

# Maßgeschneiderte Lichtstreuung durch nahezu-hyperuniforme Unordnung

## Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
Chemie, Physik und Mathematik  
der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Peter Michael Piechulla

geb. am 09.08.1987 in Grömitz

2022

Gutachter:

1. Prof. Dr. Ralf B. Wehrspohn
2. Prof. Dr. Jörg Schilling
3. Prof. Dr. Georg von Freymann

Tag der mündlichen Prüfung: 21.01.2022

# Inhaltsverzeichnis

<b>Akronyme</b>	<b>1</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1 Ordnung und Unordnung . . . . .	7
2.2 Hyperuniforme Strukturen . . . . .	9
2.3 Eigenschaften kolloidaler Partikel . . . . .	11
2.3.1 Interaktionspotentiale . . . . .	11
2.3.2 Diffusion, Sedimentation und Kapillarkräfte . . . . .	14
2.4 Lichtstreuung an kleinen Partikeln . . . . .	16
<b>3 Experimentelle Methoden</b>	<b>17</b>
3.1 Thermische Atomlagenabscheidung . . . . .	17
3.2 Reaktives Ionenätzen von Metalloxiden . . . . .	18
3.3 Charakterisierung . . . . .	20
3.3.1 Mikrostruktaufklärung und Digitalisierung . . . . .	20
3.3.2 Spektrale Ellipsometrie . . . . .	20
3.3.3 Winkelaufgelöste Streufeldmessung . . . . .	21
<b>4 Nahezu-hyperuniforme Partikelmuster</b>	<b>23</b>
4.1 Depositionsverfahren . . . . .	23
4.2 Ergebnisse . . . . .	24
4.2.1 Partikeldichte und charakteristische Abstände adsorbierter Partikel	25
4.2.2 Reziproker Raum . . . . .	25
4.2.3 Polydisperse Kolloide . . . . .	27
4.2.4 Lichtstreuung an Partikelmustern . . . . .	28
4.3 Diskussion . . . . .	29
4.3.1 DLVO-Potentiale und Partikeladsorption . . . . .	29
4.3.2 Statistische Vorhersage der Partikelmuster . . . . .	30
4.3.3 Polydisperse Kolloide . . . . .	35
4.3.4 Optische Funktion und Bornsche Näherung . . . . .	36
4.3.5 Nahezu-Hyperuniformität der Muster . . . . .	39
4.4 Zusammenfassung . . . . .	40
<b>5 Spektrale Antwort nach Maß mit hochbrechenden TiO<sub>2</sub> Strukturen</b>	<b>41</b>
5.1 Strukturübertragung in TiO <sub>2</sub> durch RIE . . . . .	42
5.2 Mikrostruktur und optische Eigenschaften . . . . .	44
5.3 Diskussion . . . . .	46
5.3.1 Bornsche Näherung . . . . .	48
5.3.2 Multipolentwicklung . . . . .	51

5.3.3	Winkel- und spektralaufgelöste Streuung . . . . .	53
5.3.4	Höchstmögliche Streuung für RSA-Muster . . . . .	57
5.4	Zusammenfassung . . . . .	58
<b>6</b>	<b>Anwendungen</b>	<b>59</b>
6.1	Antireflex-Schichten auf Glas . . . . .	59
6.1.1	Mikrostruktur und Reflexion . . . . .	59
6.1.2	Diskussion: Effektives Medium . . . . .	60
6.1.3	Fazit . . . . .	63
6.2	Reflexionsminderung an Solarzellen . . . . .	64
6.2.1	Experiment auf Basis von Heterojunction-Technologie . . . . .	66
6.2.2	Elektrische und optische Eigenschaften . . . . .	68
6.2.3	Diskussion: Spekulare und diffuse Reflektanz . . . . .	71
6.2.4	Ausblick: Kombination mit Pyramidentextur . . . . .	75
6.2.5	Fazit . . . . .	75
6.3	Organische LEDs . . . . .	77
6.3.1	Numerisch gestützte Verlustbetrachtung . . . . .	77
6.3.2	Experiment auf Basis texturierter Substrate . . . . .	80
6.3.3	Störung eines planaren Wellenleiters . . . . .	82
6.3.4	Experiment auf planarisierten Strukturen . . . . .	83
6.3.5	Optische und elektrische Charakterisierung . . . . .	83
6.3.6	Diskussion und numerische Optimierung . . . . .	86
6.3.7	Fazit . . . . .	91
6.4	Zusammenfassung . . . . .	93
<b>7</b>	<b>Elektro-assistierte Selbstorganisation</b>	<b>95</b>
7.1	Experimenteller Ansatz . . . . .	96
7.2	Ergebnisse . . . . .	97
7.2.1	Variation der Zellspannung . . . . .	98
7.2.2	Dichtevariation durch schiefe Ebene . . . . .	99
7.2.3	Bidisperse Kolloide . . . . .	100
7.3	Diskussion . . . . .	102
7.3.1	Phasenübergänge und Variation der Dichte . . . . .	102
7.3.2	Lokale Ordnung . . . . .	104
7.3.3	Einordnung in ein Phasendiagramm . . . . .	106
7.3.4	Bewertung hinsichtlich Hyperuniformität . . . . .	108
7.4	Fazit . . . . .	109
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>111</b>
	<b>Literatur</b>	<b>115</b>
	<b>Eigene Publikationen</b>	<b>131</b>
	<b>Anhang</b>	<b>135</b>
1	Interpolation von Kalibrationsdaten . . . . .	135
2	Verformung der Partikel unter Temperatureinfluss . . . . .	137
3	Einfluss der RIE-Prozessparameter auf die Strukturgeometrie . . . . .	138

4	Änderung der Stromdichten von Solarzellen durch Nanodisks . . . . .	139
5	Reflektanzen für Standard-ARC und DARC . . . . .	140
6	Konvergenz der Streufeldberechnung durch FEM . . . . .	141
7	Modenprofile absorbierend/nicht absorbierend in OLED-Schichtstapeln . .	142
8	Partikeldichtebestimmung durch Extinktionsmessung . . . . .	143
9	Effektiver Radius bei kristalliner Probe . . . . .	144
10	Flächenpackungsdichte für bidisperse Mischungen . . . . .	145
11	Radiale Verteilungsfunktion . . . . .	147
12	Spektrale Dichte und Strukturfaktor . . . . .	147
	<b>Lebenslauf</b>	<b>149</b>
	<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>151</b>



# Akronyme

Bezeichnung	Beschreibung
a.u.	willkürliche Einheiten
ALD	Atomlagenabscheidung
ARC	Antireflexionsbeschichtung
ARS	winkelaufgelöste Streuung
CC	kollektive Koordinaten-Steuerung
CCP	kapazitiv gekoppeltes Radiofrequenzfeld
DLVO	Theorie der Interaktionspotentiale kolloidaler Partikel nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek
FEM	Finite-Elemente-Methode
FIB	fokussierte Ionenstrahlen
HuD	hyperuniform ungeordnet
ICP	induktiv gekoppeltes Radiofrequenzfeld
IQE	interne Quanteneffizienz
ITO	Indiumzinnoxid
LDLS	lasergetriebene Lichtquelle
MRJ	maximal ungeordnet gequetscht
nHuD	nahezu-hyperuniform ungeordnet
OLED	organische Leuchtdiode
PMMA	Polymethylmethacrylat
QE	externe Quanteneffizienz
RIE	reaktives Ionenätzen
RMSD	Wurzel der mittleren quadratischen Verschiebung
RSA	randomisierte sequentielle Adsorption
SCL	sparse colloidal lithography

*Akronyme*

<b>Bezeichnung</b>	<b>Beschreibung</b>
SEM	Rasterelektronenmikroskopie
TMA	Trimethylaluminium

# 1 Einleitung

Nanophotonik in technischen Anwendungen ist längst ein selbstverständlicher Teil der Alltagsrealität. Meistens denkt man dabei an geordnete, deterministische Strukturen, wie beispielsweise in Displays oder diversen optoelektronischen Bauteilen, und weniger an vermeintlich einfache Dinge wie etwa weiße Farbe. Während das Verständnis im geordneten Bereich viele technische Entwicklungen überhaupt erst ermöglicht hat, gibt man sich im ungeordneten oftmals mit einer sehr qualitativen Erklärung der Phänomene zufrieden: Eine dichte, ungeordnete Packung aus nicht absorbierenden Partikeln mit breiter Größenverteilung führt zu spektral breitbandiger Lichtstreuung und damit zu einem weißen Farbeindruck. Sobald man aber die Unordnung gezielt einschränkt, sich also dem geordneten von der ungeordneten Seite aus nähert, greifen einfache qualitative Erklärungen nicht mehr, zugleich stehen bei der Analyse so hilfreiche Symmetrien geordneter Strukturen nicht mehr zur Verfügung [1]. Gerade dieser Zwischenbereich der korrelierten Unordnung bringt interessante Effekte hervor, wie die Natur in vielen Beispielen eindrucksvoll demonstriert. Die kräftigen Farben des Federkleides vieler Vögel etwa sind nicht allein das Ergebnis einer Pigmentierung, sondern durch den strukturellen Aufbau (eine photonische Struktur) ihrer Federn bedingt [2]. Bereits diese faszinierenden Phänomene sind gute Gründe, den gewohnten Bereich geordneter photonischer Strukturen mit starken Symmetrien zu verlassen und stattdessen auch Unordnung einzubeziehen. Hier ergibt sich auch für technische Anwendungen eine neue Klasse von Materialien mit maßgeschneiderter Unordnung und potentiell ungekannten physikalischen Eigenschaften [3–5].

Einige solcher Eigenschaften wurden bereits sowohl in numerischen als auch experimentellen Arbeiten demonstriert. Beispielsweise erreichen entsprechende Lichtmanagementstrukturen bei Solarzellen gegenüber geordneten Strukturen höhere Breitbandigkeit und zugleich gegenüber ungeordneten einen angepassten Spektralbereich, womit die Lichtausbeute insgesamt verbessert werden kann [6–13]. In optischen Spektrometern erlaubt Vielfachstreuung in ungeordneten Strukturen gegenüber den typischen Gitterspektrometern größere optische Weglängen und Vielstrahlinterferenz, sodass hohe Auflösungen bei gleichzeitig kompakter Bauform möglich sind [14, 15]. Ein solches System mit ungeordneten Strukturen zu realisieren, stellt eine qualitative Neuerung dar und wirft die Frage auf, welche Systeme noch als typischerweise geordnet gelten. Ein weiteres Beispiel sind Materialien mit photonischer Bandlücke, was in der klassischen Vorstellung bisher periodischen Strukturen vorbehalten blieb, mit dem qualitativen Unterschied der Isotropie des ungeordneten Materials [16–19].

Während „Unordnung“ als Thema in der Nanophotonik zunehmend Aufmerksamkeit erfährt, wurde der Begriff gerade zu Anfang nur wenig ausdifferenziert und oft diffus verwendet. Inzwischen setzen sich schärfer definierte Vorstellungen verschiedener Arten von Unordnung durch. Dazu wird in der Nanophotonik neuerdings der Begriff Hyperuniformität aufgegriffen, wobei das Thema auf theoretischer Seite in fundamentaleren Betrachtungen nun seit beinahe 20 Jahren bearbeitet wird [4, 20–22].

### Ziele der Arbeit

Trotz der weitreichenden theoretischen Erkenntnisse wurde der Bereich ungeordneter und vor allem hyperuniformer Strukturen experimentell bzw. bei praktischen Anwendungen bisher vergleichsweise wenig beachtet. In der vorliegenden Arbeit soll diese Lücke geschlossen werden, und zwar im Zusammenhang mit elastischer Streuung an zweidimensionalen Anordnungen von Streuern, und hier vor allem aus der Strukturebene heraus. Ziel ist es nun, solche Strukturen herzustellen und experimentell zu untersuchen. Darauf aufbauend sollen analytische Verbindungen zwischen Herstellungsparametern, Strukturgeometrie und optischen Eigenschaften hergestellt werden, sodass sie künftig auf eine Anwendung maßgeschneidert werden können.

Im Rahmen dieser Ziele lassen sich drei Schwerpunkte der Arbeit festlegen. Während theoretische photonische Konzepte immer ausgefeilter werden, eilen die verfügbaren Herstellungsverfahren dem hinterher und sind häufig teuer und aufwändig. Tatsächlich setzt sich in der Anwendung oftmals nicht das Konzept mit dem besten Ergebnis durch, sondern das beste bezüglich Machbarkeit und Kosten-Nutzen-Verhältnis. Deswegen liegt ein Schwerpunkt dieser Arbeit in der praktischen Umsetzbarkeit. Auch wenn es hier vorwiegend um die Machbarkeit im Labormaßstab geht, sollte die Skalierbarkeit bis hin zum industriellen Maßstab zumindest mitgedacht werden. Im Falle selbstorganisierender Strukturen können die Mechanismen der Strukturbildung zwar komplex sein, die Komplexität der entsprechenden praktischen Herstellungsverfahren aber unter Umständen überschaubar, sodass sie skaliert werden können. Als Bausteine hierfür bieten sich kolloidale Kunststoffnanopartikel an, da sie in den für die Nanophotonik geeigneten Größenmaßstäben gut herzustellen sind [23]. Basierend darauf soll nachfolgend ein Strukturierungsverfahren für Oberflächen mit definierter Unordnung entwickelt werden.

Ein weiterer Schwerpunkt liegt in der Verbesserung der Streueigenschaften der Strukturelemente durch Übertragung der Kunststoffpartikelstruktur in hochbrechendes Material. Aus dem Feld der Metamaterialien ist bekannt, dass selbst einfache Streugeometrien wie etwa Zylinder durch Mie-Resonanzen interessante Streueigenschaften aufweisen können [24–27]. Allerdings werden diese meist periodisch und in Form von sogenannten Huygensschen Metastrukturen in Subwellenlängenabständen angeordnet. Die Anordnung mit teilweiser Unordnung ist dagegen wenig untersucht und Gegenstand dieser Arbeit.

Schließlich soll die Funktionalität der erzeugten Strukturen auch in der Anwendung demonstriert werden, was den dritten Schwerpunkt der Arbeit darstellt. Erst dieser Teil stellt die Anwendbarkeit unter Beweis und zeigt zugleich Schwächen und Verbesserungspotential der Strukturen auf.

### Aufbau der Arbeit

In Kapitel 2 werden zunächst die Begriffe Ordnung und Unordnung qualifiziert, so wie sie in dieser Arbeit zu verstehen sind. Zudem werden einige Eigenschaften kolloidaler Suspensionen erläutert, soweit zum Verständnis der Experimente benötigt, und theoretische Grundlagen zur Streuung an Partikeln kurz dargestellt. Kapitel 3 zeigt einige Methoden, die bei der Herstellung und Analyse der Strukturen verwendet wurden. Die Ergebnisse der Arbeit erstrecken sich über die Kapitel 4, 5, 6 und 7, wobei sich hier auch eigens entwickelte Methoden einordnen. Kapitel 4 zeigt die Ergebnisse eines Kolloid-basierten Herstellungsverfahrens, sowie die statistische Vorhersage der Strukturen und ihrer optischen Eigenschaften. Die gleichen Strukturen werden in Kapitel 5 als Templates genutzt,

um hochbrechende Strukturen mit verbesserten Streueigenschaften zu erzeugen. Kapitel 6 stellt, basierend auf den Erkenntnissen der vorigen Kapitel, drei Anwendungsbeispiele vor. Die in der Anwendung gewonnenen Erkenntnisse geben Hinweise darauf, in welcher Hinsicht die Strukturen verbessert werden können, wofür Kapitel 7 einen Ansatz zeigt.

### **Sprachliches**

Für viele Konzepte in dieser Arbeit gibt es keine oder nur sehr wenig deutschsprachige Literatur und die meisten Begriffe sind im Englischen geprägt. Das gleiche gilt für die entsprechenden Akronyme, wobei viele davon in der Fachliteratur bereits als feststehende Begriffe verankert sind. Eine wörtliche Übersetzung ins Deutsche erscheint daher wenig sinnvoll und erschwert Literaturbezüge. Stattdessen werden die Akronyme bei ihrer ersten Erwähnung eingeführt und sind im entsprechenden Verzeichnis noch einmal erklärt. Die Grafiken sind an einigen Stellen mit willkürlichen Einheiten (a.u., englisch: *arbitrary units*) beschriftet. Auch hier wird im Sinne der Lesbarkeit die englischsprachige Abkürzung verwendet.



## 2 Grundlagen

Dieser Teil der Arbeit gliedert sich in vier Abschnitte. Die ersten beiden betreffen grundlegende Eigenschaften von zweidimensionalen Partikelmustern und klärt den Begriff der Unordnung in dieser Arbeit. Der dritte Abschnitt betrifft die theoretischen Grundlagen des Experiments auf Basis kolloidaler Partikel. Zuletzt werden die grundlegenden optischen Eigenschaften der verwendeten Streuer eingeordnet.

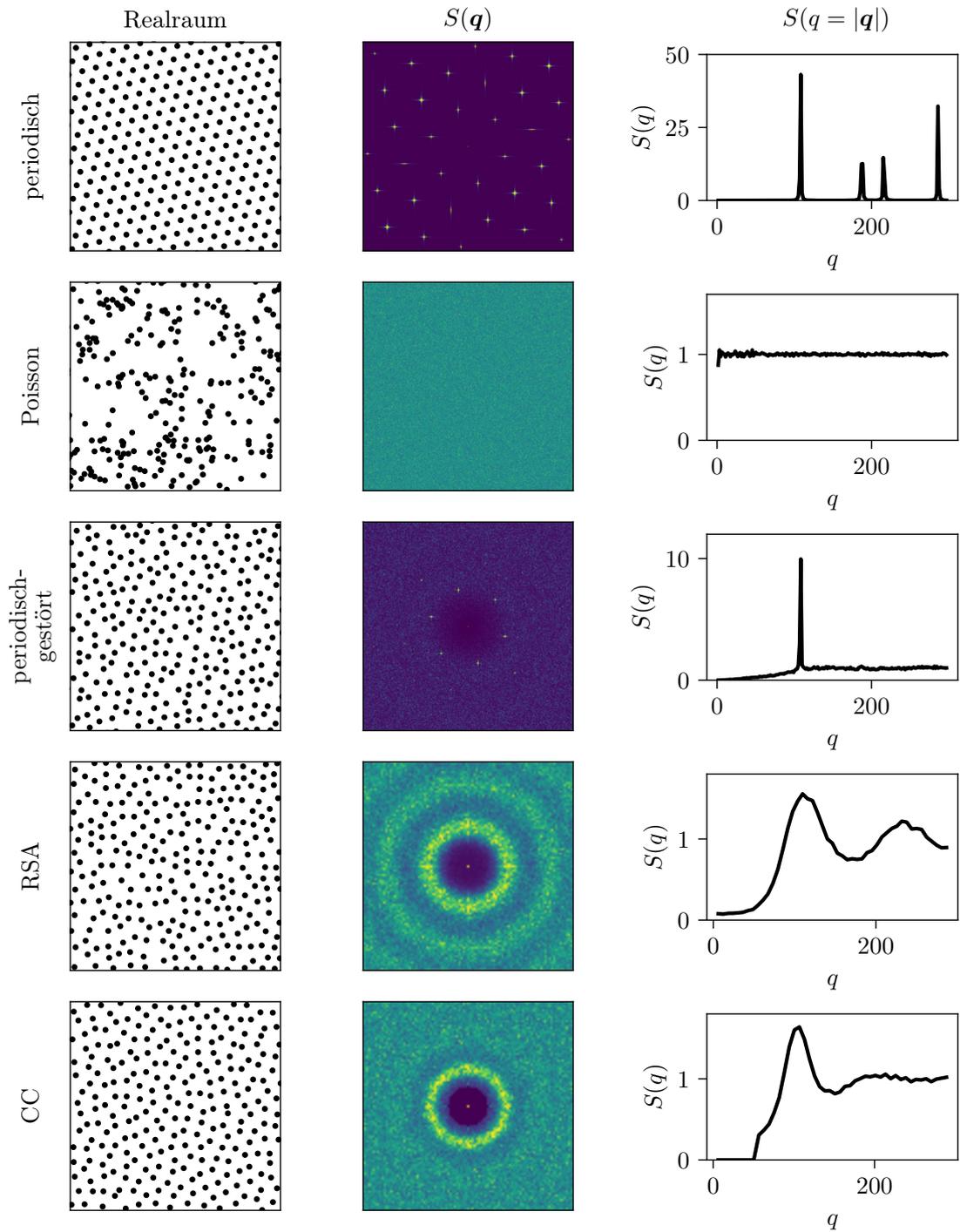
### 2.1 Ordnung und Unordnung

Alle in dieser Arbeit gezeigten und diskutierten Strukturen sind im Wesentlichen zweidimensionale Anordnungen von diskreten Strukturelementen, weshalb grundlegende Eigenschaften auf Punktmuster heruntergebrochen werden können. Viele der gezeigten Konzepte sind auf die dritte Dimension übertragbar; der Übersicht halber wird darauf an dieser Stelle aber verzichtet und stattdessen auf die an den entsprechenden Stellen referenzierten Quellen verwiesen.

Um zu einem Begriff von maßgeschneiderter Unordnung zu gelangen, können zunächst die Extreme geordneter und ungeordneter Strukturen abgesteckt werden. In Abbildung 2.1 (linke Spalte) betrachten wir zunächst nur die Punktmuster im Realraum. Eine periodische Anordnung von Punkten (hier: hexagonales Gitter) ist offensichtlich geordnet. Im Gegensatz dazu ist eine zufällige Anordnung (Poisson-Muster) ungeordnet. Die drei unteren Muster sind offenbar in einem Zwischenzustand, in dem die Punkte zwar einigermaßen gleichmäßig auf der Fläche verteilt sind, aber keine identischen Abstände aufweisen. Alle Muster haben mit bloßem Auge betrachtet ein ähnliches Erscheinungsbild, obwohl sich die Konstruktionen erheblich unterscheiden. Für das periodisch-gestörte Muster wurden die Punkte des periodischen Musters um einen zufälligen, normalverteilten Betrag kleiner der Gitterperiode in zufälliger Richtung von ihrem Gitterplatz verschoben. Das nächste Muster wurde durch randomisierte sequentielle Adsorption (RSA, englisch: *random sequential adsorption*) erzeugt. Hierfür fügt man der Fläche sequentiell an zufälligen Stellen Punkte hinzu, stellt aber die Forderung eines Mindestabstands zum nächstgelegenen, bereits platzierten Punkt. Die Partikel sind also nun als Kreise mit endlicher Ausdehnung zu verstehen, die sich nicht überlagern dürfen. Das letzte Muster wurde mit dem Algorithmus der kollektiven Koordinaten-Steuerung (CC, englisch: *collective coordinate control*) nach Uche et al. erzeugt und wird im Folgenden als CC-Muster bezeichnet [28]. Die Konstruktionsvorschrift wird an späterer Stelle in diesem Kapitel angegeben.

Im reziproken Raum lassen sich Punktmuster aus  $N$  Punkten (bzw. mit globaler Punktdichte  $N$ ) über den Strukturfaktor [29]

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left| \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} \right|^2 \quad (2.1)$$



**Abbildung 2.1:** Verschiedene Punktmuster im Realraum (jeweils ca. 256 Punkte), zweidimensionaler Strukturfaktor  $S(\mathbf{q})$  und gemittelter Strukturfaktor über Dichtewellenvektoren  $q = |\mathbf{q}|$  gleicher Länge. Für periodisch und periodisch-gestört wurde für den Strukturfaktor jeweils ein Muster mit ca. 4000 Punkten ausgewertet. Für RSA und unsichtbar-hyperuniform (und Poisson) wurden jeweils 30 Realisationen mit je 256 (Poisson: 4000) Punkten ausgewertet und gemittelt.

charakterisieren, mit den Partikelpositionen  $\mathbf{r}_j$  und dem reziproken Raumvektor  $\mathbf{q}$ . In Abbildung 2.1 (mittlere Spalte) ist  $S(\mathbf{q})$  dargestellt und das Winkelmittel (rechte Spalte) um den Ursprung  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ , d.h. das arithmetische Mittel über  $q = |\mathbf{q}|$  gleicher Länge. Die folgenden Ausführungen bezieht sich jeweils auf beide Darstellungen. Für das periodische Muster ist der Strukturfaktor ebenfalls ein Gitter. Das Poisson-Muster weist einen konstanten Strukturfaktor auf. Abweichungen von  $S(\mathbf{q}) = 1$  sind hier lediglich auf die begrenzte Anzahl an numerischen Realisationen zurückzuführen.

Während die Unterschiede zwischen den drei unteren Beispielen im Realraum mit bloßem Auge kaum zu erkennen sind, werden im reziproken Raum die unterschiedlichen Korrelationen anhand des Strukturfaktors sichtbar. Das periodisch-gestörte Muster zeigt weiterhin die starke Verwandtschaft zum geordneten, hexagonalen Muster, mit schmalen Maxima an denselben Stellen wie zuvor. Lediglich die Maxima höherer Ordnung (bei größeren  $\mathbf{q}$ ) sind weniger ausgeprägt und zwischen den Maxima fällt  $S(\mathbf{q})$  nicht auf 0 zurück. Beim RSA- und beim CC-Muster ist das erste Maximum im Strukturfaktor deutlich breiter und die Rotationssymmetrie in  $S(\mathbf{q})$  zeigt eine Isotropie der Strukturen an. Das CC-Muster wurde ausgehend von einem vollständigen RSA-Muster erzeugt, indem sich die Partikel in begrenztem Maße bewegen und anordnen konnten [28]. Die Zielkonfiguration wurde dabei durch Potentiale im reziproken Raum vorgegeben, die erzwingen, dass der Strukturfaktor für einen bestimmten Bereich  $0 < |\mathbf{q}| \leq Q$  verschwindet. Offenbar bleibt die Isotropie über das CC-Schema erhalten und führt im reziproken Raum, anders als beim periodisch-gestörtem Muster, zu einem rotationssymmetrischen Strukturfaktor.

## 2.2 Hyperuniforme Strukturen

Das Verschwinden des Strukturfaktors im Grenzwert kleiner  $\mathbf{q}$  mit

$$\lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} S(\mathbf{q}) = 0. \quad (2.2)$$

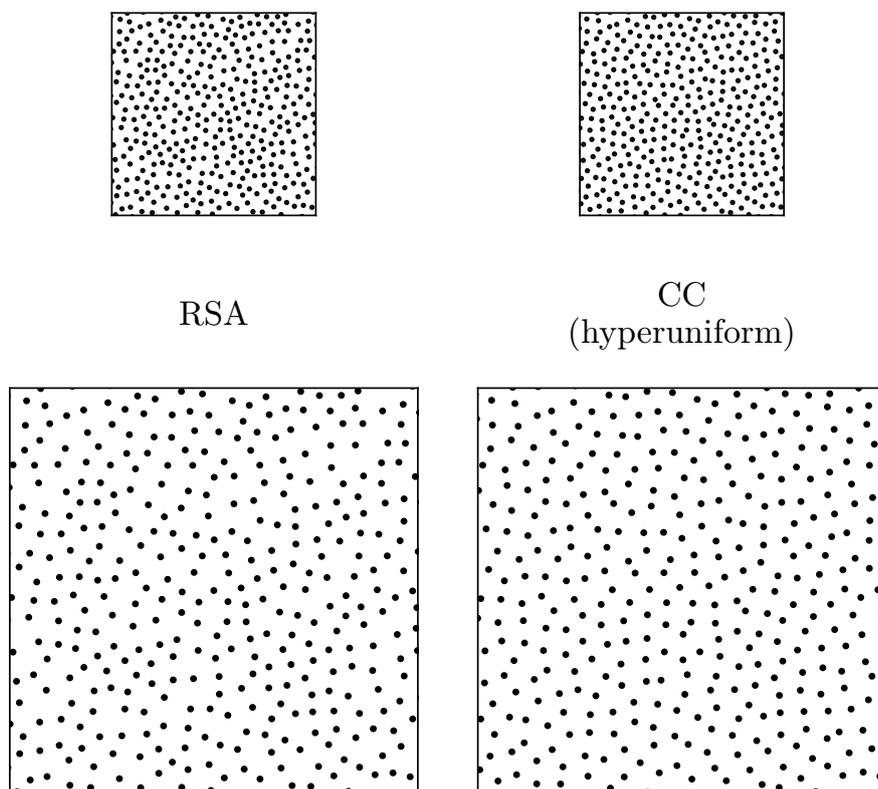
ist das zentrale Merkmal sogenannter hyperuniformer Strukturen [21]. Um dies im Realraum zu charakterisieren, betrachte man den kreisförmigen Ausschnitt (Fenster) mit Radius  $R$  eines Punktmusters, der eine Stichprobe definiert. Aus einer Vielzahl solcher Stichproben zufälliger Position sei  $\sigma_N^2(R)$  die Varianz der Anzahl von Punkten  $N$  innerhalb des Fensters, also ein Maß für die Dichteschwankungen. Das Muster ist dann hyperuniform, wenn der Flächeninhalt des Fensters schneller wächst als die Varianz [21]:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \frac{\sigma_N^2(R)}{R^2} = 0. \quad (2.3)$$

Zwar treten am Rand des Fensters trivialerweise immer Dichteschwankungen auf, da die Fläche aber schneller wächst als der Umfang, werden diese mit größeren Stichproben bzw. größere  $R$  unbedeutender. In der Fläche der Stichprobe  $\propto R^2$  werden Dichteschwankungen auf großen Längenskalen bzw. für große  $R$  dagegen ausgeglichen und die Strukturelemente erscheinen homogen verteilt. Da große  $R$  kleinen  $\mathbf{q}$  entspricht, sind die Aussagen in den Gleichungen 2.2 und 2.3 äquivalent.

Man betrachte nun Abbildung 2.1 hinsichtlich der Bedingungen 2.2 und 2.3. Für periodische Strukturen verschwindet der Strukturfaktor überall mit Ausnahme der Maxima und sie sind hyperuniform. Dichteschwankungen können in der Fläche der Stichprobe

(umgrenzt durch ein Fenster im Realraum) schon allein wegen der Translationssymmetrie nicht auftreten, sondern ausschließlich an den Rändern des Fensters. Ähnliches gilt für das periodisch-gestörte Muster. Zwar bewirkt die zufällige Verschiebung der Gitterpunkte zusätzliche Dichteschwankungen, diese werden aber bei großen Fenstern mit  $R \rightarrow \infty$  ausgeglichen. Der Strukturfaktor verschwindet zwischen den Maxima nicht mehr vollständig, Hyperuniformität ist aber mit Gleichung 2.2 leicht zu diagnostizieren. Tatsächlich sind alle Muster periodischen Ursprungs und endlicher, unkorrelierter Verschiebung einzelner Punkte hyperuniform [21]. Für das RSA- und das CC-Muster lässt sich nicht über ein einfaches Argument, wie das der Translationssymmetrie eines Gitters, auf Hyperuniformität schließen. Allerdings lässt sich die Hyperuniformität im reziproken Raum weiterhin untersuchen. Das RSA-Muster weist Ähnlichkeiten mit einer hyperuniformen Struktur auf, in dem  $S(\mathbf{q})$  klein wird, allerdings nicht vollständig verschwindet. Dagegen ist das CC-Muster entsprechend seiner Konstruktionsvorschrift hyperuniform – und damit ein Beispiel für hyperuniform ungeordnete (HuD, englisch: *hyperuniform disordered*) Strukturen.



**Abbildung 2.2:** Identische RSA bzw. CC-Muster in jeweils zwei Vergrößerungen. Bei entsprechendem größerem Betrachtungsabstand oder schlecht fokussierten Augen erscheint das rechte, obere Muster im Gegensatz zum linken homogen. Die Grafik ist bewusst großzügig gestaltet, um einen ungestörten visuellen Eindruck zu ermöglichen.

Rückblickend auf die Muster im Realraum geben diese dem visuellen Eindruck nach wenig Aufschluss über eine mögliche hyperuniforme Anordnung, da periodisch-gestört, RSA und CC hier kaum zu unterscheiden sind. Das Auge wird durch lokale Muster abgelenkt und ist so für die versteckte Ordnung im jeweiligen Muster blind. Man kann die Unterschiede zwischen RSA und CC aber durch entsprechend verkleinerte Bildausschnitte sichtbar machen (Abbildung 2.2, oben). Das rechte Bild erscheint homogener und mit hinreichendem Betrachtungsabstand schließlich sogar einheitlich grau, während das linke noch Muster erkennen lässt. Unten sind zum Vergleich noch einmal dieselben Muster vergrößert dargestellt.

## 2.3 Eigenschaften kolloidaler Partikel

Die Eigenschaften von Partikeln im Submikrometermaßstab in Suspensionen unterscheiden sich zum Teil erheblich von denen makroskopischer Objekte, was vor allem durch ihre im Vergleich zum Volumen viel größere Oberfläche begründet ist. Zugleich sind die Partikel von einem flüssigen und damit viskosen Medium umgeben. In diesem Regime kleiner Reynolds-Zahlen werden Kräfte träger Massen vernachlässigbar und stattdessen Oberflächenkräfte und viskose Reibung dominant. Der folgende Abschnitt fasst die relevanten Kräfte zusammen, soweit sie zum grundlegenden Verständnis der Selbstorganisationsprozesse in dieser Arbeit wichtig sind.

### 2.3.1 Interaktionspotentiale

In theoretischen und numerischen Arbeiten werden Partikel häufig vereinfacht durch Hartkugeln mit dem Paarpotential

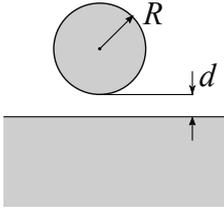
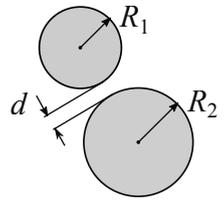
$$W_{\text{HS}}(d) = \begin{cases} \infty & d \leq 0 \\ 0 & d > 0 \end{cases} \quad (2.4)$$

angenähert, wobei  $d$  der Oberflächenabstand der Partikel ist [30]. Eine solche Beschreibung reicht zum Verständnis vieler Phänomene bereits aus. So wurde etwa das zuvor gezeigte RSA-Muster durch Hinzufügen von Partikeln an zufälligen Positionen hergestellt, allein mit der Forderung nicht überlappender Partikel entsprechend dem Potential in Gleichung 2.4. Tatsächlich können auch komplexere Zustände von Materie bereits durch Hartkugelpotentiale erklärt werden [31–33].

Näher an der Realität ist die Theorie der Interaktionspotentiale kolloidaler Partikel nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek (DLVO), welche elektrostatische und van-der-Waals-Kräfte bzw. die entsprechenden Potentiale  $W_{\text{el}}$  und  $W_{\text{vdW}}$  zusammenfasst [34]:

$$W_{\text{DLVO}}(d) = W_{\text{el}}(d) + W_{\text{vdW}}(d). \quad (2.5)$$

Tabelle 2.1 zeigt die zwei für diese Arbeit besonders relevanten Fälle der Partikel-Substrat- und der Partikel-Partikel-Wechselwirkung. Der van-der-Waals-Teil des Potentials geht auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zurück. Die Beiträge der Dipole lassen sich aufsummieren und vereinfacht darstellen durch geometrische Faktoren und die Hamaker-Konstante  $A$ , welche maßgeblich durch die relativen Permittivitäten der beteiligten Materialien und des enthaltenden Mediums bestimmt wird [34, 35].

