ^c	<i>FF</i> [%] ^d
Referenz	2.60	0.53	9.2	53
PVD Transferdruck	2.38	0.52	7.9	58
ELD Transferdruck	2.20	0.53	7.8	54

^aPCE ist der Wirkungsgrad

^b*V_{oc}* ist die Leerlaufspannung

^c*J_{sc}* ist die Kurzschlußstromdichte.

^d*FF* ist der Füllfaktor der Solarzelle.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die optischen Eigenschaften von Silberinselschichten und Strukturen kontrolliert werden können. Es kann sowohl die Streuung von Silbernanopartikeln als auch die Anregung von delokalisierten Plasmonen eingestellt werden. Der Fokus liegt hier in der besonders einfachen Strukturierung von Inselschichten und Herstellung von Nanomaterialien. Klassische Strukturierungsmethoden, wie die Lithografie, werden zur gezielten Herstellung optischer Eigenschaften nicht benötigt.

Mit dem Transferdruck können solche Strukturen direkt auf das Bauelement übertragen werden. Der Einsatz von Chemikalien, die das Bauelement schädigen können, entfällt, weil die Strukturbildung am Stempel vorgenommen wird. Dieses ist am Beispiel einer Elektrode für eine organische Solarzelle gezeigt. Gleichzeitig können metallische Nanostrukturen die Solarzelle plasmonisch verstärken oder das Light-soaking mit UV-Strahlung umgehen, was eine höhere Lebensdauer der Solarzelle ermöglicht.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Die Dünnschichttechnologie ermöglicht es, eine Vielzahl von neuartigen Materialien für elektronische Dünnschichtbauelemente einzusetzen. Dadurch entstehen auch neue Anwendungsmöglichkeiten. Ein Beispiel sind AMOLED-Displays, die auf organischen Leuchtdioden basieren. In zunehmendem Maße werden AMOLEDs nicht mehr nur in mobilen Geräten eingesetzt, sondern auch in großflächigen Bildschirmen. Anders als frühere Displays setzen sie dabei erstmals auch auf ultradünne und zum Teil leicht gebogene Substrate. Andere Bauelemente, wie die Dünnschichtsolarzellen werden sogar bereits flexibel ausgeführt, so dass sie im Betrieb gebogen werden können.

Noch nicht kommerziell erhältlich sind dagegen dehnbare Bauelemente. Das hängt damit zusammen, dass die verwendeten Materialien in der Regel nicht dehnbar sind und schon bei geringen Ausdehnungen reißen. Die Zerstörung lässt sich aber durch eine geeignete Strukturierung der Dünnschichten (Mäander, Falten oder Risse) vermeiden.

Die erste und einfachste dehnbare Anwendung besteht in einer elektrisch leitfähigen Verbindung zwischen zwei Punkten auf dem dehnbaren Substrat. Beherrscht man solche Verbindungen, kann man im nächsten Schritt über dehnbare Elektroden nachdenken, die etwa großflächige Bauelemente wie dehnbare Dünnschichtsolarzellen kontaktieren könnten. Gerade organische Solarzellen können von strukturierten Metallelektroden aber noch in anderer Weise profitieren. Die Strukturen ermöglichen nämlich eine Effizienzsteigerung dieser Bauelemente durch Plasmonenanregung. Es ist also in vielfältigem Interesse, dehnbare Elektroden zu strukturieren.

Die Strukturierung von metallischen Dünnschichten beruht heute allerdings häufig auf der Fotolithografie. Dabei werden Prozesse verwendet, die in der Regel für Glas- oder Siliziumsubstrate optimiert sind. Die Verfahren basieren auf Lösungsmitteln, die zu erheblichen Deformationen des weichen Substrats und so zur Zerstörung der metallischen Dünnschicht führen.

Die Entwicklung neuer Strukturierungsmethoden ist deshalb von großer Wichtigkeit für die elastisch dehnbare Elektronik. Es wird im Allgemeinen gefordert, dass die Strukturierungsmethoden ohne Lösungsmittel auskommen. Für das strukturierte Bauelement ist eine isotrope Dehnbarkeit in beliebige

Richtung und sogar in wiederholt wechselnde Richtungen wünschenswert. Nach Möglichkeit sollen die Strukturierungsmethoden auf einfache und kostengünstige Prozesse zurückgreifen und auch die Bildung von Nanostrukturen zur Plasmonenanregung ermöglichen. Teure Prozesse können aber den potentiellen Kostenvorteil organischer Halbleiter aufheben.

Im Zuge dieser Anforderungen sind neuartige Methoden zur Strukturbildung von Silberdünnschichten erforscht worden. Sie werden in der Arbeit unterteilt nach dem Zeitpunkt Ihrer Durchführung relativ zur metallischen Dünnschichtabscheidung. Alle Strukturierungsmethoden haben gemeinsam, dass sie frei von Lösungsmitteln sind.

Es hat sich herausgestellt, dass die Strukturbildung vor der Abscheidung besonders für die Herstellung dehnbare Bauelemente vielversprechend ist. Das Verfahren ist kostengünstig, da es bei Raumtemperatur und an Atmosphäre durchgeführt wird. Für die strukturierte Abscheidung wird zunächst durch VUV-Belichtung eine SiO_x -Schicht erzeugt, die die Adhäsion der Silberdünnschicht lokal erhöht. Bei optimalen Prozessparametern bildet sich die Silberschicht deshalb nur auf den zuvor mit VUV-Strahlung behandelten Bereichen. Mit der Methode lassen sich dehnbare Strukturen in Form von Falten oder Rissen bilden. Elektrische Widerstandsmessungen unter mechanischer Ausdehnung in einer Richtung belegen, dass ein nahezu konstantes elektrisches Widerstandsverhalten für Silberdünnschichten mit Falten erreicht werden kann. Die Widerstandsänderung beträgt durchschnittlich nur 1,1%. Ein ähnliches Ergebnis kann für Silberdünnschichten mit kontrollierten Rissen erzielt werden. Hier beträgt die Widerstandsänderung durchschnittlich ca. 2%. Isotrope Dehnbarkeit lässt sich durch Netzwerke von gefalteten Leiterbahnen erzeugen. Die Kreuzungspunkte dieser Leiterbahnen bleiben bei Streckung der Folie ungedehnt, so dass an diesen Punkten selbst starre Bauelemente implementierbar wären. Um eine möglichst dehnbare Struktur zu erzeugen, die einen möglichst großen Anteil der Fläche ausnutzt, ist eine Kombination von Falten und Rissen vorteilhaft.

Die Strukturbildung während der Abscheidung wurde mit verschiedenen Konzepten untersucht. So können sich an strukturierten elastischen Stempeln Nanodrähte oder Nanopartikel ausrichten oder kontrolliert anordnen. Diese sind anschließend durch Transferdruck auf andere Substrate übertragbar. Im Fokus stand allerdings ein Phänomen, bei dem Silbernanopartikel unter Beleuchtung an den Positionen maximaler lokaler Intensität gebildet werden. Auf diese Weise sind, je nach Beleuchtungsparametern, Strukturen herstellbar, die sowohl eine maximierte Anregung von lokalisierten als auch delokalisierten Plasmonen ermöglichen. Dies wurde durch Transmissionsspektroskopie und Fourier-Analysen von REM-Bildern belegt. Computersimulationen weisen auf eine Positionierungsgenauigkeit der einzelnen Nanopartikel von weniger als 20nm hin.

Die Strukturbildung nach der Abscheidung nutzt die geringe Oberflächenenergie des PDMS zur Strukturbildung aus. Die Ergebnisse der spektroskopischen und rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen beweisen, dass die Morphologie einer PVD-Silberdünnschicht auf PDMS mit Wasser beeinflusst werden kann. Das Wasser verursacht eine Koaleszenz des Silberinselfilms. Dadurch wird dieser nicht nur glatter, sondern auch leitfähig. Zudem ist ein Verfahren entwickelt worden, die Morphologie der Silberinselschicht auch in Anwesenheit von Wasser dauerhaft „einzufrieren“, indem die Adhäsion lokal erhöht wird. Diese Erhöhung basiert auf einer Anregung von lokalisierten Plasmonen mit sichtbarem Licht. Die Behandlung mit Licht und anschließend mit Wasser ermöglicht so eine komplexe Strukturbildung auf dem PDMS-Substrat.

Durch Transferdruck können die untersuchten Strukturen auf andere Substrate übertragen werden. So können beispielsweise strukturierte Top-Elektroden auf organischen Bauelementen erzeugt werden. Hierfür eignen sich auch Silberdünnschichten aus der Flüssigphase, deren direkte Abscheidung auf der Organik zu deren Zerstörung führen würde. Diese neue Art der Kontaktierung wurde am Beispiel einer organischen Solarzelle demonstriert.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich die hier entwickelten Strukturierungsmethoden auf weiche Substrate anwenden lassen. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der kostengünstigen Abscheidung von Silberdünnschichten aus der Flüssigphase. Die zugrundeliegenden Prinzipien wurden erklärt, und die Proben wurden ausführlich auf ihre optischen bzw. mechanischen Eigenschaften untersucht.