Konfiguration	$W_{\text{el}}(d)$	$W_{\text{vdW}}(d)$
	$RZe^{-\kappa d}$	$-R\frac{A}{6d}$
	$\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} Z e^{-\kappa d}$	$-\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \frac{A}{6d}$

**Tabelle 2.1:** Elektrostatistische und van-der-Waals-Potentiale zwischen Partikel und Substrat bzw. zwischen Partikeln (nach [34]).  $A$  ist die Hamaker-Konstante. Das elektrostatische Analog  $Z$  ist in Gleichung 2.7 definiert.  $\kappa$  ist die inverse Abschirmlänge, definiert in Gleichung 2.6.

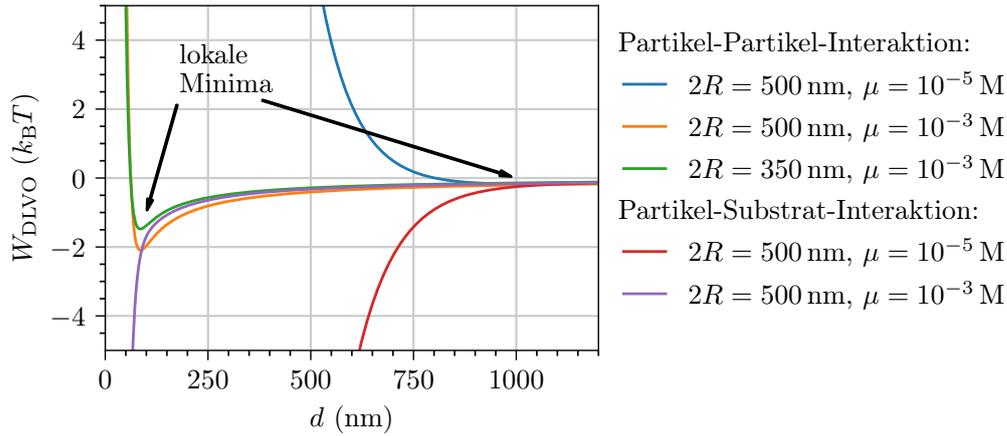
Die Ursache der elektrostatischen Beiträge zum Gesamtpotential sind Ladungen, die sich an den beteiligten Oberflächen durch Dissoziation ionischer Bindungen bilden. Infolgedessen entsteht eine elektrochemische Doppelschicht, in der sich nach dem Stern-Modell entsprechend Gegenionen aus der Lösung in einer ersten Schicht nahe der Oberfläche immobilisiert anlagern (Helmholtz-Schicht) und deren Konzentration senkrecht zur Oberfläche in einer zweiten, beweglichen (diffusen) Schicht abfällt. Zwar werden die Gegenionen durch die Oberflächenladungen angezogen, der Konzentrationsgradient bewirkt jedoch Diffusion in die entgegengesetzte Richtung. Das Verhalten wird durch die Poisson-Boltzmann-Gleichung beschrieben und kann durch die Debye-Hückel-Theorie angenähert werden. Die inverse Abschirmlänge

$$\kappa = \sqrt{\frac{2N_A e^2 \mu}{\epsilon \epsilon_0 k_B T}} \quad (2.6)$$

bzw. Debye-Länge  $\kappa^{-1}$  charakterisiert die Dicke der Doppelschicht für einen monovalenten Elektrolyten [34]. Die Ionenstärke ist  $\mu$ , was bei vollständiger Dissoziation der Salzkonzentration entspricht [36]. Hier ist  $N_A$  die Avogadro-Konstante,  $e$  die Elementarladung,  $\epsilon \epsilon_0$  die Permittivität der Lösung,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur. Elektrostatistische Potentiale sind wirksamer, je näher die Oberflächen einander sind und fallen exponentiell mit der charakteristischen Länge  $\kappa^{-1}$  ab (Tabelle 2.1). Neben den geometrischen Faktoren ( $R_i$ ,  $d$ ) wird die Konstante [34]

$$Z = 64\pi\epsilon\epsilon_0 \left(\frac{k_B T}{e}\right)^2 \tanh^2\left(\frac{e\Psi_0}{4k_B T}\right) \quad (2.7)$$

zur Beschreibung der Wechselwirkungspotentiale verwendet, wobei  $\Psi_0$  das Oberflächenpotential einer isolierten Oberfläche ist. Die Verbindung zur Oberflächenladungsdichte  $\sigma$



**Abbildung 2.3:** DLVO-Potentiale für die Interaktion von negativ geladenen Partikeln untereinander und mit einem positiv geladenen Substrat. Für die Oberflächenladungsdichte wurde ein typischer Wert von  $\sigma = -38 \text{ mC/m}^2$  für Sulfat-stabilisierte Partikel angenommen [23, 38]. Die Ladungsdichte der Substratoberfläche wurde für Aluminiumoxid zu  $\sigma = 5,5 \text{ mC/m}^2$  berechnet [39].

lässt sich mit der Grahame-Gleichung herstellen [34, 37]:

$$\sigma = \sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0 k_B T \mu N_A} \sinh\left(\frac{e\Psi_0}{2k_B T}\right) \quad (2.8)$$

Während  $\kappa$  ausschließlich durch Eigenschaften der Lösung bestimmt wird, enthält  $Z$  die Eigenschaften der Oberfläche. Dadurch lässt sich bereits ohne genaue Kenntnis der Oberflächen die Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkung abschätzen: In der Lösung eines monovalenten Salzes mit einer Konzentration von  $10^{-1} \text{ M}$  beträgt die Debye-Länge  $\kappa^{-1} \approx 0,96 \text{ nm}$ , bei  $10^{-3} \text{ M}$  ist  $\kappa^{-1} \approx 9,6 \text{ nm}$ . Beispielhafte Potentiale nach Gleichung 2.5 und Tabelle 2.1 sind für zwei verschiedene Ionenstärken  $\mu$  gegen den Oberflächenabstand  $d$  aufgetragen. Indem die Potentiale mit der thermischen Energie  $k_B T$  normiert sind, lässt sich ein Eindruck gewinnen, inwieweit thermische Fluktuationen für die Bewegung der Teilchen in der Potentiallandschaft von Belang sind. Bei Paarpotentialen (für jeweils zwei gleich große Partikel mit Durchmesser  $2R$ ) führt das Zusammenspiel von van-der-Waals- und elektrostatischen Wechselwirkungen zu einem lokalen Minimum. Als Folge der steigenden Ionenstärke reduziert sich der Gleichgewichtsabstand zweier Partikel durch die reduzierte Debye-Länge. Die geringe Tiefe des Potentialminimums von wenigen  $k_B T$  legt nahe, dass es sich bei der Konfiguration der Partikel im Potentialminimum nicht um einen statischen Zustand handelt, sondern sie den Zustand auch leicht in Richtung größerer Abstände wieder verlassen können. In Richtung kleinerer Abstände ist der Potentialanstieg allerdings steil, sodass geringere Abstände statistisch unwahrscheinlicher sind. Vergleicht man die Potentiale zwischen jeweils gleichartigen Paaren unterschiedlicher Durchmesser (hier:  $2R = 500 \text{ nm}$  und  $2R = 350 \text{ nm}$ ), so zeigt sich für kleinere Partikel ein flacheres Minimum. Geringfügig verschiebt sich auch die Lage des Minimums zu kleineren Abständen bei kleineren Partikeln. Für den Fall eines Partikels welches mit einem entgegengesetzt geladenen, flachen Substrats interagiert, sind die Potentiale immer attraktiv, wobei die Reichweite durch den Einfluss von  $\mu$  variiert. Das Minimum befindet sich bei  $d = 0 \text{ nm}$

(Kontakt der Oberflächen) und ist typischerweise  $\ll -k_B T$ , sodass Partikel es allein durch die thermische Bewegung nicht mehr verlassen können und irreversibel anhaften.

Diese Betrachtungen gelten nur für Paarinteraktion bzw. zwischen einem Partikel und Substrat. Hohe Partikeldichten erfordern aber die Betrachtung als Vielkörperproblem und sind damit ungleich komplizierter [40]. Zudem dürfte die Paarinteraktion auch durch die Nähe zum Substrat beeinflusst sein [41]. Dennoch sind die gezeigten Beispiele zur Einordnung der später gezeigten Ergebnisse hilfreich.

### 2.3.2 Diffusion, Sedimentation und Kapillarkräfte

Mit Brownscher Bewegung können Partikel hinreichend kleiner Größe durch Stöße mit umgebenden Molekülen des Lösungsmittels ihre Position verändern. Die Bewegung ist für das Einzelpartikel ungerichtet, sodass es sich im Mittel über viele mögliche Trajektorien nicht von seinem Ausgangspunkt fortbewegt. Allerdings steigt die größte Entfernung zum Startpunkt, die das Partikel zu *irgendeinem* Zeitpunkt hatte, mit der Zeit  $\tau$  an und wird beschrieben durch die Wurzel der mittleren quadratischen Verschiebung (RMSD, englisch: *root mean squared displacement*) in  $n$  Dimensionen [42]

$$\text{RMSD}(\tau) = \sqrt{\langle r^2(\tau) \rangle} = \sqrt{2nD\tau}. \quad (2.9)$$

Bei kleinen Reynolds-Zahlen, hier gegeben durch die geringen Partikeldurchmesser, lässt sich der Diffusionskoeffizient

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (2.10)$$

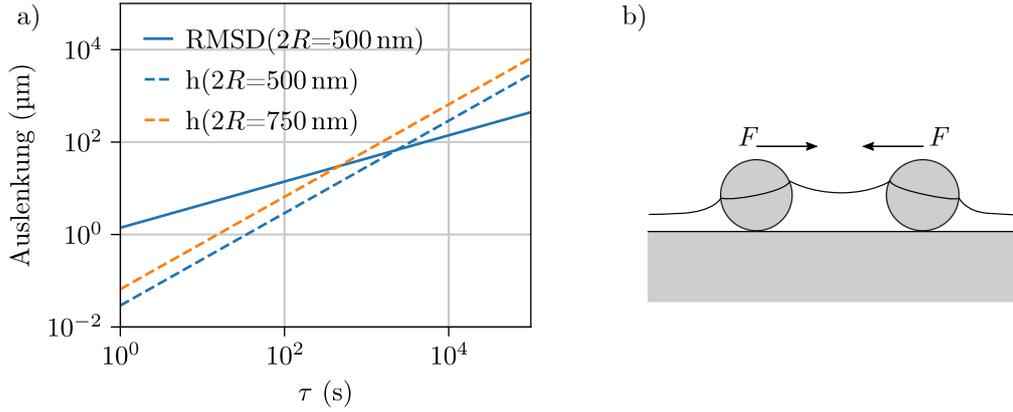
mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung angeben, wobei  $\eta$  die Viskosität des umgebenden Mediums ist [42].

Durch den Dichteunterschied zur Lösung (Dichte  $\rho_f$ ) erfahren die Partikel (mit  $\rho_p$ ) zudem eine abwärtsgerichtete Kraft und werden beschleunigt, bis Reibungskraft und Gewichtskraft gleich groß sind. Bei den hier gegebenen Reynolds-Zahlen ist dies praktisch augenblicklich der Fall und die Partikel erreichen ihre konstante Endgeschwindigkeit. Die durch Sedimentation bei Erdbeschleunigung  $g$  zurückgelegte Strecke beträgt dann [43]

$$h(\tau) = \frac{2R^2 g (\rho_p - \rho_f)}{9\eta} \tau. \quad (2.11)$$

Der Vergleich der Auslenkung nach Gleichungen 2.9 und 2.11 in Abbildung 2.4a gibt eine Vorstellung von den Zeitskalen der Prozesse. Auslenkungen im Bereich einiger Partikeldurchmesser können in Sekunden durch Diffusion erreicht werden. Im Bereich von Minuten bis Stunden (je nach Partikeldurchmesser) überwiegt Sedimentation. Die gezeigten Beispiele sind wieder zur näherungsweisen Einordnung gedacht. In der Realität führt die Hydrathülle um die Partikel zu einem hydrodynamisch größeren Querschnitt und damit zu langsamerer Sedimentation und Diffusion [45].

Nach der Darstellung in Abbildung 2.3 können Partikel irreversibel an einem Substrat anhaften. Entfernt man nun das Lösungsmittel, etwa durch Verdunstung, werden zusätzlich Kapillarkräfte für die Bewegung der Partikel auf der Substratoberfläche relevant. Sobald der Flüssigkeitsfilm dünner als der Partikeldurchmesser wird, verformen die Partikel die ursprünglich planare Grenzfläche Luft-Flüssigkeit, wie in Abbildung 2.4b skizziert. Wenn sich die gekrümmten Oberflächen an benachbarten Partikeln überlappen, kann das



**Abbildung 2.4:** a) Auslenkung eines Partikels mit  $2R = 500$  nm Durchmesser und  $\rho_p = 1,19$  g/cm<sup>3</sup> gegenüber  $\tau = 0$  s durch Diffusion (RMSD) und Sedimentation ( $h$ ). Zum Vergleich Sedimentation eines Partikels mit  $2R = 750$  nm. b) Kapillarkräfte zwischen zwei Partikeln auf einem Substrat bei dünnen Flüssigkeitsfilmen (nach [44]).

System die Oberflächenenergie reduzieren, indem es die Partikel mit einer Kraft  $F$  zusammenzieht, deren Stärke maßgeblich durch den Kontaktwinkel der Benetzung der Partikel bestimmt ist. Für kommerzielle Polymethylmethacrylat (PMMA)-Partikel gleichen Typs, wie in dieser Arbeit verwendet, mit einem Durchmesser von  $1\ \mu\text{m}$  bestimmten Maestro et al. den Kontaktwinkel zu  $36^\circ$  [46]. Nach einer Abschätzung von Aizenberg et al. für vergleichbare Partikel mit einem Kontaktwinkel von  $40^\circ$  liegt die maximale Energie kapillarer Interaktion im Bereich von  $10^7 k_B T$ . Das maximal erreichbare elektrostatische Interaktionspotential zweier Partikel gleicher Größe mit einer typischen Ladungsdichte von  $\sigma = -38\ \text{mC/m}^2$  liegt nach Gleichungen 2.7 und 2.8 hingegen im Bereich von  $10^4 k_B T$  [23]. Die anziehenden Kapillarkräfte werden also dominant und die elektrostatische Abstoßung zwischen Partikeln kann den Kollaps des Partikelpaars nicht verhindern. In einigen Ansätzen zur Selbstorganisation kolloidaler Partikel wird gerade dieser Effekt ausgenutzt, um dichteste Kugelpackungen zu erzeugen [47, 48]. Möchte man hingegen die Partikel über das Trocknen hinweg an ihrer ursprünglichen Position halten, müssen Kapillarkräfte vermieden, oder die Adhäsion der Partikel verstärkt werden.

## 2.4 Lichtstreuung an kleinen Partikeln

Die Partikel in dieser Arbeit weisen vorwiegend Durchmesser im Bereich der Lichtwellenlänge  $2R \approx \lambda_0$  auf. Die Streufelder  $\mathbf{E}_s$  solcher Partikel im homogenen Medium lassen sich in einen Satz von Basisfunktionen entwickeln. Wegen der Symmetrie des Problems bieten sich hier Vektorkugelfunktionen  $\mathbf{N}_{e1n}^{(3)}$  und  $\mathbf{M}_{o1n}^{(3)}$  an, sodass nach [49] das Streufeld

$$\mathbf{E}_s = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left( i a_n \mathbf{N}_{e1n}^{(3)}(k, \mathbf{r}) - b_n \mathbf{M}_{o1n}^{(3)}(k, \mathbf{r}) \right) \quad (2.12)$$

beschrieben werden kann, mit  $E_n = i^n E_0 (2n+1)/(n(n+1))$ , hier für den Fall der Beleuchtung mit einer ebenen Welle mit Wellenzahl  $k$ . Die Notation folgt Bohren und Huffman [49], wobei die Hochstellung (3) bedeutet, dass die radiale Abhängigkeit der zugrunde liegenden, generierenden Funktionen durch sphärische Hankelfunktionen gegeben ist und die Indizes  $e$  und  $o$  für die geraden und ungeraden Formen stehen. Der Index 1 bedeutet, dass Vektorkugelfunktionen der (mathematischen) Ordnung  $m = 1$  verwendet werden. Die Anteile  $\mathbf{N}_{e1n}^{(3)}$  gehen dabei auf elektrische Multipolmomente im Partikel zurück und  $\mathbf{M}_{o1n}^{(3)}$  auf magnetische, jeweils der Ordnung  $n$  ( $n = 1$ : Dipol,  $n = 2$ : Quadrupol, usw.).<sup>1</sup> Die komplexen Amplituden  $a_n, b_n$  geben die Beiträge der jeweiligen Multipolfelder zur Gesamtstreuung an. Für den Spezialfall eines kugelförmigen Streuers kann die Entwicklung 2.12 entsprechend der Mie-Theorie analytisch durchgeführt werden [50]. Für andere, teils auch symmetrische Objekte, existieren nicht unbedingt analytische Lösungen. Hier lassen sich die Streufelder allerdings durch andere Methoden bestimmen, etwa durch Simulationen mit der Finite-Elemente-Methode (FEM), und anschließend in Vektorkugelfunktionen entwickeln [51, 52]. Die Basisfunktionen  $\mathbf{N}_{e1n}^{(3)}$  und  $\mathbf{M}_{o1n}^{(3)}$  sind in der Literatur vielfach dargestellt [49, 53]. Bildliche Darstellungen im Zusammenhang mit Streuern verschiedener Symmetrien wurden beispielsweise von Gladyshev et al. gezeigt [27].

Über die eher deskriptive FEM-Simulation hinaus bietet die Entwicklung 2.12 die Möglichkeit, Streuphänomene einzuordnen und so letztlich auch gezielt Strukturen mit bestimmten Eigenschaften zu entwickeln.

---

<sup>1</sup>Die Vektorkugelfunktionen werden (mathematisch) anhand ihres Grades  $n$  und ihrer Ordnung  $m$  kategorisiert. Für die Bezeichnung der Multipolmomente hat sich (in der Physik) aber auch der Begriff Ordnung etabliert, was hier  $n$  entspricht.

## 3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden Methoden beschrieben, die in mehreren Ergebniskapiteln zum Einsatz kommen. Für die thermische Atomlagenabscheidung wurde im Wesentlichen auf bestehende Rezepte zurückgegriffen, deren Grundzüge hier wiedergegeben werden. Für das reaktive Ionenätzen wird die verwendete Technik kurz erklärt, sowie die grundlegenden, materialspezifischen Ätzmechanismen anhand von Literaturbeispielen erläutert. Allerdings wurden aufbauend hierauf auch eigene Rezepte und Prozessfolgen entwickelt, die demnach als Ergebnisse zu verstehen sind und deshalb im Ergebniskapitel 5 beschrieben werden. Ähnliches gilt für die Herstellung kolloidaler Strukturen durch eine Methodik, die in wesentlichen Teilen im Rahmen der Arbeit entwickelt wurde, sodass sie ein wichtiges Ergebnis darstellt und deshalb in Kapitel 4 gezeigt wird. Der Abschnitt Charakterisierung beinhaltet teilweise auch eigens entwickelte Methoden, vor allem bei der Digitalisierung der Strukturen und der winkelaufgelösten Streufeldmessung, die nicht nur beschrieben, sondern auch in Kurzform diskutiert werden.

### 3.1 Thermische Atomlagenabscheidung

Als Substrate dienen vor allem handelsübliche Objektträger aus Kalk-Natron-Glas mit 1 mm Dicke, die zunächst in wässriger Lösung vorgereinigt, dann nasschemisch unter Ultraschalleinwirkung in einer Lösung aus 30 % Isopropylalkohol und 1 M HCl für 30 min und final für 10 min in einem Niederfrequenz-Sauerstoffplasma (300 W, Diener Nano Plasma-cleaner) ausgesetzt werden. Die Schichtmaterialien in dieser Arbeit werden im Wesentlichen aus der Gasphase durch thermische Atomlagenabscheidung (ALD, englisch: *atomic layer deposition*) hergestellt. In einem zyklischen Prozessschema werden verschiedene Vorläufersubstanzen (Präkursoren) A und B nacheinander in eine Vakuumkammer und über die Probe geleitet, welche geheizt ist, um chemische Reaktionen zu erleichtern. Substanz A lagert sich an der Probenoberfläche an und reagieren mit den Oberflächenmolekülen, bis diese gesättigt sind. Flüchtige Reste und Reaktionsprodukte werden durch inerte Spül-gase (hier: Stickstoff) entfernt. Anschließend wird Substanz B in die Kammer eingeleitet, wieder bis zur Sättigung der Oberfläche und mit anschließendem Spülen der Kammer durch Inertgas. Durch Wiederholung dieses Zyklus wird so Atomlage für Atomlage eine Schicht aufgebaut, bis die gewünschte Dicke erreicht ist. Das Verfahren zeichnet sich durch Robustheit aus, da die einzelnen Reaktionsschritte selbstlimitierend sind, solange im Sättigungsregime gearbeitet wird. Allerdings sind die Abscheideraten begrenzt, da die Prozessschritte nicht beliebig verkürzt werden können, um die direkte Reaktion der Präkursoren A und B in der Gasphase zu vermeiden. Die Depositionsprozesse werden in einer Beneq TFS-200 ALD-Anlage durchgeführt und laufen im Wesentlichen nach festen Programmen (Rezepten) ab, die für die zwei wichtigsten Materialien im Folgenden kurz dargestellt werden.

Für Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) wird das Rezept von Otto et al. auf die gewünschten Schichtdicken adaptiert und bei 120 °C bzw. 180 °C durchgeführt [54]. Als Präkursoren

werden Trimethylaluminium (TMA) als Substanz A (Durchfluss für 250 ms, Spülen für 2000 ms) und Wasser als Substanz B (Durchfluss für 250 ms, Spülen für 3000 ms) verwendet. Die Schichtwachstumsrate beträgt hier etwa 0,110 nm/Zyklus.

Ein vergleichbares Rezept wird auch zum Abscheiden von Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) verwendet. Die Präkursoren sind hier Titan-tetrachlorid ( $\text{TiCl}_4$ , Substanz A, Durchfluss für 200 ms, Spülen für 3000 ms) und Wasser (Substanz B, Durchfluss für 200 ms, Spülen für 3000 ms) mit einer Schichtwachstumsrate von etwa 0,057 nm/Zyklus bei 120 °C. Die Temperatur hat hier einen entscheidenden Einfluss auf die Morphologie und die optischen Eigenschaften des Materials. Bei Abscheidung unterhalb von ca. 165 °C erhält man amorphes  $\text{TiO}_2$  mit relativ geringer Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich und geringer Oberflächenrauigkeit [55–57]. Bei höheren Abscheidetemperaturen erhält man zunehmend kristalline Strukturen (zunächst Anatase, dann auch Rutil) und damit deutlich höhere Brechungsindizes, was für photonische Anwendungen von Vorteil ist. Allerdings steigt auch die Absorption im sichtbaren Bereich, weswegen für die in dieser Arbeit gezeigten Experimente nur amorphes  $\text{TiO}_2$  abschieden wird.

Ein Unterschied zwischen den Materialien  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  besteht im Schichtwachstum auf unterschiedlichen Materialien. Vor allem  $\text{TiO}_2$  wächst je nach Prozessführung selektiv auf bestimmten Materialien auf, was durch eigene Beobachtungen bestätigt werden konnte [58]. Damit werden zum Teil höhere Anforderungen an die Oberflächenreinheit der Proben gestellt, was bei der Planung der Prozessfolge berücksichtigt werden muss. Hilfreich kann hier auch eine Saatschicht von wenigen Atomlagen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vor der Deposition von  $\text{TiO}_2$  sein.

## 3.2 Reaktives Ionenätzen von Metalloxiden

Trockenätzverfahren und insbesondere reaktives Ionenätzen (RIE, englisch: *reactive ion etching*) kommen seit langem für die Strukturierung von dünnen Schichten beispielsweise in der Halbleiterindustrie zum Einsatz [59]. Über der Probe wird dabei ein Plasma aus einem Gemisch von Inert- und Reaktivgasen bei geringem Druck gezündet. Elektronen werden durch ein induktiv gekoppeltes Radiofrequenzfeld (ICP, englisch: *inductively coupled plasma*) von typischerweise 13,56 MHz zu Schwingungen angeregt und bewirken durch inelastische Stöße die Ionisation der Gasmoleküle. Die Plasmafrequenz der schweren Ionen liegt dabei allerdings deutlich unter jener der Elektronen und der Frequenz des angelegten Feldes, sodass sie dem elektrischen Feld nicht folgen können und so zunächst geringe kinetische Energien besitzen. Durch ein Abfließen der beweglichen Elektronen kann es aber zu einer positiven Aufladung des Plasmas gegenüber den Reaktorwänden kommen. Der Effekt lässt sich gezielt durch ein zusätzliches kapazitiv gekoppeltes Radiofrequenzfeld (CCP, englisch: *capacitively coupled plasma*) verstärken, was üblicherweise am Probenhalter angelegt wird. Die entstehende Potentialdifferenz, der sogenannte DC-Bias, zwischen Probenhalter und Plasma kann bis zu mehreren 100 V betragen und beschleunigt Ionen aus dem Plasma senkrecht zur Probenoberfläche.

Der Materialabtrag geschieht nun durch Reaktionen von Gasmolekülen, Ionen oder Radikalen mit dem Probenmaterial zu flüchtigen Produkten. Der zusätzliche Energieeintrag durch auftreffende Ionen kann dabei die Reaktion und den Abtransport der Ätzprodukte unterstützen. Zudem steigt die Ätzrate an Flächen, die dem Ionenbeschuss stärker ausgesetzt sind, etwa weil sie senkrecht zur Einfallrichtung stehen. Ähnlich wie beim Sput-

terätzen lässt sich damit ein stark anisotropes Ätzverhalten mit teilweise hohen Aspektverhältnissen erreichen. Zugleich ist die Kombination aus Ätzgasen, Probenmaterial und Maskenmaterial entscheidend für die Ätzrate, sodass mit entsprechenden Gasen eine hohe Selektivität erreicht wird. Die Erkenntnisse zu geeigneten Prozessgasen für zwei zentrale Materialien dieser Arbeit (Aluminiumoxid und Titanoxid) sollen im Folgenden kurz zusammengefasst werden.

### Aluminiumoxid

Wegen der hohen Flüchtigkeit von  $\text{AlCl}_3$  (Sublimationspunkt bei  $180^\circ\text{C}$  [60]) eignen sich zum Ätzen von Aluminiumverbindungen besonders chlorbasierte Ätzchemikalien, beispielsweise  $\text{BCl}_3$  als Ätzgas [59, 61, 62]. Bor dient hier als reduzierendes Element, was im Fall von Oxiden notwendig ist [63]. Yun et al. zeigten für ein Gasgemisch aus  $\text{BCl}_3$  (40 sccm) und Ar (10 sccm) eine Selektivität der Ätzrate von etwa 0,6 bis 1,5 für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gegenüber dem Photoresist, sodass auch relativ dünne Polymerschichten im Vergleich zur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichtdicke als Ätzmasken in Frage kommen [62].

Teilweise werden in der Literatur auch fluorhaltige Gase vorgeschlagen, wie beispielsweise  $\text{CF}_4$  bei Tegen et al. [64]. Hier übersteigt die Ätzrate mit  $\text{CF}_4$  sogar die mit  $\text{Cl}_2$ , was allerdings auf den Mangel eines reduzierenden Elements im letzteren Fall zurückzuführen sein dürfte. Wie von Kim et al. für ein  $\text{CF}_4$ - $\text{O}_2$ -Plasma untersucht wurde, bildet sich zwar wenig flüchtiges  $\text{AlF}_3$  (Sublimationspunkt  $1278^\circ\text{C}$  [60]), was als Schicht aber deutlich höhere Sputterätzraten aufweist als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Bei der Entwicklung von Ätzprozessen für andere Materialien muss dies wegen einer potentiell begrenzten Selektivität bei möglicherweise höheren DC-Bias-Werten berücksichtigt werden. Das ist insbesondere im Hinblick auf eine Anwendung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Hartmaske von Bedeutung, wie zum Beispiel für Silizium schon von Dekkers et al. gezeigt wurde. Hier wurden gute Selektivitäten vor allem mit geringem DC-Bias erzielt [65].

### Titanoxid

Bei Reaktion mit Fluor bildet Titan im Gegensatz zu Aluminium relativ flüchtige Verbindungen [60, 66]. Beispielsweise liegt der Sublimationspunkt von  $\text{TiF}_4$  bei  $284^\circ\text{C}$ , der von  $\text{AlF}_3$  dagegen bei  $1278^\circ\text{C}$ . Die am häufigsten verwendeten Fluorquellen zum Ätzen sind  $\text{CF}_4$  und  $\text{SF}_6$ , jeweils zumeist in Mischung mit Inertgasen oder Sauerstoff [65, 67–72]. Zwar scheint  $\text{SF}_6$  prinzipiell geeignet, um senkrechte Ätzprofile zu erreichen, allerdings führt es auch bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu signifikanten Ätzraten, weswegen der Fokus in dieser Arbeit auf  $\text{CF}_4$  liegt [65, 70, 73].

Hotovy et al. strukturierten  $\text{TiO}_2$ -Filme mit einer Mischung aus Argon und  $\text{CF}_4$  im Mikrowellenplasma und erreichten Aspektverhältnisse bis zu 4; die geätzten Oberflächen zeigen aber deutliche, nicht näher quantifizierte Rauigkeiten [69]. Adzhri et al. zeigten, dass Sauerstoff- $\text{CF}_4$ -Mischungen zu geringeren Rauigkeiten führen, quantifizieren aber die erreichten Aspektverhältnisse nicht [67].  $\text{CF}_4$  wird in anderen Ätzprozessen gezielt eingesetzt, weil es an Oberflächen zu  $(\text{CF}_2)_n$  polymerisieren kann und so zur Seitenwandpassivierung beiträgt, wobei diese Wirkung durch Sauerstoffzugabe aufgehoben wird [74]. Choi et al. vermuten hier einen ähnlichen Zusammenhang: Kohlenstoffhaltige Rückstände bewirken einen Selbstmaskierungseffekt und damit raue Oberflächen [68]. Durch Zugabe geringer Mengen Sauerstoff zum Ar- $\text{CF}_4$ -Plasma konnten sie die RMS-Rauigkeit von 5,98 nm auf 2,98 nm halbieren. Da die Seitenwandpassivierung aber für senkrechte Seiten-

wände wichtig ist, muss die Menge an zugesetztem Sauerstoff bei der Weiterentwicklung des Prozesses genau abgewogen werden.

## 3.3 Charakterisierung

### 3.3.1 Mikrostrukturaufklärung und Digitalisierung

Das zentrale Werkzeug zur Charakterisierung der Mikrostrukturen in dieser Arbeit ist Rasterelektronenmikroskopie (SEM, englisch: *scanning electron microscopy*). Neben der qualitativen Betrachtung ist unter Zuhilfenahme digitaler Bildauswertung auch eine quantitative Auswertung möglich, wofür hochaufgelöste SEM-Aufnahmen mit Bildausschnitten von bis zu  $104 \times 70 \mu\text{m}^2$  aufgenommen werden, was bei den verwendeten Partikeldurchmessern mehreren 10.000 Partikeln entspricht. Zur Auswertung macht man sich insbesondere die Gleichartigkeit der Partikel zur Nutze. Ein einzelnes Partikel wird stellvertretend für alle aus der SEM-Aufnahme geschnitten und als Template zur Erkennung der Partikelpositionen genutzt. Dazu wird der Bildausschnitt Bildpunkt für Bildpunkt über das Originalbild geschoben und an jeder Stelle die Ähnlichkeit (Kreuzkorrelation) mit dem Original berechnet. Liegt die Ähnlichkeit an einer Stelle über einem zuvor festgelegten Schwellwert, wird für diese Position ein Partikel angenommen. Dieses Schema wurde in Python basierend auf der OpenCV-Bibliothek implementiert [75]. Falschpositiv-Positionen werden durch hinreichend hohe Schwellwerte weitgehend ausgeschlossen. Insbesondere aggregierte Partikel werden aber mit der Methode nicht zuverlässig erkannt, sodass ein systematischer Fehler auftritt und ein manuelles Nachselektieren erforderlich ist. Die Partikel sind dabei allerdings eindeutig identifizierbar und die Ergebnisse daher kaum durch subjektive Eindrücke beeinflusst. In einer weiteren Verfeinerung des Verfahrens ließe sich zum Nachselektieren auch ein künstliches neuronales Netzwerk anlernen, was den Zeitaufwand des Nachselektierens reduzieren könnte. Querschnitte durch Strukturen werden in dieser Arbeit durch fokussierte Ionenstrahlen (FIB, englisch: *focussed ion beam*) hergestellt.

### 3.3.2 Spektrale Ellipsometrie

Die durch ALD hergestellten Schichten werden mit Hilfe spektraler Ellipsometrie hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften und Schichtdicken charakterisiert [76]. Dazu werden Referenzproben auf poliertem Silizium mit einem spektralen Ellipsometer (J.A. Woollaam, Modell M2000V) untersucht. Die Absorption im  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist im relevanten Wellenlängenbereich und bei den hier verwendeten geringen Schichtdicken vernachlässigbar, sodass zur Angleichung des Brechungsindex ein einfaches Cauchy-Modell genügt (Abbildung 3.1). Zwar wird  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in dieser Arbeit vor allem für prozesstechnische Zwecke, wie etwa der Funktionalisierung von Oberflächen oder wegen seiner chemischen Beständigkeit genutzt, der Brechungsindex wird aber für konsistente Simulationen benötigt.

Das  $\text{TiO}_2$  wird insbesondere wegen seines hohen Brechungsindex zur Erzeugung von resonanten, nanophotonischen Strukturen genutzt, die ein wichtiger Teil dieser Arbeit sind. Auch hier ist die Absorption im sichtbaren Bereich gering, nimmt aber bei kurzen Wellenlängen unterhalb von ca. 400 nm zu. Die gezeigten Verläufe für  $n$  und  $k$  sind das Ergebnis einer Angleichung der experimentellen Daten an ein Tauc-Lorentz-Modell [77].