Publikationen

A. Polywka, C. Tückmantel, and P. Görrn:

[Light controlled assembly of silver nanoparticles](#)

Sci. Rep. (2017) DOI: 10.1038/srep45144

A. Polywka, L. Stegers, O. Krauledat, T. Riedl, T. Jakob, and P. Görrn (invited):

[Controlled Mechanical Cracking of Metal Films Deposited on Polydimethylsiloxane \(PDMS\)](#)

Nanomaterials (2016) DOI: 10.3390/nano6090168

A. Polywka, T. Jakob, L. Stegers, T. Riedl, and P. Görrn:

[Facile preparation of high-performance elastically stretchable interconnects](#)

Adv. Mater. (2015) DOI: 10.1002/adma.201501461

A. Polywka, A. Vereshchaeva, T. Riedl, and P. Görrn:

[Manipulating the Morphology of Silver Nanoparticles with Local Plasmon Mediated Control](#)

Part. & Part. Syst. Charact. (2014) DOI: 10.1002/ppsc.201300175

T. Becker, S. Trost, A. Behrendt, I. Shutsko, A. Polywka, P. Görrn, P. Reckers, C. Das, T. Mayer, D. Di Carlo Rasi, K. H. Hendriks, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, T. Riedl:

[All-Oxide MoOx/SnOx Charge Recombination Interconnects for Inverted Organic Tandem Solar Cells](#)

Adv. Energy Mater. (2018) DOI: 10.1002/aenm.201702533

M. Meudt, T. Jakob, A. Polywka, L. Stegers, S. Kropp, S. Runke, M. Zang, M. Clemens, and P. Görrn:

[Plasmonic Black Metasurface by Transfer Printing](#)

Adv. Mater. Technol. (2018) DOI: 10.1002/admt.201800124

J. Zhao, K. O. Brinkmann, T. Hu, N. Pourdavoud, T. Becker, T. Gahlmann, R. Heiderhoff, A. Polywka, P. Görrn, Y. Chen, B. Cheng, and T. Riedl:

[Self-Encapsulating Thermostable and Air-Resilient Semitransparent Perovskite Solar Cells](#)

Adv. Energy Mater. (2017) DOI: 10.1002/aenm.201602599

T. Jakob, A. Polywka, L. Stegers, T. Riedl, and P. Görrn:

[Soft Materials for Fabrication of Nano Patterns](#)

Quantum Matter (2017) DOI: 10.1166/qm.2017.1393

A. Rüpke, A. Palma-Cando, E. Shkura, P. Teckhausen, A. Polywka, P. Görrn, U. Scherf, and T. Riedl:

[Highly sensitive gas-phase explosive detection by luminescent microporous polymer networks](#)

Sci. Rep. (2016) DOI: 10.1038/srep29118

S. Trost, T. Becker, A. Polywka, P. Görrn, M. F. Oszajca, N. A. Luechinger, D. Rogalla, M. Weidner, P. Reckers, T. Mayer, and T. Riedl:

[Avoiding Photoinduced Shunts in Organic Solar Cells by the Use of Tin Oxide \(SnOx\) as Electron Extraction Material Instead of ZnO](#)

Adv. Energy Mater. (2016) DOI: 10.1002/aenm.201600347

A. Behrendt, C. Friedenberger, T. Gahlmann, S. Trost, T. Becker, K. Zilberberg, A. Polywka, P. Görrn, and T. Riedl:

[Highly robust transparent and conductive gas diffusion barriers based on tin oxide](#)

Adv. Mater. (2015) DOI: 10.1002/adma.201502973

- S. Trost, A. Behrendt, T. Becker, A. Polywka, P. Görrn, and T. Riedl:
[Tin oxide \(SnO_x\) as universal "light-soaking" free electron extraction material for organic solar cells](#)
Adv. Energy Mater. (2015) DOI: 10.1002/aenm.201500277
- T. Jakob, A. Polywka, L. Stegers, E. Akdeniz, S. Kropp, M. Frorath, S. Trost, T. Schneider, T. Riedl, and P. Görrn:
[Transfer Printing of Electrodes for Organic Devices - Nanoscale Versus Macroscale Continuity](#)
Appl. Phys. A (2015) DOI: 10.1007/s00339-015-9299-5
- S. Trost, T. Becker, K. Zilberberg, A. Behrendt, A. Polywka, R. Heiderhoff, P. Görrn and T. Riedl:
[Plasmonically sensitized metal-oxide electron extraction layers for organic solar cells](#)
Sci. Rep. (2015) DOI: 10.1038/srep07765
- S. Wang, K. Dhima, C. Steinberg, M. Papenheim, H.-C. Scheer, A. Helfer, A. Polywka, and P. Görrn:
[Morphology of organic semi-crystalline polymer after thermal nanoimprint](#)
Appl. Phys. A (2015) DOI: 10.1007/s00339-015-9204-2
- A. Behrendt, T. Gahlmann, S. Trost, A. Polywka, P. Görrn, and T. Riedl:
[Transparent conductive thin-film encapsulation layers](#)
Proc. SPIE 9567, 95671C (2015). DOI: 10.1117/12.2188278
- M. Kraft, S. Adamczyk, A. Polywka, K. Zilberberg, C. Weijtens, J. Meyer, P. Görrn, T. Riedl, and U. Scherf:
[Polyanionic, Alkylthiosulfate-based Thiol Precursors for Conjugated Polymer Self-Assembly onto Gold and Silver](#)
ACS Appl. Mater. & Interfaces (2014) DOI: 10.1021/am5025148
- A. Rüpke, F. Albrecht, J. Maibach, A. Behrendt, A. Polywka, R. Heiderhoff, J. Helzel, T. Rabe, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, E. Mankel, T. Mayer, P. Görrn, and T. Riedl:
[Conformal and highly luminescent monolayers of Alq₃ prepared by gas phase molecular layer deposition](#)
ACS Appl. Mater. & Interfaces (2014) DOI: 10.1021/am404918g
- K. Zilberberg, F. Gasse, R. Pagui, A. Polywka, A. Behrendt, S. Trost, R. Heiderhoff, P. Görrn, and T. Riedl:
[Highly robust Indium-free transparent conductive electrodes based on composites of silver nanowires and conductive metal oxides](#)
Adv. Funct. Mater. (2013) DOI: 10.1002/adfm.201303108
- A. Rüpke, F. Albrecht, J. Maibach, A. Behrendt, A. Polywka, R. Heiderhoff, J. Helzel, T. Rabe, H. H. Johannes, W. Kowalsky, E. Mankel, T. Mayer, P. Görrn, and T. Riedl (Invited):
[Highly Luminescent Monolayers Prepared by Molecular Layer Deposition](#)
ECS Transactions (2014) DOI: 10.1149/06409.0097ecst
- S. Trost, K. Zilberberg, A. Behrendt, A. Polywka, P. Görrn, P. Reckers, J. Maibach, T. Mayer, and T. Riedl:
[Overcoming the "light-soaking" issue in inverted organic solar cells by the use of Al:ZnO electron extraction layers](#)
Adv. Energy Mater. (2013) DOI: 10.1002/aenm.201300402

Literatur

- [1] T. Riedl *et al.*, "Reliability aspects of organic light emitting diodes," in *2010 IEEE International Reliability Physics Symposium*, 2010, no. May 2014, pp. 327–333.
- [2] W. Zhao *et al.*, "Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 21, pp. 7148–7151, 2017.
- [3] K. Yoshikawa *et al.*, "Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%," *Nat. Energy*, vol. 2, no. 5, 2017.
- [4] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Y. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables (version 52)," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 26, no. 7, pp. 427–436, Jul. 2018.
- [5] B. Paci *et al.*, "Enhanced structural stability and performance durability of bulk heterojunction photovoltaic devices incorporating metallic nanoparticles," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 18, pp. 3573–3582, 2011.
- [6] T. Jakob *et al.*, "Transfer printing of electrodes for organic devices: nanoscale versus macroscale continuity," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 120, no. 2, pp. 503–508, 2015.
- [7] A. Polywka, T. Jakob, L. Stegers, T. Riedl, and P. Görrn, "Facile Preparation of High-Performance Elastically Stretchable Interconnects," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 27, pp. 3755–3759, 2015.
- [8] A. Polywka, L. Stegers, O. Krauledat, T. Riedl, T. Jakob, and P. Görrn, "Controlled Mechanical Cracking of Metal Films Deposited on Polydimethylsiloxane (PDMS)," *Nanomaterials*, vol. 6, no. 9, p. 168, Sep. 2016.
- [9] S. Trost *et al.*, "Plasmonically sensitized metal-oxide electron extraction layers for organic solar cells.," *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 7765, 2015.
- [10] D.-H. Kim, N. Lu, Y. Huang, and J. A. Rogers, "Materials for stretchable electronics in bioinspired and biointegrated devices," *MRS Bull.*, vol. 37, no. 03, pp. 226–235, Mar. 2012.
- [11] J. A. Rogers, T. Someya, and Y. Huang, "Materials and Mechanics for Stretchable Electronics," *Science (80-.)*, vol. 327, no. 5973, pp. 1603–1607, Mar. 2010.
- [12] M. Stoppa and A. Chiolerio, "Wearable electronics and smart textiles: A critical review," *Sensors (Switzerland)*, vol. 14, no. 7, pp. 11957–11992, 2014.
- [13] C. Fei Guo, T. Sun, F. Cao, Q. Liu, and Z. Ren, "Metallic nanostructures for light trapping in energy-harvesting devices," *Light Sci. Appl.*, vol. 3, no. 4, p. e161, Apr. 2014.
- [14] V. E. Ferry, J. N. Munday, and H. A. Atwater, "Design considerations for plasmonic photovoltaics," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 43, pp. 4794–4808, 2010.
- [15] A. Ghahremani and A. E. Fathy, "High efficiency thin-film amorphous silicon solar cells," *Energy Sci. Eng.*, vol. 4, no. 5, pp. 334–343, 2016.

- [16] J. Ramanujam and U. P. Singh, "Copper indium gallium selenide based solar cells – a review," *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 6, pp. 1306–1319, 2017.
- [17] U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries 2009*. 2009.
- [18] C. Liu *et al.*, "Efficiency and stability enhancement of perovskite solar cells by introducing CsPbI₃ quantum dots as an interface engineering layer," *NPG Asia Mater.*, 2018.
- [19] J. S. Manser, J. A. Christians, and P. V. Kamat, "Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 21, pp. 12956–13008, Nov. 2016.
- [20] K. Zilberberg *et al.*, "Highly Robust Indium-Free Transparent Conductive Electrodes Based on Composites of Silver Nanowires and Conductive Metal Oxides," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, pp. 1671–1678, 2014.
- [21] A. Haugeneder *et al.*, "Exciton diffusion and dissociation in conjugated polymer/fullerene blends and heterostructures," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 23, pp. 15346–15351, Jun. 1999.
- [22] C. Deibel and V. Dyakonov, "Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells," *Reports Prog. Phys.*, vol. 73, no. 9, p. 096401, Sep. 2010.
- [23] D. P. Hoffman, S. Y. Leblebici, A. M. Schwartzberg, and R. A. Mathies, "Exciton Mobility in Organic Photovoltaic Heterojunctions from Femtosecond Stimulated Raman," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 15, pp. 2919–2923, 2015.
- [24] S. Hayashi and T. Okamoto, "Plasmonics: visit the past to know the future," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 43, p. 433001, 2012.
- [25] F. Yang, M. Shtein, and S. R. Forrest, "Controlled growth of a molecular bulk heterojunction photovoltaic cell," *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 1, pp. 37–41, Dec. 2004.
- [26] P. Kumaresan *et al.*, "Fused-thiophene based materials for organic photovoltaics and dye-sensitized solar cells," *Polymers (Basel)*, vol. 6, no. 10, pp. 2645–2669, 2014.
- [27] Q. D. Ou, Y. Q. Li, and J. X. Tang, "Light manipulation in organic photovoltaics," *Adv. Sci.*, vol. 3, no. 7, pp. 1–25, 2016.
- [28] Y. Tamai, H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito, "Exciton Diffusion in Conjugated Polymers: From Fundamental Understanding to Improvement in Photovoltaic Conversion Efficiency," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 17, pp. 3417–3428, 2015.
- [29] N. Marinova, S. Valero, and J. L. Delgado, "Organic and perovskite solar cells: Working principles, materials and interfaces," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 488, pp. 373–389, 2017.
- [30] T. Li, Z. Suo, S. P. Lacour, and S. Wagner, "Compliant thin film patterns of stiff materials as platforms for stretchable electronics," *J. Mater. Res.*, vol. 20, no. 12, pp. 3274–3277, 2005.
- [31] D. J. Lipomi, B. C. K. Tee, M. Vosgueritchian, and Z. Bao, "Stretchable organic solar cells," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 15, pp. 1771–1775, 2011.
- [32] H. A. Atwater and A. Polman, "Plasmonics for improved photovoltaic devices," *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 3, pp. 205–213, Mar. 2010.

- [33] S. R. Gollu, R. Sharma, G. Srinivas, S. Kundu, and D. Gupta, "Incorporation of SiO₂ dielectric nanoparticles for performance enhancement in P3HT:PCBM inverted organic solar cells," *Org. Electron.*, vol. 24, pp. 43–50, Sep. 2015.
- [34] F. Enrichi, A. Quandt, and G. C. Righini, "Plasmonic enhanced solar cells: Summary of possible strategies and recent results," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. September, pp. 2433–2439, 2018.
- [35] N. Kalfagiannis *et al.*, "Plasmonic silver nanoparticles for improved organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 104, pp. 165–174, 2012.
- [36] A. J. Morfa, K. L. Rowlen, T. H. Reilly, M. J. Romero, and J. Van De Lagemaat, "Plasmon-enhanced solar energy conversion in organic bulk heterojunction photovoltaics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 1, pp. 55–58, 2008.
- [37] H. A. Atwater and A. Polman, "Plasmonics for improved photovoltaic devices," *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 10, pp. 865–865, Oct. 2010.
- [38] W. J. Yoon *et al.*, "Plasmon-enhanced optical absorption and photocurrent in organic bulk heterojunction photovoltaic devices using self-assembled layer of silver nanoparticles," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 2, pp. 128–132, 2010.
- [39] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. New York, NY: Springer US, 2007.
- [40] P. Drude, "Zur Elektronentheorie der Metalle," *Ann. Phys.*, vol. 306, no. 3, pp. 566–613, 1900.
- [41] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*. Elsevier, 1972.
- [42] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, 1962.
- [43] M. Dressel, G. Güner, and Dressel, *Electrodynamics of Solids*. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 2002.
- [44] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. 1988.
- [45] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 3, pp. 668–677, 2003.
- [46] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical Constants of the Noble Metals," *Phys. Rev. B*, vol. 6, no. 12, pp. 4370–4379, Dec. 1972.
- [47] V. Giannini, A. I. Fernández-Domínguez, Y. Sonnefraud, T. Roschuk, R. Fernández-García, and S. A. Maier, "Controlling light localization and light-matter interactions with nanoplasmonics," *Small*, vol. 6, no. 22, pp. 2498–2507, 2010.
- [48] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 3, pp. 668–677, Jan. 2003.
- [49] T. V. Raziman and O. J. F. Martin, "Does the real part contain all the physical information?," *J. Opt. (United Kingdom)*, vol. 18, no. 9, pp. 1–10, 2016.

- [50] C. Noguez, "Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 10, pp. 3606–3619, Mar. 2007.
- [51] X. Fan, W. Zheng, and D. J. Singh, "Light scattering and surface plasmons on small spherical particles," *Light Sci. Appl.*, vol. 3, no. 6, p. e179, 2014.
- [52] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 3, pp. 668–677, 2003.
- [53] V. Giannini, A. I. Fernández-Domínguez, Y. Sonnefraud, T. Roschuk, R. Fernández-García, and S. A. Maier, "Controlling Light Localization and Light-Matter Interactions with Nanoplasmonics," *Small*, vol. 6, no. 22, pp. 2498–2507, Nov. 2010.
- [54] J. Kottmann and O. Martin, "Plasmon resonant coupling in metallic nanowires.," *Opt. Express*, vol. 8, no. 12, pp. 655–63, Jun. 2001.
- [55] T. Zhang, Y. J. Song, X. Y. Zhang, and J. Y. Wu, "Synthesis of silver nanostructures by multistep methods," *Sensors (Switzerland)*, vol. 14, no. 4, pp. 5860–5889, 2014.
- [56] A. Polywka, A. Vereshchaeva, T. Riedl, and P. Görrn, "Manipulating the morphology of silver nanoparticles with local plasmon-mediated control," *Part. Part. Syst. Character.*, vol. 31, no. 3, pp. 342–346, Mar. 2014.
- [57] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, vol. 111. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1988.
- [58] P. W. Flanigan, A. E. Ostfeld, N. G. Serrino, Z. Ye, and D. Pacifici, "A generalized 'cut and projection' algorithm for the generation of quasiperiodic plasmonic concentrators for high efficiency ultra-thin film photovoltaics.," *Opt. Express*, vol. 21, no. 3, pp. 2757–76, 2013.
- [59] J. A. Dionne, E. Verhagen, A. Polman, and H. A. Atwater, "Are negative index materials achievable with surface plasmon waveguides? A case study of three plasmonic geometries," *Opt. Express*, vol. 16, no. 23, pp. 77–79, 2008.
- [60] T. Tamir and S. Zhang, "Modal transmission-line theory of multilayered grating structures," *J. Light. Technol.*, vol. 14, no. 5, pp. 914–926, 1996.
- [61] J. A. Dionne, L. A. Sweatlock, H. A. Atwater, and A. Polman, "Planar metal plasmon waveguides: frequency-dependent dispersion, propagation, localization, and loss beyond the free electron model," *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 7, p. 075405, Aug. 2005.
- [62] L. C. Oliveira, A. M. Nogueira Lima, H. Neff, T. A. Tavares de Sousa, C. Thirstrup, and G. Holzrüter, "Co-existence of Radiative and Non-Radiative Surface Plasmon Resonance Modes: Power Balance and Influence of Film Morphology: Radiative Surface Plasmon," *Plasmonics*, vol. 12, no. 5, pp. 1561–1569, 2017.
- [63] E. Kretschmann and H. Raether, "Notizen: Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light," *Zeitschrift für Naturforsch. A*, vol. 23, no. 12, pp. 505–510, Jan. 1968.
- [64] J. J. Mock, R. T. Hill, A. Degiron, S. Zauscher, A. Chilkoti, and D. R. Smith, "Distance-dependent plasmon resonant coupling between a gold nanoparticle and gold film," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 8, pp. 2245–2252, 2008.

- [65] R. Soref, R. E. Peale, and W. Buchwald, "Longwave plasmonics on doped silicon and silicides," *Opt. Express*, vol. 16, no. 9, p. 6507, 2008.
- [66] C. Rhodes *et al.*, "Surface plasmon resonance in conducting metal oxides," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 5, p. 054905, Sep. 2006.
- [67] P. F. Robusto and R. Braunstein, "Optical Measurements of the Surface Plasmon of Indium-Tin Oxide," *Phys. stat. sol.*, vol. 119, pp. 155–168, 1990.
- [68] Jongbum Kim, G. V. Naik, N. K. Emani, U. Guler, and A. Boltasseva, "Plasmonic Resonances in Nanostructured Transparent Conducting Oxide Films," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 19, no. 3, pp. 4601907–4601907, May 2013.
- [69] E. Kretschmann, "Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 241, no. 4, pp. 313–324, 1971.
- [70] R. W. Wood, "On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum," *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 4, no. 21, pp. 396–402, Sep. 1902.
- [71] R. Ritchie, E. Arakawa, J. Cowan, and R. Hamm, "Surface-Plasmon Resonance Effect in Grating Diffraction," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 21, no. 22, pp. 1530–1533, Nov. 1968.
- [72] A.-L. Baudrion *et al.*, "Coupling efficiency of light to surface plasmon polariton for single subwavelength holes in a gold film," *Opt. Express*, vol. 16, no. 5, pp. 3420–9, Mar. 2008.
- [73] T. Søndergaard *et al.*, "Plasmonic black gold by adiabatic nanofocusing and absorption of light in ultra-sharp convex grooves," *Nat. Commun.*, vol. 3, p. 969, 2012.
- [74] W. L. Barnes, "Surface plasmon-polariton length scales: A route to sub-wavelength optics," *J. Opt. A Pure Appl. Opt.*, vol. 8, no. 4, 2006.
- [75] C. Harrison, C. M. Stafford, W. Zhang, and A. Karim, "Sinusoidal phase grating created by a tunably buckled surface," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 18, p. 4016, 2004.
- [76] P. Görrn, M. Lehnhardt, W. Kowalsky, T. Riedl, and S. Wagner, "Elastically tunable self-organized organic lasers," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 7, pp. 869–72, Feb. 2011.
- [77] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics," *Nature*, vol. 424, no. 6950, pp. 824–30, 2003.
- [78] I. H. Malitson, "Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica*,†," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 55, no. 10, p. 1205, Oct. 1965.
- [79] V. Pishchik, L. A. Lytvynov, and E. R. Dobrovinskaya, *Sapphire*. 2009.
- [80] A. Polywka, "Untersuchung von Oberflächenplasmonen-Polaritonen an selbstorganisierten Gittern," Bergische Universität Wuppertal, 2012.
- [81] V. E. Ferry, L. A. Sweatlock, D. Pacifici, and H. A. Atwater, "Plasmonic Nanostructure Design for Efficient Light Coupling into Solar Cells," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 12, pp. 4391–4397, Dec. 2008.
- [82] E. Kretschmann, "The angular dependence and the polarisation of light emitted by surface plasmons on metals due to roughness," *Opt. Commun.*, vol. 5, no. 5, pp. 331–336, Aug. 1972.