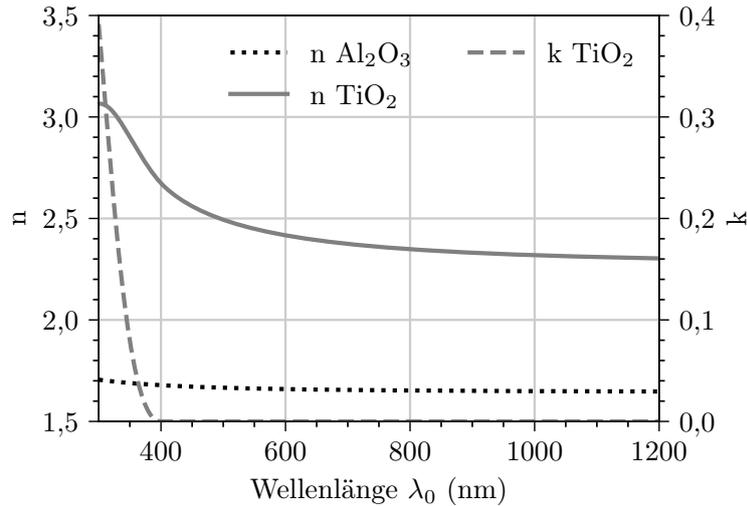
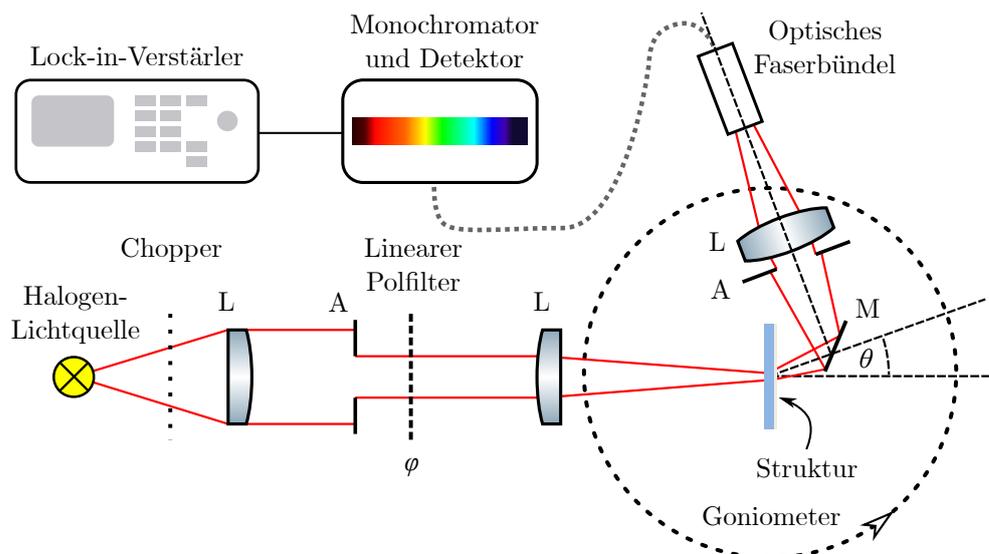


Abbildung 3.1: Brechungsindizes für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ .

### 3.3.3 Winkelaufgelöste Streufeldmessung

Die winkelaufgelöste Streuung (ARS, englisch: *angle-resolved scattering*) wird durch einen eigenen Aufbau gemessen, mit dem zugleich bei jedem Winkel das volle Spektrum im sichtbaren und Nahinfrarotbereich aufgenommen werden kann. Die Beleuchtung erfolgt durch eine breitbandige Halogen-Glühlampe und wird (optional) durch einen Polfilter auf lineare Polarisation mit Winkel  $\varphi$  beschränkt. Sowohl auf der Beleuchtungs- als auch auf der Detektionsseite wird das Winkelspektrum durch eine Reihe von Linsen (L) und einer Blende (A) beschränkt. Auf Detektionsseite ist der Akzeptanzwinkel größer als der Winkel auf Beleuchtungsseite und beträgt etwa  $3,5^\circ$ , sodass die Winkelauflösung entsprechend begrenzt ist. Die Detektion erfolgt über einen Spiegel (M), um auch bei Winkeln nahe  $\theta = 180^\circ$  messen zu können, ohne dabei den Beleuchtungsstrahlengang zu verdecken. Durch leichtes Verdrehen der Probe um  $6^\circ$  und entsprechende Einstellung des Detektionswinkels auf  $\theta = 168^\circ$  kann so auch die spekulare Reflexion an der Probe unter näherungsweise senkrechtem Einfall gemessen werden. Das Streulicht wird auf das Ende eines optischen Faserbündels fokussiert, durch einen Monochromator (Horiba iHR550) spektral zerlegt und mit einer Siliziumphotodiode (Thorlabs DET210) aufgenommen. Das Signal wird durch Lock-in-Technik (Stanford Research Systems SR830) verstärkt, sodass Streulicht aus anderen Quellen als der Halogenleuchte effektiv herausgefiltert wird. Um die Systemantwort zu charakterisieren, wird für jede Einstellung des Polfilters  $\varphi$  ein Referenzspektrum  $I_{\text{ref}}(\varphi, \lambda_0)$  bei  $\theta = 0^\circ$  ohne Probe aufgenommen, analog dazu ein Spektrum ohne Polfilter. Das winkel-, polarisations- und spektralaufgelöste Spektrum einer Probe wird aus den Rohdaten  $I_{\text{raw}}(\theta, \varphi, \lambda_0)$  berechnet mit  $I(\theta, \varphi, \lambda_0) = (I_{\text{raw}}(\theta, \varphi, \lambda_0) - I_{\text{dark}}) / (I_{\text{ref}}(\varphi, \lambda_0) - I_{\text{dark}})$ , wobei das Dunkelsignal  $I_{\text{dark}}$  in der Regel unwesentlich von 0 abweicht.

Für den Fall, dass die Streuung nur monochromatisch untersucht werden soll, lässt sich anstelle der Halogenleuchte auch ein Laser verwenden (hier: Laserdiode). Hier ergibt sich der Vorteil, dass sich das Winkelspektrum ohne größeren Verlust an Leistung leichter beschränken lässt, der Strahl also besser kollimierbar ist. Trotz nominell geringerer Leistung erhält man so häufig ein stärkeres Streusignal. Zudem lässt sich der Aufbau weiter vereinfachen, da anstelle des Faserbündels direkt ein Photodetektor auf dem Detektionsarm



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung spektral- und winkelaufgelöster Streuung. Linsen (L) und Aperturen (A) dienen der Begrenzung des Winkelspektrums. Der Goniometeraufbau erlaubt die Rotation sowohl des Detektionsarms (aus Faserende, Linse und Apertur), als auch der Probe. Zur Detektion wird das Licht über einen Spiegel (M) auf den Detektionsarm geleitet.

montiert werden kann.

Für spektralaufgelöste Messungen ließe sich der Aufbau durch eine stärker Punktformige Lichtquelle wie beispielsweise eine lasergetriebene Lichtquelle (LDLS, englisch: *laser-driven light source*) verbessern. Hier wird ein kleines Gasvolumen durch Lasereinstrahlung ionisiert und hohe Energiedichten erreicht, sodass die Étendue der Quelle klein ist und sich das Licht gut kollimieren lässt. Entsprechend könnte man hohe Winkelauflösung bei gleichzeitig starkem Messsignal erreichen.

## 4 Nahezu-hyperuniforme Partikelmuster

Während das theoretische Verständnis photonischer Strukturen mit maßgeschneiderter Unordnung weiter voranschreitet, mangelt es gerade für großflächige Anwendungen an geeigneten Fertigungsmethoden. Wegen der oftmals vergleichbaren Größenmaßstäbe zwischen Wellenlänge des Lichts und Partikeldurchmessern kommen hierfür selbstorganisierende kolloidale Strukturen in Betracht. Für geordnete Strukturen, wie etwa hexagonale Gitter in zwei Dimensionen oder dreidimensionale photonische Kristalle, wurde diese Eignung vielfach gezeigt [47, 48, 78–81]. Allerdings ist gerade der Bereich der gezielten Unordnung, beispielsweise durch polydisperse Kolloide, nicht trivial zu erreichen. Es treten oft ungewollte Effekte auf, wie etwa Entmischung der Partikel durch die Effekte der Oberflächenspannung (s. Abschnitt 2.3.2) oder entropisch bedingte Verarmungskräfte [82–84]. In der Folge bilden sich geordnete Bereiche je einer Partikelgröße aus.

Eine Möglichkeit dies zu unterbinden ist durch Immobilisieren der Partikel, beispielsweise durch die Methode der sparse colloidal lithography (SCL), wobei die Partikel durch Anhaften an einem Substrat eine dünn besetzte (engl. sparse) Schicht bilden [10, 85–88]. Die Art der Unordnung ist bei den entstehenden Strukturen allerdings bislang nicht genauer untersucht worden. Auch ihre Auswirkung auf die photonischen Eigenschaften wurden eher phänomenologisch beschrieben [10, 89].

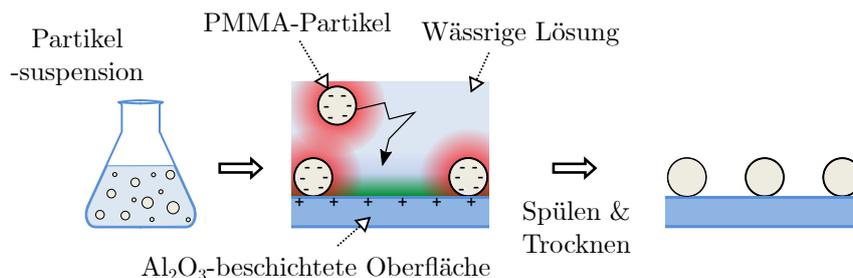
Die Grundüberlegung der Immobilisierung von Partikeln an einer Grenzfläche wird im Folgenden aufgegriffen und zur Entwicklung eines eigenen Lithographieverfahrens weitergeführt. Durch das Verständnis der relevanten Effekte bei der Partikeldeposition und eine geeignete statistische Beschreibung der Partikelmuster wird ein Modell erarbeitet, welches die statistische Vorhersage sowohl monodisperser als auch polydisperser Partikelmuster erlaubt. Mithilfe der Bornschen Näherung wird ein analytischer Zusammenhang zwischen Statistik der Partikelmuster und Streuantwort hergestellt. So wird es möglich, Strukturen maßgeschneiderter Geometrie und Streuung herzustellen. Teilergebnisse des folgenden Kapitels wurden bereits in einem eigenen Zeitschriftenbeitrag veröffentlicht [90].

### 4.1 Depositionsverfahren

Das Anhaften geschieht im Versuch durch entgegengesetzte Oberflächenladungen von Partikeln und Substrat. Eine Vorstellung der dabei auftretenden Potentiale ist in Abschnitt 2.3.1 gegeben. Die verwendeten Partikel<sup>1</sup> hatten Durchmesser von ca. 200 nm bis 1000 nm und bestehen aus PMMA. Sie werden durch Polymerisation aus der Lösung gewonnen, wodurch herstellungsbedingt Sulfatgruppen auf ihrer Oberfläche auftreten, die durch Dissoziation anionische Oberflächenladungen ausbilden [23]. Ohne weiteres Zutun weisen die Partikel also eine negative Oberflächenladung auf. Um kationische Oberflächenladungen der Substrate zu erreichen, können diese funktional beschichtet werden. Für alle

---

<sup>1</sup>microParticles GmbH, Berlin, monodisperse Partikel für Forschungszwecke

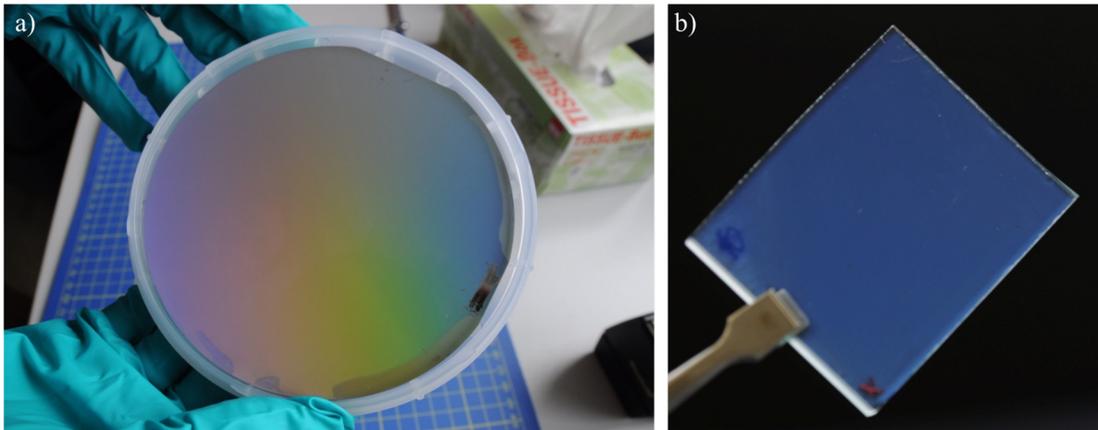


**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung der Depositionsmethode.

gezeigten Proben in dieser Arbeit wurden dazu per Atomlagenabscheidung hergestellte Aluminiumoxidschichten ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mit typischen Dicken im Bereich von etwa 10 nm verwendet [91]. Für dieses Kapitel wurden vorwiegend handelsübliche Objektträger aus Kalk-Natron-Glas mit Dicke 1 mm und einigen cm Kantenlänge verwendet, sowie eine dünne Siliziumscheibe (Wafer). Das Verfahren ist aber keineswegs auf diese Materialien beschränkt, wie die weiteren Kapitel zeigen werden. Die Substrate wurden in eine kolloidale Suspension geringer Partikeldichte (typischerweise 0,05 %w/v) gelegt, sodass die funktionalisierte Seite nach oben weist. Die Ionenstärke  $\mu$  der Lösung wurde dabei durch Zugabe von Kaliumchlorid (KCl) im Bereich von  $10^{-5}$  M bis  $3,5 \times 10^{-3}$  M eingestellt. Durch Sedimentation und Diffusion gelangten die Partikel an die Oberfläche und haften durch die entgegengesetzte Ladung am Substrat an (Abbildung 4.1). Nach definierter Expositionszeit von typischerweise einigen Stunden wurden die Substrate aus der Suspension entnommen und in nacheinander folgende Bäder aus Reinstwasser getaucht, um überschüssige, nicht adsorbierte Partikel zu entfernen. Das Wasser lässt sich nicht durch einfaches Trocknen entfernen, da Kapillarkräfte ansonsten zu Aggregation der Partikel führen (s. Abschnitt 2.3.2). Das Problem wurde für die Proben in dieser Arbeit durch zwei alternative Techniken umgangen: Zum einen wurden die Substrate zunächst auf einem vorgekühltem Aluminiumblock bei  $-20^\circ\text{C}$  und anschließend unter Vakuum gefriergetrocknet. Zum anderen (alternativ) wurde das Lösungsmittel (Wasser) durch Ethylenglykol ersetzt (Wasser wirkt bei hohen Temperaturen korrosiv auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und die Probe im Bad auf ca.  $144^\circ\text{C}$  erhitzt, wodurch die Adhäsion der Partikel verbessert wird. Anschließend wurde das Ethylenglykol wieder durch Reinstwasser ersetzt und an Luft getrocknet. Aufgrund der vergleichsweise hohen mechanischen Belastung der Struktur durch gefrierendes Wasser und damit höheren Dichte an Defekten, stellt das zweite Verfahren eine Verbesserung des Prozessablaufes dar.

## 4.2 Ergebnisse

Nach hinreichend langer Expositionszeit wurden gleichmäßig beschichtete Substrate erreicht, wie in Abbildung 4.2 dargestellt. Abgesehen von Spuren durch Handhabung reicht die Partikelbeschichtung bis zum Rand der Probe, wie im Fall des Siliziumwafers deutlich erkennbar ist. Die Partikel finden sich teilweise auch auf der Rückseite der Proben, sofern sich die zuvor aufgetragene Funktionalisierungsschicht (hier  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bis hierhin erstreckt. Für die Glasprobe wurde die rückseitige Beschichtung mechanisch und mithilfe von Isopropanol entfernt.



**Abbildung 4.2:** a) 4-Zoll Siliziumwafer beschichtet mit Partikeln mit 499 nm Durchmesser. b) Glassubstrat (ca. 2,5 cm x 4 cm Kantenlänge) mit 350 nm-Partikeln. Expositionszeit jeweils 14 h.

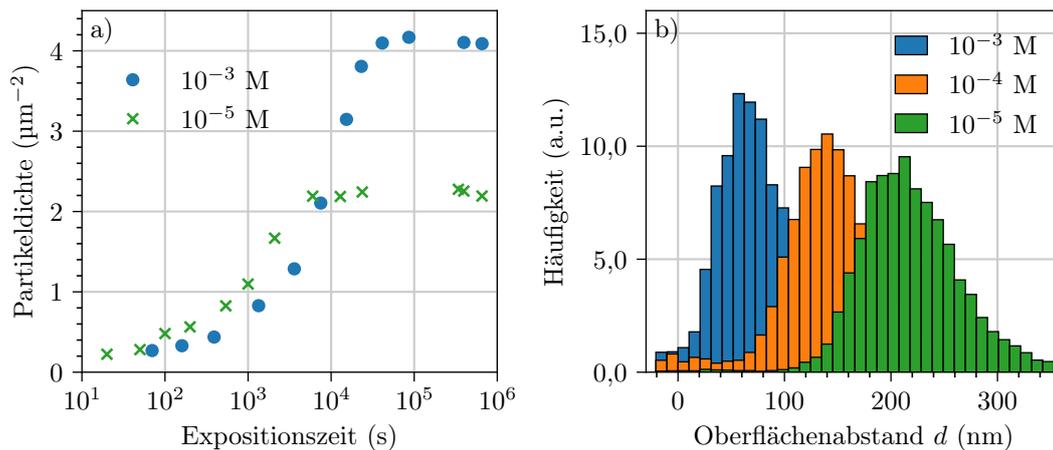
#### 4.2.1 Partikeldichte und charakteristische Abstände adsorbierter Partikel

Abbildung 4.3a zeigt die Veränderung der Partikeldichte mit steigender Expositionszeit (logarithmisch skaliert). Dazu wurden die Substrate zu verschiedenen Zeitpunkten aus der Lösung entnommen. Für zwei verschiedene Konzentrationen an zugesetztem Kaliumchlorid (KCl) nimmt die Dichte pro  $\mu\text{m}^2$  zunächst stark zu, stagniert dann aber. Der Depositionsprozess ist also selbstlimitierend. Die Dichte nimmt bei niedriger KCl-Konzentration ( $10^{-5}\text{ M}$ ) zunächst schneller zu als bei hoher ( $10^{-3}\text{ M}$ ), sättigt dann aber bei geringerer Partikeldichte. Abbildung 4.3b zeigt ein Histogramm der jeweiligen Abstände zum nächsten Nachbarn der Partikel bei Sättigungsdichte bei drei verschiedenen Konzentrationen an zugesetztem KCl. Die Abstände zum nächsten Nachbarn verteilen sich jeweils über einen begrenzten Bereich, wobei der häufigste Abstand (Modalwert) mit steigender Salzkonzentration abnimmt.

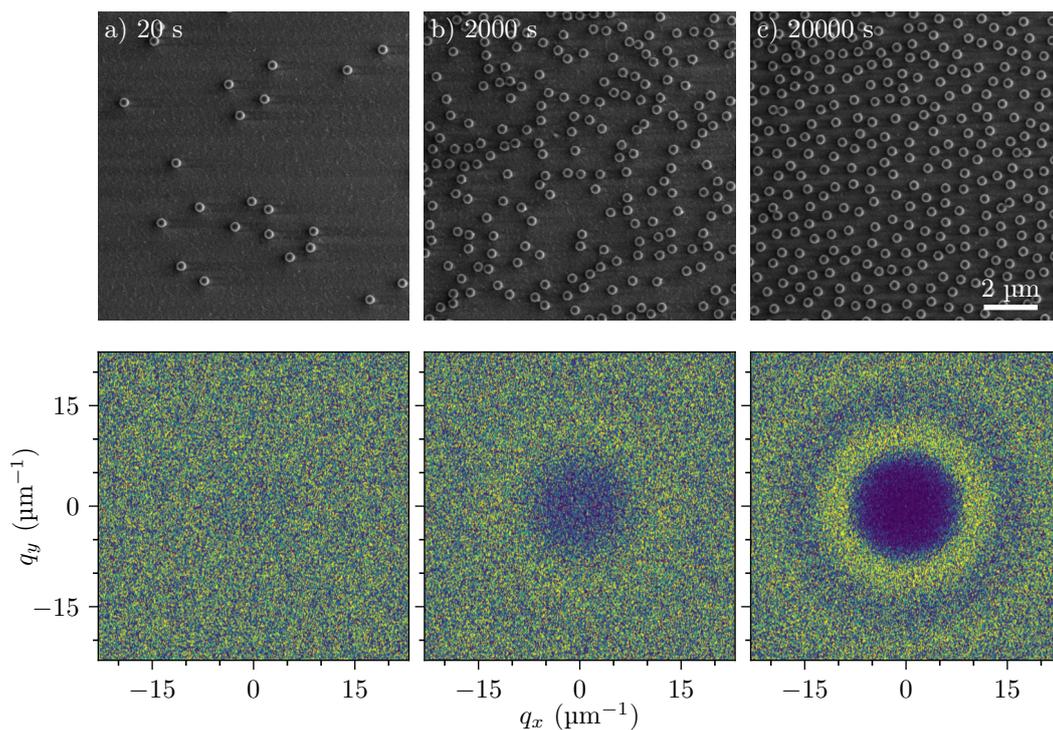
#### 4.2.2 Reziproker Raum

Beispielhafte SEM-Aufnahmen nach zunehmender Expositionszeit sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Aus größeren Bildausschnitten wurden zudem die Positionen einiger 10.000 Partikel mit dem Verfahren aus Abschnitt 3.3.1 ausgelesen und nach Gleichung 2.1 der Strukturfaktor  $S(q)$  berechnet. Nach 20 s finden sich Partikel an zufälligen Stellen über das Substrat verteilt. Der Strukturfaktor ist näherungsweise konstant, d.h. es sind praktisch keine Korrelationen zwischen Partikelpositionen erkennbar (vergl. Poisson-Muster in Abbildung 2.1). Nach 2000 s sind die Partikelpositionen ebenso zufällig verteilt, allerdings halten die Partikel meist einen Mindestabstand zueinander ein, wie bereits in Abbildung 4.3b gezeigt wurde. Im reziproken Raum zeigt sich für kleine  $q_x, q_y$  eine Verminderung des Strukturfaktors. Wie in Abbildung 4.3a dargestellt, ist bei 20000 s die Sättigungsdichte der Partikel auf der Oberfläche erreicht. Die Realraumpositionen der Partikel auf der Oberfläche scheinen in Abbildung 4.4c zwar zufällig, insgesamt sind die Partikel aber gleichmäßig verteilt. Der Strukturfaktor zeigt ein ausgeprägtes Minimum um  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  und erscheint rotationssymmetrisch um den Ursprung.

Abbildung 4.5 zeigt den Strukturfaktor eines Partikelmusters bei  $3,5 \times 10^{-4}\text{ M KCl}$ . Das



**Abbildung 4.3:** a) Zahlendichte von 350 nm PMMA-Partikeln auf der Oberfläche bei verschiedenen Entnahmezeitpunkten der Substrate aus der Dispersion für zwei verschiedene Konzentrationen an zugesetztem Kaliumchlorid. b) Histogramm der nächsten Nachbarn-Abstände für dieselben und eine weitere Salzkonzentration bei Sättigungsdichte der Partikel auf der Substratoberfläche.



**Abbildung 4.4:** SEM-Aufnahmen adsorbierter PMMA-Partikel mit zunehmender Expositionszeit und entsprechende Struktur faktoren  $S(q)$ . Partikeldurchmesser 350 nm,  $10^{-5}$  M zugesetztes KCl, ausgewertete Fläche  $59 \times 40 \mu\text{m}^2$ .

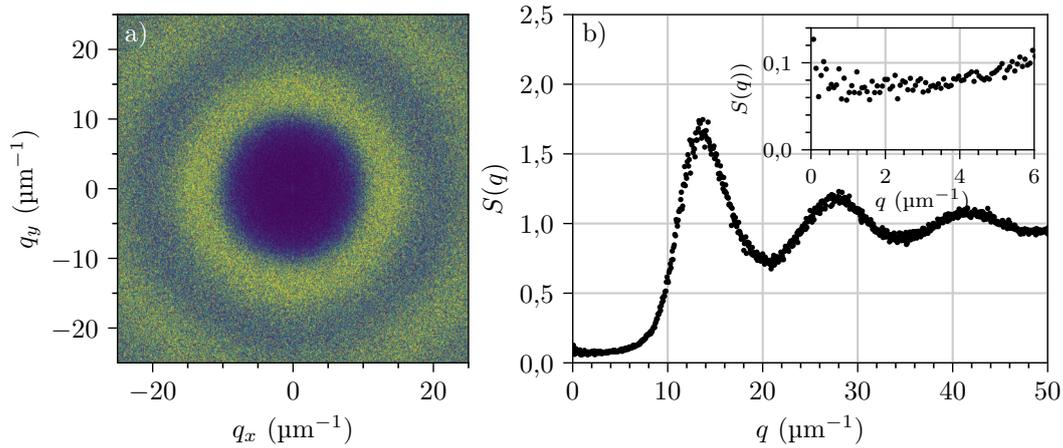


Abbildung 4.5: 2D Strukturfaktor und Winkelmittel bei gesättigter Partikeldichte und  $3,5 \times 10^{-4}$  M KCl.

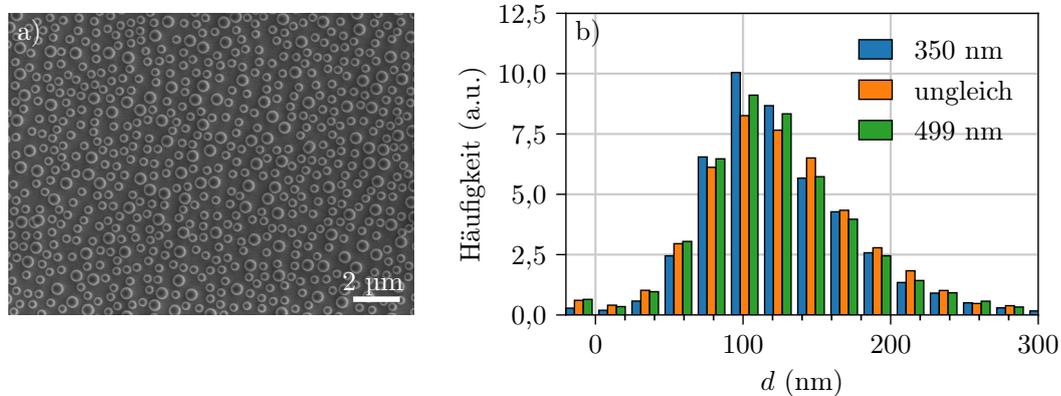


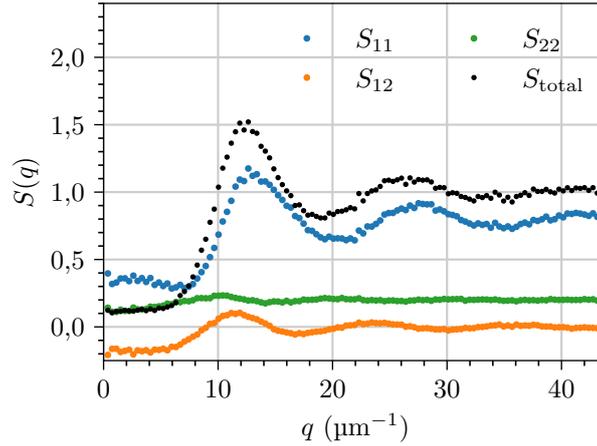
Abbildung 4.6: a) SEM-Aufnahme eines Musters aus Partikeln mit 350 nm und 499 nm im Mischungsverhältnis 4:1. b) Entsprechendes Histogramm der nächsten Nachbarn-Abstände aus etwa 36.000 Partikeln.

Mittel  $S(q)$  über alle  $q = |\mathbf{q}|$  gleicher Länge erlaubt die quantitative Einordnung. Ab etwa  $10 \mu\text{m}^{-1}$  zeigt  $S(q)$  oszillierendes Verhalten und konvergiert für große  $q$  gegen 1. Für  $q < 10 \mu\text{m}^{-1}$  nimmt  $S(q)$  kleine Werte an, wobei das Minimum bei  $S(q) \approx 0,06$  liegt.

### 4.2.3 Polydisperse Kolloide

Setzt man ein funktionalisiertes Substrat einer Mischung von Partikelsuspensionen mit unterschiedlichen mittleren Durchmessern aus, so spiegelt sich die Größendichteverteilung der Suspension weitgehend in den partiellen Dichten der adhierten Partikel auf dem Substrat wider. Ein solches Muster ist in Abbildung 4.6a dargestellt. Das Histogramm über die nächsten Nachbarn-Abstände (Abbildung 4.6b) von Paaren aus 350 nm, aus ungleich großen und aus 499 nm-Partikeln zeigt in allen Fällen einen ähnlichen Verlauf. Insbesondere liegt der Modalwert bei einem ähnlichem Abstand von etwas über 100 nm.

Wie schon für monodisperse Partikel gezeigt, kann auch das Muster aus bidispersen



**Abbildung 4.7:** Partielle Strukturfaktoren verschiedener Kombinationen aus Partikelgrößen (1: 350 nm, 2: 499 nm)

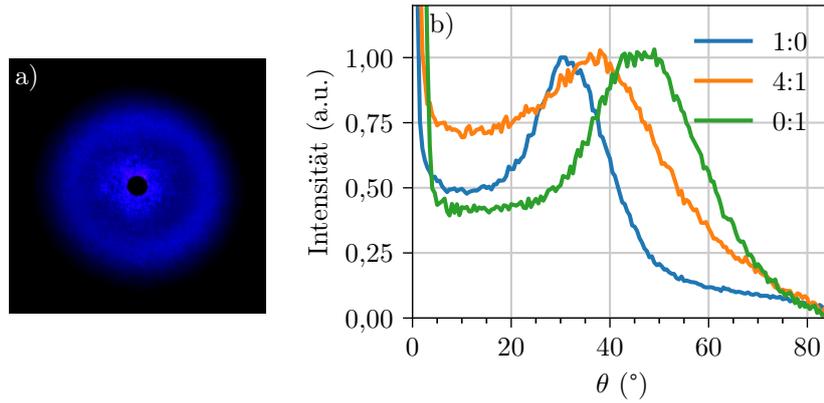
Partikeln des Typs  $\alpha$  und  $\beta$  im reziproken Raum durch den Strukturfaktor charakterisiert werden (Abbildung 4.7). Allerdings muss hier jede mögliche Kombination von Partikelgrößen separat in einem partiellen Strukturfaktor [92] erfasst werden mit

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N_\alpha} \sum_{i=1}^{N_\beta} e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}. \quad (4.1)$$

Man erhält drei verschiedene Strukturfaktoren, die zusammen den totalen Strukturfaktor  $S_{\text{total}}(\mathbf{q}) = S_{\alpha\alpha}(\mathbf{q}) + 2S_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) + S_{\beta\beta}(\mathbf{q})$  ergeben. Wegen der Isotropie im Realraum ist der Strukturfaktor auch hier rotationssymmetrisch, sodass nur das Winkelmittel  $S(q)$  über  $\mathbf{q}$  gleicher Länge angegeben wird (Abbildung 4.7). Wieder zeigen alle partiellen  $S(q)$  oszillierendes Verhalten und konvergieren im Grenzfall großer  $q$  für  $S_{11}$  und  $S_{22}$  zum Wert der jeweiligen Partialdichte, für den Mischterm  $S_{12}$  zu 0. Die Summe  $S_{\text{total}}$  zeigt einen ähnlichen Verlauf wie der Strukturfaktor im monodispersen Fall, erreicht aber um den Ursprung  $q = 0$  etwas höhere Werte von  $S(q) \approx 0,1$ .

#### 4.2.4 Lichtstreuung an Partikelmustern

Die Partikelmuster wurden auf Glas aufgebracht, was Streuexperimente leicht möglich macht. Die beschichteten Flächen wurden dazu unter senkrechtem Einfall durch das Substrat hindurch mit kollimiertem, blauem Laserlicht (405 nm) beleuchtet. Abbildung 4.8a zeigt die Fotografie eines auf einen Schirm projizierten Streumusters, wobei der ungestreute Anteil (mittig) herausgeschnitten wurde. Das Streumuster erscheint nahezu rotationssymmetrisch und ringförmig, sodass die Betrachtung eines Schnitts entlang des Radius genügt. Die Intensität gegenüber dem entsprechenden Winkel  $\theta$  ist in Abbildung 4.8b für drei verschiedene Proben mit unterschiedlichen Partikelzusammensetzungen dargestellt. Für alle Proben steigt die Intensität unter  $\theta = 5^\circ$  stark an, da hier auch das ungestreute Licht aufgenommen wurde. Bei kleinen Winkeln  $\theta > 5^\circ$  ist die Intensität zunächst gering und steigt dann mit steigendem Winkel an. Zwischen ca.  $30^\circ$  und  $50^\circ$  erreicht die Intensität für alle Kurven ein Maximum und sinkt dann wieder ab.



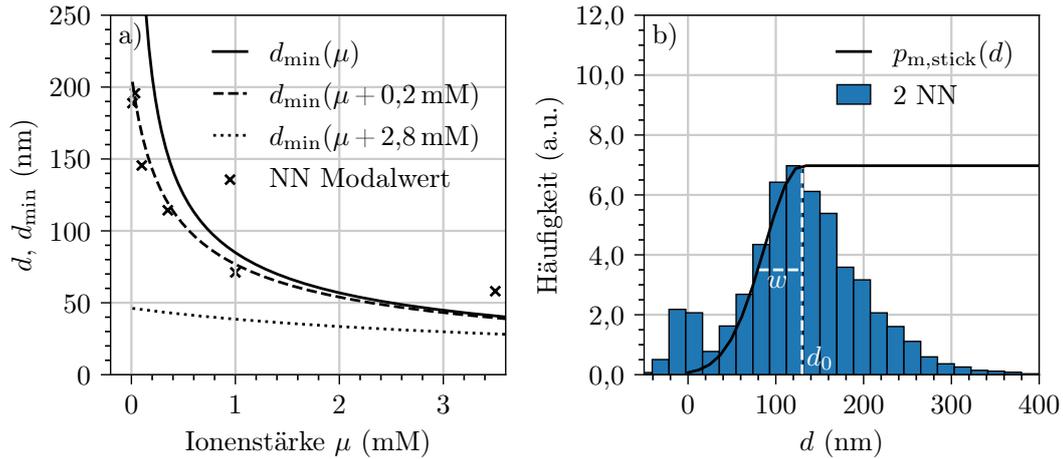
**Abbildung 4.8:** a) Projektion der Vorwärtsstreuung an einem Partikelmuster mit 499 nm-Partikeln auf einen Schirm bei  $\lambda_0 = 405$  nm. b) Vorwärtsstreuung an Partikelmustern mit verschiedenen Mischungsverhältnissen ( $N_{499\text{nm}} : N_{350\text{nm}}$ ).

## 4.3 Diskussion

Im Folgenden werden zunächst die relevanten Interaktionen diskutiert und eingeordnet. Dies ermöglicht, die Partikelmuster für verschiedene Durchmesser statistisch vorherzusagen, wobei dazu fehlende, zusätzliche experimentelle Daten an entsprechender Stelle ergänzt werden. Anschließend werden die Auswirkung des Strukturfaktors  $S(q)$  auf die Streueigenschaften diskutiert und die experimentell erzeugten Strukturen mit dem Konzept der Hyperuniformität in Verbindung gebracht.