- [83] A. Kolomenski, A. Kolomenskii, J. Noel, S. Peng, and H. Schuessler, "Propagation length of surface plasmons in a metal film with roughness," *Appl. Opt.*, vol. 48, no. 30, p. 5683, Oct. 2009.
- [84] S. A. Maier and H. A. Atwater, "Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 1, 2005.
- [85] M. A. Vincenti, D. de Ceglia, M. Grande, A. D'Orazio, and M. Scalora, "Tailoring Absorption in Metal Gratings with Resonant Ultrathin Bridges," *Plasmonics*, vol. 8, no. 3, pp. 1445–1456, Sep. 2013.
- [86] D. Sarid, "Long-Range Surface-Plasma Waves on Very Thin Metal Films," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 47, no. 26, pp. 1927–1930, Dec. 1981.
- [87] J. Kim *et al.*, "Stretchable silicon nanoribbon electronics for skin prosthesis.," *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 5747, 2014.
- [88] D.-H. Kim *et al.*, "Epidermal Electronics," *Science (80-.)*, vol. 333, no. 6044, pp. 838–843, 2011.
- [89] J. Kim, Z. Wang, and W. S. Kim, "Stretchable RFID for wireless strain sensing with silver nano ink," *IEEE Sens. J.*, vol. 14, no. 12, pp. 4395–4401, 2014.
- [90] S. C. Mukhopadhyay, Ed., *Wearable Electronics Sensors For Safe and Healthy Living*. 2015.
- [91] Y. Jin *et al.*, "Site-selective growth of patterned silver grid networks as flexible transparent conductive film by using poly(dopamine) at room temperature," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 3, pp. 1447–1453, 2014.
- [92] P. Görrn, W. Cao, and S. Wagner, "Isotropically stretchable gold conductors on elastomeric substrates," *Soft Matter*, vol. 7, no. 16, p. 7177, 2011.
- [93] P. Görrn, M. Lehnhardt, W. Kowalsky, T. Riedl, and S. Wagner, "Elastically tunable self-organized organic lasers.," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 7, pp. 869–872, Feb. 2011.
- [94] T. Iqbal, "Propagation length of surface plasmon polaritons excited by a 1D plasmonic grating," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 15, no. 11, pp. 1445–1452, Nov. 2015.
- [95] R. H. French and H. V. Tran, *Immersion Lithography: Photomask and Wafer-Level Materials*, vol. 39, no. 1. 2009.
- [96] E. Abbe, "Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung," *Arch. für Mikroskopische Anat.*, vol. 9, no. 1, pp. 413–418, Dec. 1873.
- [97] J. Fischer and M. Wegener, "Three-dimensional optical laser lithography beyond the diffraction limit," *Laser Photonics Rev.*, vol. 7, no. 1, pp. 22–44, 2013.
- [98] M. Clinton *et al.*, "A low-power and high-performance 10nm SRAM architecture for mobile applications," *Dig. Tech. Pap. - IEEE Int. Solid-State Circuits Conf.*, vol. 60, pp. 210–211, 2017.
- [99] J. N. Lee, C. Park, and G. M. Whitesides, "Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices.," *Anal. Chem.*, vol. 75, no. 23, pp. 6544–54, Dec. 2003.
- [100] D. H. Kim *et al.*, "Materials for multifunctional balloon catheters with capabilities in cardiac electrophysiological mapping and ablation therapy," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 4, pp. 316–323, 2011.

- [101] F. D. Egitto and L. J. Matienzo, "Transformation of Poly(dimethylsiloxane) into thin surface films of SiO_x by UV/Ozone treatment. Part I: Factors affecting modification," *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 19, pp. 6362–6373, Oct. 2006.
- [102] A. U. Daniels, "Silicone breast implant materials," *Swiss Med. Wkly.*, vol. 142, no. JULY, 2012.
- [103] K. W. Meacham, R. J. Giuly, L. Guo, S. Hochman, and S. P. DeWeerth, "A lithographically-patterned, elastic multi-electrode array for surface stimulation of the spinal cord," *Biomed. Microdevices*, vol. 10, no. 2, pp. 259–269, 2008.
- [104] T. Nyberg, O. Inganäs, and H. Jerregård, "Polymer Hydrogel Microelectrodes for Neural Communication," *Biomed. Microdevices*, vol. 4, no. 1, pp. 43–52, 2002.
- [105] T. Someya, Ed., *Stretchable Electronics*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- [106] E. H. Ko, H. J. Kim, S. M. Lee, T. W. Kim, and H. K. Kim, "Stretchable Ag electrodes with mechanically tunable optical transmittance on wavy-patterned PDMS substrates," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. April, pp. 1–12, 2017.
- [107] A. Carlson, A. M. Bowen, Y. Huang, R. G. Nuzzo, and J. A. Rogers, "Transfer Printing Techniques for Materials Assembly and Micro/Nanodevice Fabrication," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 39, pp. 5284–5318, Oct. 2012.
- [108] B. D. Gates, Q. Xu, J. C. Love, D. B. Wolfe, and G. M. Whitesides, "UNCONVENTIONAL NANOFABRICATION," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 34, no. 1, pp. 339–372, Aug. 2004.
- [109] B. D. Gates and G. M. Whitesides, "Replication of Vertical Features Smaller than 2 nm by Soft Lithography," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 49, pp. 14986–14987, Dec. 2003.
- [110] X. Feng, M. A. Meitl, A. M. Bowen, Y. Huang, R. G. Nuzzo, and J. A. Rogers, "Competing Fracture in Kinetically Controlled Transfer Printing," *Langmuir*, vol. 23, no. 25, pp. 12555–12560, Dec. 2007.
- [111] R. Jackman, J. Wilbur, and G. Whitesides, "Fabrication of submicrometer features on curved substrates by microcontact printing," *Science (80-.)*, vol. 269, no. 5224, pp. 664–666, 1995.
- [112] B. Escaig, "Binding metals to polymers. A short review of basic physical mechanisms," *Le J. Phys. IV*, vol. 03, no. C7, pp. C7-753-C7-761, Nov. 1993.
- [113] S. Ebnesajjad, "Surface Tension and Its Measurement," in *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*, Elsevier, 2011, pp. 21–30.
- [114] G. Habenicht, *Kleben*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [115] X. Feng, H. Cheng, A. M. Bowen, A. W. Carlson, R. G. Nuzzo, and J. a. Rogers, "A Finite-Deformation Mechanics Theory for Kinetically Controlled Transfer Printing," *J. Appl. Mech.*, vol. 80, no. 6, p. 061023, 2013.
- [116] Z. Gu, S. Li, F. Zhang, and S. Wang, "Understanding surface adhesion in nature: A peeling model," *Adv. Sci.*, vol. 3, no. 7, pp. 1–13, 2016.

- [117] S. Cho, N. Kim, K. Song, and J. Lee, "Adhesiveless Transfer Printing of Ultrathin Microscale Semiconductor Materials by Controlling the Bending Radius of an Elastomeric Stamp," *Langmuir*, vol. 32, no. 31, pp. 7951–7957, 2016.
- [118] E. Preiß, "Fracture toughness of freestanding metallic thin films studied by bulge testing," Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2018.
- [119] V. M. Graubner *et al.*, "Photochemical modification of cross-linked poly(dimethylsiloxane) by irradiation at 172 nm," *Macromolecules*, vol. 37, no. 16, pp. 5936–5943, 2004.
- [120] V. Graubner, R. Jordan, O. Nuyken, T. Lippert, and B. Schnyder, "Wettability and surface composition of poly (dimethylsiloxane) irradiated at 172 nm," *Engineering*, pp. 488–489, 2003.
- [121] K. Efimenko, W. E. Wallace, and J. Genzer, "Surface Modification of Sylgard-184 Poly(dimethyl siloxane) Networks by Ultraviolet and Ultraviolet/Ozone Treatment," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 254, no. 2, pp. 306–315, 2002.
- [122] H. Hillborg, J. F. Ankner, U. W. Gedde, G. D. Smith, H. K. Yasuda, and K. Wikström, "Crosslinked polydimethylsiloxane exposed to oxygen plasma studied by neutron reflectometry and other surface specific techniques," *Polymer (Guildf.)*, vol. 41, no. 18, pp. 6851–6863, Aug. 2000.
- [123] D. J. Roth, "Funktionalisierung von Silikonoberflächen," Technischen Universität Dresden, 2009.
- [124] P. Slepíčka, N. S. Kasálková, E. Stránská, L. Bačáková, and V. Švorčík, "Surface characterization of plasma treated polymers for applications as biocompatible carriers," *Express Polym. Lett.*, vol. 7, no. 6, pp. 535–545, 2013.
- [125] P. Görn, S. Wagner, P. Görn, and S. Wagner, "Topographies of plasma-hardened surfaces of poly(dimethylsiloxane)," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 9, p. 093522, 2010.
- [126] H. Jiang, D.-Y. Khang, J. Song, Y. Sun, Y. Huang, and J. A. Rogers, "Finite deformation mechanics in buckled thin films on compliant supports," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 104, no. 40, pp. 15607–15612, 2007.
- [127] J. C. McDonald and G. M. Whitesides, "Poly(dimethylsiloxane) as a Material for Fabricating Microfluidic Devices," *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, no. 7, pp. 491–499, Jul. 2002.
- [128] J. M. Ramsey, S. C. Jacobson, and M. R. Knapp, "Microfabricated chemical measurement systems," *Nat. Med.*, vol. 1, no. 10, pp. 1093–1095, Oct. 1995.
- [129] G. J. M. Bruin, "Recent developments in electrokinetically driven analysis on microfabricated devices," *Electrophoresis*, vol. 21, no. 18, pp. 3931–3951, 2000.
- [130] Z. C. Xia and J. W. Hutchinson, "Crack patterns in thin films," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 48, no. 6–7, pp. 1107–1131, Jun. 2000.
- [131] V. B. Shenoy, A. F. Schwartzman, and L. B. Freund, "Crack pattern in brittle thin films," *Int. J. Fract.*, vol. 109, no. 1, pp. 29–45, 2001.
- [132] B. C. Kim, C. Moraes, J. Huang, M. D. Thouless, and S. Takayama, "Fracture-based micro- and nanofabrication for biological applications," *Biomater. Sci.*, vol. 2, no. 3, pp. 288–296, 2014.
- [133] J. W. Hutchinson and Z. Suo, "Mixed Mode Cracking in Layered Materials," *Advances in Applied Mechanics*, vol. 29, no. C. pp. 63–191, 1991.