### 4.3.1 DLVO-Potentiale und Partikeladsorption

Wie bereits in Abbildung 4.3 dargestellt, nimmt die Sättigungsdichte mit steigender Ionenkonzentration zu und damit der typische Partikelabstand ab. Der Modalwert der nächsten Nachbarn-Abstände ist in Abbildung 4.9a gegenüber der Ionenstärke  $\mu$  aufgetragen. Aus der in Kapitel 2.3.1 gezeigten DLVO-Theorie ist bekannt, dass die elektrostatische Abstoßung zwischen zwei geladenen Partikeln wegen der Abschirmung der Oberflächenladung mit steigender Salzkonzentration an Reichweite verliert. Im Zusammenspiel mit attraktiven van-der-Wals-Kräften ergibt sich ein Gleichgewichtsabstand  $d_{\text{min}}(\mu)$ , der zum Vergleich in Abbildung 4.9a aufgetragen ist. Der Modalwert der nächsten Nachbarn-Abstände folgt qualitativ dem Verlauf des berechneten Gleichgewichtsabstands  $d_{\text{min}}(\mu)$ , weist aber bei geringen Salzkonzentrationen deutlich kleinere Werte auf. Aufbau und Dicke der elektrochemischen Doppelschicht werden maßgeblich durch das Zusammenspiel von elektrostatischen Kräften zwischen geladenen Oberflächen und Gegenionen, und Diffusion der Gegenionen definiert. Zur Berechnung wird hier die Ionenkonzentration weit entfernt von Oberflächen, also für  $d \gg \kappa^{-1}$  verwendet, wobei dies bei höheren Ionenstärken und geringen Partikelkonzentrationen der zugesetzten Salzkonzentration entspricht. Zur Ionenstärke tragen aber auch die dissoziierten Oberflächengruppen der Partikel bei, wie beispielsweise von Warren et al. berücksichtigt wird [93]. Eine Partikelkonzentration von 0,05 %w/v bei einer Oberflächenladungsdichte von  $38 \text{ mC/m}^2$  führt zu einem Betrag von 2,8 mM zusätzlicher Ionen und würde einer Veränderung des Gleichgewichtsabstands  $d_{\text{min}}(\mu + 2,8 \text{ mM})$



**Abbildung 4.9:** a) Modalwerte der nächsten Nachbarn-Abstände unter anderem aus Abbildung 4.3 im Vergleich zu nach DLVO berechneten Gleichgewichtsabstände gleich großer Partikel bei verschiedenen Ionenstärken. b) Abstände der zwei nächsten Nachbarn (2 NN) als Histogramm, sowie angegliche Anhaftungswahrscheinlichkeit (Gleichung 4.3) mit Parametern  $w$  und  $d_0$ .

entsprechen [23]. Um Ladungsneutralität zu gewährleisten, finden sich diese Ionen in der diffusiven Schicht um ein Partikel und können nur zur rechnerischen Ionenstärke beitragen, wenn sich die diffusiven Schichten mehrerer Partikel überlagern. Da sich die Partikeldichten lokal durch Brownsche Bewegung und Sedimentation zum Substrat hin verändern, lässt sich dieser Umstand quantitativ nur schwer erfassen. Die dargestellte Kurve  $d_{\min}(\mu + 0,2 \text{ mM})$  entspricht daher einem willkürlich geminderten Einfluss der dissoziierten Oberflächengruppen auf die Ionenkonzentration.

Bei höheren Ionenstärken neigt der experimentelle Modalwert zu größeren Abständen als die DLVO-Paarpotentiale vermuten lassen würden. Das Paarpotential kann durch weitere in der Nähe befindliche Partikel (Makroionen) beeinflusst werden, was aber in der Abschätzung der Paarpotentiale hier nicht weiter berücksichtigt wird [93]. Möglicherweise sorgen hier die bereits angehafteten Partikel als gleichartig geladene Makroionen für eine effektive Abschirmung der entgegengesetzt geladenen Substratoberfläche, sodass die Abstände größer werden. Zusätzlich steigt mit höherer Partikeldichte auch die Aggregationsneigung, was sich in Abbildung 4.9b durch ein kleineres Maximum bei  $d = 0 \text{ nm}$  andeutet. Wenn nun dichtere Partikelpaare stärker zu Aggregation neigen, würde das den Modalwert des Hauptmaximums auch zu größeren  $d$  verschieben. Welcher Effekt hier dominiert, kann anhand der gezeigten Daten nicht abschließend beurteilt werden.

### 4.3.2 Statistische Vorhersage der Partikelmuster

Die vorangegangene Diskussion zeigt deutlich einen Zusammenhang zwischen DLVO-Paarpotentialen und typischen Partikelabständen auf der Substratoberfläche. Zudem lässt die Entwicklung der Partikelmuster mit steigender Expositionszeit (Abbildung 4.4) darauf schließen, dass die Partikel sequentiell und an zunächst unkorrelierten Positionen adsorbieren. Frühere Arbeiten stellten diese beiden Umstände in Zusammenhang und leiteten

daraus sogenannte RSA-Modelle her (vergl. auch Kapitel 2), um die entstehenden Partikelmuster in Abhängigkeit der Ionenstärke statistisch vorherzusagen. Adamczyk et al. gelangten von Überlegungen zur Interaktion zweier geladener Teilchen zu einem zweidimensionalen Modell der Adsorption weicher Scheibchen mit hartem Kern [94]. Der harte Kern trägt dabei dem Umstand Rechnung, dass reale Partikel nicht überlappen können. Die weiterreichenden, weichen Potentiale berücksichtigen die elektrostatischen Wechselwirkungen. Das von Oberholzer et al. vorgestellte dreidimensionale Modell berücksichtigt zusätzlich van-der-Waals-Wechselwirkungen und strebt nach einem stärkerem Bezug zu den physikalischen Gegebenheiten [95]. Beide Modelle beinhalten aber frei wählbare Parameter, sodass die Materialeigenschaften und experimentellen Bedingungen zur Vorhersage der Partikelmuster nicht genügen. Die Diskussion im Zusammenhang mit DLVO-Potential zeigt zudem, dass es sich in der Realität um die Interaktion vieler Körper handelt. Zudem sind grundlegende Eigenschaften, wie beispielsweise die Ladungsdichte  $\sigma$  der beteiligten Oberflächen im Kontakt mit dem Lösungsmittel teilweise nicht trivial zu bestimmen.

Ein konsistentes physikalisches Modell würde aus diesen Gründen eine sehr viel detailliertere Beobachtung des Systems erfordern. Zu praktischen Zwecken lässt sich aus den gezeigten experimentellen Daten aber ein stärker phänomenologisches Modell ableiten, indem die komplexen Wechselwirkungen der Partikel nahe des Substrats vereinfacht berücksichtigt werden. Dem zu platzierenden Partikel wird dabei eine zufällige Position  $(x_i, y_i)$  in der Ebene zugewiesen. Jedes bereits vorhandene Partikel  $m$  in der unmittelbaren Umgebung moduliert nun die Wahrscheinlichkeit  $p_{\text{stick}}(x_i, y_i)$ , dass das  $i$ -te Partikel an der gegebenen Position anhaftet:

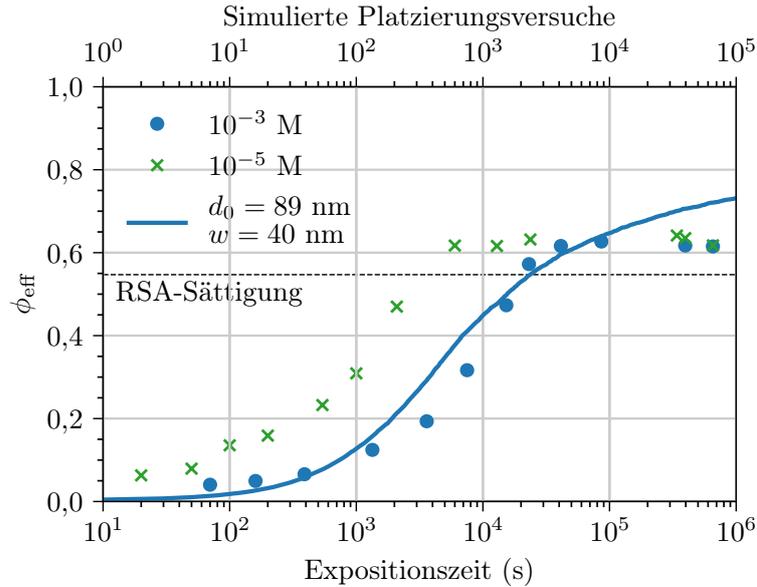
$$p_{\text{stick}}(x_i, y_i) = \prod_m p_{m, \text{stick}}(x_i, y_i). \quad (4.2)$$

Nimmt man an, dass die repulsive Kraft zum benachbarten Partikel mit Abstand  $d$  ab einem Mindestabstand  $d_0$  linear zunimmt für kleinere Abstände, skaliert das entsprechende Potential mit  $\propto (d - d_0)^2$ . Nach der Boltzmann-Verteilung ist die Wahrscheinlichkeit ein Partikel mit einer kinetischen Energie  $E$  vorzufinden  $\propto e^{-E/k_B T}$ . Bezogen auf den Abstand  $d$  ergibt sich eine stückweise Normalverteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Partikels. Die Anhaftungswahrscheinlichkeit eines Partikels  $i$  in der Nähe eines anderen  $m$  lässt sich dann mit

$$p_{m, \text{stick}}(x_i, y_i) = \begin{cases} e^{-\frac{(d_m(x_i, y_i) - d_0)^2}{2w^2}} & d_m \leq d_0 \\ 1 & d_m > d_0 \end{cases} \quad (4.3)$$

abschätzen, wobei  $d_m(x_i, y_i)$  den Abstand zum benachbarten Partikel  $m$  bezeichnet. Hier wird davon ausgegangen, dass Partikel bei Annäherung an das Substrat unmittelbar anhaften, wie die DLVO-Potentiale (Abbildung 2.3) vermuten lassen. Die benötigten Parameter  $d_0$  und  $w$  lassen sich nun aus experimentellen Daten gewinnen, indem Gleichung 4.3 an die steigende Flanke der nächsten Nachbarn-Histogramme angeglichen wird, wie in Abbildung 4.9b gezeigt. Entsprechend der Annahmen für  $p_{m, \text{stick}}(x_i, y_i)$  wäre die steigende Flanke der Histogramme durch die weichen Potentiale der Partikel gegeben, die fallende Flanke dagegen durch die zufällige Natur des Depositionsprozesses.

Die Platzierung vieler Partikel in einer Ebene wird durch eine Monte-Carlo-Simulation realisiert. Generiert man eine Zufallszahl  $\in [0, 1]$  und vergleicht diese mit  $p_{\text{stick}}$ , so lässt sich entscheiden, ob ein Partikel an der gegebenen Stelle  $(x_i, y_i)$  anhaftet oder verworfen

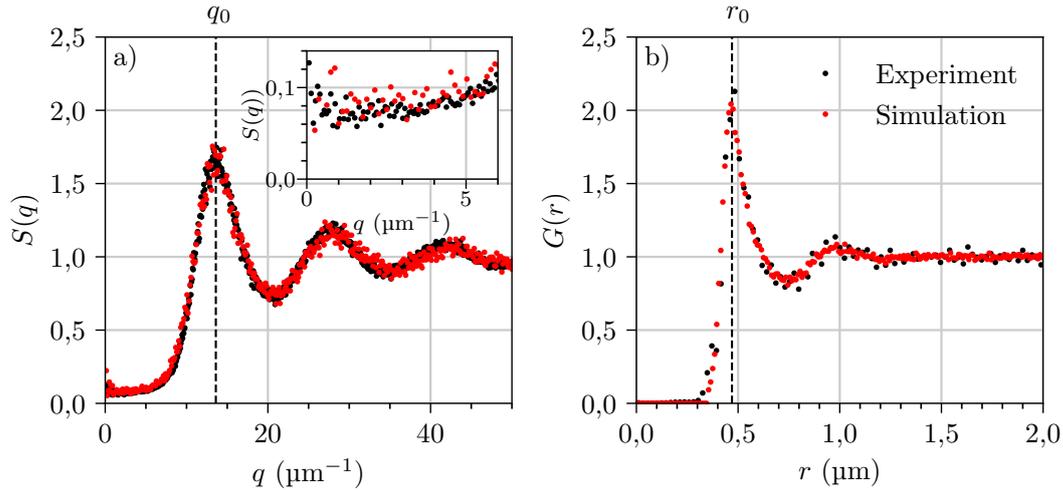


**Abbildung 4.10:** Flächenpackungsdichte der Partikel bei zwei verschiedenen Ionenstärken und zunehmender Expositionszeit (untere Abszisse) bzw. steigender Anzahl simulierter Platzierungsversuche (durchgezogene Linie, obere Abszisse).

wird. Bei Hartkugelpotentialen (entspricht  $d_0 = 0$ ,  $w = 0$ , s. auch Abschnitt 2.3.1) lässt sich die Platzierung der Kugeln in einer begrenzten Testebene so lange wiederholen, bis die Oberfläche bei einer Flächenpackungsdichte von  $\phi_s \approx 0,547$  gesättigt ist [96]. Bei weichen Potentialen mit  $d_0 > 0$ ,  $w > 0$  führt dieses Vorgehen aber zu inkonsistenten Ergebnissen, das heißt die Parameter  $d_0$ ,  $w$  würden für das simulierte und reale Muster unterschiedliche Werte annehmen. Das Problem lässt sich lösen, indem man stattdessen die effektive Flächenpackungsdichte  $\phi_{\text{eff}}$  betrachtet, bei der der Radius jedes Partikels um  $d_0$  vergrößert wird, das Partikel also effektiv eine größere Fläche besetzt. Die bereits in Abbildung 4.3a gezeigten Partikeldichten sind umgerechnet in  $\phi_{\text{eff}}$  noch einmal in Abbildung 4.10 dargestellt. Unabhängig von der Salzkonzentration liegt der Sättigungsfüllgrad bei  $\phi_{\text{eff}} \approx 0,62$ . Zusätzlich ist  $\phi_{\text{eff}}$  für ein simuliertes Muster mit den Parametern entsprechend einem Experiment mit  $10^{-3}$  M KCl dargestellt. Die Kurve zeigt im Bereich des experimentellen Sättigungsfüllgrads eine Abflachung, steigt dann aber weiter an. Hier bildet das Modell den Versuch also qualitativ nicht korrekt ab.

Ein Aspekt, der in der Simulation unbedeutend ist, ist die schnellere Zunahme der Partikeldichte bei geringen Ionenstärken (s.  $10^{-3}$  und  $10^{-5}$  in Abbildung 4.10). Nach den Beispielrechnungen zu DLVO-Potentialen (Abbildung 2.3) ist die Reichweite der Anziehung zwischen Partikel und Substrat bei geringen Ionenstärken deutlich höher. Die Partikel haben dadurch einen größeren Einfangquerschnitt und besetzen Lücken im Partikelmuster schneller.

Das Modell soll trotz der diskutierten Einschränkungen im Folgenden zur Vorhersage von Partikelmustern angewandt werden, wobei hier als Abbruchbedingung für den Platzierungsalgorithmus  $\phi_{\text{eff}} = 0,62$  gesetzt wird. Abbildung 4.11a zeigt den experimentellen Strukturfaktor  $S(q)$  aus Abbildung 4.5 im Vergleich zu dem eines simulierten Musters.



**Abbildung 4.11:** Experimentelles und simuliertes Partikelmuster im Vergleich.  
 a) Strukturfaktor  $S(q)$ . b) Radiale Verteilungsfunktion  $G(r)$ . Die Maxima sind mit  $q_0$  bzw.  $r_0$  markiert.

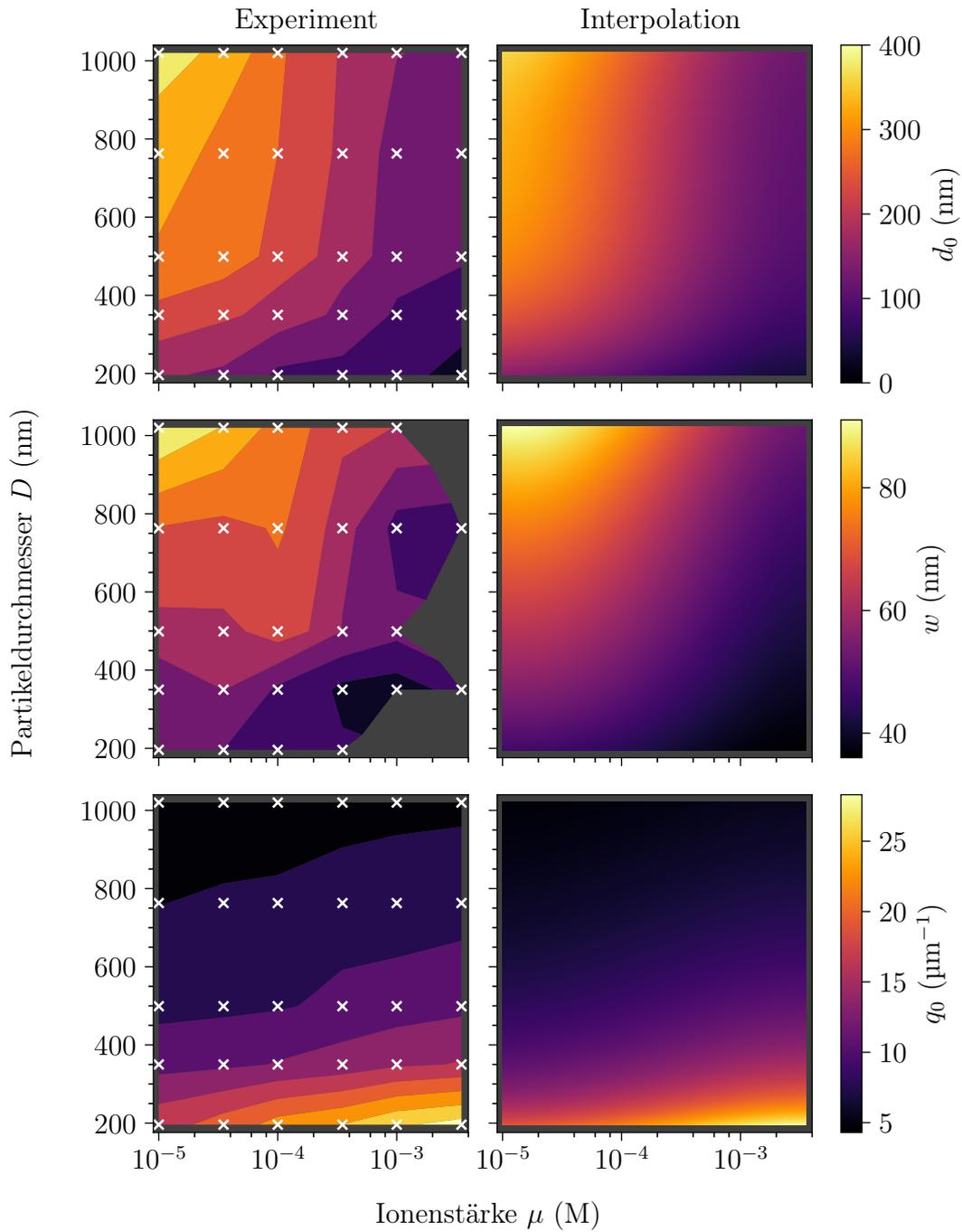
Trotz der diskutierten Einschränkungen des Modells stimmen die Kurven auch quantitativ weitgehend überein und zeigen insbesondere dieselbe Stelle des Maximums  $q_0$ . Bei kleinen  $q$  scheint  $S(q)$  im Experiment geringfügig kleinere Werte anzunehmen. Im Gegensatz zur Simulation gibt es im Versuch durch die van-der-Waals-Kräfte auch attraktive Potentialanteile. Zudem ist die Adsorption nicht streng sequentiell, sodass es in geringem Maße auch zur Koordination der Partikel kommen kann, während sie noch mobil sind. In der Folge werden Dichteschwankungen stärker unterdrückt und  $S(q)$  nimmt geringere Werte an.

Isotrope Partikelsysteme mit Dichte  $\rho$  lassen sich im Realraum durch die radiale Verteilungsfunktion [97] beschreiben mit

$$G(r) = \frac{n(r)}{\rho v_{\text{sh}}(r)}. \quad (4.4)$$

Sie gibt an, wie viele Partikel  $n(r)$  im Ensemblemittel im Volumen  $v_{\text{sh}}(r)$  (bzw. der Fläche) einer dünnen Schale im Abstand  $r$  um ein anderes Partikel gefunden werden (etwas ausführlicher in Anhang 11). Da die radiale Verteilungsfunktion über die Fouriertransformation  $S(q) = 1 + \rho \mathcal{F} \{G(r) - 1\}$  direkt mit dem Strukturfaktor verbunden ist, beinhaltet sie im Prinzip die gleichen Informationen, macht aber andere Eigenschaften sichtbar. Auch hier sind zwischen Experiment und Simulation (Abbildung 4.11b) kaum Unterschiede zu erkennen. Lediglich sind die Maxima im Experiment geringfügig ausgeprägter, was genauso wie die Unterschiede bei  $S(q)$  an den attraktiven Potentialanteilen liegen könnte.

Wie oben dargestellt, werden die Parameter des Depositionsalgorithmus aus experimentellen Daten gewonnen. Allerdings ergibt die Vorhersage von Partikelmustern mit bereits bekannten  $w$  und  $d_0$  wenig Sinn. Interessanter ist, ob man die Erkenntnisse aus wenigen Versuchen mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern  $D$  und Ionenstärken  $\mu$  zur Bestimmung von  $w$  und  $d_0$  übertragen kann, um andere Muster wie beispielsweise Zwischenwerte  $w$ ,  $d_0$  an weiteren Stellen  $D$ ,  $\mu$  zu generieren. Dafür wurden die nächsten Nachbarn-Abstände  $d_0$  für 30 verschiedene Kombinationen aus  $\mu$  und  $D$  bestimmt



**Abbildung 4.12:** Parameter des Platzierungsalgorithmus  $d_0$  und  $w$  in Abhängigkeit von Ionenstärke  $\mu$  und Partikeldurchmesser  $D$ , sowie resultierende Position des Maximums im Strukturfaktor  $q_0$ . Links: experimentelle Ergebnisse als Konturdiagramm. Die Messpunkte sind mit weißen Kreuzen markiert. Rechts: Interpolationskurven durch Polynome.

und in Abbildung 4.12 (links, oben) aufgetragen. Die Konturdarstellung aus nur wenigen Datenpunkten (weiße Kreuze) erlaubt nur das grobe Ablesen von Werten. Feinere Zwischenwerte können durch angegliche phänomenologische Interpolationskurven bzw. Flächen bestimmt werden, wie in Abbildung 4.12 (rechts, oben) gezeigt. Die verwendeten Polynome in Abhängigkeit von  $D$  bzw.  $\log_e(\mu)$  (jeweils dritten Grades) und Ergebnisse der Angleichung sind in Anhang 1 dargestellt. Wie bereits gezeigt, nimmt der typische Oberflächenabstand  $d_0$  mit steigender Ionenstärke bzw. Salzkonzentration ab. In geringerem Maße korreliert  $d_0$  auch mit dem Partikeldurchmesser, sodass die Abstände mit kleineren Partikeln abnehmen. Wieder lassen die Beispielrechnungen zum DLVO-Potential dieses Verhalten zumindest qualitativ vermuten, da sich der Gleichgewichtsabstand hier ebenfalls zu kleineren Werten bei kleineren Partikeln verschiebt (siehe Abschnitt 2.3.1).

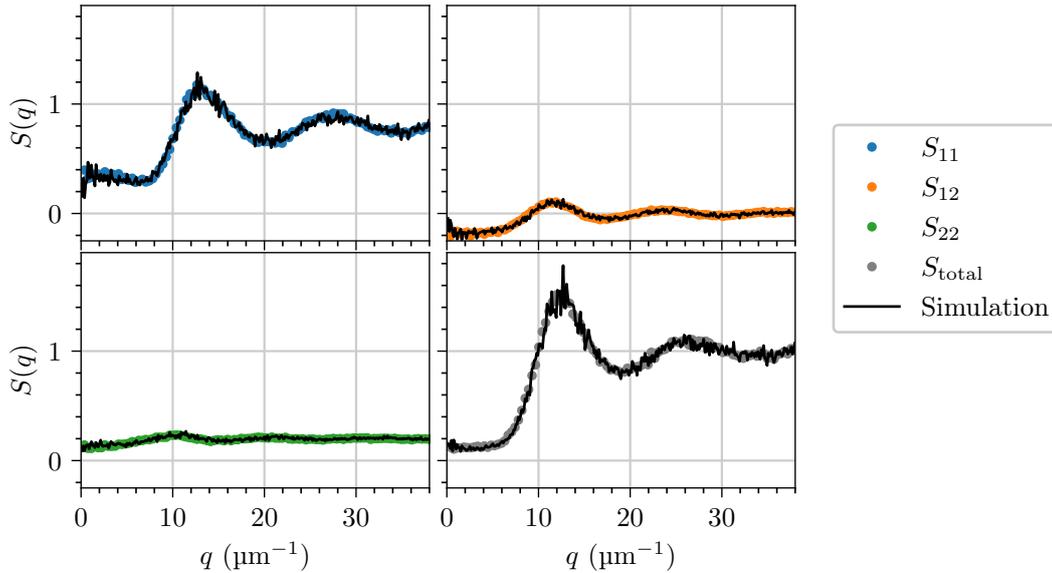
In gleicher Weise ist in Abbildung 4.12 (Mitte) der Breitenparameter  $w$  dargestellt, wobei hier im Bereich hoher Ionenstärken einige Punkte fehlen. Die Ursache liegt in der zunehmenden Aggregation, die sich im Histogramm (Abbildung 4.9) in einem weiteren Maximum bei  $d = 0$  nm äußert. Bei starker Aggregation lässt sich zwar der Modalwert bei  $d > 0$  nm noch klar entnehmen, das Angleichen der Funktion  $p_{m,stick}$  liefert wegen der Überlagerung mit dem anderen Maximum keine klaren Werte für  $w$ . Es ergibt sich insgesamt ein etwas unregelmäßigeres Bild als im Falle von  $d_0$ , aber wiederum ähnliche Tendenzen bezogen auf Partikeldurchmesser und Ionenstärke. Deswegen wurde zum Angleichen der Interpolationsfläche auf die gleichen Funktionen zurückgegriffen wie für  $d_0$ , wobei nun auch auf im Experiment fehlende Wertebereiche extrapoliert wird.

Zur statistischen Beschreibung im Frequenzraum wurde der Strukturfaktor  $S(q)$  herangezogen, welcher sich durch ein charakteristisches Maximum  $S_{max}$  auszeichnet (s. Abbildung 4.11a). Die Lage des Maximums im Frequenzraum  $q_0 = q(S_{max})$  in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers  $D$  und der Ionenstärke  $\mu$  ist Abbildung 4.12 (unten) dargestellt. Hier ergibt sich eine stärkere Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser und eine geringere zur Ionenkonzentration. Analog zu  $q_0$  kann man eine Größe  $r_0$  einführen, die die Lage des charakteristischen Maximums der radialen Verteilungsfunktion markiert (s. Abbildung 4.11b). Tatsächlich ist  $q_0$  näherungsweise invers proportional zum  $r_0$ . Zugleich unterscheiden sich  $r_0$  und  $d_0$  um den Partikeldurchmesser  $D$ , da  $d_0$  Oberflächenabstände bezeichnet, und einen weiteren Beitrag, da  $d_0$  nur die nächsten Nachbarn berücksichtigt, wohingegen  $r_0$  die erste Reihe von Nachbarn berücksichtigt. Deswegen sind  $q_0$  und  $d_0$  nicht unabhängig und die inverse Proportionalität ist in den Interpolationsfunktionen berücksichtigt, wobei die angeglichenen Parameter bis auf einen Korrekturbeitrag identisch sind (s. Anhang 1). Aus der so angeglichenen Interpolationsfläche Abbildung 4.12 (unten rechts) lassen sich wiederum Zwischenwerte für  $q_0$  ablesen.

Zur Herstellung einer Struktur mit charakteristischem  $q_0$  und Partikeldurchmesser kann Abbildung 4.12 nun als Kalibrationsgraph dienen, wobei die benötigten Parameter  $d_0$  und  $w$  zur Vorhersage des Partikelmusters aus den oberen beiden Reihen abgelesen bzw. den angeglichenen Flächenfunktionen (Anhang 1) berechnet werden.

### 4.3.3 Polydisperse Kolloide

Abbildung 4.6b zeigt, dass die nächsten Nachbarabstände für Partikelpaare gemischter und gleicher Größe (499 nm- und 350 nm-Partikel) ähnliche Werte entsprechend  $d_0$  und  $w$  aufweisen. Auch erkennt man in Abbildung 4.12 einen geringeren Einfluss der Partikelgröße auf die nächsten Nachbar-Abstände als der Ionenstärke. Da wie oben diskutiert die



**Abbildung 4.13:** Vergleich simuliertes und experimentelles Muster

Realraumabstände maßgeblich für die Platzierung der Partikel sind, wird im Folgenden der gezeigte RSA-Algorithmus auch auf polydisperse Kolloide angewendet. Für eine simulierte und die experimentelle Struktur sind jeweils die partiellen Strukturfaktoren sowie der totale Strukturfaktor in Abbildung 4.13 dargestellt. Wieder ist eine klare Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation zu erkennen. Einschränkend sei angemerkt, dass der Größenunterschied der Partikel hier nur etwa 43 % beträgt. Im Extremfall einer Kombination aus Partikeln mit Durchmesser 200 nm und 1000 nm ist ein vergleichbares Ergebnis nicht zu erwarten, da hier  $d_0$  und  $w$  deutlich verschiedene Werte annehmen (Abbildung 4.12, oben und Mitte). Eine weitere Untersuchung mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern könnte zeigen, wie  $d_0$  und  $w$  bei gemischten Paaren gewählt werden müssten. Näherungsweise lässt sich der gezeigte RSA-Algorithmus aber zumindest auf eine Mischung von 499 nm- und 350 nm-Partikeln anwenden.

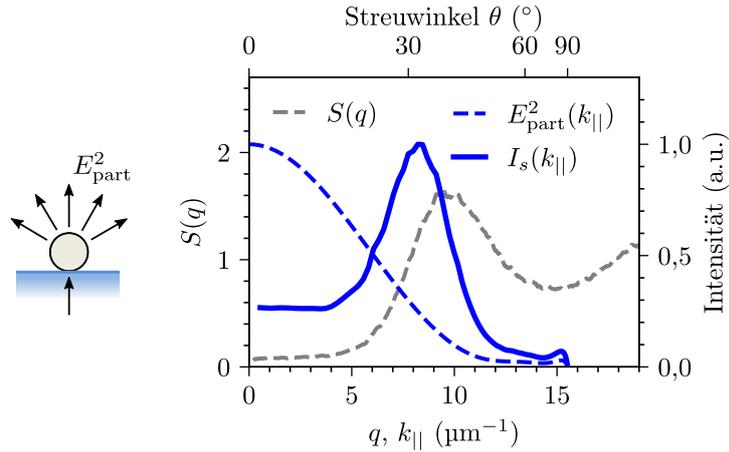
#### 4.3.4 Optische Funktion und Bornsche Näherung

Die in Abschnitt 4.2.4 gezeigten Messungen zeigen Vorwärtsstreuung in ein ringförmiges Muster. Offenbar führen die typischen Abstände  $r_0$  der Partikel hier zu immer wieder ähnlichen Phasenunterschieden zwischen den gestreuten Feldern benachbarter Partikel und damit Interferenzeffekten im Fernfeld.

Der Wellenvektor  $\mathbf{k}_s$  der gestreuten Welle lässt sich in einen Anteil senkrecht zur Ebene des Partikelmusters und einen Parallelanteil mit  $|\mathbf{k}_{s,\parallel}| = |\mathbf{k}_s| \sin \theta$  zerlegen, wobei  $\theta$  den Streuwinkel zur Flächennormalen darstellt. Nimmt man nun an, dass jedes Partikel nur das ungestörte, einfallende Feld streut und  $E_{\text{part}}(k_{\parallel})$  das Streufeld des Partikels dargestellt, so lässt sich mit Gesamtstreuung [98] des Ensembles mit

$$I_s(k_{\parallel}) \propto S(q)E_{\text{part}}^2(k_{\parallel}) \quad (4.5)$$

abschätzen, wobei  $S(q = k_{\parallel})$  gesetzt wird. Dies entspricht der Bornschen Näherung und ist in Abbildung 4.14 anschaulich dargestellt [99]. Wegen der Rotationssymmetrie des

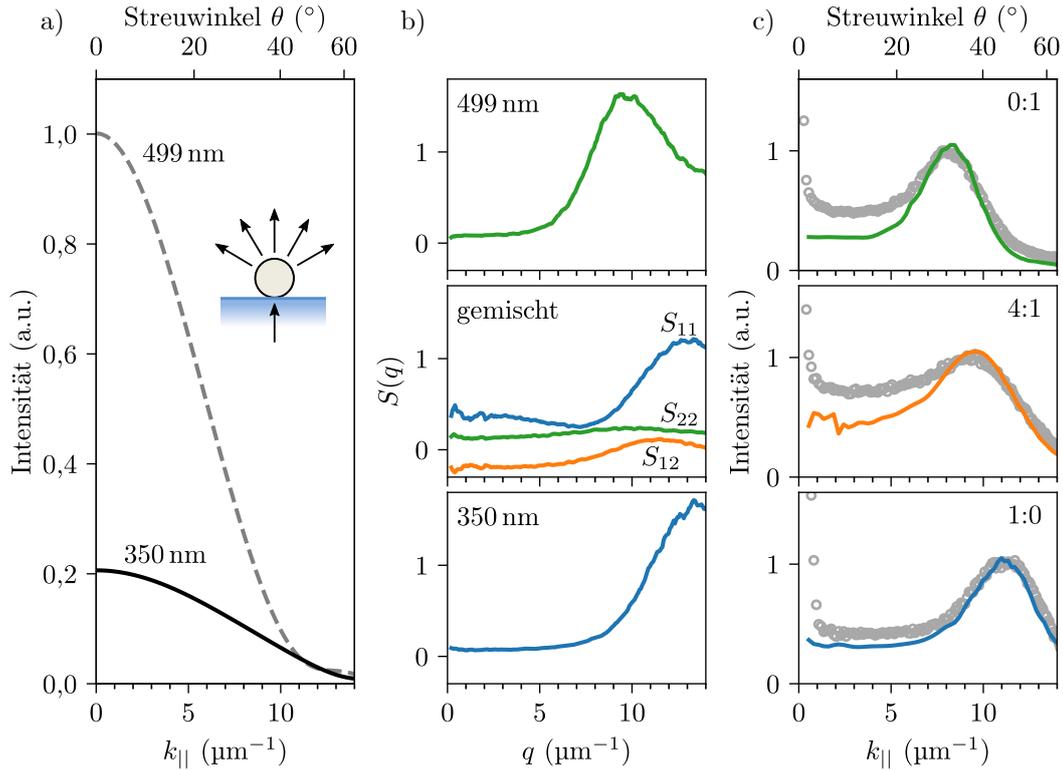


**Abbildung 4.14:** Berechnete Streuung  $I_s(k_{||})$  an einer Partikelstruktur mit  $D = 499$  nm-Partikeln bei Vakuumwellenlänge  $\lambda_0 = 405$  nm. Die Streuung des Einzelpartikels  $E_{\text{part}}^2$  auf einem Glassubstrat wurde durch FEM-Simulationen bestimmt.

Strukturfaktors genügt es, skalare  $q = |\mathbf{q}|$  zu betrachten und analog dazu  $k_{||}$ . Für eine gegebene Wellenlänge  $\lambda_0 = 405$  nm lässt sich  $q$  bzw.  $k_{||}$  in einen Streuwinkel umrechnen. Das Streufeld des Einzelpartikels  $E_{\text{part}}$  unter senkrechtem Lichteinfall durch ein Substrat ist wegen der geringen räumlichen Ausdehnung der Simulationsdomäne mit geringem Rechenaufwand mithilfe von FEM zu berechnen. Für Abbildung 4.14 wurde die Streuung  $E_{\text{part}}$  über alle Polarisierungen gemittelt und man erhält vorwiegend Streuung in kleine Winkel. Anwendung von Ausdruck 4.3.4 ergibt die Streuung an einem Partikelmuster mit dem dargestellten Strukturfaktor.  $E_{\text{part}}^2$  wird also moduliert, sodass die größte Intensität nun bei  $\theta \approx 32^\circ$  liegt.

Die Multiplikation im Frequenzraum 4.3.4 entspricht einer Faltung im Ortsraum, das Feld wird also an jeder Partikelposition gestreut und dann aufsummiert. Mehrfachstreuung bleibt hier unberücksichtigt, in dem man davon ausgeht, dass Licht vorwiegend aus der Ebene der Partikel herausgestreut wird und so nicht nochmals mit den Partikeln interagiert. Da die Wechselwirkung im Vergleich zu Röntgen- oder Neutronenbeugungsexperimenten stärker ist, ist der Ansatz nicht ohne weiteres auf dreidimensionale Strukturen übertragbar. Im Zweidimensionalen wird diese Näherung durch die Ergebnisse der FEM-Simulation motiviert: Mehr als 96,7% des Lichts werden entweder ins Substrat zurückgestreut oder in einen Winkel  $\theta \leq 65^\circ$  in Vorwärtsrichtung. Der Winkel von  $65^\circ$  ergibt sich aus der einfachen geometrischen Überlegung, dass selbst bei einem geringen Oberflächenabstand von 50 nm ein mittig in einem Partikel platzierter Konus mit diesem Öffnungswinkel nicht das benachbarte Partikel schneidet. Bei einer Wellenlänge von  $\lambda_0 = 405$  nm ist laut Simulation keine resonante Mode des Einzelpartikels zu erwarten, sodass auch Nahfeldkopplung der Moden kaum zu erwarten ist und hier vernachlässigt wird.

Der gleiche Zusammenhang 4.3.4 lässt sich auch für Muster aus zwei verschiedenen Partikelgrößen herstellen, wobei hier über alle Kombinationen von komplexwertigen Ein-



**Abbildung 4.15:** a) Simulierte Streuintensitäten einzelner Partikel auf einem Glassubstrat. Partikelsorte 1:  $D = 350$  nm, 2:  $D = 499$  nm. b) Partielle Strukturfaktoren. c) Gemessene (offene Kreise) und nach 4.6 berechnete Vorwärtsstreuung (Linien).

zelstreufeldern  $E_\alpha$ ,  $E_\beta$  und partiellen Strukturfaktoren  $S_{\alpha\beta}$  aufsummiert wird [98]:

$$I_s(k_{||}) \propto \sum_{\alpha,\beta}^m S_{\alpha\beta}(q) E_\alpha(k_{||}) E_\beta(k_{||}). \quad (4.6)$$

Die simulierten Intensitäten Einzelpartikeln auf Glas sind für Beleuchtung mit unpolarisiertem Licht mit  $\lambda_0 = 405$  nm in Abbildung 4.15a dargestellt. Wie schon für 499 nm-Partikel diskutiert, ist auch für  $D = 350$  nm die Streuung in Vorwärtsrichtung am stärksten und fällt mit steigendem Winkel deutlich ab. Abbildung 4.15b zeigt die partiellen Strukturfaktoren  $S_{11}$ ,  $S_{12}$  und  $S_{22}$  von mithilfe des RSA-Algorithmus generierten Partikelmustern, im Mischungsverhältnis 0:1, 4:1 und 1:0. Durch Einsetzen der Strukturfaktoren und Einzelstreufelder in Ausdruck 4.6 erhält man die winkelaufgelöste Streuung, wie in Abbildung 4.15c im Vergleich mit den gemessenen Streudaten aus Abbildung 4.8 gezeigt. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Vorhersage ist deutlich zu erkennen. Insbesondere ist die Streuung für einen Bereich um die optische Achse um  $\theta = 0^\circ$  reduziert und es bildet sich ein Streumaximum aus. So ist beispielsweise für eine Probe mit ausschließlich 350 nm-Partikeln (1:0, Abbildung 4.15c, unten) die Streuung im Bereich  $\theta \approx 8^\circ$  bis  $30^\circ$  unterdrückt und erreicht ein Maximum bei  $\theta \approx 43^\circ$ . Das Streumaximum und der Bereich geringer Streuung ist eine Folge stärkerer respektive geringerer Korrelationen der Partikelpositionen für entsprechende  $q$ , wie im Strukturfaktor zu erkennen.

Anhand von Abbildung 4.12 wurde bereits diskutiert, wie sich die Lage des Maximums im Strukturfaktor  $q_0$  durch Wahl der Ionenstärke  $\mu$  und des Partikeldurchmessers  $D$  beeinflussen lässt. Abbildung 4.15 zeigt zudem den Einfluss des Partikeldurchmessers auf die Streurichtung. Im Vergleich zu den 350 nm-Partikeln (Abbildung 4.15c, unten) verschiebt sich das Maximum bei 499 nm (oben) in Richtung kleinerer Winkel. Während sich die Oberflächenabstände bei gleicher Ionenstärke nur geringfügig unterscheiden, sind die Mittelpunktabstände für größere Partikel größer. Wie bei einem optischen Gitter führen größere Gitterabstände zu kleineren Streuwinkeln. Anstatt die Ionenstärke für eine Partikelgröße zu verändern, lässt sich die Lage des Streumaximums also auch über geeignete Partikelgrößen und insbesondere mithilfe von polydispersen Kolloiden steuern. Die Vorhersage durch den RSA-Algorithmus liefert das richtige Mischungsverhältnis, um beispielsweise das Streumaximum in Winkel zwischen den monodispersen Fällen zu positionieren (Abbildung 4.15c, Mitte). Der Vergleich mit gemessenen Streudaten an einer Probe mit dem gleichen Mischungsverhältnis zeigt, dass diese Strategie zu sinnvollen Ergebnissen führt.

Die hier gezeigten Strukturen weisen einige Parallelen zum optischen Gitter auf. Auch hier führen relativ gleichförmig verteilte Punktabstände zu einer bevorzugten Streurichtung. Die breitere Verteilung der Streuung im Vergleich zum Gitter liegt zum einen in der breiteren Verteilung der typischen Partikelabstände begründet. Eine andere, weitaus wichtigere Ursache wird aber deutlich, wenn man die periodisch-gestörte mit der RSA-Struktur in Abbildung 2.1, Kapitel 2 vergleicht. Obwohl die typischen Abstände im Realraum des periodisch-gestörten Musters per Definition ungleichmäßig verteilt sind und damit ähnlich erscheinen wie beim RSA-Muster, ist die zugrunde liegende Translationssymmetrie im reziproken Raum anhand der Maxima im Strukturfaktor klar zu erkennen. Ein weiterer Unterschied zum Gitter liegt in der Isotropie, die selbst beim periodisch-gestörtem Muster eindeutig nicht gegeben ist. Zwar gibt es Beispiele isotroper Strukturen die aus Gittern erzeugt werden, hierfür genügt aber ein einfaches, zufälliges Verschieben der Gitterpunkte nicht aus [100].

### 4.3.5 Nahezu-Hyperuniformität der Muster

Der in Abbildung 4.5 gezeigte Strukturfaktor weist um  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  deutlich kleinere Werte auf als im übrigen Bereich, was an das Konzept der in Kapitel 2 eingeführten Hyperuniformität erinnert. Diese ist dann gegeben, wenn Dichteschwankungen auf großen Längenskalen verschwinden bzw.  $S(q \rightarrow 0) = 0$ . Ein Spezialfall sind unsichtbar-HuD-Muster<sup>2</sup>, bei denen der Strukturfaktor für einen ganzen Bereich  $S(0 < q \leq Q)$  verschwindet [21, 101]. Zwar ist diese Forderung theoretisch erreichbar, allerdings können experimentelle Systeme offensichtlich nicht diese harten Kriterien erfüllen, da hier im Allgemeinen endlich ausgedehnte Partikelmuster und thermische Fluktuationen auftreten. Um die Systeme zu klassifizieren, schlagen Torquato et al. die Hyperuniformitätsmetrik  $H_S$  vor, für die der Strukturfaktor im Grenzwert  $q \rightarrow 0$  mit der Höhe des dominierenden Maximums ins Verhältnis gesetzt wird [21]:

$$H_S = \frac{S(q \rightarrow 0)}{S_{\max}}. \quad (4.7)$$

Ein System wird als *effektiv* hyperuniform bezeichnet, wenn  $H_S$  in der Größenordnung  $10^{-4}$  oder darunter liegt. Weniger streng ist das Kriterium für *nahezu* Hyperuniformität

<sup>2</sup>englisch: *stealthy* hyperuniform

mit  $H_S$  in der Größenordnung  $10^{-2}$ , worunter auch RSA-Muster zählen [96, 102]. Für den Strukturfaktor in Abbildung 4.5 erhält man  $H_S \approx 0,035$ , womit es sich hier um nahezu-hyperuniform ungeordnete (nHuD, englisch: *nearly hyperuniform disordered*) Strukturen handelt.

Die Ergebnisse aus Abschnitt 4.3.2, wo ein modifizierter RSA-Algorithmus zur Vorhersage der Partikelmuster genutzt wird, zeigen zudem die enge Verwandtschaft zwischen RSA-Mustern und experimentellen (Abbildung 4.11). Es ist daher zu vermuten, dass auch ähnliche, fundamentale Limitierungen betreffend den Grad an Hyperuniformität  $H_S$  bestehen. Hier zeigen numerische Arbeiten klar, dass für RSA-Muster keine Werte  $H_S \leq 10^{-2}$  zu erwarten sind [96, 102]. Neben den allgemeinen Beschränkungen bei experimentellen Systemen scheint hier also auch eine spezifische Beschränkung für diese Art Muster vorzuliegen.

## 4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein skalierbarer, selbst-stabilisierender Herstellungsprozess für nanostrukturierte Grenzflächen mit korrelierter Unordnung auf Basis kolloidaler Partikel gezeigt. Die Eigenschaften der Struktur werden dabei durch einfach zugängliche Parameter wie Ionenstärke  $\mu$  und Größenverteilung der Partikel eingestellt. Anhand experimenteller Ergebnisse wurde ein Modell entwickelt, welches unter Zuhilfenahme einmal aufgenommener Kalibrationskurven die Vorhersage verschiedener Strukturen erlaubt. Für weitere Versuche können damit Strukturen gezielt ohne weiteres, langwieriges Austesten auf eine Anwendung maßgeschneidert werden.

Mithilfe der Bornschen Näherung wurde ein analytischer und intuitiv erfassbarer Zusammenhang zwischen optischer Funktion und geometrischen Eigenschaften der ungeordneten Strukturen hergestellt. Vor allem aufgrund der zweidimensionalen Anordnung der Einzelstreuer gelangt man hier trotz Vernachlässigung von Mehrfachstreuung zu qualitativen Vorhersagen der Streucharakteristik. Die hier gezeigten Partikelanordnungen stellten sich als nHuD heraus und weisen besondere optische Eigenschaften auf, indem sie ähnlich wie optische Gitter in bevorzugte Polarwinkel, zugleich aber invariant gegenüber dem Azimutwinkel streuen.

## 5 Spektrale Antwort nach Maß mit hochbrechenden TiO<sub>2</sub> Strukturen

Das vorige Kapitel beschäftigt sich hauptsächlich mit den geometrischen und optischen Eigenschaften des Ensembles, während die individuellen Elemente (Streuer) kaum diskutiert werden. Da es sich um einfache Polymerpartikel mit Brechungsindex im Bereich  $n \approx 1,48$  handelt, sind hier keine besonderen spektralen Resonanzen zu erwarten [103]. Im Hinblick auf potentielle Anwendungen ist aber neben der richtungsabhängigen gerade auch die spektrale Antwort einer streuenden Grenzfläche von zentraler Wichtigkeit. Hier haben sich in der näheren Vergangenheit vor allem dielektrische, scheibenförmige Streuer aus Materialien mit hohem Brechungsindex und mit Abmessungen im Bereich der Wellenlänge als interessantes Studienobjekt erwiesen, die wegen ihrer Form und Größe auch als Nanodisks bezeichnet werden. Das Besondere dieser Streuer ist ihre Fähigkeit, elektrische und magnetische Resonanzen auszubilden, sogenannte Mie-Resonanzen (s. Abschnitt 2.4), die in hohem Maße wellenlängenabhängig sind und durch deren Zusammenspiel sich die Streuantwort gezielt einstellen lässt [24, 26]. Damit geht häufig ein großer Streuquerschnitt einher, der den geometrischen Querschnitt um ein vielfaches übersteigen kann. Die Nanodisks werden als Bauelemente für sogenannte Metamaterialien verwendet, mit denen elektromagnetische Felder manipuliert werden können, wie es mit natürlichen Materialien nicht möglich wäre [24–27].

Wie in Kapitel 4 herausgestellt, lässt sich die Streuung an einem Ensemble gleichartiger Streuer mit dem Zusammenspiel aus individueller Streuantwort, hier ausgedrückt durch einen Formfaktor  $\mathbf{f}$ , und Verteilung der Streuer, beschrieben durch den Strukturfaktor  $S(q)$ , erklären [99]. Die winkelaufgelöste Streuung ist dann  $ARS \propto |\mathbf{f}|^2 \cdot S$ . Zuvor wurde dieser Zusammenhang nur bei monochromatischer Beleuchtung diskutiert, während die Wellenlängenabhängigkeit der Einzelstreuer wie eben beschrieben nicht von Interesse war. Dies ändert sich aber nun, da wegen der Mie-Resonanzen  $|\mathbf{f}| = f(\lambda_0)$  gilt. Dass das Zusammenspiel von  $S$  und  $\mathbf{f}$  vor allem bei korrelierter Unordnung und nHuD Anordnungen interessant ist, lässt sich anhand zweier Extrembeispiele zeigen. Für eine völlig ungeordnete Struktur ist  $S = 1$ , womit die Streuantwort der Struktur praktisch nur durch die Eigenschaften der Einzelstreuer  $\mathbf{f}$  und ihre Dichte gegeben ist. Für eine Gitteranordnung von Streuern hingegen besteht der Strukturfaktor  $S$  aus Dirac-Funktionen. Damit ist die Streurichtung allein durch die Anordnung vorgegeben, wobei  $\mathbf{f}$  lediglich Einfluss auf die Intensitäten der diskreten Beugungsordnungen hat. Im Regime der korrelierten Unordnung (einer Art Zwischenraum) bestimmen beide Komponenten  $S$  und  $\mathbf{f}$  die winkel- und spektralaufgelöste Streuung, womit sich neue Möglichkeiten ergeben, die Streueigenschaften der Struktur wie gewünscht einzustellen.

Zu den bekannten transparenten Materialien mit dem höchsten Brechungsindex im sichtbaren Bereich gehört Titandioxid (TiO<sub>2</sub>). Prinzipiell ließe sich das Verfahren, wie im vorigen Kapitel diskutiert auch für TiO<sub>2</sub>-Partikel weiterentwickeln, die ebenfalls in geeigneter Größe synthetisiert werden können [104]. Im Folgenden sollen stattdessen An-

ordnungen aus identischen Nanodisks aus dünnen TiO<sub>2</sub>-Schichten hergestellt werden, indem die Strukturen aus dem etablierten Verfahren (Kapitel 4) als Maske genutzt und per Ätzprozess übertragen werden. Über die Schichtdicke kann man zudem die vertikalen Abmessungen  $h$  der Streuer unabhängig vom Partikeldurchmesser  $D$  festlegen und erhält so einen weiteren Designfreiheitsgrad. Die Geometrie der Nanodisks wird im Experiment so ausgewählt, dass sich eine Vielzahl magnetischer und elektrischer Moden ergibt, deren Auswirkungen sowohl auf das Streuverhalten einzelner Nanodisks als auch auf das Streuverhalten des Ensembles experimentell und numerisch untersucht werden. Die Ergebnisse des folgenden Kapitels wurden in Teilen bereits in einem eigenen Zeitschriftenbeitrag veröffentlicht [105].

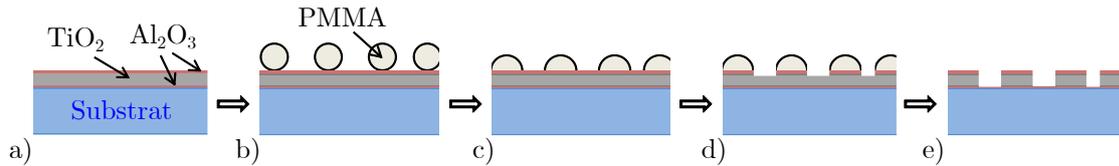
### 5.1 Strukturübertragung in TiO<sub>2</sub> durch RIE

Um das Zusammenspiel von  $S$  und  $f$  beobachten zu können, müssen beide Größen spektral aufeinander abgestimmt sein. Dafür sollten die typischen Abstände der Partikel (Mittelpunktabstände) im Bereich der Wellenlänge liegen. Beim Brechungsindex (s. Abschnitt 3.3.2) des avisierten amorphen TiO<sub>2</sub> von  $n \approx 2,54$  bis 2,31 im Wellenlängenbereich von  $\lambda_0 = 450$  nm bis 1000 nm ergaben vorläufige Simulationen deutliche Resonanzen im sichtbaren und Nahinfrarotbereich bei einem Durchmesser  $D = 500$  nm und einer Höhe  $H = 230$  nm der Nanodisks. Entsprechend wurde die nächst verfügbare Partikelgröße mit  $D = 499$  nm zur Erzeugung der Maske ausgewählt. Die typischen Abstände  $r_0$ , definiert als die Lage des ersten Maximums der radialen Verteilungsfunktion (s. Abbildung 4.11), wurden nach dem bereits vorgestellten Verfahren (Kapitel 4) über die Ionenstärke bei Partikeldeposition auf vergleichbare Maßstäbe wie die Wellenlänge festgelegt und die zu erwartenden Partikelmuster bereits vor Herstellung durch das modifizierte RSA-Modell statistisch vorhergesagt [90].

Wie in Kapitel 3.2 gezeigt, existieren bereits vielversprechende Ansätze zum Strukturieren von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> durch RIE. Im Rahmen dieser Arbeit wurde darauf aufbauend ein verbessertes Prozessschema entwickelt, was den spezifischen Anforderungen, gegeben durch die Ausgangsstruktur aus Polymerpartikeln und potentiellen Anwendungen, gerecht wird:

- Ausreichend hohe Selektivität der Ätzrate gegenüber PMMA, da der Partikeldurchmesser und damit die Dicke der Ätzmaske festgelegt ist.
- Senkrechte bzw. kontrollierte Seitenwandprofile, sowie damit verbunden ein hinreichendes Aspektverhältnis (vertikale zu laterale Strukturgröße) in der Größenordnung 1.
- Geringe Oberflächenrauigkeit  $\ll \lambda_0$ .
- Kompatibilität mit jeweiliger Anwendung und Materialsystem, wie beispielsweise in Solarzellen.

Die Prozessfolge ist schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt. Die einzelnen Teilschritte werden im Folgenden allgemein erläutert, wobei die in Klammern gegebenen Spezifikationen als Beispiele zu verstehen sind und zugleich den in diesem Kapitel diskutierten Proben entsprechen:



**Abbildung 5.1:** Prozessschema zur Strukturübertragung in TiO<sub>2</sub> mit Hilfe von RIE.

- a) Zunächst wird ein Substrat (Glas) mit einem Stapel aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (unten, 13,8 nm), TiO<sub>2</sub> (Mitte, 231,0 nm) und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (oben, 19,5 nm) beschichtet. Die obere Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht ist zur Funktionalisierung (siehe voriges Kapitel) für die Partikeldeposition notwendig. Zudem eignet sich per ALD abgeschiedenes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wegen der gleichmäßigen Bedeckung und chemischen Stabilität sehr gut als Hartmaske für weitere Ätzschritte, wie bereits von Dekker et al. gezeigt wurde [65]. Das TiO<sub>2</sub> macht den Großteil der späteren Nanodisk aus und wird wegen des vergleichsweise hohen Brechungsindex verwendet. Die untere Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht dient im weiteren als Ätzstopp.
- b) PMMA-Partikel (499 nm Durchmesser) werden nach dem im vorigen Kapitel 4 beschriebenen Verfahren aufgebracht und
- c) durch Tempern (30 min bei 155°C) nahe der Glasübergangstemperatur näherungsweise zu Halbkugeln verformt, sodass sie eine definierte Teilfläche des Schichtstapels bedecken. Ein Überblick über geeignete Temperaturen bei verschiedenen Partikelgrößen findet sich in Anhang 2.
- d) Im ersten RIE-Ätzschritt (Oxford Plasmalab 100 System) wird die Partikelstruktur in die obere Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht übertragen. Im hier gezeigten Prozess wird eine Mischung aus BCl<sub>3</sub> (30 sccm) und Argon (20 sccm) bei einem Druck von 10 mTorr verwendet (die Wahl der Ätzgase wurde in Kapitel 3.2 erläutert). Das Plasma wird über ein induktiv gekoppeltes RF-Feld bei 2500 W angeregt, wobei ein zusätzlich kapazitiv gekoppeltes RF-Feld (63 W) eine Selbst-Vorspannung des Plasmas erzeugt (89 V). Anhand flacher Referenzproben mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie mittels Spincoating hergestellter PMMA-Schichten wurde die Ätzrate des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu 1,1 nm/s und die Ätzratenselektivität von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gegenüber PMMA zu 0,4 bestimmt. Ein vollständiges Durchätzen der Maskenschicht lässt sich durch leichtes Überätzen, also längere Ätzzeit (hier 29 s) als eigentlich nötig, sicherstellen.
- e) Im zweiten RIE-Ätzschritt wird die Struktur in die TiO<sub>2</sub>-Schicht übertragen. Bei Reaktion mit Fluor bildet Titan im Gegensatz zu Aluminium relativ flüchtige Verbindungen (s. Abschnitt 3.2). Daher lässt sich TiO<sub>2</sub> mit Hilfe von Fluorchemie selektiv gegenüber Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ätzen. Im hier entwickelten Prozess wird ein Plasma aus CF<sub>4</sub> (40 sccm), O<sub>2</sub> (6 sccm) und Argon (10 sccm) bei einem Druck von 15 mTorr gezündet. Die Anregung geschieht über ein induktiv gekoppeltes RF-Feld (1800 W) und ein kapazitiv gekoppeltes RF-Feld (41 W), was eine Vorspannung (81 V) des Plasmas erzeugt. Einige qualitative Zusammenhänge der RIE-Prozessparameter mit der Strukturgeometrie sind in Anhang 3 dargestellt. Die typische Ätzrate von TiO<sub>2</sub> liegt bei etwa 1,5 nm/s und die Selektivität der Ätzrate gegenüber Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei etwa 29, sodass relativ dünne Maskenschichten genügen. Die zusätzliche Ätzstoppschicht aus

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verleiht dem Prozess Robustheit, indem sie verhindert, dass die Struktur über das TiO<sub>2</sub> hinaus in das Substrat übertragen wird. Im Versuch hat sich außerdem bewährt, die Ätzzeit im zweiten Schritt länger (240 s) als nominell nötig zu wählen, sodass zwischen der Struktur am Ende die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche mit geringer Rauigkeit zurückbleibt und die volle Strukturhöhe sichergestellt wird.

Das CF<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-Ar-Plasma im zweiten Ätzschritt entfernt die Polymerpartikel teilweise, für einige Anwendungen ist aber eine vollständige Entfernung entscheidend. Dies kann durch ein Sauerstoffplasma zwischen erstem und zweiten Schritt sichergestellt werden.

### 5.2 Mikrostruktur und optische Eigenschaften

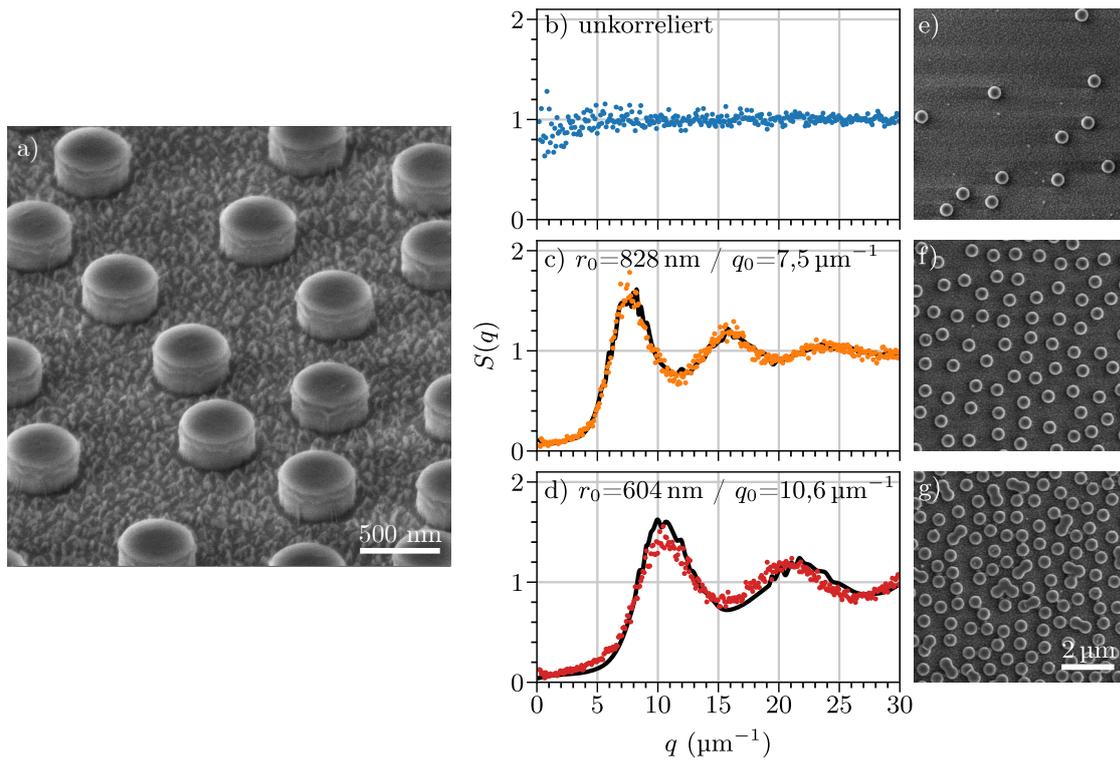
Das Ergebnis des Prozessschemas ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Im Folgenden werden zunächst die strukturellen und anschließend die optischen Eigenschaften beschrieben.

#### Mikrostruktur

Man erhält ein Ensemble praktisch identischer TiO<sub>2</sub>-Zylinder oder -Scheibchen (Nanodisks) mit nahezu senkrechten Flanken und einem Durchmesser von  $D = 455,0 \pm 5,4$  nm und eine Höhe  $H = 231,0$  nm. Die Streuung des Durchmessers ist durch die Streuung der verwendeten PMMA-Partikeldurchmesser zu erklären. Im Vergleich zu den PMMA-Partikeln sind die Nanodisks etwa 10 % kleiner, was vermutlich auf das Tempern der Partikel vor dem Ätzprozess zurückgeht. Streuung und Abweichung zum Zielwert der Höhe  $h$  sind durch die hervorragende Homogenität und Prozesskontrolle bei ALD-Prozessen für die vorliegende Anwendung vernachlässigbar. Es verbleibt eine Restrauigkeit auf der Substratoberfläche zwischen den Zylindern, die aber deutlich kleinere Abmessungen aufweist als beispielsweise die Wellenlänge sichtbaren Lichts.

In einer Serie von Proben wurde die Sättigungspartikeldichte bzw. der typische Partikelabstand  $r_0$  variiert. Zum Vergleich wurde eine Probe mit einer Partikeldichte weit unter der Sättigungsdichte hergestellt, die im Idealfall keine Korrelation der Positionen aufweist, indem das Substrat nur kurzzeitig der Partikelsuspension ausgesetzt wurde. Die mikroskopischen Aufnahmen zeigen im gesättigten Fall (Abbildung 5.2f, g) eine gleichmäßige Anordnung der Nanodisks, während diese bei der ungesättigten Probe nur dünn verteilt an zufälligen Stellen zu finden sind. Der entsprechende Strukturfaktor (Abbildung 5.2b) ist daher  $S(q) \approx 1$  für alle  $q$ , sodass die Probe im folgenden als unkorreliert bezeichnet wird. Die Abweichung von 1 nahe  $q = 0$  rührt daher, dass die Partikel einen Mindestabstand aufweisen, was bei endlicher Dichte von Bedeutung ist, dennoch ist das Muster weitgehend von ungeordneter Natur.

Die Strukturfaktoren der gesättigten Proben weisen das gleiche Erscheinungsbild auf wie im vorigen Kapitel diskutiert und zeigen starke Korrelationen ( $S(q) \neq 1$ ) und Maxima bei  $q_0 = 7,5 \mu\text{m}^{-1}$  und  $q_0 = 10,6 \mu\text{m}^{-1}$ , entsprechend der jeweiligen charakteristischen Abstände  $r_0 = 828$  nm und  $r_0 = 604$  nm (Abbildung 5.2c, d). Auch nimmt  $S(q)$  im Bereich kleiner  $q$  geringere Werte an mit  $S(q \rightarrow 0) \approx 0,05$  und der Hyperuniformitätsindex erreicht mit  $H \approx 0,032$  vergleichbare Werte wie zuvor (s. Kapitel 4.3.5). Bei der weniger dicht beschichteten, gesättigten Probe ( $r_0 = 828$  nm) stimmt die Vorhersage des RSA-Modells weitgehend mit dem Experiment überein. Dagegen ist bei der dichtesten Beschichtung ( $r_0 = 604$  nm) eine Abweichung von  $q_0$  von etwa  $-0,1 \mu\text{m}^{-1}$  zwischen Experiment und Vorhersage zu erkennen. Auch ist das Maximum  $S_{\text{max}}$  im Experiment etwas



**Abbildung 5.2:** a) Detailansicht der Nanodisks. b), c), d) Strukturfaktoren von drei verschiedenen Nanodiskanordnungen. e), f), g) Exemplarische Ausschnitte der Anordnungen in Draufsicht.

geringer, während im Bereich um  $q \approx 5 \mu\text{m}^{-1}$  teilweise größere Werte für  $S(q)$  auftreten. Beide Phänomene können durch das verstärkte Auftreten von Aggregaten bei höheren Partikeldichten erklärt werden, was im Modell nicht berücksichtigt wird. Durch Zugabe von Ionen werden die repulsiven Potentialanteile kurzreichweitiger und so höhere Dichten erreicht. Dabei reduziert sich auch der Potentialwall zwischen Partikeln bei kleinen Abständen und macht irreversible Aggregation wahrscheinlicher (s. Kapitel 2.3.1). Aggregation tritt an zufälligen Stellen (näherungsweise Poisson-verteilt) auf, sodass langreichweitige Schwankungen größer werden (größere  $S(q)$  bei kleinen  $q$ ) und Partikelabstände weniger gleichmäßig (kleinere  $S_{\text{max}}$ ). Bei den Proben in diesem Kapitel betrug der Zahlenanteil von Partikeln, die in Konfigurationen von zwei oder mehr sich berührender Partikel auftraten jeweils 2,6 %, 3,0 %, 9,5 % und 31,2 % für  $r_0 = 828 \text{ nm}$ ,  $713 \text{ nm}$ ,  $649 \text{ nm}$  und  $604 \text{ nm}$ . Wegen der hohen Dichte von Aggregaten bei  $r_0 = 604 \text{ nm}$  kann diese Probe als übersättigt bezeichnet werden, allerdings ist die allgemeine Erscheinung des Strukturfaktors weiterhin intakt. Es ist außerdem zu berücksichtigen, dass alle Strukturen in diesem Kapitel aus flachen Schichten hergestellt wurden und daher binäre Profile ohne Ausdehnung über die Schichtdicke hinaus aufweisen. Die optische Untersuchung dieser Strukturen sollte damit im Vergleich zu Anordnungen von aggregierten Polymerpartikeln (Kapitel 4), die nicht auf die Substratebene begrenzt sind, leichter möglich sein.

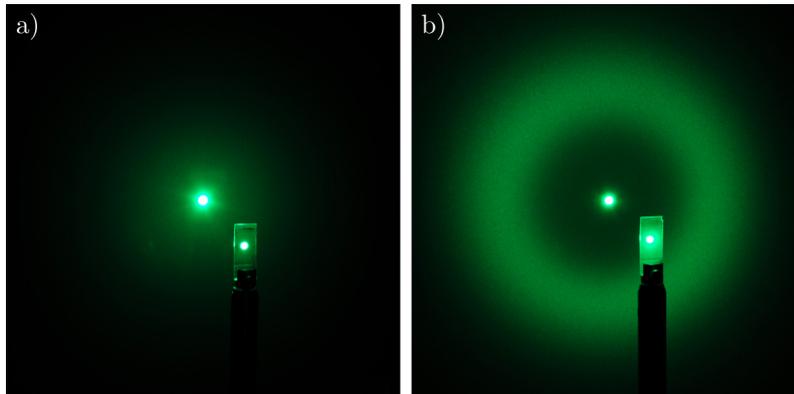
### Lichtstreuung an TiO<sub>2</sub>-Zylindern

Um einen ersten Eindruck von den Streueigenschaften der Strukturen zu bekommen, wurden die Substrate rückseitig durch das kollimierte Licht einer grünen Laserdiode mit  $\lambda_0 = 520 \text{ nm}$  beleuchtet und das projizierte Streulicht von einem Schirm abfotografiert (Abbildung 5.3). Für die unkorrelierte Anordnung der Streuer findet Streuung vorwiegend in Vorwärtsrichtung in den Bereich um die nullte Ordnung (direkte Transmission, mittig im Bild) statt. Für das nHuD Streumuster ergibt sich ein gänzlich anderes Bild: Das Licht wird in größere Winkel gestreut und bildet ein ringförmiges Muster auf dem Schirm. Wie bereits in Abschnitt 4.3.4 diskutiert, geht diese auf die typischen Partikelabstände benachbarter Partikel  $r_0$  und die damit verbundene Phasenbeziehung zurück, die Interferenzeffekte bewirkt, wie beispielsweise verstärkte (Ring) und unterdrückte Streuung (innerhalb des Rings).