- [134] H. Chai, "Channel cracking in inelastic film/substrate systems," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 48, no. 7–8, pp. 1092–1100, 2011.
- [135] J. L. Beuth, "Cracking of thin bonded films in residual tension," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 29, no. 13, pp. 1657–1675, 1992.
- [136] J. L. Beuth and N. W. Klingbeil, "Cracking of thin films bonded to elastic-plastic substrates," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 44, no. 9, pp. 1411–1428, 1996.
- [137] M. Krabbe, "Fracture Toughness of Thin Films Estimated by Rockwell C Indentation," Aarhus University, 2014.
- [138] S. Cherneva, R. Iankov, and D. Stoychev, "Characterisation of mechanical properties of electrochemically deposited thin silver layers," *Trans. IMF*, vol. 88, no. 4, pp. 209–214, Jul. 2010.
- [139] N. Perez, "Introduction to Fracture Mechanics," in *Fracture Mechanics*, Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 53–77.
- [140] M. D. Thouless, Z. Li, N. J. Douville, and S. Takayama, "Periodic cracking of films supported on compliant substrates," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 59, no. 9, pp. 1927–1937, Sep. 2011.
- [141] E. I. Preiß, B. Merle, and M. Göken, "Understanding the extremely low fracture toughness of freestanding gold thin films by in-situ bulge testing in an AFM," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 691, no. January, pp. 218–225, 2017.
- [142] H.-W. Wang, Y.-L. Kang, Z.-F. Zhang, and Q.-H. Qin, "Size effect on the fracture toughness of metallic foil," *Int. J. Fract.*, vol. 123, no. 3/4, pp. 177–185, Oct. 2003.
- [143] L. Ruiz-Pérez, G. J. Royston, J. P. A. Fairclough, and A. J. Ryan, "Toughening by nanostructure," *Polymer (Guildf)*, vol. 49, no. 21, pp. 4475–4488, 2008.
- [144] F. Cardarelli, *Materials Handbook*. London: Springer London, 2008.
- [145] Y. Xiang, T. Li, Z. Suo, and J. J. Vlassak, "High ductility of a metal film adherent on a polymer substrate," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 16, pp. 1–3, 2005.
- [146] B. L. Da Silva, J. L. A. Ferreira, and J. A. Araújo, "Influence of notch geometry on the estimation of the stress intensity factor threshold by considering the Theory of Critical Distances," *Int. J. Fatigue*, vol. 42, pp. 258–270, 2012.
- [147] J. Li and X. B. Zhang, "Crack initiation prediction for V-notches under mixed-mode loading in brittle materials," *J. Mech. Mater. Struct.*, vol. 1, no. 8, pp. 1385–1404, 2006.
- [148] A. Durdević *et al.*, "Numerical simulation of fatigue crack propagation in friction stir welded joint made of Al 2024-T351 alloy," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 58, pp. 477–484, 2015.
- [149] J. Duan, T. Jiang, J. Wei, and W. Long, "Relation between Strain Energy Release Rates and Generalized Stress Intensity Factors for V-shaped Notches," *2015 Seventh Int. Conf. Meas. Technol. Mechatronics Autom.*, pp. 802–806, 2015.
- [150] G. Pluvinaige, "Fatigue and fracture emanating from notch; the use of the notch stress intensity factor," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 185, no. 2–3, pp. 173–184, 1998.

- [151] M. J. Cordill, A. Taylor, J. Schalko, and G. Dehm, "Fracture and delamination of chromium thin films on polymer substrates," in *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 2010, vol. 41, no. 4, pp. 870–875.
- [152] J. Huang, B. C. Kim, S. Takayama, and M. D. Thouless, "The control of crack arrays in thin films," *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 1, pp. 255–268, 2014.
- [153] D. He, B. Hu, Q. F. Yao, K. Wang, and S. H. Yu, "Large-scale synthesis of flexible free-standing SERS substrates with high sensitivity: Electrospun PVA nanofibers embedded with controlled alignment of silver nanoparticles," *ACS Nano*, vol. 3, no. 12, pp. 3993–4002, 2009.
- [154] N. A. Abu Hatab, J. M. Oran, and M. J. Sepaniak, "Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrates Created via Electron Beam Lithography and Nanotransfer Printing," *ACS Nano*, vol. 2, no. 2, pp. 377–385, Feb. 2008.
- [155] A. G. Brolo, E. Arctander, R. Gordon, B. Leathem, and K. L. Kavanagh, "Nanohole-enhanced raman scattering," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 10, pp. 2015–2018, 2004.
- [156] O. M. Maragò, P. H. Jones, P. G. Gucciardi, G. Volpe, and A. C. Ferrari, "Optical trapping and manipulation of nanostructures.," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 11, pp. 807–19, 2013.
- [157] M. Dienerowitz, M. Mazilu, P. J. Reece, T. F. Krauss, and K. Dholakia, "Optical Vortex Trap for Resonant Confinement of Metal Nanoparticles.," *Opt. Express*, vol. 16, no. 7, pp. 4991–4999, Mar. 2008.
- [158] L. Tong, V. D. Miljković, and M. Käll, "Alignment, rotation, and spinning of single plasmonic nanoparticles and nanowires using polarization dependent optical forces," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 1, pp. 268–273, 2010.
- [159] E. Messina *et al.*, "Plasmon-enhanced optical trapping of gold nanoaggregates with selected optical properties," *ACS Nano*, vol. 5, no. 2, pp. 905–913, Feb. 2011.
- [160] K. C. Toussaint *et al.*, "Plasmon resonance-based optical trapping of single and multiple Au nanoparticles," *Opt. Express*, vol. 15, no. 19, p. 12017, Sep. 2007.
- [161] R. Agarwal, K. Ladavac, Y. Roichman, G. Yu, C. M. Lieber, and D. G. Grier, "Manipulation and assembly of nanowires with holographic optical traps," *Opt. Express*, vol. 13, no. 22, pp. 8906–12, Oct. 2005.
- [162] Z. Yan, J. E. Jureller, J. Sweet, M. J. Guffey, M. Pelton, and N. F. Scherer, "Three-dimensional optical trapping and manipulation of single silver nanowires," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 10, pp. 5155–5161, Oct. 2012.
- [163] S. Liang *et al.*, "3D Stretchable, Compressible, and Highly Conductive Metal-Coated Polydimethylsiloxane Sponges," *Adv. Mater. Technol.*, p. 1600117, 2016.
- [164] Y. Yu *et al.*, "Three-dimensional compressible and stretchable conductive composites," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 5, pp. 810–815, 2014.
- [165] Y. Leterrier, A. Pinyol, L. Rougier, J. H. Waller, and J. A. E. Månson, "Electrofragmentation modeling of conductive coatings on polymer substrates," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 11, 2009.
- [166] H. Huang and F. Spaepen, "Tensile testing of free-standing Cu, Ag and Al thin films and Ag/Cu multilayers," *Acta Mater.*, vol. 48, no. 12, pp. 3261–3269, 2000.