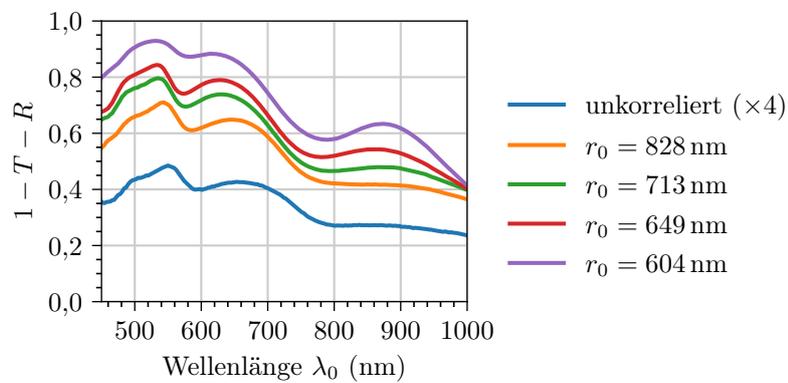
Für die gezeigten und weitere Proben wurde zusätzlich die gesamte, diffus gestreute Leistung  $P_{\text{diff}} = 1 - T - R$  normiert auf die eingestrahlte Leistung in Abhängigkeit der Wellenlänge gemessen (Abbildung 5.4). Die Streuung verändert sich bei allen Proben deutlich mit der Wellenlänge, wobei alle einen ähnlichen Verlauf aufweisen, die Streuung aber insgesamt mit steigender Dichte zunimmt. Die ungeordnete Probe ist hier um den Faktor vier erweitert worden, um den Verlauf besser mit den übrigen Proben vergleichen zu können. Die höchste Streuung von ca. 93 % wird bei  $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$  und  $r_0 = 604 \text{ nm}$  erreicht.

## 5.3 Diskussion

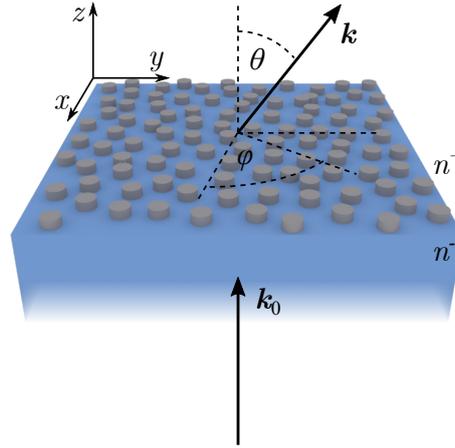
Im Folgenden wird zunächst die Streurichtung näher untersucht und dabei an die Ergebnisse zur Bornschen Näherung im vorigen Kapitel angeknüpft. Anschließend wird die Ursache des charakteristischen Streuspektrums mithilfe der Multipolanalyse diskutiert, und mit spektral- und winkelaufgelösten Messungen in Zusammenhang gebracht. Am En-



**Abbildung 5.3:** Vorwärtsstreuung bei  $\lambda_0 = 520$  nm an Nanodiskstrukturen auf einen Schirm. Im Vordergrund ist jeweils die Probe zu erkennen. a) Unkorrelierte Probe. b) Probe mit  $r_0 = 828$  nm.



**Abbildung 5.4:** Gesamtstreuung an einer Reihe verschiedener Proben. Die Werte der unkorrelierten Probe wurden mit einem konstanten Faktor versehen, um die Wellenlängenabhängigkeit besser sichtbar zu machen.



**Abbildung 5.5:** Skizze der Nanodiskanordnung auf dem Substrat, Koordinatensystem und Notation in diesem Kapitel.

de wird anhand einiger gerechneter RSA-Muster das Potential der maximalen Streuung erörtert und die experimentell hergestellten Proben im Vergleich zur Rechnung eingeordnet.

### 5.3.1 Bornsche Näherung

In Abschnitt 4.3.4 wurde bereits gezeigt, dass die Bornsche Näherung bei zweidimensionalen Streueranordnungen unter senkrechtem Lichteinfall die Vorhersage der Streucharakteristik ermöglicht, allerdings wurden die Zusammenhänge hier nur proportional angegeben. Es ist aber auch eine Vorhersage relativ zur eingestrahlenen Leistung möglich. Das Nanodiskmuster wird durch den unteren Halbraum  $z \leq 0$  von der Substratseite (Brechungsindex  $n^- = 1.52$ ) aus beleuchtet (Abbildung 5.5) und streut in den oberen Halbraum mit  $n^+ = 1$ . Die Beleuchtung ist eine ebene Welle mit x-Polarisation, also  $\mathbf{E}_{\text{in}}(\mathbf{r}) = E_0 \hat{\mathbf{x}} e^{i(k_0 z - \omega t)}$ . Die Fernfeldstreuung mit  $kr \gg 1$  lässt sich als Kugelwelle ausdrücken mit

$$\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}) = E_0 \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{r} \mathbf{f}, \quad (5.1)$$

wobei die zeitliche Abhängigkeit  $e^{-i\omega t}$  hier vernachlässigt wird. Der Formfaktor  $\mathbf{f} = \mathbf{f}(\hat{\mathbf{E}}_0, \mathbf{k}_0, \mathbf{k})$  beschreibt die normalisierte Streuamplitude eines individuellen Streuers, also dessen Abstrahlmuster, bei gegebener Polarisation  $\hat{\mathbf{E}}_0 = \mathbf{E}_0 / |\mathbf{E}_0|$  und den Wellenvektoren einfallender und gestreuter Welle  $\mathbf{k}_0$  und  $\mathbf{k}$ . Für den differentiellen Streuquerschnitt eines individuellen Partikels  $|\mathbf{f}|^2 = \frac{d\sigma}{d\Omega}$  existieren für einige Spezialfälle analytische Lösungen, wie etwa die Mie-Theorie für sphärische Partikel (s. auch Abschnitt 2.4). Es können aber auch Lösungen für beliebige Streuer durch numerisches Lösen der Maxwell-Gleichungen gewonnen werden, wie im vorliegenden Fall unter Einsatz kommerzieller Software [106]. Die Brechungsindizes der Materialien sind in Abschnitt 3.3.2 dargestellt.

Um die Spekularanteile  $T_{\text{spec}}$  und  $R_{\text{spec}}$  zu berechnen, berücksichtigen wir die Streubeiträge 5.1 der individuellen Streuer in einer Anordnung mit der Zahlendichte  $\rho$  senkrecht zum Substrat in Vorwärts- ( $\mathbf{k}^+ = k_0 \mathbf{e}_z$ ) und Rückwärtsrichtung ( $\mathbf{k}^- = -n^- k_0 \mathbf{e}_z$ ) in

ihrem asymptotischen Grenzwert (nach [107])

$$T_{\text{spec}} = \frac{n^+}{n^-} \left| \mathbf{t}\hat{\mathbf{E}}_0 + \rho \frac{2\pi}{i|\mathbf{k}^+|} \mathbf{f}(\mathbf{k}^+) \right|^2, \quad (5.2)$$

$$R_{\text{spec}} = \left| \mathbf{r}\hat{\mathbf{E}}_0 + \rho \frac{2\pi}{i|\mathbf{k}^-|} \mathbf{f}(\mathbf{k}^-) \right|^2. \quad (5.3)$$

Neben Streuung an den Partikeln tritt Transmission und Reflexion an den planaren Grenzflächen des Substrats auf mit den (Fresnel-) Amplitudenkoeffizienten  $\mathbf{t}$  und  $\mathbf{r}$ . Wenn alle Streuer in einer Ebene liegen, sind ihre Streufelder mit Ausbreitungsrichtung senkrecht zur Ebene phasengleich und interferieren mit reflektierten und transmittierten Feldern der planaren Grenzfläche  $\mathbf{t}\hat{\mathbf{E}}_0$  und  $\mathbf{r}\hat{\mathbf{E}}_0$ . Sofern man Absorption vernachlässigen kann, muss die übrige gestreute Leistung im Diffusanteil  $P_{\text{diff}}$  zu finden sein:

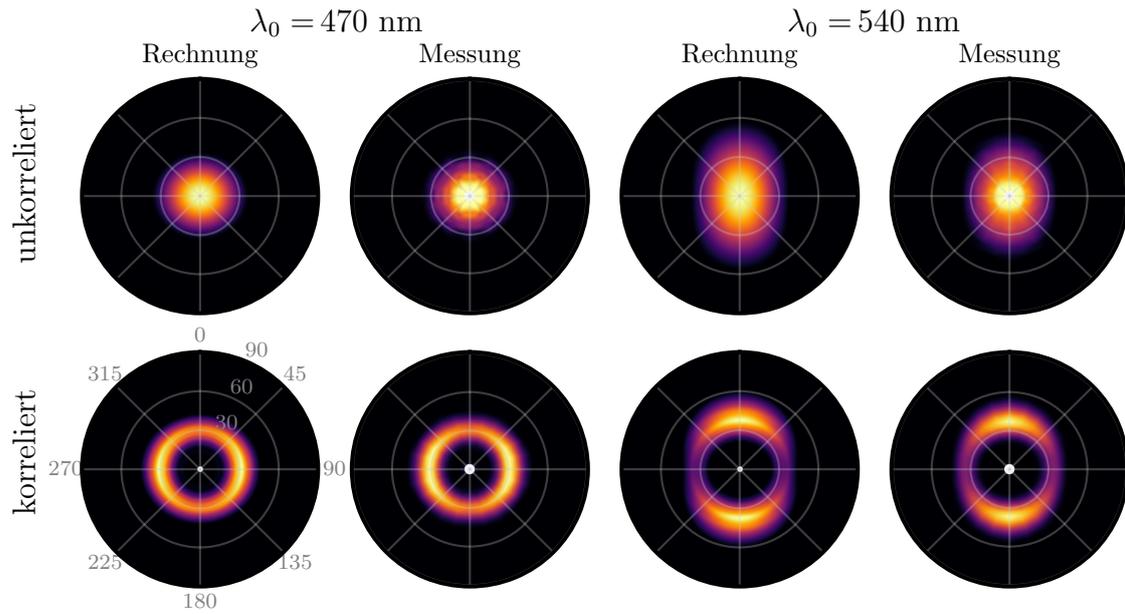
$$1 - T_{\text{spec}} - R_{\text{spec}} = P_{\text{diff}}. \quad (5.4)$$

Unter Vernachlässigung der Kopplung zwischen Streuern hat ihre Anordnung tatsächlich keine Auswirkung auf den Diffusanteil. Lediglich ihre Dichte  $\rho$  und der Formfaktor  $\mathbf{f}$  sind entscheidend. Mit dieser Erkenntnis lässt sich nun eine geeignete Skalierung für die winkel aufgelöste Streuung ARS finden, da  $P_{\text{diff}} = \int_{\Omega} \text{ARS} \, d\Omega$ . Zugleich ist die ARS proportional zur individuellen Streuantwort  $|\mathbf{f}|^2$  moduliert mit dem Strukturfaktor  $S(q = k_{\parallel})$ , wobei  $k_{\parallel}$  die Projektion des Wellenvektors der gestreuten Welle  $\mathbf{k}$  auf die Substratebene darstellt:

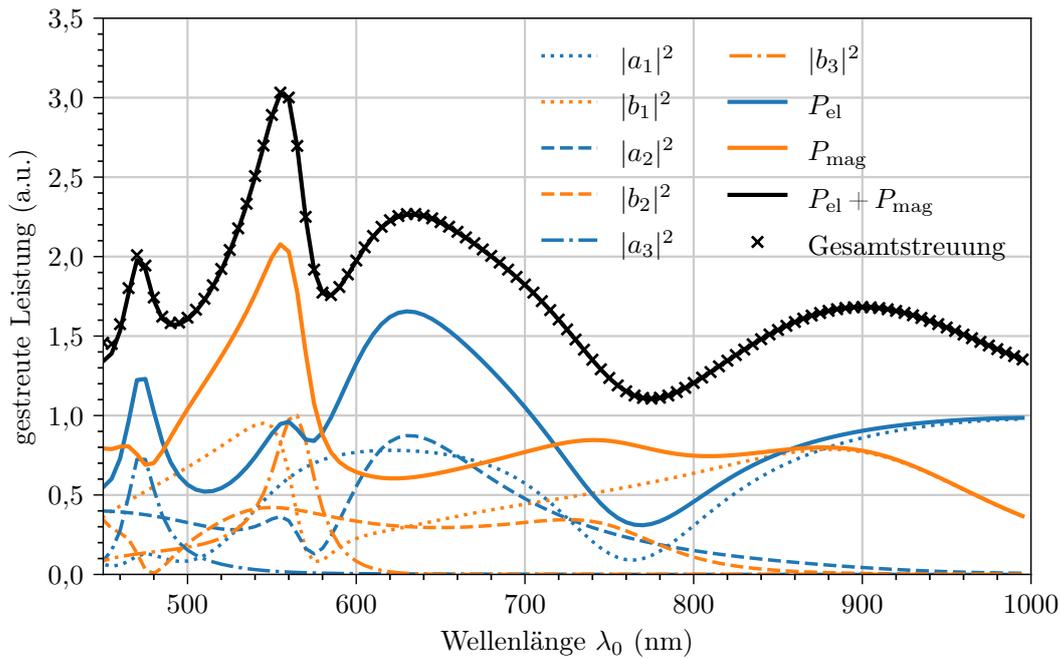
$$\text{ARS} = \frac{P_{\text{diff}}}{\int_{\Omega} |\mathbf{f}|^2 S \, d\Omega} \cdot |\mathbf{f}(\mathbf{k})|^2 S(k_{\parallel}). \quad (5.5)$$

Der Vorteil dieses Ansatzes gegenüber der rigorosen Lösung der Maxwell-Gleichungen liegt hier darin, dass auch die Streuantwort ausgedehnter Partikelanordnungen ohne großen numerischen Aufwand vorhergesagt werden kann. Neben  $\mathbf{f}$  ist dafür lediglich der Strukturfaktor  $S(q)$  erforderlich, der entweder aus dem Experiment gewonnen oder beispielsweise durch den RSA-Ansatz aus Kapitel 4 vorhergesagt werden kann. Einschränkungen für diese Näherung werden im Verlauf des Kapitels diskutiert.

Abbildung 5.6 zeigt die Ergebnisse einer solchen Streufeldrechnung im Vergleich zu winkel- und polarisationsaufgelösten Messungen bei zwei verschiedenen Wellenlängen. Die Streumuster entsprechen weitgehend den fotografierten Mustern aus Abbildung 5.3. Die Rechnungen basieren auf dem Strukturfaktor  $S(q)$  aus dem RSA-Algorithmus (mit  $r_0 = 828 \text{ nm}$  für das Muster mit Korrelation, untere Reihe) und den Formfaktoren  $\mathbf{f}$  aus FEM-Simulationen. Für das unkorrelierte Muster gilt  $S(q) \approx 1$  (obere Reihe), daher entspricht die Streuung der eines Einzelpartikels mit  $\text{ARS} \propto |\mathbf{f}|^2$ . Die stärkste Intensität wurde um  $\theta = 0^\circ$  berechnet bzw. gemessen und fällt mit steigendem  $\theta$  schnell ab. Dagegen bildet die korrelierte Probe das bekannte ringförmige Muster aus. Beispielsweise für  $\lambda = 540 \text{ nm}$  zeigt sich, dass  $\int_{\theta} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \text{ARS} \, d\Omega = 80\%$  der vorwärts gestreuten Leistung im unkorrelierten Fall in Winkel  $\theta < 48^\circ$  emittiert werden. Im korrelierten Fall wird der gleiche Anteil in Winkel  $25^\circ < \theta < 56^\circ$  emittiert. Anders als bei Beleuchtung mit unpolarisiertem Licht (Abbildung 5.3) sind die Streumuster in Abbildung 5.6 nicht rotationssymmetrisch, sondern zeigen eine Abhängigkeit zur Polarisationsrichtung  $\varphi$  des linear polarisierten einfallenden Lichts. Vor allem bei  $540 \text{ nm}$  und der korrelierten Probe erkennt man entlang  $\varphi$  deutliche Unterschiede mit der höchsten Intensität in Richtung  $\varphi = 0^\circ$ .



**Abbildung 5.6:** Berechnete und gemessene winkelaufgelöste Streuung  $\text{ARS}(\theta, \varphi)$  einer unkorrelierten (oben) und einer korrelierten bzw. nHuD Anordnung (unten) von Nanodisks bei zwei verschiedenen Wellenlängen  $\lambda_0$ . Die Strukturfaktoren sind in Abbildung 5.2b und e dargestellt. Das einfallende Licht ist in x-Richtung linear polarisiert. Die Messung beginnt bei  $\theta = 4^\circ$  um direkt transmittiertes Licht auszuschließen (s. Kapitel 3.3.3).



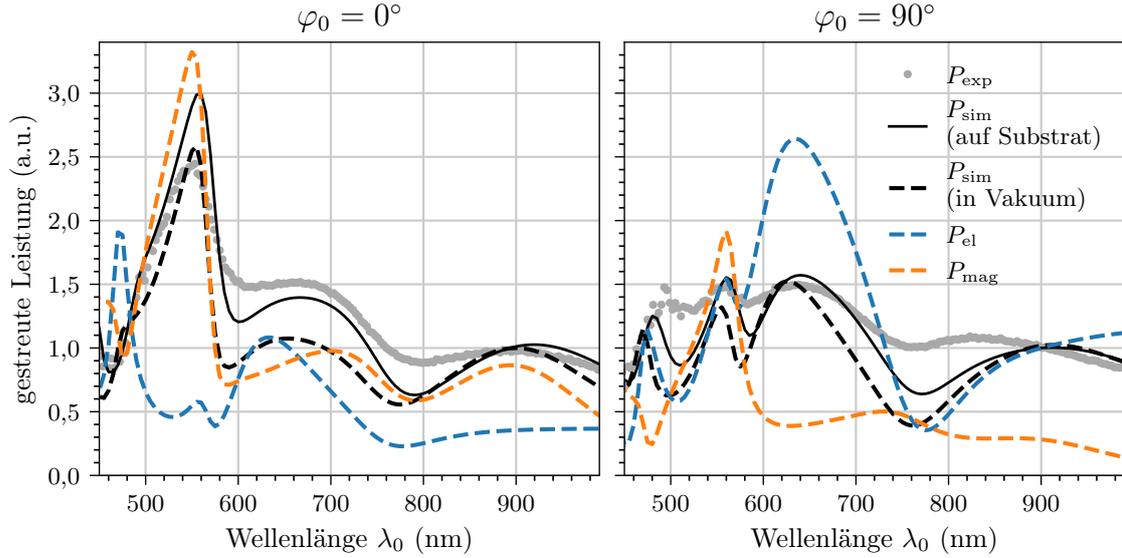
**Abbildung 5.7:** Multipolentwicklung nach elektrischen ( $a_i$ ) und magnetischen ( $b_i$ ) Dipolen ( $i = 1$ ), Quadrupolen ( $i = 2$ ) und Oktupolen ( $i = 3$ ).  $P_{el}$  ( $P_{mag}$ ) ist die Streuung allein durch elektrische (magnetische) Moden bis zur dritten Ordnung. Die Gesamtstreuung beinhaltet auch alle Moden höherer Ordnung.

Zudem reicht die Streuung bei  $\varphi = 0^\circ$  in größere Winkel  $\theta$  als bei  $\varphi = 90^\circ$ . Bei 470 nm findet man größere Streuwinkel  $\theta$  und die stärkste Intensität dagegen in Richtung  $\varphi = 90^\circ$ , allerdings ist der Kontrast hier etwas geringer. Die gleichen Tendenzen sind, schwächer ausgeprägt, auch bei der unkorrelierten Probe zu erkennen.

### 5.3.2 Multipolentwicklung

Um die Ursache der spektralen Verteilung des Streulichts insgesamt (Spektren in Abbildung 5.4) und der Polarisationsabhängigkeit der Streurichtung zu klären, wurde eine Multipolentwicklung eines isolierten Nanodisk-Streuers mit identischen Dimensionen wie im Experiment und mithilfe der integrierten Funktion einer FEM-Software<sup>1</sup> durchgeführt (s. auch Abschnitt 2.4). Dabei handelt es sich um eine kommerzielle Implementierung basierend auf den Arbeiten von Garcia-Santiago et al. [51]. Bisher ist dies nur an einem Streuer im homogenen Medium möglich, die Erkenntnisse lassen sich aber auch auf den vorliegenden Fall des Streuers auf einem Substrat übertragen, wie die weitere Diskussion zeigen wird. Die Koeffizienten der Entwicklung sind als Betragsquadrate in Abbildung 5.7 bis zur Ordnung von Oktupolen ( $i = 3$ ), jeweils für elektrische ( $a_i$ ) und magnetische ( $b_i$ ) Multipole dargestellt. Zusätzlich wurde die Gesamtstreuung durch Integration über eine geschlossene Fläche um den Streuer berechnet und zeigt eine deutliche Übereinstimmung mit der Summe der Beiträge bis zur dritten Ordnung,  $P_{el} + P_{mag}$ , bis auf leichte Abweichungen bei kurzen Wellenlängen nahe  $\lambda_0 = 450$  nm. Folglich werden Beiträge höherer

<sup>1</sup>JCMwave JCMsuite



**Abbildung 5.8:** Vorwärtsstreuung  $P(\varphi_0, \lambda)$  in die  $xz$ -Ebene ( $\varphi_0 = 0^\circ$ ) und die  $yz$ -Ebene ( $\varphi_0 = 90^\circ$ ). Die experimentellen Daten für  $P_{\text{exp}}$  sind Messungen der unkorrelierten Probe. Die Simulationen von  $P_{\text{sim}}$  wurden für eine isolierte Nanodisk umgeben von Vakuum und eine Nanodisk auf einem Glassubstrat durchgeführt.  $P_{\text{el}}$  und  $P_{\text{mag}}$  sind die elektrischen und magnetischen Streubeiträge der isolierten Nanodisk aus Abbildung 5.7.

Ordnung als  $i = 3$  in dieser Betrachtung nicht berücksichtigt. Es zeigt sich, dass jedes der charakteristischen Maxima im Streuspektrum aus den Beiträgen mehrerer Moden zusammengesetzt ist. Wenn man allerdings die Summen der elektrischen  $P_{\text{el}}$  und magnetischen Anteile  $P_{\text{mag}}$  vergleicht, lassen sich bestimmte Maxima vor allem auf die jeweiligen Beiträge zurückführen. Beispielsweise geht das Maximum bei  $\lambda_0 = 470$  nm vor allem auf elektrische Moden zurück, das Maximum bei  $\lambda_0 = 540$  nm vor allem auf magnetische.

Abbildung 5.8 zeigt die gestreute Leistung  $P(\varphi_0, \lambda_0) = \int_0^{\pi/2} \int_{\varphi_0 - \Delta\varphi/2}^{\varphi_0 + \Delta\varphi/2} ARS(\lambda_0) d\Omega$  in Vorwärtsrichtung für eine Nanodisk auf dem Substrat und in Vakuum im Vergleich, jeweils für Polarisationswinkel  $\varphi_0 = 0^\circ$  und  $\varphi_0 = 90^\circ$ . Lediglich die Ausprägung der jeweiligen Maxima ist geringfügig unterschiedlich, sodass auch von der Ausbildung vergleichbarer Moden beim Nanodisk-Streuer mit und ohne Substrat ausgegangen wird. Die experimentellen Daten der unkorrelierten Probe  $P_{\text{exp}}$  zeigen vergleichbare Spektren, allerdings sind die Extrema etwas weniger ausgeprägt. Es ist zu berücksichtigen, dass die unkorrelierte Probe eine sehr geringe Dichte an Streuern aufweist und daher selbst eine geringe, breitbandige Hintergrundstreuung das Spektrum der zu untersuchenden Streuerscheiben verwischt, wie schon beim  $1 - T - R$ -Spektrum in Abbildung 5.3 zu erkennen ist.

Die im Nanodisk-Streuer angeregten elektrischen Momente weisen eine gemeinsame Symmetrieebene auf, welche zugleich die Ebene verstärkter Streuung ist [27, 53]. Im Experiment ist dies die  $yz$ -Ebene, sodass bei 470 nm (starke elektrische Beiträge  $a_i$ ) die Streuung verstärkt bei  $\varphi = 90^\circ$  beobachtet wird (Abbildung 5.6). Analog dazu existiert eine Symmetrie- und Streuebene für die magnetischen Momente, nun aber senkrecht dazu in der  $xz$ -Ebene und entsprechend die stärkere Streuung in  $\varphi = 0^\circ$  bei 540 nm (starke ma-

netische Beiträge  $b_i$ ). Bei beiden Wellenlängen tragen jeweils Momente höherer Ordnung wesentlich zur Streuung bei, die bei der einzelnen Nanodisk (bzw. unkorrelierter Anordnung) vor allem in kleine Winkel  $\theta$  emittieren. Da sich hier gerade die  $yz$ - und  $xz$ -Ebene schneiden, fällt die  $\varphi$ -Abhängigkeit der Streuung relativ gering aus. Erst durch die Korrelation der Streuerpositionen, insbesondere durch die nHuD Anordnung mit Unterdrückung der Streuung in kleine Winkel, führt die  $\varphi$ -Abhängigkeit zu einem deutlichen, räumlichen Kontrast. In konkreten Zahlen ausgedrückt steigt der Kontrast  $P(\varphi_0 = 0^\circ)/P(\varphi_0 = 90^\circ)$  bei  $\lambda_0 = 540$  nm von 2,2 im unkorrelierten Fall auf 5,2 bei der nHuD Anordnung.

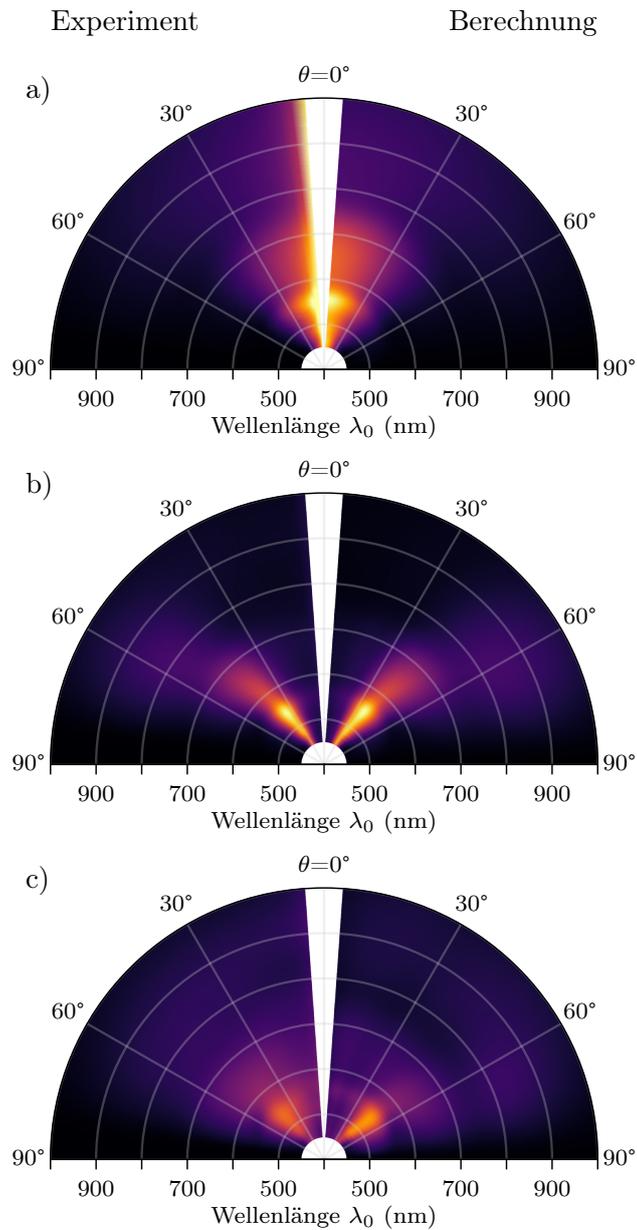
Die Diskussion um die Polarisations- und Winkelabhängigkeit der Streuung weist auf eine mögliche Anwendung der gezeigten Strukturen hin. Durch das Zusammenspiel der beiden Eigenschaften nHuD (bzw. HuD) und Mie-Resonanzen ist es möglich, Licht abhängig von seiner Polarisation zu strukturieren. Die Isotropie ist eine einzigartige Eigenart von HuD Strukturen, die es zusammen mit der Polarisationsabhängigkeit der Streuung an einzelnen Nanodisks erlaubt, das gestreute Feld durch Änderung der Polarisation der Beleuchtung zu rotieren. Zwar wurden die Strukturen nicht dahingehend optimiert, allerdings ermöglicht die direkte Vorhersage der Streumuster durch den Ansatz in Abschnitt 5.3.1 auch diese Optimierung.

### 5.3.3 Winkel- und spektralaufgelöste Streuung

Abbildung 5.9 zeigt die winkel- und spektral aufgelöste Streuung  $ARS(\theta, \lambda_0)$  über den gesamten experimentell erfassten Spektralbereich. Da die Polarisationsabhängigkeit im vorigen Abschnitt diskutiert wurde, ist hier nur die Antwort bei Beleuchtung mit unpolariertem Licht dargestellt, was einer Mittlung über  $\varphi$  entspricht. Abbildung 5.9a vergleicht die gemessene mit der durch Bornsche Näherung berechnete Streuung an der unkorrelierten Probe. Beide stimmen weitgehend überein. Da der Strukturfaktor hier kaum von Bedeutung ist ( $S(q) \approx 1$ ), entspricht das Verhalten weitgehend dem des Einzelstreuers. Abbildung 5.9b und c zeigen die Streuantwort von nHuD Mustern mit typischen Streuerabständen von je  $r_0 = 828$  nm und  $r_0 = 604$  nm, die entsprechenden Strukturfaktoren wurden bereits in Abbildung 5.2 gezeigt. Zum Vergleich ist links jeweils die experimentell gemessene und rechts die durch Gleichung 5.5 berechnete Streuung dargestellt. Wie im vorigen Abschnitt bereits für einzelne Wellenlängen gezeigt, stimmen auch hier Experiment und Rechnung weitgehend überein.

Die unkorrelierte Probe bzw. die simulierte einzelne Nanodisk streut breitbandig vor allem in Vorwärtsrichtung um  $\theta = 0^\circ$ , wobei die stärkste Streuung um  $\lambda_0 = 560$  nm auftritt und vor allem auf die starken magnetischen Moden in diesem Wellenlängenbereich zurück geht (s. auch Abbildung 5.7). Die nHuD Probe der mittleren Reihe wurde für einzelne Wellenlängen bereits im vorigen Abschnitt diskutiert und zeigt das gleiche Verhalten über das gesamte Spektrum mit einer ringförmigen Verteilung der Streuung. Für Wellenlängen im Bereich  $450 \text{ nm} \leq \lambda_0 < 750 \text{ nm}$  bleibt der Schwerpunkt der Streurichtung zunächst nahezu konstant im Winkelbereich  $30^\circ < \theta < 50^\circ$ , um dann ab  $\lambda_0 \geq 750 \text{ nm}$  abrupt auf den Winkelbereich  $50^\circ < \theta < 70^\circ$  überzugehen.

Sowohl bei periodischen als auch bei nHuD Strukturen wird die Lichtstreuung maßgeblich durch Korrelationen der Streuerpositionen und damit verbundenen Phasenbeziehungen zwischen Beiträgen einzelner Streuer bestimmt, was einen Vergleich der beiden Arten von Strukturen nahelegt. Der Strukturfaktor  $S(q)$  lässt sich für jede Wellenlänge  $\lambda_0$  auch in Abhängigkeit des Streuwinkels  $\theta = \arcsin(\lambda_0 q / 2\pi)$  unter senkrechter Beleuchtung dar-



**Abbildung 5.9:** Gemessene und berechnete Vorwärtsstreuung  $\text{ARS}(\theta, \lambda_0)$ . a) Unkorrelierte Probe bzw. Einzelstreuer. b)  $r_0 = 828 \text{ nm}$ . c)  $r_0 = 604 \text{ nm}$ . Die Farbskalierung ist jeweils für Experiment und Berechnung, sowie für b) und d) identisch. Um direkt transmittiertes Licht auszuschließen sind nur Werte für  $\theta \geq 4^\circ$  dargestellt.

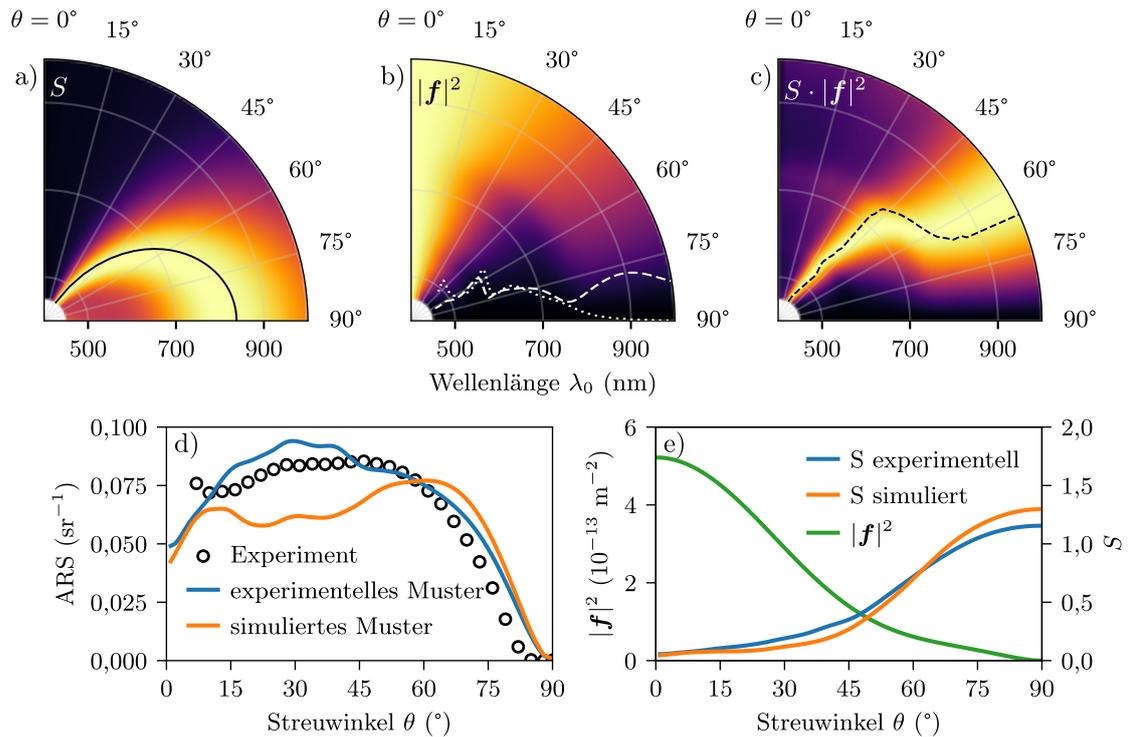
stellen (hier nur  $S$ , farbcodiert in Abbildung 5.10a, für  $r_0 = 828$  nm). Die schwarze Linie repräsentiert das Maximum  $S_{\max} = S(q_0)$  des Strukturfaktors. Für eine Gitteranordnung von Streuern besteht der Strukturfaktor aus einer Reihe schmaler Maxima (im Idealfall Dirac-Deltafunktionen), welche für eine Gitterperiode  $a = r_0$  gerade eine solche schwarze Linie zieht, hier allerdings nur gültig für bestimmte  $\varphi$ , entsprechend der Rotationssymmetrie des Gitters. Die Linie entspricht dann einer Beugungsordnung und das Gitter streut Licht nur in genau diese Winkel, was auch heißt, dass oberhalb einer Grenzwellenlänge  $\lambda_0 > a$  keine Streuung außer in Normalrichtung stattfinden kann. Im Gegensatz dazu ist der Strukturfaktor der nHuD Anordnung eine kontinuierliche Funktion, die zu kleinen  $q$  bzw. großen Wellenlängen in Abbildung 5.10a kontinuierlich abfällt. Das ermöglicht eine spektral breite Verteilung der Streuung und so teilweise auch in Bereiche  $\lambda_0 > r_0$ . Bei vollständig hyperuniformen Strukturen verschwindet die Streuung mit  $q \rightarrow 0$ , im Fall von unsichtbar-hyperuniformen Strukturen existiert darüber hinaus ein Bereich  $0 < q \leq Q$  für den der Strukturfaktor vollständig verschwindet, sodass auch hier von einer Grenzwellenlänge gesprochen werden kann. Ein Beispiel wurde in Kapitel 2 gezeigt. Anders als im periodischen Fall ist die Grenzwellenlänge aber nicht allein durch den typischen Streuerabstand  $r_0$  bzw. die Gitterperiode  $a$  bestimmt, sondern kann deutlich größer sein.

Der Vergleich von Abbildung 5.10a mit Abbildung 5.9b zeigt deutlich, dass die Winkelabhängigkeit der Streuung nicht allein durch den Strukturfaktor bestimmt sein kann, sondern ebenso auch durch den Formfaktor  $\mathbf{f}$  beeinflusst wird. Das Streumuster  $|\mathbf{f}|^2$  einer einzelnen Nanodisk ist noch einmal in Abbildung 5.10b dargestellt, hier allerdings normiert auf die Maximalintensität bei jeder Wellenlänge, sodass die Winkelabhängigkeit deutlicher herausgestellt wird. Bis zu einer Wellenlänge  $\lambda_0 \leq 800$  nm ist die Streuung in etwa auf Winkel  $\theta \leq 45^\circ$  begrenzt und geht ab  $\lambda_0 > 800$  nm relativ plötzlich auf größere Winkel bis  $\theta \leq 75^\circ$  über.

Das Verhalten kann durch die Multipolentwicklung (Abbildung 5.7) erklärt werden. Zum Vergleich mit dem Formfaktor ist in Abbildung 5.10b die Summe der elektrischen und magnetischen Dipolbeiträge (gestrichelte weiße Linie) und die Summe der Moden höherer Ordnung (gepunktete Linie) skizziert. Das Streufeld entsteht immer durch Interferenz aller Beiträge der angeregten Moden. Dipole emittieren stärker isotrop, während Moden höherer Ordnung oft Abstrahlkeulen aufweisen. Ab ca.  $\lambda_0 > 800$  nm dominieren Dipolmoden und ihre Abstrahlung in große Winkel wird kaum beeinflusst durch Moden höherer Ordnung. Bei  $\lambda_0 \leq 800$  nm werden dagegen auch Quadrupole und Oktupole angeregt, und Interferenz führt zu stärkerer Vorwärtsstreuung in kleine Winkel  $\theta$ .

Die Gesamtstreuung am Partikelmuster nach Gleichung 5.5 mit Strukturfaktor  $S$  und Formfaktor  $\mathbf{f}$  ist noch einmal in Abbildung 5.10c dargestellt. Dieselben Daten wurden in Abbildung 5.9 bereits gezeigt, hier allerdings normiert auf das Maximum bei der jeweiligen Wellenlänge, um die Winkelabhängigkeit der Streuung deutlicher sichtbar zu machen. Zusätzlich ist in Abbildung 5.10c eine Konturlinie eingezeichnet, die entlang eines konstanten Werts  $|\mathbf{f}|^2 = 0,35$  des normierten Streumusters aus Abbildung 5.10b führt. Dies ist der Wert, der gerade bei Wellenlänge  $\lambda_0 = 560$  nm und Winkel  $\theta = 35^\circ$  maximaler Streuung aus Abbildung 5.9b erreicht wird. Ähnlich wie im vorigen Kapitel 4 schon für eine Wellenlänge gezeigt (s. Abbildung 4.14), verschiebt die Streucharakteristik des Einzelpartikels die Streuung zu kleineren Winkeln, als man es allein durch den Strukturfaktor  $S$  erwarten würde. Der Vergleich der Konturlinie in Abbildung 5.10c mit der maximalen Streuung am Muster (hellgelber Bereich) macht den Einfluss des Einzelpartikels deutlich.

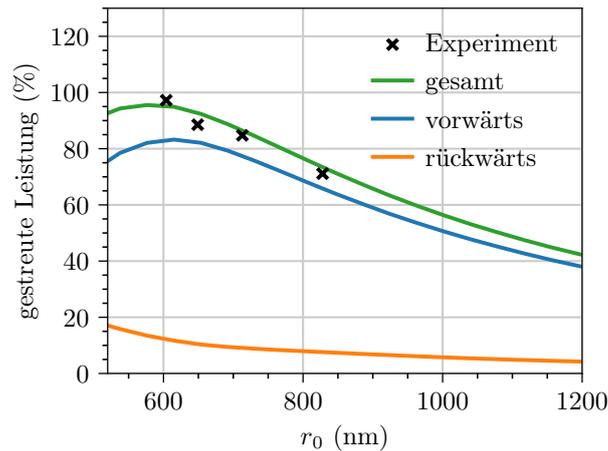
Ganz im Gegensatz dazu bestimmt bei Beugung am periodischen Gitter allein die An-



**Abbildung 5.10:** a) Strukturfaktor  $S = S(\theta, \lambda_0)$  des Partikelmusters mit  $r_0 = 828$  nm bei senkrechter Beleuchtung. b) Einzelpartikelstreuung  $|\mathbf{f}|^2$  für unpolarisiertes Licht, jeweils normiert auf höchste Streuung je Wellenlänge  $\lambda_0$ . Als gestrichelte Linie ist die Summe der Streubeiträge der elektrischen und magnetischen Dipolmomente einer isolierten Nanodisk skizziert. Gepunktet ist die Summe über alle Beiträge höherer Moden. c) ARS( $\theta, \lambda_0$ ) für die Nanodiskstruktur mit  $r_0 = 828$  nm, jeweils normiert auf die höchste Streuung je Wellenlänge. Die gestrichelte Linie folgt der Kontur für  $|\mathbf{f}|^2 = 0,35$  aus Abbildung b. d) Experimentell gemessene Streuung pro Raumwinkelelement, sowie berechnet aus experimentell hergestelltem und simuliertem Partikelmuster. e) Einzelpartikelstreuung  $|\mathbf{f}|^2$  und Strukturfaktor  $S$  aus experimentell hergestelltem und simuliertem Partikelmuster.

ordnung der Streuer die Richtung und die Streuung des Einzelpartikels  $\mathbf{f}$  hat lediglich Einfluss auf die Intensität der Beugungsordnung. Für eine völlig randomisierte Verteilung von Streuern mit  $S(q) = 1$  andererseits ist die Richtung allein durch  $\mathbf{f}$  gegeben. Demnach ist die Möglichkeit, die Streurichtung durch das Zusammenspiel von  $S(q)$  und  $\mathbf{f}$  genau einzustellen, eine Besonderheit von Strukturen mit korrelierter Unordnung.

Das Zusammenspiel von  $S(q)$  und  $\mathbf{f}$  ist sehr empfindlich, wie das Beispiel von  $r_0 = 604$  nm zeigt. Die gemessene ARS( $\theta, \lambda_0$ ) ist in Abbildung 5.9c (links) dargestellt. Tatsächlich reproduziert die Rechnung basierend auf dem simulierten Partikelmuster mittels RSA-Algorithmus (rechts) das Streulichtmuster nicht gleichermaßen übereinstimmend wie bei  $r_0 = 828$  nm (Abbildung 5.9b). Die ARS( $\theta, \lambda_0 = 700$  nm) bei einer ausgesuchten Wellenlänge macht das besonders deutlich (Abbildung 5.10d). Die berechnete Streuung auf



**Abbildung 5.11:** Gestreute Leistung an Nanodiskstrukturen mit verschiedenen typischen Abständen  $r_0$ . Zusätzlich zu den experimentellen Daten wurde die Streuung an einer Reihe von RSA-Mustern berechnet.

Basis des simulierten RSA-Musters weicht deutlich vom Experiment ab. Verwendet man dagegen  $S$  des experimentell erreichten Musters (aus SEM-Aufnahmen), wird die Übereinstimmung deutlich besser. Die Abweichungen sind auch im Strukturfaktor  $S$  selbst zu erkennen (Abbildung 5.10e). Wie bereits diskutiert, führt der relativ hohe Anteil an Aggregaten (30,2%) bei  $r_0 = 604$  nm zum Verschmieren von  $S$ , wodurch größere Streuung bei  $\theta < 60^\circ$  auftritt.

Über die hier gezeigten Ergebnisse hinaus sei an dieser Stelle noch angemerkt, dass in der Realität immer Korrelationen zu erwarten ist, selbst bei Strukturen die als ungeordnet angelegt sind. Dies liegt zum einen an den Eigenarten der Herstellungsmethoden, zum anderen an der finiten Größe der Streuelemente. Bei schwarzem Silizium beispielsweise lassen sich die Korrelationslängen über die Parameter des Trockenätzprozesses beeinflussen, was auch Einfluss auf den Lichteinfang für entsprechende Solarzellen hat [108, 109].

Im Bereich der Nanophotonik werden wegen ihrer hervorragenden Streueigenschaften häufig Partikel mit Durchmessern im Bereich der Wellenlänge verwendet, welche Licht vorwiegend in Vorwärtsrichtung (kleine  $\theta$ ) streuen. Sofern der Strukturfaktor im Bereich um  $q = 0$  nennenswerte Größen annimmt, wird daher auch die Gesamtstruktur in Vorwärtsrichtung streuen. Die Kenntnis von unsichtbar-HuD Strukturen ermöglicht es, die Vorwärtsstreuung in kleine Winkel gezielt zu unterbinden und in andere Winkel zu verlagern.

#### 5.3.4 Höchstmögliche Streuung für RSA-Muster

Im Experiment wird der diffuse Streuanteil  $P_{\text{diff}} = 1 - T - R$  im Bereich von 532 nm am höchsten (Abbildung 5.4). Die Messung ist allerdings durch Reflexion an der planaren Rückseite des Glassubstrats verfälscht und gibt nicht die Streuung an der strukturierten Seite wieder. Dies lässt sich korrigieren, indem die eingestrahlte (und nach Streuung im Glas reflektierte) Leistung um die Fresnel-Reflexion korrigiert wird. Wegen der starken diffusen Streuung wird spekulare Mehrfachreflexion hier als vernachlässigbar angenommen.

Die so bestimmte gestreute Leistung an der Struktur (Abbildung 5.11) bei  $\lambda_0 = 532$  nm ist mit 97,2% bei  $r_0 = 604$  nm entsprechend höher. Zusätzlich ist die Gesamtstreuung für eine Reihe von simulierten RSA-Mustern mit verschiedenen  $r_0$  dargestellt, wobei der kleinste dargestellte Wert  $r_0$  der RSA-Sättigungsdichte entspricht [96]. Der Verlauf deckt sich weitgehend mit den experimentellen Ergebnissen, wobei die Abweichungen durch die Diskussion im vorigen Abschnitt gut zu erklären sind (s. auch Abbildung 5.10d). Anhand dieser Ergebnisse wird auch klar, dass die höchstmögliche Streuung im Experiment praktisch schon erreicht wurde und nicht durch höhere Dichte (geringeres  $r_0$ ) gesteigert werden kann. Die diffus gestreute Leistung ist nach der Diskussion in Abschnitt 5.3.1 näherungsweise unabhängig von der Anordnung der Streuer und lediglich ihre Dichte ist entscheidend. Allerdings hat die Anordnung Einfluss auf die Verteilung auf Vorwärts- und Rückwärtsrichtung der Streuung. Nahe der Sättigungsdichte (untere Grenze für  $r_0$  in Abbildung 5.11) wird der Strukturfaktor für einen weiten Winkelbereich klein (s. auch Abbildung 5.10e) und Licht kann nicht mehr gestreut werden. Stattdessen tritt vermehrt Rückstreuung ins Substrat auf.

### 5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Übertragung der Partikelanordnung in TiO<sub>2</sub> demonstriert, um hochbrechende Nanodisks zu erhalten. Das Bottom-Up-Herstellungsverfahren basiert auf Selbstorganisation von PMMA-Nanopartikeln und RIE, involviert keine aufwändigen, konventionellen Lithographieverfahren, und ist somit skalierbar. Die geometrischen Abmessungen der Nanodisks und die typischen Maße ihrer räumlichen Verteilung wurden dafür so aufeinander abgestimmt, dass sich die photonischen Effekte durch beide Maße überlagerten. So konnte das Zusammenspiel von Mie-Resonanzen und Streuung an einer nHuD Struktur beobachtet werden, was neben sehr hohen Anteilen diffuser Streuung von bis zu 97,2% auch zu ungewöhnlichen Streueigenschaften führt. Insbesondere ist die Winkelabhängigkeit der Streuung weder allein durch die Anordnung (wie für periodische Strukturen) noch allein durch Einzelstreuercharakteristik (wie bei völlig ungeordneten Strukturen) gegeben, sondern das Zusammenspiel bestimmt die Streueigenschaften. Auch wenn dies bei vielen anderen Strukturen natürlicherweise der Fall ist, eröffnet die explizite Betrachtung dieses Zusammenhangs doch die Möglichkeit, gezielt neue photonische Materialien darauf aufbauend zu gestalten.

## 6 Anwendungen

Die voranstehenden Kapitel zeigen die Mittel der Strukturherzeugung und offenbaren grundlegende optische Eigenschaften. Die praktische Nutzbarkeit der Strukturen stellt eine andere Herausforderung dar und wird im Folgenden zumindest im Labormaßstab anhand einiger Anwendungsbeispiele demonstriert.

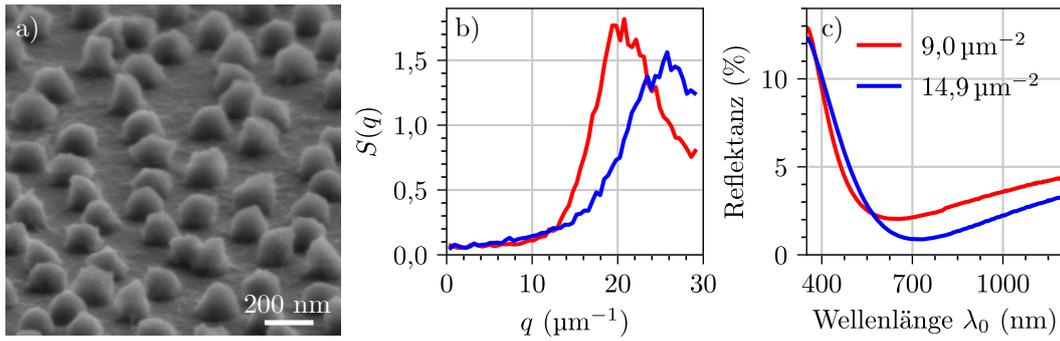
### 6.1 Antireflex-Schichten auf Glas

Beim Übergang vom einem Medium mit Brechungsindex  $n_1$  ins andere mit  $n_3$  passiert einfallendes Licht eine Grenzfläche und ein Teil des Lichts wird reflektiert, sofern  $n_1 \neq n_3$ . Für eine Vielzahl von Anwendungen von einfachen Fensterscheiben über Anzeigeräte bis hin zur Photovoltaik sind solche Reflexionen unerwünscht. Bei planaren Grenzflächen lässt sich die Reflexion durch eine Zwischenschicht mit  $n_2 = \sqrt{n_1 n_3}$  und geeigneter Dicke  $h = n_2 \lambda_0 / 4$  theoretisch bis auf null reduzieren, allerdings stehen bei niedrig brechenden Materialien, wie vielen Gläsern, nicht unbedingt Schichtmaterialien mit geeignetem Brechungsindex  $n_2$  zur Verfügung [99]. Eine Lösung besteht darin zweiphasige Materialien zu verwenden, die lateral Strukturen auf Subwellenlängenmaßstab aufweisen und insgesamt als Materialien mit *effektivem* Brechungsindex betrachtet werden können. Einerseits erfüllen periodische Strukturen diese Anforderungen, wenn ihr Gitterabstand kleiner als die Wellenlänge des verwendeten Lichts ist und experimentelle Arbeiten zeigen, dass die Reflexion nahezu verschwinden kann [110]. Andererseits lassen sich auch ungeordnete Strukturen aus Kolloiden mit Durchmessern  $\ll \lambda_0$  herstellen [111]. Tatsächlich sind beides keine notwendigen Bedingungen für die Näherung durch den effektiven Brechungsindex, sondern entscheidend ist, dass es sich dabei um unsichtbar-HuD Strukturen handelt, bei denen kein Dichtewellenanteil im entsprechenden Wellenlängenbereich zur Streuung zur Verfügung steht. Im Folgenden wird dies experimentell gezeigt.

#### 6.1.1 Mikrostruktur und Reflexion

Das Herstellungsverfahren ist in Kapitel 4 detailliert dargestellt, daher seien hier nur die spezifischen Parameter genannt. Für den Versuch wurden Substrate aus Kalk-Natron-Glas mit 1 mm Dicke beidseitig mit einer Submonolage aus PMMA-Partikeln mit 196 nm Durchmesser in verschiedenen Dichten  $\rho$  beschichtet. Die Proben wurden hinsichtlich ihrer Reflektanz mithilfe eines PerkinElmer Lambda 1050 UV/Vis/NIR Spektrophotometer charakterisiert.

Eine vergleichsweise dünn beschichtete Probe ist in Abbildung 6.1a dargestellt. Die einzelnen Partikel erscheinen hier nicht mehr sphärisch und uniform, sondern weisen verschiedene Grade an Verformungen auf. Um ein Kollabieren der Struktur während des Trocknens zu vermeiden, wurden die beschichteten Proben zuvor in Wasser bei ca. 144 °C ausgeheizt und so die Haftung der Partikel verbessert. Bei anderen Versuchen (s. Kapitel 5) wurden die Proben stattdessen in Ethylenglykol erhitzt und es waren keine Verformungen



**Abbildung 6.1:** a) Deponierte PMMA-Partikel mit nominell 196 nm Durchmesser. b) Strukturfaktoren für zwei verschiedene Partikeldichten. c) Gemessene Reflektanz. Legende gilt für b) und c).

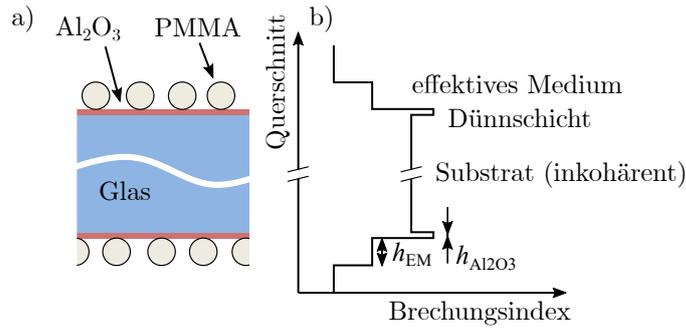
sichtbar. Die Verformung könnte also auf verschiedene Oberflächenenergien bei verschiedenen Lösungsmitteln zurückgehen, wobei Ethylenglykol offenbar besser geeignet ist. Die durchschnittliche Höhe der Partikel auf dem Substrat wurde anhand der SEM-Aufnahmen zu näherungsweise  $h_{\text{EM}} = 155 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$  bestimmt. Die Partikelanordnung entspricht dem bekannten Muster und im reziproken Raum ergibt sich die charakteristische Form des Strukturfaktors  $S(q)$  für nHuD RSA-Muster (Abbildung 6.1b). Für die höhere gezeigte Partikeldichte ( $\rho = 14,9 \mu\text{m}^{-2}$ ) verschiebt sich das Maximum von  $S(q)$  zu größeren  $q$ , allerdings zeigen sich für kleine  $q \approx 10 \mu\text{m}^{-1}$  etwas größere Werte, was auf den größeren Anteil an Aggregaten zurückgehen dürfte (s. auch Diskussion in Kapitel 5).

Die Reflektanzen (Abbildung 6.1c) zeigen den typischen Verlauf von flachen Antireflectionsbeschichtung (ARC, englisch: *anti-reflection coating*) mit ausgeprägten Minima von 2,0% und 0,9% bei 640 nm und respektive 720 nm.

### 6.1.2 Diskussion: Effektives Medium

Wie eingangs erwähnt, soll die Partikelstruktur die Funktion eines Materials mit effektivem Brechungsindex erfüllen. Eine notwendige Bedingung für diese Betrachtungsweise ist das Verschwinden von Dichteschwankungen auf Längenskalen im Bereich der Wellenlänge  $\lambda_0 = 2\pi/k_0$ , was im reziproken Raum gerade der unsichtbar-HuD Eigenschaft mit  $S(0 < q \leq Q) = 0$  für  $k_0 < Q$  entspricht. Licht kann in diesem Fall nicht an Dichtewellen der Struktur gestreut werden und erfährt keine Richtungsänderung (s. auch Abschnitt 4.3.4). Die Berechnung der Reflektanz basierend auf der effektiven Medium-Näherung berücksichtigt deswegen auch nur den Spekularanteil. Im vorliegenden Fall wird der Strukturfaktor  $S(q)$  in Abbildung 6.1b zumindest klein für kleine  $q$ , sodass die Bedingung hier näherungsweise erfüllt ist.

Der Schichtaufbau ist schematisch in Abbildung 6.2a dargestellt. Neben der Partikelbeschichtung ist auch die zur Partikeldeposition benötigte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht dargestellt ( $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  in Abschnitt 3.3.2). Abbildung 6.2b zeigt qualitativ den Verlauf des angenommenen Brechungsindex über den Querschnitt der Probe. Die Umgebung wird als unendlich ausgedehnt mit Brechungsindex  $n = 1$  angenommen. Die Partikelschicht stellt ein effektives Medium dar, dessen Brechungsindex mithilfe der Bruggeman-Näherung berechnet wird [112]. Der Volumenbruch  $x_i$  der PMMA-Partikel mit Durchmesser  $2R$  in der Schicht wird aus



**Abbildung 6.2:** a) Schematische Darstellung des Probenaufbaus (nicht maßstabsgetreu). b) Qualitativer Brechungsindexverlauf über den Querschnitt der Probe. Die Partikelschicht wird als effektives Medium mit der Dicke  $h_{EM}$  dargestellt. Das Glassubstrat ist mit 1 mm erheblich dicker als die Dünnschichten, wie durch die Achsenunterbrechung angedeutet.

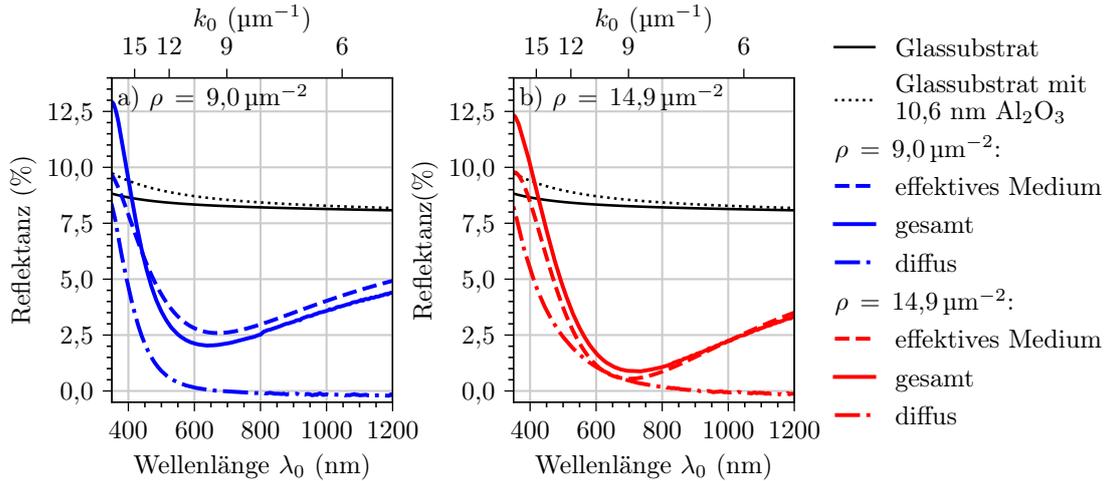
SEM-Aufnahmen über Partikeldichte  $\rho$  und die Schichtdicke  $h_{EM}$  bestimmt mit

$$x_i = \rho \frac{4\pi R^3}{3h_{EM}}. \quad (6.1)$$

Die Reflexion an den Schichtstapel jeweils aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Partikeln zu beiden Seiten des Substrats wird mithilfe der Transfermatrixmethode berechnet [99]. Durch die makroskopische Dicke ist bei Transmission durch das Substrat und Mehrfachreflexion darin ein Verlust der Kohärenz zu erwarten, was bei der Rechnung berücksichtigt wird [113].

Die so berechneten Reflektanzen sind im Vergleich zu den Messungen in Abbildung 6.3 dargestellt. Zusätzlich wurde die Reflektanz an einem unbeschichteten und an einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-beschichteten Glassubstrat berechnet. Der Einfluss der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht ist vergleichsweise gering und wirkt sich vor allem im kurzwelligen Bereich aus. Prinzipiell könnte die Schichtdicke des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und damit der Einfluss auf die Reflektanz weiter reduziert werden. Da die zur Partikeldeposition erforderliche statische Ladung vorwiegend ein Oberflächeneffekt ist, würden hier vermutlich wenige Atomlagen genügen.

Die mit dem effektiven Medium-Ansatz berechnete Reflektanz stimmt für beide Dichten ( $9,0 \mu\text{m}^{-2}$  und  $14,9 \mu\text{m}^{-2}$ ) weitgehend mit der Messung überein, weicht allerdings für kürzere Wellenlängen ab und sagt hier geringere Reflektanzen voraus. Als Voraussetzung für die Beschreibung der Partikelschicht als effektives Medium wurde eingangs  $S(q = k_0) = 0$  angegeben. Die diffus gestreute Leistung  $P_{sca} \propto \rho S(q)$  zeigt deswegen die Abweichung von dieser Beschreibung an (s. Abschnitt 4.3.4). Als Indikator für  $P_{sca}$  wurde hier zumindest der Diffusanteil der Reflektanz gemessen, welcher für größere Wellenlängen nahezu verschwindet, aber unterhalb von ca. 400 nm dominant wird. Der Vergleich der Wellenzahlen  $k_0$  (obere Achsen in Abbildung 6.3) mit den Dichtewellenzahlen  $q$  (Strukturfaktor in Abbildung 6.1b) erlaubt eine qualitative Einordnung. Für  $\rho = 9,0 \mu\text{m}^{-2}$  steigt der Strukturfaktor ab  $q = 12 \mu\text{m}^{-1}$  deutlich an und so auch der Diffusanteil der Streuung. Bei  $\rho = 14,9 \mu\text{m}^{-2}$  beginnt der Anstieg zwar erst bei ca.  $q = 18 \mu\text{m}^{-1}$ , der Strukturfaktor weist aber auch im Bereich von  $q = 10 \mu\text{m}^{-1}$  etwas größere Werte auf. Dementsprechend erkennt man auch in diesem Bereich einen deutlich höheren Diffusanteil im Vergleich zu  $\rho = 9,0 \mu\text{m}^{-2}$ . Der Effekt ist stärker, als man es allein durch den Strukturfaktor erwarten



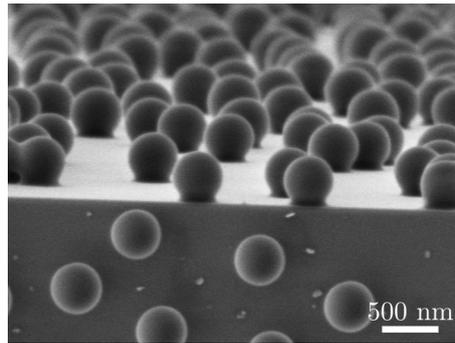
**Abbildung 6.3:** Berechnete (effektives Medium) und gemessene (gesamt und diffus) Reflektanz jeweils für zwei verschiedene Partikeldichten, sowie berechnete Reflektanz eines Glassubstrats mit und ohne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht.

würde, allerdings wirkt sich auch die höhere Dichte  $\rho$  auf die gestreute Leistung aus. Anders als beim periodischen Fall, wo  $S(q = k_0) = 0$  mit dem Auftreten von Beugungsordnungen schlagartig nicht mehr erfüllt ist, nimmt  $S(q)$  hier graduell zu. Je größer  $S(q = k_0)$ , desto größer ist der Diffusanteil und desto weniger trifft die effektive Medium-Näherung zu.

Darüber hinaus stellt sich die Frage, inwieweit der Brechungsindex innerhalb der Dicke  $h_{\text{EM}}$  der Partikelschicht als konstant betrachtet werden kann. Weder bei Kugeln, noch bei den unregelmäßigen Partikelformen in Abbildung 6.1a wäre dies der Fall, was eine mögliche Ursache für die Abweichungen bei größeren Wellenlängen ab ca. 800 nm ist. Die Form der Partikel könnte aber auch gezielt verändert werden, etwa durch leichtes Anschmelzen, um statt eines konstanten Brechungsindex einen Brechungsindexgradienten zu erhalten. Bei geeignetem Verlauf des Brechungsindex erlauben solche Gradientenschichten nahezu ideale Antireflexeigenschaften über ein breites Spektrum [114].

Auch für die berechnete Reflektanz wird für keine Wellenlänge 0 % erreicht. Das Minimum liegt für  $\rho = 14,9 \mu\text{m}^{-2}$  und  $\lambda_0 \approx 700 \text{ nm}$  bei ca. 0,6 %. Der berechnete effektive Brechungsindex ist hier  $n_{\text{EM}} \approx 1,17$  und damit niedriger als der ideale Brechungsindex von  $\sqrt{n_{\text{Glas}} n_{\text{Luft}}} \approx 1,23$  (ohne Berücksichtigung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Um eine noch geringere Reflektanz zu erreichen, müsste also der effektive Brechungsindex noch gesteigert werden, entweder durch dichtere Packung der Partikel oder durch Partikel mit höherem Brechungsindex. Höhere Packungsdichten gehen beim verwendeten Depositionsverfahren allerdings häufig mit höherer Dichte an Aggregaten und damit schlechteren Eigenschaften als effektives Medium einher, wie eben diskutiert, weil hierdurch der Strukturfaktor nahe  $q = 0$  größer wird.

Ein Vorteil des Herstellungsverfahrens ist, das die ARCs auf beliebige Oberflächen abgeschieden werden können. Selbst Hinterschnitte stellen kein Problem dar, anders als bei Imprintverfahren [110]. Abbildung 6.4 zeigt die Bruchkante eines Siliziumwafers, auf dem Partikel abgeschieden wurden (hier nicht zum Zweck der Reflexminderung). Überall wo zuvor per ALD  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abgeschieden wurde und wo die Partikelsuspension die Oberfläche



**Abbildung 6.4:** PMMA-Partikel an einer Siliziumbruchkante. Die Partikel lagern sich unabhängig von der Morphologie an der Oberfläche an.

benetzt, lagern sich Partikel an.

### 6.1.3 Fazit

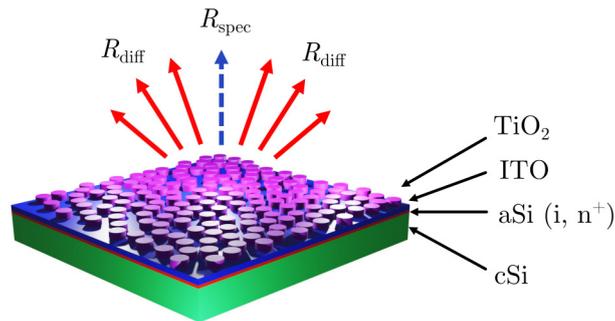
In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass ungeordnete Schichten aus Partikeln mit Durchmessern  $< \lambda_0$  als ARC dienen können. Entscheidend ist hier die Anordnung der Partikel in einem unsichtbar-HuD Muster, was sie zu Subwellenlängenstrukturen macht und die Betrachtung als effektives Medium erlaubt. Unter anderem die Abweichung von dieser HuD-Bedingung wirkt sich vor allem im kurzwelligen Bereich negativ auf die Antireflexeigenschaften aus, indem die diffuse Reflektanz steigt. Im Experiment wurde die Reflektanz bei  $\lambda_0 = 720 \text{ nm}$  von ca. 8,3% für ein unbeschichtetes Glassubstrat auf 0,9% durch die Partikelschicht gesenkt. Im sichtbaren Spektralbereich  $380 \text{ nm} < \lambda_0 < 780 \text{ nm}$  wurde die Reflektanz im Mittel auf 3,5% gesenkt. Neben weiteren quantitativen Verbesserungen durch Anpassung der Partikeldichte und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichtdicke wären auch qualitative Verbesserung durch Implementierung einer Gradientenindexschicht mit dem gezeigten Ansatz denkbar.

## 6.2 Reflexionsminderung an Solarzellen

Eines der potentiell zentralen Anwendungsfelder für nanophotonische Strukturen ist die Photovoltaik. Insbesondere bei Siliziumsolarzellen kann der große Unterschied des Brechungsindex zwischen Umgebung und Absorber für signifikante Reflexionsverluste sorgen. Geeignete Strukturen zur effizienten Lichteinkopplung sind deswegen ein wichtiger Aspekt, um die theoretisch höchstmögliche Effizienz zu erreichen [115, 116]. Das bei weitem erfolgreichste Konzept ist bisher die Kombination von pyramidalen Texturen in der Siliziumoberfläche mit aufgebracht, konformalen ARCs. Erstere dienen auch der Lichtwegverlängerung im Silizium, während letztere die Reflektanz durch einfache Dünnschichtinterferenzen weiter reduzieren. Dieser Ansatz besticht durch seine vergleichsweise einfache Umsetzbarkeit, ist aber nicht auf beliebige Solarzellen anwendbar, da relativ dicke Substrate (Wafer) aus Silizium verwendet werden müssen. Zukünftige Verfahren könnten die Herstellung dünnerer Wafer ermöglichen, die neben dem geringeren Materialverbrauch auch für flexible Solarzellen interessant sind [117]. Daneben konnten in der näheren Vergangenheit große Effizienzgewinne mit alternativen Absorbermaterialien, vor allem Perowskit erzielt werden, die nun zunehmend für industrielle Anwendungen in Betracht kommen [118, 119]. Dies sind Gründe nach Alternativen zur üblichen Pyramidentextur zu suchen, die flexibel bei verschiedenen Arten von Solarzellen einsetzbar sind. In dem Zuge erhöht das Entkoppeln der optischen von den elektronischen Eigenschaften der vorderen Grenzfläche die Flexibilität und erlaubt eine separate Optimierung hinsichtlich beider Eigenschaften.