- [167] O. Graudejus, P. Görrn, and S. Wagner, "Controlling the morphology of gold films on poly(dimethylsiloxane)," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 7, pp. 1927–1933, 2010.
- [168] S. P. Lacour, S. Wagner, Z. Huang, and Z. Suo, "Stretchable gold conductors on elastomeric substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 15, pp. 2404–2406, 2003.
- [169] S. Béfahy *et al.*, "Thickness and elastic modulus of plasma treated PDMS silica-like surface layer.," *Langmuir*, vol. 26, no. 5, pp. 3372–5, Mar. 2010.
- [170] F. Virlogeux, D. Bianchini, F. Delor-Jestin, M. Baba, and J. Lacoste, "Evaluation of cross-linking after accelerated photo-ageing of silicone rubber," *Polym. Int.*, vol. 53, no. 2, pp. 163–168, Feb. 2004.
- [171] N. Bowden, W. T. S. Huck, K. E. Paul, and G. M. Whitesides, "The controlled formation of ordered, sinusoidal structures by plasma oxidation of an elastomeric polymer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 17, p. 2557, 1999.
- [172] M. J. Owen and J. L. Stasser, "Plasma treatment of polydimethylsiloxane," *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.*, vol. 38, no. 1, pp. 1087–1088, Jan. 1997.
- [173] K. L. Mills, "Nanoscale channels and tunnels in surface-modified Poly(dimethylsiloxane).," Universität Michigan, 2008.
- [174] T. Yamamoto, "Study on 172-nm vacuum ultraviolet light surface modifications of polydimethylsiloxane for micro/nanofluidic applications," *Surf. Interface Anal.*, vol. 43, no. 9, pp. 1271–1276, 2011.
- [175] L. K. Nguyen, "Faltenstrukturen und kontrollierte Risse für 2 dimensional dehnbare Dünnschichtbauelemente," Bergische Universität Wuppertal, 2015.
- [176] H.-G. Park, H.-C. Jeong, Y. H. Jung, and D.-S. Seo, "Control of the wrinkle structure on surface-reformed poly(dimethylsiloxane) via ion-beam bombardment.," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. January, p. 12356, 2015.
- [177] J.-Y. Park *et al.*, "Controlled wavelength reduction in surface wrinkling of poly(dimethylsiloxane)," *Soft Matter*, vol. 6, no. 3, pp. 677–684, 2010.
- [178] M. Haegele, "Dehnbare Dünnschichtbarrieren," Bergische Universität Wuppertal, 2014.
- [179] W. M. Choi, J. Song, D. Khang, H. Jiang, Y. Y. Huang, and J. A. Rogers, "Biaxially Stretchable 'Wavy' Silicon Nanomembranes," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 6, pp. 1655–1663, Jun. 2007.
- [180] R. Seghir and S. Arscott, "Controlled mud-crack patterning and self-organized cracking of polydimethylsiloxane elastomer surfaces," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 14787, Dec. 2015.
- [181] K. L. Mills, D. Huh, S. Takayama, and M. D. Thouless, "Instantaneous fabrication of arrays of normally closed, adjustable, and reversible nanochannels by tunnel cracking.," *Lab Chip*, vol. 10, no. 12, pp. 1627–1630, 2010.
- [182] P. Gutruf *et al.*, "Transparent functional oxide stretchable electronics : micro-tectonics enabled high strain electrodes," *NPG Asia ...*, vol. 5, no. 9, pp. e62-7, 2013.
- [183] K. H. Nam, I. H. Park, and S. H. Ko, "Patterning by controlled cracking," *Nature*, vol. 485, no. 7397, pp. 221–224, 2012.

- [184] B. C. Kim, T. Matsuoka, C. Moraes, J. Huang, M. D. Thouless, and S. Takayama, "Guided fracture of films on soft substrates to create micro/nano-feature arrays with controlled periodicity.," *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 3027, 2013.
- [185] S. P. Lacour, J. Jones, S. Wagner, T. Li, and Z. Suo, "Stretchable Interconnects for Elastic Electronic Surfaces," *Proc. IEEE*, vol. 93, no. 8, pp. 1459–1466, 2005.
- [186] M. D. Thouless, "Crack Spacing in Brittle Films on Elastic Substrates," vol. 46, pp. 2144–2146, 1990.
- [187] A. Hozumi, T. Masuda, K. Hayashi, H. Sugimura, O. Takai, and T. Kameyama, "Spatially defined surface modification of poly(methyl methacrylate) using 172 nm vacuum ultraviolet light," *Langmuir*, vol. 18, no. 23, pp. 9022–9027, 2002.
- [188] M. Schlesinger, "Electroless and Electrodeposition of Silver," in *Modern Electroplating*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011, pp. 131–138.
- [189] M. Paunovic, "Electroless deposition of copper," *Mod. Electroplat.*, vol. 1, pp. 433–446, 2010.
- [190] Y. Okinaka and M. Kato, "Electroless Deposition of Gold," *Mod. Electroplat.*, pp. 483–498, 2011.
- [191] N. J. Borys, E. Shafran, and J. M. Lupton, "Surface plasmon delocalization in silver nanoparticle aggregates revealed by subdiffraction supercontinuum hot spots," *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 2090, 2013.
- [192] N. Koura and A. Kubota, "Electroless plating of silver.," *J. Met. Finish. Soc. Japan*, vol. 36, no. 5, pp. 182–190, 1985.
- [193] S. Huang and A. W. H. Mau, "Selective Growth of Aligned Carbon Nanotubes on a Silver-Patterned Substrate by the Silver Mirror Reaction," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 15, pp. 3455–3458, Apr. 2003.
- [194] M. Li, L. Shi, T. Xie, C. Jing, G. Xiu, and Y.-T. Long, "An Ultrasensitive Plasmonic Nanosensor for Aldehydes," *ACS Sensors*, vol. 2, p. 263–267, 2017.
- [195] J.-B. Zeng *et al.*, "A colorimetric agarose gel for formaldehyde measurement based on nanotechnology involving Tollens reaction.," *Chem. Commun. (Camb.)*, pp. 10–12, 2014.
- [196] Y. Liu and M. Lee, "Laser Direct Synthesis and Patterning of Silver Nano / Microstructures on a Polymer Substrate," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 16, pp. 14576–14582, 2014.
- [197] L. Zhao, D. Chen, and W. Hu, "Patterning of Metal Films on Arbitrary Substrates by Using Polydopamine as a UV-Sensitive Catalytic Layer for Electroless Deposition," *Langmuir*, vol. 32, no. 21, pp. 5285–5290, 2016.
- [198] N. Chitvoranund, S. Jiemsirilers, and D. P. Kashima, "Effects of Surface Treatment on Adhesion of Silver Film on Glass Substrate Fabricated by Electroless Plating," *Adv. Mater. Res.*, vol. 664, pp. 566–573, Feb. 2013.
- [199] H. Yun, I.-M. Lee, S. H. Im, S.-Y. Lee, and B. Lee, "Site-selective synthesis of silver nanoparticles in pre-patterned trenches and their localized surface plasmon resonances.," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 1, p. 015306, 2012.

- [200] Y. Saito, J. J. Wang, D. A. Smith, and D. N. Batchelder, "A simple chemical method for the preparation of silver surfaces for efficient SERS," *Langmuir*, vol. 18, no. 8, pp. 2959–2961, 2002.
- [201] Y. Yu, C. Yan, and Z. Zheng, "Polymer-assisted metal deposition (PAMD): A full-solution strategy for flexible, stretchable, compressible, and wearable metal conductors," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 31, pp. 5508–5516, 2014.
- [202] S. Liang *et al.*, "Microfluidic Patterning of Metal Structures for Flexible Conductors by In Situ Polymer-Assisted Electroless Deposition," *Adv. Sci.*, vol. 4, no. 2, 2017.
- [203] X. Liu, X. Zhou, Y. Li, and Z. Zheng, "Surface-Grafted Polymer-Assisted Electroless Deposition of Metals for Flexible and Stretchable Electronics," *Chem. - An Asian J.*, vol. 7, no. 5, pp. 862–870, May 2012.
- [204] C. Bogiadzi, "Untersuchung des Wachstums von selbstorganisierten Nanostrukturen über kontrolliert erzeugte Risse," Bergische Universität Wuppertal, 2016.
- [205] R. D. Guenther, *Modern optics*. Wiley-VCH, 1990.
- [206] H. Gross, W. Singer, and M. Totzeck, Eds., *Handbook of Optical Systems*, vol. 2. Wiley, 2005.
- [207] X. Geng, W. Leng, N. A. Carter, P. J. Vikesland, and T. Z. Grove, "Protein-aided formation of triangular silver nanoprisms with enhanced SERS performance," *J. Mater. Chem. B*, vol. 4, no. 23, pp. 4182–4190, 2016.
- [208] L. Rustad *et al.*, "Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles," *Science (80-.)*, vol. 298, no. December, pp. 2176–2179, 2002.
- [209] A. Polywka, C. Tückmantel, and P. Görrn, "Light controlled assembly of silver nanoparticles," *Sci. Rep.*, vol. 7, p. 45144, 2017.
- [210] J. A. Fan *et al.*, "Self-assembled plasmonic nanoparticle clusters.," *Science*, vol. 328, no. 5982, pp. 1135–1138, 2010.
- [211] A. Kuzyk *et al.*, "DNA-based self-assembly of chiral plasmonic nanostructures with tailored optical response," *Nature*, vol. 483, no. 7389, pp. 311–314, 2012.
- [212] S. J. Tan, M. J. Campolongo, D. Luo, and W. Cheng, "Building plasmonic nanostructures with DNA," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 5, pp. 268–276, 2011.
- [213] T. Laroche and C. Girard, "Near-field optical properties of single plasmonic nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 23, pp. 10–13, 2006.
- [214] B. Park, I. G. Bae, and Y. H. Huh, "Aligned silver nanowire-based transparent electrodes for engineering polarisation-selective optoelectronics," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. December 2015, pp. 1–9, 2016.
- [215] G. Barbillon, "Soft UV Nanoimprint Lithography: A Tool to Design Plasmonic Nanobiosensors," in *Advances in Unconventional Lithography*, InTech, 2011, pp. 3–14.
- [216] M. K. Chaudhury and G. M. Whitesides, "Correlation between surface free energy and surface constitution.," *Science (New York, N.Y.)*, vol. 255, no. 5049, pp. 1230–2, 1992.

- [217] T. Jakob, A. Polywka, L. Stegers, T. Riedl, and P. Görrn, "Soft Materials for Fabrication of Nano Patterns," *Quantum Matter*, vol. 6, no. 1, pp. 31–36, Feb. 2017.
- [218] S. G. Lee *et al.*, "Evaporation-induced self-alignment and transfer of semiconductor nanowires by wrinkled elastomeric templates," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 15, pp. 2162–6, Apr. 2013.
- [219] T. Z. Oo *et al.*, "Ultrafine Gold Nanowire Networks as Plasmonic Antennae in Organic Photovoltaics," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 10, pp. 6453–6458, Mar. 2012.
- [220] N. Cathcart and V. Kitaev, "Symmetry Breaking by Surface Blocking: Synthesis of Bimorphic Silver Nanoparticles, Nanoscale Fishes and Apples," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. August, p. 32561, 2016.
- [221] Y. Xia, X. Xia, and H. C. Peng, "Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: Thermodynamic versus Kinetic Products," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 25, pp. 7947–7966, 2015.
- [222] E. A. Coronado, E. R. Encina, and F. D. Stefani, "Optical properties of metallic nanoparticles: manipulating light, heat and forces at the nanoscale," *Nanoscale*, vol. 3, no. 10, pp. 4042–4059, 2011.
- [223] X. Fan, W. Zheng, and D. J. Singh, "Light scattering and surface plasmons on small spherical particles," *Light Sci. Appl.*, vol. 3, no. 6, p. e179, 2014.
- [224] K. Kolwas and A. Derkachova, "Plasmonic abilities of gold and silver spherical nanoantennas in terms of size dependent multipolar resonance frequencies and plasmon damping rates," *Opto-Electronics Rev.*, vol. 18, no. 4, p. 16, 2011.
- [225] Á. B. Palotás, L. C. Rainey, C. J. Feldermann, A. F. Sarofim, and J. B. Vander Sande, "Soot morphology: An application of image analysis in high-resolution transmission electron microscopy," *Microsc. Res. Tech.*, vol. 33, no. 3, pp. 266–278, Feb. 1996.
- [226] N. Yamauchi and T. Itoh, "Surface morphology characterization of pentacene thin film and its substrate with under-layers by power spectral density using fast Fourier transform algorithms," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 14, pp. 6196–6202, 2007.
- [227] H. Raether, "Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings, Volume 111," p. 136, 1988.
- [228] SCHOTT Technical Glass, "BOROFLOAT® 33 – Optische Eigenschaften." .
- [229] M. J. Weber, Ed., *Handbook of Laser Science and Technology Supplement 2: Optical Materials*. CRC Press, 1994.
- [230] W. J. Tropf and M. E. Thomas, "Aluminum Oxide (Al₂O₃) Revisited," in *Handbook of Optical Constants of Solids*, 1997, pp. 653–682.
- [231] K. Seal *et al.*, "Coexistence of localized and delocalized surface plasmon modes in percolating metal films," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 20, pp. 1–4, 2006.
- [232] J. M. Steele, C. E. Moran, A. Lee, C. M. Aguirre, and N. J. Halas, "Metallodielectric gratings with subwavelength slots: Optical properties," *Phys. Rev. B*, vol. 68, no. 20, p. 205103, Nov. 2003.

- [233] W. Barnes, W. Murray, J. Dintinger, E. Devaux, and T. Ebbesen, "Surface Plasmon Polaritons and Their Role in the Enhanced Transmission of Light through Periodic Arrays of Subwavelength Holes in a Metal Film," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 10, pp. 1–4, Mar. 2004.
- [234] E. K. Miller, "Time-domain modeling in electromagnetics," *J. Electromagn. Waves Appl.*, vol. 8, no. 9–10, pp. 1125–1172, Jan. 1994.
- [235] B. T. Draine and P. J. Flatau, "Discrete-dipole approximation for scattering calculations," *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 11, no. 4, pp. 1491–1499, 1994.
- [236] E. M. Purcell and C. R. Pennypacker, "Scattering and Absorption of Light by Nonspherical Dielectric Grains," *Astrophys. J.*, vol. 186, p. 705, 1973.
- [237] J. B. Pendry and A. MacKinnon, "Calculation of photon dispersion relations," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, no. 19, pp. 2772–2775, 1992.
- [238] V. Amendola, O. M. Bakr, and F. Stellacci, "A study of the surface plasmon resonance of silver nanoparticles by the discrete dipole approximation method: Effect of shape, size, structure, and assembly," *Plasmonics*, vol. 5, no. 1, pp. 85–97, 2010.
- [239] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, and M. L. Brongersma, "Plasmonics for extreme light concentration and manipulation," *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 3, pp. 193–204, Mar. 2010.
- [240] E. Devaux, T. W. Ebbesen, J. C. Weeber, and A. Dereux, "Launching and decoupling surface plasmons via micro-gratings," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 24, pp. 4936–4938, 2003.
- [241] K. Aslan, Z. Leonenko, J. R. Lakowicz, and C. D. Geddes, "Annealed silver-island films for applications in metal-enhanced fluorescence: interpretation in terms of radiating plasmons," *J. Fluoresc.*, vol. 15, no. 5, pp. 643–54, Oct. 2005.
- [242] Jens Knippschild, "Herstellung und Untersuchung von Alq3-beschichteten Silbernanopartikeln," University of Wuppertal, 2013.
- [243] N. Grillet *et al.*, "Photo-Oxidation of Individual Silver Nanoparticles : A Real-Time Tracking of Optical and Morphological Changes," 2013.
- [244] R. G. Barry and R. J. Chorley, *Atmosphere, Weather and Climate*, Ninth. Routledge, 2010.
- [245] E. Kazuma, N. Sakai, and T. Tatsuma, "Nanoimaging of localized plasmon-induced charge separation," *Chem. Commun. (Camb.)*, vol. 47, no. 20, pp. 5777–9, May 2011.
- [246] Y. Lu, G. L. Liu, and L. P. Lee, "High-density silver nanoparticle film with temperature-controllable interparticle spacing for a tunable surface enhanced Raman scattering substrate," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 1, pp. 5–9, 2005.
- [247] P. Görrn, M. Lehnhardt, W. Kowalsky, T. Riedl, and S. Wagner, "Elastically tunable self-organized organic lasers," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 7, pp. 869–872, Feb. 2011.
- [248] I. Tanabe and T. Tatsuma, "Plasmonic manipulation of color and morphology of single silver nanospheres," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 10, pp. 5418–21, Oct. 2012.

- [249] G. Li *et al.*, “Examining Substrate-Induced Plasmon Mode Splitting and Localization in Truncated Silver Nanospheres with Electron Energy Loss Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 13, pp. 2569–2576, 2015.
- [250] D. Gingras and A. M. Ritcey, “Coupling of Localized Surface Plasmon Resonance in Self-Organized Polystyrene-Capped Gold Nanoparticle Films,” *J. Phys. Chem. C*, pp. 21293–21302, 2009.
- [251] K.-H. Su, Q.-H. Wei, X. Zhang, J. J. Mock, D. R. Smith, and S. Schultz, “Interparticle Coupling Effects on Plasmon Resonances of Nanogold Particles,” *Nano Lett.*, vol. 3, no. 8, pp. 1087–1090, Aug. 2003.
- [252] J. Beermann, R. L. Eriksen, T. Søndergaard, T. Holmgaard, K. Pedersen, and S. I. Bozhevolnyi, “Plasmonic black metals by broadband light absorption in ultra-sharp convex grooves,” *New J. Phys.*, vol. 15, pp. 1–16, 2013.
- [253] D. Ji *et al.*, “Broadband absorption engineering of hyperbolic metafilm patterns,” *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 4498, 2014.
- [254] E. Akdeniz, “Untersuchung des Transferdrucks von flüssigprozessierten Silberschichten mit Gitterstrukturen,” Bergische Universität Wuppertal, 2014.
- [255] S. Rosset, M. Niklaus, P. Dubois, and H. R. Shea, “Metal ion implantation for the fabrication of stretchable electrodes on elastomers,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 3, pp. 470–478, 2009.
- [256] S. Ashley, “Artificial Muscles,” *Sci. Am.*, vol. 289, no. 4, pp. 52–59, Oct. 2003.
- [257] S. Takamatsu, T. Lonjaret, E. Ismailova, A. Masuda, T. Itoh, and G. G. Malliaras, “Wearable Keyboard Using Conducting Polymer Electrodes on Textiles,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 22, pp. 4485–4488, 2016.
- [258] D. Yin *et al.*, “Efficient and mechanically robust stretchable organic light-emitting devices by a laser-programmable buckling process,” *Nat. Commun.*, vol. 7, no. May, pp. 1–7, 2016.
- [259] A. Loi *et al.*, “Organic bendable and stretchable field effect devices for sensing applications,” *IEEE Sens. J.*, vol. 13, no. 12, pp. 4764–4772, 2013.
- [260] C. W. Park *et al.*, “Locally-tailored structure of an elastomeric substrate for stretchable circuits,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 2, p. 025013, 2016.
- [261] K. Kotthaus, “Kontrollierte Cracks für elastisch dehnbare Elektroden,” Bergische Universität Wuppertal, 2015.
- [262] H. Guo *et al.*, “Highly Stretchable Anisotropic Structures for Flexible Micro/nano-electrode Applications,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, p. 112, 2016.
- [263] J. Tang *et al.*, “Highly Stretchable Electrodes on Wrinkled Polydimethylsiloxane Substrates,” *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 16527, 2015.
- [264] Y. Arafat, I. Dutta, and R. Panat, “On the deformation mechanisms and electrical behavior of highly stretchable metallic interconnects on elastomer substrates,” *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 11, 2016.

- [265] A. Mohammed and M. Pecht, "A stretchable and screen-printable conductive ink for stretchable electronics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 18, 2016.
- [266] N. Lazarus, S. S. Bedair, and I. M. Kierzewski, "Ultrafine Pitch Stencil Printing of Liquid Metal Alloys," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, p. acsami.6b13088, 2017.
- [267] Z. Liu *et al.*, "High-Adhesion Stretchable Electrodes Based on Nanopile Interlocking," *Adv. Mater.*, pp. 1–8, 2016.
- [268] D. McCoul, W. Hu, M. Gao, V. Mehta, and Q. Pei, "Recent Advances in Stretchable and Transparent Electronic Materials," *Adv. Electron. Mater.*, vol. 2, no. 5, p. 1500407, 2016.
- [269] O. Krauledat, "Elektrische Charakterisierung von kontrolliert gecrackten, dehnbaren Elektroden," Bergische Universität Wuppertal, 2015.
- [270] I. M. Graz, D. P. J. Cotton, and S. P. Lacour, "Extended cyclic uniaxial loading of stretchable gold thin-films on elastomeric substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 7, 2009.
- [271] K. Aydin, V. E. Ferry, R. M. Briggs, and H. A. Atwater, "Broadband polarization-independent resonant light absorption using ultrathin plasmonic super absorbers," *Nat. Commun.*, vol. 2, no. 517, pp. 1–7, 2011.
- [272] T. V. Teperik *et al.*, "Omnidirectional absorption in nanostructured metal surfaces," *Nat. Photonics*, vol. 2, pp. 299–301, 2008.
- [273] V. G. Kravets, S. Neubeck, A. N. Grigorenko, and A. F. Kravets, "Plasmonic blackbody: Strong absorption of light by metal nanoparticles embedded in a dielectric matrix," *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 16, p. 165401, 2010.
- [274] G. M. Akselrod *et al.*, "Large-Area Metasurface Perfect Absorbers from Visible to Near-Infrared," pp. 1–7, 2015.
- [275] C. Wu *et al.*, "Metamaterial-based integrated plasmonic absorber/emitter for solar thermophotovoltaic systems," *J. Opt.*, vol. 14, no. 2, p. 024005, 2012.
- [276] X. Liu, T. Tyler, T. Starr, A. F. Starr, N. M. Jokerst, and W. J. Padilla, "Taming the blackbody with infrared metamaterials as selective thermal emitters," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, no. 4, 2011.
- [277] Q. Gan, F. J. Bartoli, and Z. H. Kafafi, "Plasmonic-Enhanced Organic Photovoltaics: Breaking the 10% Efficiency Barrier," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 17, pp. 2385–2396, May 2013.
- [278] Y.-G. Bi *et al.*, "Surface Plasmon-Polariton Mediated Red Emission from Organic Light-Emitting Devices Based on Metallic Electrodes Integrated with Dual-Periodic Corrugation," *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 7108, 2014.
- [279] C. J. Yates, I. D. W. Samuel, P. L. Burn, S. Wedge, and W. L. Barnes, "Surface plasmon-polariton mediated emission from phosphorescent dendrimer light-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 16, pp. 2004–2007, 2006.
- [280] S. Nie, "Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering," *Science (80-.)*, vol. 275, no. 5303, pp. 1102–1106, Feb. 1997.
- [281] P. Alivisatos, "The use of nanocrystals in biological detection.," *Nat. Biotechnol.*, vol. 22, no. 1, pp. 47–52, 2004.

- [282] B. P. Rand, P. Peumans, and S. R. Forrest, "Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters," *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 12, p. 7519, 2004.
- [283] S. A. Maier *et al.*, "Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides," *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 229–232, Apr. 2003.
- [284] M. L. Juan, M. Righini, and R. Quidant, "Plasmon nano-optical tweezers," *Nat. Photonics*, vol. 5, no. 6, pp. 349–356, Jun. 2011.
- [285] C. W. Twombly, J. S. Evans, and I. I. Smalyukh, "Optical manipulation of self-aligned graphene flakes in liquid crystals," *Opt. Express*, vol. 21, no. 1, p. 1324, Jan. 2013.
- [286] O. M. Maragó *et al.*, "Brownian motion of graphene.," *ACS Nano*, vol. 4, no. 12, pp. 7515–23, Dec. 2010.
- [287] K. M. Grigori, *Prävention und Bekämpfung von Marken- und Produktpiraterie*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014.
- [288] G. Lévêque and O. J. F. Martin, "Optical interactions in a plasmonic particle coupled to a metallic film.," *Opt. Express*, vol. 14, no. 21, pp. 9971–81, Oct. 2006.
- [289] A. Christ, T. Zentgraf, S. G. Tikhodeev, N. A. Gippius, J. Kuhl, and H. Giessen, "Controlling the interaction between localized and delocalized surface plasmon modes: Experiment and numerical calculations," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 74, no. 15, pp. 1–8, Oct. 2006.
- [290] J. J. Mock, R. T. Hill, Y. J. Tsai, A. Chilkoti, and D. R. Smith, "Probing dynamically tunable localized surface plasmon resonances of film-coupled nanoparticles by evanescent wave excitation," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 4, pp. 1757–1764, Apr. 2012.
- [291] Y. Fang and M. Sun, "Nanoplasmonic waveguides: towards applications in integrated nanophotonic circuits," *Light Sci. Appl.*, vol. 4, no. 6, p. e294, 2015.
- [292] E. Verhagen, A. Polman, and L. K. Kuipers, "Nanofocusing in laterally tapered plasmonic waveguides.," *Opt. Express*, vol. 16, no. 1, pp. 45–57, 2008.
- [293] K. M. McPeak *et al.*, "Plasmonic films can easily be better: Rules and recipes," *ACS Photonics*, vol. 2, no. 3, pp. 326–333, 2015.
- [294] X. Li *et al.*, "Dual plasmonic nanostructures for high performance inverted organic solar cells.," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 22, pp. 3046–52, Jun. 2012.
- [295] S. Huang, "Untersuchung von Gittern aus metallischen Nanopartikeln mit kontrollierter Koaleszenz," Bergische Universität Wuppertal, 2015.
- [296] N. C. Lindquist, P. Nagpal, A. Lesuffleur, D. J. Norris, and S.-H. Oh, "Three-dimensional plasmonic nanofocusing," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 4, pp. 1369–73, Apr. 2010.
- [297] D. R. Mason, D. K. Gramotnev, and K. S. Kim, "Plasmon nanofocusing in a dielectric hemisphere covered in tapered metal film," *Opt. Express*, vol. 20, no. 12, p. 12866, 2012.
- [298] P. Görrn, "Influencing the Morphology of Silver Nanoparticle Films with Light," in *IC4N*, 2016.

- [299] M. Huang, Z. Hameiri, H. Gong, W.-C. Wong, A. G. Aberle, and T. Mueller, "Novel Hybrid Electrode Using Transparent Conductive Oxide and Silver Nanoparticle Mesh for Silicon Solar Cell Applications," *Energy Procedia*, vol. 55, pp. 670–678, 2014.
- [300] M. Volmer and A. Weber, "Keimbildung in übersättigten Gebilden," *Z. Phys. Chem*, vol. 119, pp. 277–301, 1626.
- [301] M. Meudt *et al.*, "Plasmonic Black Metasurface by Transfer Printing," *Adv. Mater. Technol.*, vol. 3, no. 11, p. 1800124, Nov. 2018.
- [302] Y. Huang, L. Ma, M. Hou, J. Li, Z. Xie, and Z. Zhang, "Hybridized plasmon modes and near-field enhancement of metallic nanoparticle-dimer on a mirror," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. July, pp. 1–9, 2016.
- [303] S. Mubeen *et al.*, "Plasmonic properties of gold nanoparticles separated from a gold mirror by an ultrathin oxide," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 4, pp. 2088–2094, 2012.
- [304] J. Lee *et al.*, "Improved electrochromic device performance from silver grid on flexible transparent conducting electrode prepared by electrohydrodynamic jet printing," *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, pp. 12800–12806, 2017.
- [305] D. A. Gollmer *et al.*, "Fabrication and characterization of combined metallic nanogratings and ITO electrodes for organic photovoltaic cells," *Microelectron. Eng.*, vol. 119, pp. 122–126, 2014.
- [306] C. E. Petoukhoff, Z. Shen, M. Jain, A. Chang, and D. M. O'Carroll, "Plasmonic electrodes for bulk-heterojunction organic photovoltaics: a review," *J. Photonics Energy*, vol. 5, no. 1, p. 057002, 2015.
- [307] J. W. Lim *et al.*, "Effect of geometric lattice design on optical/electrical properties of transparent silver grid for organic solar cells," *Opt. Express*, vol. 22, no. 22, p. 26891, Nov. 2014.
- [308] J. Zou, H. L. Yip, S. K. Hau, and A. K. Y. Jen, "Metal grid/conducting polymer hybrid transparent electrode for inverted polymer solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 20, 2010.
- [309] G. Schider *et al.*, "Optical properties of Ag and Au nanowire gratings," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 8, p. 3825, 2001.
- [310] M. R. Gadsdon, I. R. Hooper, and J. R. Sambles, "Optical resonances on sub-wavelength silver lamellar gratings," *Opt. Express*, vol. 16, no. 26, pp. 22003–22028, 2008.
- [311] F. J. Garcia-Vidal *et al.*, "Localized surface plasmons in lamellar metallic gratings," *Light. Technol. J.*, vol. 17, no. 11, pp. 2191–2195, 1999.
- [312] D. Lu *et al.*, "Interaction of two plasmon modes in the organic photovoltaic devices with patterned back-electrode Interaction of two plasmon modes in the organic photovoltaic devices with patterned back-electrode," vol. 241114, no. 2013, 2013.
- [313] S. Trost, A. Behrendt, T. Becker, A. Polywka, P. Görrn, and T. Riedl, "Tin Oxide (SnO_x) as Universal 'Light-Soaking' Free Electron Extraction Material for Organic Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 17, p. 1500277, 2015.
- [314] S. Trost *et al.*, "Overcoming the 'light-soaking' issue in inverted organic solar cells by the use of al:zno electron extraction layers," *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, no. 11, pp. 1437–1444, 2013.

- [315] A. Raupke *et al.*, "Conformal and Highly Luminescent Monolayers of Alq 3 Prepared by Gas-Phase Molecular Layer Deposition," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 2, pp. 1193–1199, Jan. 2014.
- [316] A. Raupke *et al.*, "Highly Luminescent Monolayers Prepared by Molecular Layer Deposition," *226th Meet. Electrochem. Soc. (2014 ECS SMEQ)*, vol. 64, no. 9, pp. 97–105, 2014.
- [317] A. Behrendt *et al.*, "Highly Robust Transparent and Conductive Gas Diffusion Barriers Based on Tin Oxide," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 39, pp. 5961–5967, 2015.
- [318] H. Schmidt, K. Zilberberg, S. Schmale, H. Flugge, T. Riedl, and W. Kowalsky, "Transient characteristics of inverted polymer solar cells using titaniumoxide interlayers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 24, 2010.
- [319] S. W. Kettlitz, S. Valouch, and U. Lemmer, "Organic solar cell degradation probed by the nanosecond photoresponse," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 99, no. 4, pp. 805–809, 2010.