Nanophotonische Konzepte haben neben der bloßen Reflexminderung ein breites Spektrum an möglichen Einsatzzwecken, wie beispielsweise die spektrale Verteilung in Tandemsolarzellen oder die farbige Gestaltung von Solarzellen [120–124]. Wie die Ergebnisse aus Kapitel 5 zeigen, können scheibchen- oder zylinderförmige Elemente (Nanodisks) aus dielektrischen Materialien mit hohem Brechungsindex hervorragende Streueigenschaften aufweisen und sind zudem diesbezüglich sehr gut verstanden. Durch Überlagern der elektrischen und magnetischen Moden kann Spektrum und Richtungsabhängigkeit der Streuung gezielt eingestellt werden [105, 125, 126]. Kerker et al. zeigten an Kugeln aus hypothetischem Material erstmals, dass so eine komplette Unterdrückung der Rückstreuung möglich ist [127]. Dieses Konzept wurde in der näheren Vergangenheit auf Nanodisks übertragen, was diese als Bauelemente für nanophotonische Huygenssche Metamaterialien attraktiv macht [128–130].

Eine theoretische Betrachtung von Fernandez-Corbaton et al. bedient sich dem Konzept der Helizität aus der Teilchenphysik und gibt Hinweise auf eine geeignete Anordnung der Nanodisks [131]. Nach ihren Ergebnissen sind der Erhalt der Helizität und ein hinreichend hoher Grad der Rotationssymmetrie entlang einer optischen Achse hinreichende Bedingungen zur vollständigen Unterdrückung der Rückstreuung eines Systems. Demnach sollte der Grad an diskreter Rotationssymmetrie  $2\pi/n$  mindestens  $n \geq 3$  betragen. Wegen ihrer Isotropie weisen HuD Strukturen effektiv kontinuierliche Rotationssymmetrie auf, also  $n \rightarrow \infty$ . Zudem soll die Streuung auf eine Richtung parallel zur Rotationsachse der Nanodisks begrenzt werden, also auf den spekularen Anteil der Reflektanz. Wie bereits gezeigt ist dies durch eine unsichtbar-HuD Struktur möglich. Die Betrachtungsweise von Fernandez-Corbaton et al. wurde von Slivina et al. aufgegriffen und diente als Inspiration, um eine Nanodisk-basierte Antireflexstruktur für Solarzellen zu entwerfen [132]. Zwar wurde hier eine gitterförmige (=geordnet-hyperuniforme) Anordnung verwendet, die optimalen Nanodiskabmessungen sollten sich zum ungeordneten Fall aber nicht wesentlich



**Abbildung 6.5:** Schematische Darstellung der Vorderseite des Solarzellenaufbaus. Diffus- und Spekularanteil der Reflektanz sind als Pfeile mit  $R_{\text{diff}}$  und  $R_{\text{spec}}$  dargestellt. Die Nanodiskstruktur wurde auf vollständige Heterojunction-Zellen mit rückseitigem Emitter hergestellt, ausgehend von einem flachen Substrat (cSi) ohne polierte Oberfläche. Das amorphe Silizium (aSi) dient der elektrischen Passivierung. Die ITO-Schicht ist Teil der Antireflexstruktur und dient zugleich als Vorderseitenkontakt. Hier nicht dargestellt sind die Kontaktfinger.

unterscheiden, sodass ihre Optimierung hier als Vorlage dient. Auch ist die Unterdrückung der Rückstreuung streng genommen nur für eine Wellenlänge möglich, die numerischen Ergebnisse zeigten aber, dass der Effekt breitbandig genug für eine signifikante Steigerung des Stroms ist.

Auch wenn die Funktionalität nanophotonischer Strukturen im Forschungskontext vielfach demonstriert wurde, zeigen bisher nur wenige publizierte Arbeiten die Skalierbarkeit in Richtung industrieller Maßstäbe. Auf der einen Seite sind die üblichen pyramidalen Texturen gut ausgereift und entsprechend schwierig zu übertreffen, andererseits basieren die Fabrikationsverfahren neuartiger Strukturen häufig auf teuren Top-Down-Methoden, wie beispielsweise Elektronenstrahlolithographie. Zudem erfordern die Herstellungsverfahren häufig speziell vorbereitete Oberflächen, wie etwa polierte Wafer. Skalierbare Verfahren, wie etwa Nano-Imprint-Lithographie haben zu ersten vielversprechenden Ergebnissen bei Solarzellen im Größenmaßstab einiger Millimeter geführt, allerdings wurden bislang keine Ergebnisse für Zellen mit mehreren Quadratzentimetern Fläche oder gar auf Industriemaßstab publiziert [133–135]. Die in Kapitel 4 und 5 gezeigten Verfahren ermöglichen einerseits nHuD Anordnungen von Nanodisks mit geeigneten Größenmaßstäben für Lichtstreuung im sichtbaren Bereich und erlaubt damit Strukturen mit ähnlicher Funktion als Huygenssche Metaoberfläche wie von Slivina et al. vorgeschlagen. Andererseits ist das Verfahren intrinsisch robust gegenüber der Topografie der Ausgangsoberfläche und leicht zu skalieren.

Im Folgenden wird die Implementierung einer Nanodisk-basierten nanophotonischen Struktur demontiert, wobei flache Heterojunction-Solarzellen industrieller Machart als Plattform dienen (schematisch in Abbildung 6.5). Solche Solarzellen sind gut verfügbar in gleichbleibender Qualität und deswegen für ein solches Experiment geeignet, das Verfahren ist aber prinzipiell bei beliebigen Zellen anwendbar. Zur Analyse der experimentellen Ergebnisse wird auf die Methoden in Kapitel 5.3 zurückgegriffen. Unterschiede

zwischen nahezu-hyperuniformen und periodischen Strukturen werden an entsprechender Stelle durch Vergleich zu simulierten periodischen Strukturen aufgezeigt. Die Ergebnisse des folgenden Kapitels wurden bereits in einem eigenen Zeitschriftenbeitrag zur Veröffentlichung eingereicht [136].

### 6.2.1 Experiment auf Basis von Heterojunction-Technologie

Die Experimente in diesem Kapitel wurden in Zusammenarbeit mit der Firma Meyer Burger Research AG (MBR) und dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT) durchgeführt. MBR stellte dabei Solarzellen zur Verfügung, worauf die Nanodisk-Strukturen hergestellt wurden.

#### Probenherstellung

Als Basis für die Versuche dienten 156 mm Czochralski-Wafer mit ca. 150  $\mu\text{m}$  Dicke. Anstelle der üblichen alkalischen Textur wurden lediglich eine weitgehend flache Oberfläche durch einen angepassten nasschemischen Ätzprozess hergestellt. Allerdings wurden die Wafer nicht poliert, sodass eine Restwelligkeit der Oberfläche erhalten blieb. Daraus wurden Solarzellen mit rückseitigen Emittlern in Heterojunction-Technologie hergestellt. Die Vorder- und Rückseiten der Zellen wurden mit Schichten aus entsprechend dotiertem amorphen Silizium passiviert und durch Schichten aus Indiumzinnoxid (ITO, englisch: *indium tin oxide*) kontaktiert. Die verwendeten Schichtdicken sind der Arbeit von Slivina et al. zu entnehmen [132]. Die Indiumzinnoxid (ITO, englisch: *indium tin oxide*)-Schichten der Vorderseite hatten eine zusätzliche, optische Funktion, wobei zwischen zwei Alternativen unterschieden wurde: Bei den Referenzproben wurde die Schichtdicke mit 80 nm als ARC auf bestmögliche Lichtausbeute unter Standardbedingungen (AM1.5G Spektrum [137]) optimiert. Für die Nanodiskbeschichtung wurde die Schichtdicke auf 50 nm angepasst und die dadurch bedingte geringere Leitfähigkeit durch eine höhere Dotierung kompensiert. Diese Schichtdicke ist das Ergebnis einer Optimierung von Slivina et al., um eine möglichst gute Funktionalität der Nanodisk-basierten ARC zu ermöglichen. Die Solarzellen wurden mit Kontaktfingern ausgestattet, auf den Busbar wurde aber verzichtet. Neun vollständig verarbeitete 156 mm Solarzellen wurden in insgesamt 81 Teilstücke von  $39 \times 39 \text{ mm}^2$  durch Laserschneiden zerlegt. Der verkleinerte Maßstab erleichtert die manuelle Handhabung beim Herstellungsverfahren der Nanodiskstruktur und ermöglicht höhere Stückzahlen auch auf laborskaligem Equipment.

Die Herstellung der Nanodiskstruktur ist in Abschnitt 5.1 bereits detailliert beschrieben, sodass hier nurmehr die Details der Prozessschritte wiedergegeben werden. Die untere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht wurde mit ca. 1,6 nm deutlich dünner ausgelegt (ALD, jeweils 10 Pulse TMA und  $\text{H}_2\text{O}$ ) und diente hier vorwiegend als Saatschicht, um ein gleichmäßiges Schichtwachstum und gute Haftung der folgenden Schichten zu ermöglichen. Anschließend wurden nacheinander 105,5 nm  $\text{TiO}_2$  (1800 Pulse) und weitere 16,8 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (150 Pulse) aufgebracht. In Anlehnung an die von Slivina et al. numerisch optimierten Nanodiskdurchmesser wurden PMMA-Partikel mit dem nominellen Durchmesser von 350 nm ausgewählt und in verschiedenen Dichten bzw. typischen Abständen nach dem Verfahren aus Kapitel 4 deponiert. Die Proben wurden für 30 min bei 135 °C ausgeheizt, um eine verbesserte Substratbenetzung zu erreichen (s. auch Anhang 2). Das zweistufige Ätzverfahren war identisch wie in Abschnitt 5.1, wobei die Prozesszeiten dynamisch an die Schichtdicken und leichte Schwankungen der Ätzprozesse angepasst wurden.

### Charakterisierung

Die Strom-Spannungs-Kennlinien (IV-Kennlinien) der  $39 \times 39 \text{ mm}^2$  Proben wurden mithilfe eines speziellen Messaufbaus für Solarzellen ohne Busbar unter Standardbedingungen mit  $1 \text{ kW/m}^2$  eingestrahelter Leistung (entspricht nominell  $P_{\text{in}} = 1,521 \text{ W}$ ) und einer Temperatur von  $25^\circ \text{C}$  durchgeführt [138]. Die Proben wurden direkt nach dem Laserschneiden und nach dem Beschichtungsprozess (innerhalb eines Monats nach dem Schneiden) charakterisiert. Allerdings zeigte nur die Strommessung stabile Werte. Nachforschungen ergaben einen mechanischen Defekt am Spannungsfühler, sodass die Messungen im Verzug innerhalb von vier Monaten nach Beschichtung wiederholt werden mussten. Dabei wurden geringfügig geringere Kurzschlussströme  $I_{\text{SC},i}$  gemessen, was vermutlich auf Alterungseffekte (die Zellen wurden nicht verkapselt), vermehrte Handhabung und leichte Unterschiede in der Kalibration des Messaufbaus zurückgeht. Die nachgemessenen IV-Kennlinien wurden um einen entsprechenden Faktor korrigiert mit

$$a = \frac{I_{\text{SC},1\text{m}}}{I_{\text{SC},4\text{m}}}, \quad (6.2)$$

wobei die Indizes  $i = 1\text{m}$  und  $i = 4\text{m}$  den zeitlichen Verzug zwischen Laserschneiden und Messung angeben. Im Mittel ergab sich eine relative Korrektur von  $\Delta_{\text{rel}} I_{\text{SC}} = 1 - a = 0,64\%$ . Im Vergleich dazu betrug die relative Messunsicherheit etwa  $0,5\%$  nach Angaben des Herstellers des Messaufbaus und Erfahrungen über eine Vielzahl von Messungen, sodass die Korrektur nur wenig über der Messunsicherheit lag.

Die Reflektanz wurde mithilfe eines PerkinElmer Lambda 750 UV/Vis/NIR Spektrophotometer gemessen. Die externe Quanteneffizienz (QE) wurden mit einem PV Measurements, Inc. Solar Cell Spectral Response/QE/IPCE Measurement System auf einer schwarzen Unterlage aufgenommen. Da die Kontaktierung der busbarlosen Zellen teilweise mit signifikanten Kontaktwiderständen verbunden ist, wurden die QE-Messungen mithilfe der Kurzschlussströme  $I_{\text{SC}}$  aus den IV-Messung skaliert. Dazu wurde der Kurzschlussstrom aus den QE-Daten

$$I_{\text{SC},\text{QE}} = e \int_{300 \text{ nm}}^{1200 \text{ nm}} \phi_{\text{AM1.5G}}(\lambda_0) \cdot \text{QE}(\lambda_0) d\lambda_0, \quad (6.3)$$

berechnet mit der Elementarladung  $e$  und  $\phi_{\text{AM1.5G}}$  der Photonenstrom des AM1.5G-Spektrums. Der Skalierungsfaktor ist dann  $b = I_{\text{SC},\text{QE}}/I_{\text{SC}}$ , die skalierte QE und interne Quanteneffizienz (IQE) sind respektive

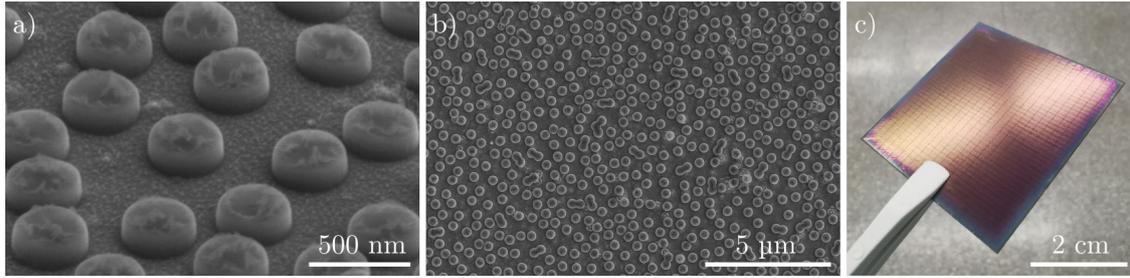
$$\text{QE}_s = \text{QE}/b, \quad (6.4)$$

$$\text{IQE}_s = \frac{\text{QE}_s}{1 - R}, \quad (6.5)$$

wobei  $R$  die gemessene Reflektanz angibt.

### Numerische Methoden

Für die Berechnung der Reflektanz wurde die gleiche Methode angewandt wie in Abschnitt 5.3 diskutiert, daher werden hier nur einige relevante Aspekte ergänzt. Anders als in Abbildung 5.5 dargestellt, erfolgt die Beleuchtung der Solarzellen von der Luftseite aus, mit  $\mathbf{k}_0 = -k_0 \mathbf{e}_z$ . Zur Bewertung der Struktur interessant ist vor allem die Reflektanz,



**Abbildung 6.6:** a) Elektronenmikroskopische Aufnahme von Nanodisks auf einer Solarzelle. b) Verteilung der Nanodisks auf der Oberfläche. c) Fotografie einer  $39 \times 39 \text{ mm}^2$  Probe mit Nanodiskstruktur.

wie in Abbildung 6.5 gezeigt. Der Spekularanteil berechnet sich analog zu Gleichung 5.3, der Diffusanteil durch Integration über den oberen Halbraum  $\Omega'$ , wobei Anteil auf der optischen Achse mit  $\mathbf{k} = k_0 \mathbf{e}_z$  ausgelassen wird.:

$$R_{\text{diff}} = \int_{\Omega'} \text{ARS} \, d\Omega \quad \mathbf{k} \neq k_0 \mathbf{e}_z. \quad (6.6)$$

Zum Vergleich wurden zusätzlich rigorose Simulationen der Streuung an periodischen Strukturen durchgeführt. Es wurde das gleiche Simulationsmodell wie für die Einzelpartikel verwendet, allerdings unter periodischen Randbedingungen. Die Reflektanz für diesen Fall ist dann die Summe der Intensitäten  $|\mathbf{E}_{\text{per,sca}}(\mathbf{k})|^2$  aller Beugungsordnung normiert mit der Intensität  $|\mathbf{E}_{\text{in}}|^2$  der einfallenden Welle:

$$R_{\text{per}} = \frac{\sum_{k_z > 0} |\mathbf{E}_{\text{per,sca}}(\mathbf{k})|^2 \cdot \cos(\theta_R)}{|\mathbf{E}_{\text{in}}|^2}, \quad (6.7)$$

wobei  $\theta_R$  den Winkel zwischen der entsprechenden Beugungsordnung in Reflexion und dem Flächennormal bezeichnet. Für die Brechungsindizes von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden die Werte aus Kapitel 3.3.2 verwendet, für die Bornsche Näherung allerdings unter Vernachlässigung des Imaginärteils. Für kristallines Silizium wurden Daten von Schinke et al. verwendet [139]. Das ITO wurde mit einer nominellen Ladungsträgerdichte von  $2,4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  hergestellt und entsprechende Referenzdaten für den Brechungsindex verwendet [140]. Für das amorphe Silizium wurden ellipsometrische Messungen an Referenzproben durchgeführt und ein Tauc-Lorentz-Modell angeglichen [77]. Das Ergebnis ist Referenz [136] zu entnehmen.

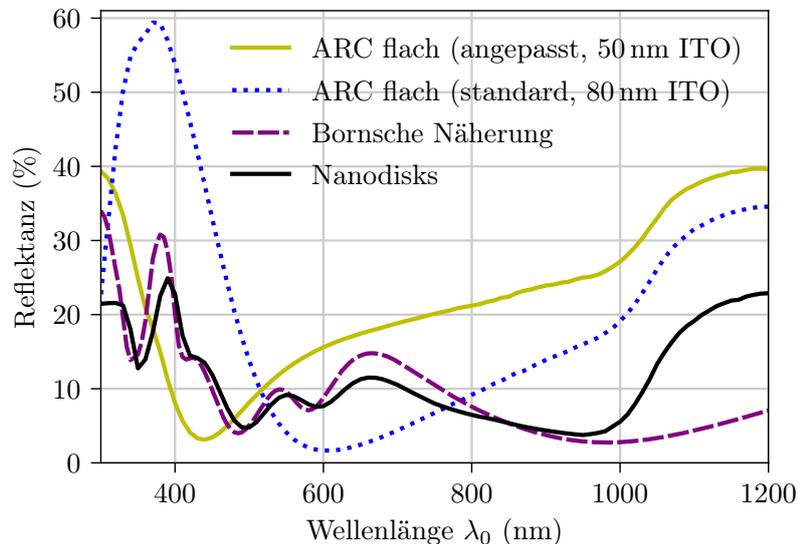
## 6.2.2 Elektrische und optische Eigenschaften

Die hergestellte Struktur auf einer Solarzelle mit Nanodiskdichte  $3.0 \mu\text{m}^{-2}$  ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Gleich große Nanodisks von 370 nm Durchmesser und 122 nm Höhe (links) bedecken die gesamte Oberfläche der Solarzellen in dem bekannten Muster mit einer dichten aber ungeordneten Verteilung (Mitte).

Die Struktur erstreckt sich über die gesamte Probe (Abbildung 6.6, rechts) und bedeckt auch die Kontaktfinger, allerdings sind einige Randeffekte zu erkennen, die vermutlich das Ergebnis des Laserschneidens der Zellen sind.

### Reflektanz

Die gemessenen Reflektanzen der strukturierten Zelle und zweier Zellen mit flachen ARC's sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Zusätzlich ist die berechnete Reflektanz nach der zuvor diskutierten Bornschen Näherung dargestellt. Offenbar liefert die Rechnung auch hier valide Ergebnisse, sodass sich alle ausgeprägten Charakteristika der Messung wiederfinden. Eine Ausnahme bildet die höhere gemessene Reflektanz ab ca. 1000 nm. Für die Rechnung wurde der Siliziumabsorber allerdings als unendlicher Halbraum angenommen, während seine Dicke in der Realität auf ca. 150  $\mu\text{m}$  beschränkt ist. Daher kann Reflexion an der Rückseite der Zelle zur gemessenen Reflektanz beitragen, wohingegen dieser Beitrag in der Rechnung keine Rolle spielt. Die ansonsten offensichtlichste Abweichung zwischen Rechnung und Messung liegt bei ca. 650 nm und beträgt etwa 4 %<sub>abs</sub>. Eine mögliche Ursache könnte in der unvollkommenen Modellierung des Einzelstreuers liegen. Etwa kleinere Rauigkeiten auf der Oberfläche der Nanodisks wurden nicht berücksichtigt, ebenso wie Rückstände der PMMA-Partikel nach dem Ätzprozess. Zudem basiert die Rechnung auf einer perfekt planaren Anordnung der Nanodisks in einer Ebene, während die Solarzellen nicht aus polierten Wafern hergestellt wurden und daher eine Restwelligkeit aufweisen (Abbildung 6.6, links). Um eine gute Funktionalität der Nanodiskstruktur zu ermögli-

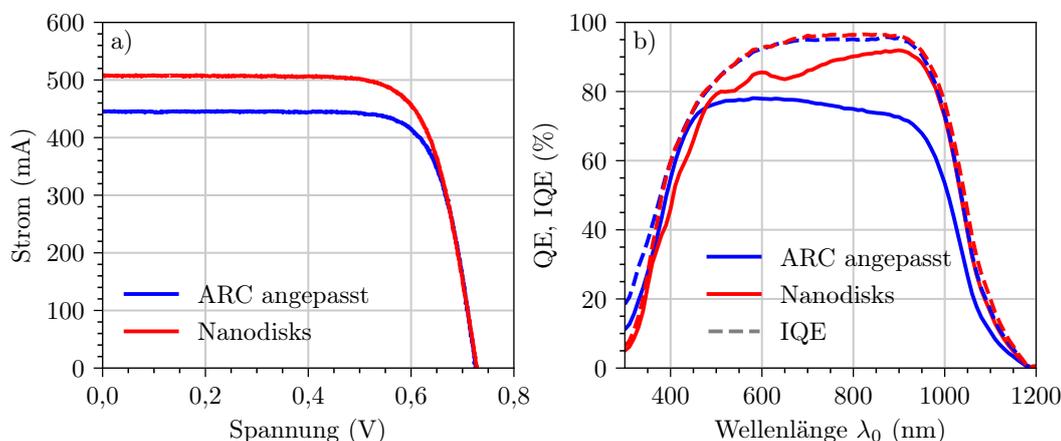


**Abbildung 6.7:** Berechnete Reflektanz einer Nanodisk-Probe (Bornsche Näherung) im Vergleich zur Messung. Zusätzlich sind die gemessenen Reflektanzen bei flachen ARC's mit angepasstem ITO und standard-ITO dargestellt.

chen, wurde die Dicke der ITO-Kontaktschicht auf der Vorderseite der Zellen auf 50 nm angepasst (Optimierung von Slivina et al. [132]). Im Gegensatz dazu beträgt die Schichtdicke einer flachen ARC aus ITO mit Optimierung auf maximalen Strom bei Beleuchtung mit dem AM1.5G-Spektrum 80 nm. Das Reflektanzminimum der 50 nm-Schicht ist im Vergleich zur 80 nm-Schicht zu kürzeren Wellenlängen verschoben (Abbildung 6.7). Erst durch die hinzugefügten Nanodisks erhält man auch bei größeren Wellenlängen geringere Reflektanzwerte.

### Einfluss der Nanodisks auf optoelektronische Eigenschaften

Um den direkten Einfluss der Nanodisks und potentiell auch des Fabrikationsprozesses auf die Solarzelle zu zeigen, ist in Abbildung 6.8a die IV-Kennlinie unter Beleuchtung einer Zelle mit optimierter Nanodiskdichte ( $3.0 \mu\text{m}^{-2}$ ) im Vergleich zu einer unbehandelten Probe ohne zusätzliche Beschichtung (flache ARC angepasst auf 50 nm ITO) dargestellt. Beide Zellen stammen aus derselben Solarzellencharge. Numerische Werte zur IV-Kennlinie sind in Tabelle 6.1 gegeben. Weitere Nanodiskdichten sind Gegenstand einer späteren Diskussion. Man erkennt eine deutliche Steigerung des Kurzschlussstroms  $I_{\text{SC}}$  um ca. 63 mA (14,0%<sub>rel</sub>). Da auch der Strom  $I_{\text{MP}}$  am Punkt der Maximalleistung steigt, erhält man einen Effizienzgewinn der beschichteten Zelle von 10,4%<sub>rel</sub>. Der Füllfaktor  $FF = P_{\text{max}}/(V_{\text{OC}} \cdot I_{\text{SC}})$  ist zwar im Vergleich zur unbeschichteten Probe um ca. 2,7%<sub>abs</sub> niedriger, was aber vermutlich nicht direkt durch die Beschichtung bedingt ist, sondern eher durch eine leichte Degradation der Zelle im Zuge der Vielzahl der Prozessschritte und der entsprechend notwendigen Handhabung. Die nahezu unveränderte Leerlaufspannung  $V_{\text{OC}}$  zeigt aber, dass der negative Einfluss des Prozessschemas begrenzt ist. Damit überwiegt der positive Einfluss der Nanodiskbeschichtung, wie deutlich an gesteigerter Effizienz und Kurzschlussstrom zu erkennen ist.



**Abbildung 6.8:** a) IV-Kennlinie einer flachen Probe (ARC angepasst) im Vergleich zur Nanodisk-Probe. b) Externe (durchgezogene Linien) und interne (gestrichelt) Quanteneffizienzen.

Genaueren Aufschluss über die spektrale Antwort (Abbildung 6.8b) der mit Nanodisks beschichteten Zelle im Vergleich zur unbeschichteten (ARC angepasst) gibt die externe und interne Quanteneffizienz, QE bzw. IQE. Wie anhand der Reflektanz zu erwarten war, erhält man für den größten Teil des Spektrums eine stärkere Antwort (QE, durchgezogene Linie) der beschichteten Zelle. Lediglich unterhalb von ca. 500 nm ist die QE der unbeschichteten Zelle größer, entsprechend der geringeren Reflektanz in diesem Bereich. Unterhalb von 400 nm wirkt sich bei der beschichteten Zelle zusätzlich die Absorption im  $\text{TiO}_2$  negativ aus, sodass sowohl Reflektanz als auch QE geringer sind als ohne Nanodisks (für komplexen Brechungsindex s. Abbildung 3.1).

Die interne Quanteneffizienz schließt den Einfluss der Reflektanz auf die spektrale Antwort aus und kann so Hinweise auf weitere Verlustmechanismen geben. Hier zeigen beide Kurven im Rahmen der Messunsicherheit den gleichen Verlauf ab etwa 400 nm. Auch hier

**Tabelle 6.1:** Zellenparameter einer unbeschichteten Probe (ohne Nanodisks, ARC angepasst) und einer mit Nanodisks beschichteten Probe. Die Messunsicherheit für die Ströme von ca. 0,5% wurde aus einer Vielzahl ähnlicher Messungen ermittelt.

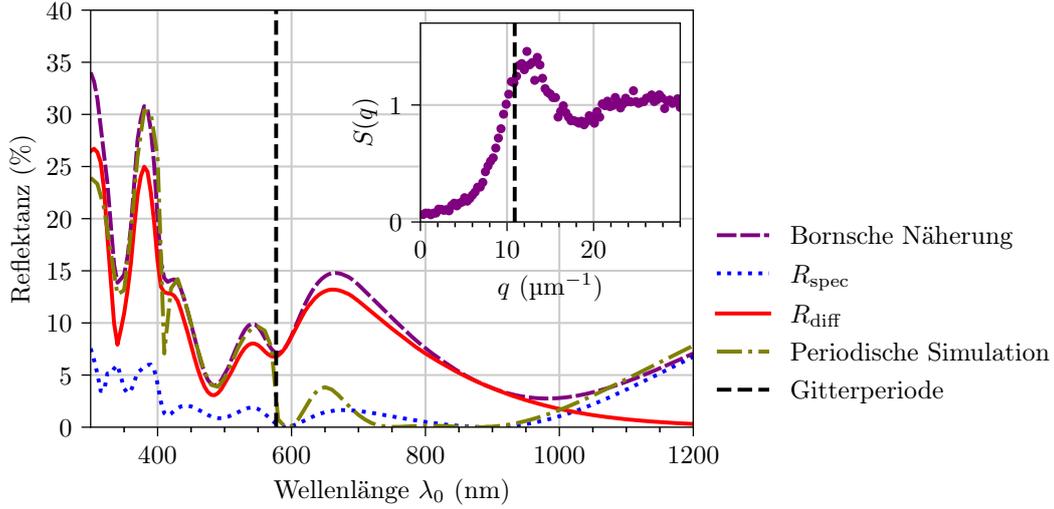
	ohne Nanodisks	mit Nanodisks
$I_{SC}$ (mA)	448	511
$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	29,5	33,6
$V_{OC}$ (V)	0,726	0,728
$I_{MP}$ (mA)	420	473
$V_{MP}$ (V)	0,598	0,586
$P_{max}$ (W)	0,251	0,277
$\eta$ (%)	16,5	18,2
$FF$ (%)	77,2	74,5

dürfte die Ursache in der parasitären Absorption im TiO<sub>2</sub> liegen.

### 6.2.3 Diskussion: Spekulare und diffuse Reflektanz

Als Anregung für diese Arbeit diente die numerische Demonstration von Reflexminderung durch periodische Nanodiskanordnungen von Slivina et al. [132]. Diese Ergebnisse wurden für den folgenden Abschnitt auf die experimentell dargestellte Nanodiskgeometrie angepasst reproduziert. Es wurden dafür identische Nanodisks wie für den ungeordneten Fall simuliert, nun aber in einer periodischen Anordnung mit äquivalenter Dichte wie im ungeordneten Fall. Abbildung 6.9 zeigt den Vergleich der berechneten Reflektanz an der ungeordneten Struktur (Bornsche Näherung) mit der simulierten periodischen Struktur. Auf die erneute Darstellung der experimentellen Ergebnisse (Abbildung 6.7) wurde hier verzichtet. Unterhalb der kritischen Wellenlänge  $\lambda_c = 577$  nm, gegeben durch die Gitterkonstante der periodischen Struktur, sind beide Kurven nahezu kongruent. Lediglich unterhalb von 350 nm ist die Reflektanz der periodischen Struktur etwas niedriger, was vermutlich durch die Absorption im TiO<sub>2</sub> bedingt ist. Für die Bornsche Näherung wurde der Imaginärteil des Brechungsindex vernachlässigt, sodass keine Absorption auftritt. Wegen der vergleichsweise geringen IQE und Einstrahlung bei AM1.5G in diesem Bereich ist dies aber für den Gesamtstrom der Solarzelle von geringer Bedeutung.

Im Wellenlängenbereich oberhalb von  $\lambda_c = 577$  nm zeigt sich die stärkste Abweichung zwischen periodischer und ungeordneter Struktur, was wegen der starken Einstrahlung auch von großer Bedeutung für den Gesamtstrom ist. Um Klarheit über die höhere Reflektanz ab 577 nm zu gewinnen, wurde die berechnete Reflektanz nach Bornscher Näherung weiter aufgeteilt in Spekular- und Diffusanteil (nach Gleichung 5.2 und 6.6, schematisch in Abbildung 6.5 dargestellt). Hier zeigt sich, dass die Reflektanz im Bereich 577 nm bis etwa 1000 nm weit überwiegend durch den Diffusanteil gegeben ist. Da  $R_{diff} \propto |\mathbf{f}|^2 S(q)$  kann diffuse Reflektanz nur bei  $S(q) \neq 0$  auftreten (s. auch Gleichung 5.5 und 6.6). Der Strukturfaktor (Abbildung 6.9, Einfügung) des ungeordneten Musters weist die in Kapitel 4 eingehend diskutierte Form eines nahezu-hyperuniformen RSA-Musters auf, mit einem charakteristischen Maximum bei etwa  $q \approx 12.5 \mu\text{m}^{-1}$  und einem Minimalwert  $S_{min} \approx 0.06$



**Abbildung 6.9:** Zerlegung der nach Bornscher Näherung berechneten Reflektanz in Spekularanteil  $R_{\text{spec}}$  und Diffusanteil  $R_{\text{diff}}$ . Zusätzlich ist die berechnete Reflektanz an Nanodisks in quadratischer Anordnung (Gitterperiode 577 nm) mit äquivalenter Dichte wie im ungeordneten Fall dargestellt. Einfügung: Experimenteller Strukturfaktor (aus SEM-Aufnahmen) für die ungeordnete Probe. Die gestrichelte Linie markiert den Wellenvektor  $k(\lambda_0 = 577 \text{ nm})$ .

für  $q \rightarrow 0$ . Zusätzlich ist die Länge des Wellenvektors entsprechend der kritischen Wellenlänge  $\lambda_c = 577 \text{ nm}$  des Gitters markiert. Wie in Abschnitt 5.3.3 bereits diskutiert, kann Licht dieser Wellenlänge nur mit den Wellenvektoren der Struktur  $q \leq k(\lambda_c)$  interagieren, d.h. durch sie gestreut werden. Bei  $q = k(\lambda_c)$  ist  $S(q)$  vergleichsweise groß, der Bereich  $q \leq k(\lambda_0)$  wird aber für größere Wellenlängen  $\lambda_0$  kleiner und damit auch  $S(q)$ , sodass hier immer weniger diffuse Reflektanz auftritt (Abbildung 6.9). Im Gegensatz dazu verschwindet der Strukturfaktor der periodischen Anordnung unterhalb eines Gittervektors  $|\mathbf{q}| = q_c = 2\pi/\lambda_c$  vollständig, sodass ab der kritischen Wellenlänge  $\lambda_c = 577 \text{ nm}$  keine propagierenden Moden neben der nullten Ordnung mehr auftreten und die Reflektanz entsprechend gering ist.

Nach den einleitend gestellten Forderungen an die Anordnung der Nanodisks müssen hinreichende Rotationssymmetrie und Beschränkung der Streuung auf die nullte Ordnung (entlang der optischen Achse) erfüllt sein, um den Erhalt der Helizität des gestreuten Lichts zu gewährleisten und damit die Rückstreuung effektiv zu verhindern. Eine unsichtbar-hyperuniforme Struktur mit

$$S(0 < q \leq Q) = 0 \quad (6.8)$$

in einem Bereich  $Q$  um den Ursprung erfüllt gerade diese Voraussetzung für Licht mit  $|\mathbf{k}| < Q$ . Im Hinblick auf die Helizität lassen sich auch die Ergebnisse in Abbildung 6.9 einordnen. Bei Wellenlängen  $\lambda_0 < 577 \text{ nm}$  (entspricht der Gitterperiode des quadratischen Gitters) wird das Licht an der periodischen Struktur in mehrere Beugungsordnungen gestreut, sodass die Helizität des Streulichts nicht erhalten bleibt. Das Gleiche gilt für die diffuse Streuung an der ungeordneten Struktur, mit demselben Effekt auf die Reflektanz. Der Bereich der diffusen Streuung dehnt sich aber auf Wellenlängen  $\lambda_0 > 577 \text{ nm}$  aus, da

**Tabelle 6.2:** Berechnete Stromdichten für die Nanodisk-Struktur (auf Basis der Bornschen Näherung) und die periodische Struktur (rigorose FEM-Simulation). Zusätzlich ist der Stromdichteverlust für Wellenlängen  $\lambda_0 > 577$  nm aufgeteilt in Spekular- und Diffusanteil dargestellt.

	Stromdichte (mA/cm <sup>2</sup> )		Verlust (mA/cm <sup>2</sup> ) $\lambda_0 > 577$ nm	
	gesamt	$\lambda_0 > 577$ nm	spekular	diffus
Bornsche Näherung	33,44	25,15	-0,23	-2,01
Periodisch	35,42	27,26	-0,30	0
$\Delta J_{SC}$	-1,98	-2,11	0,07	-2,01

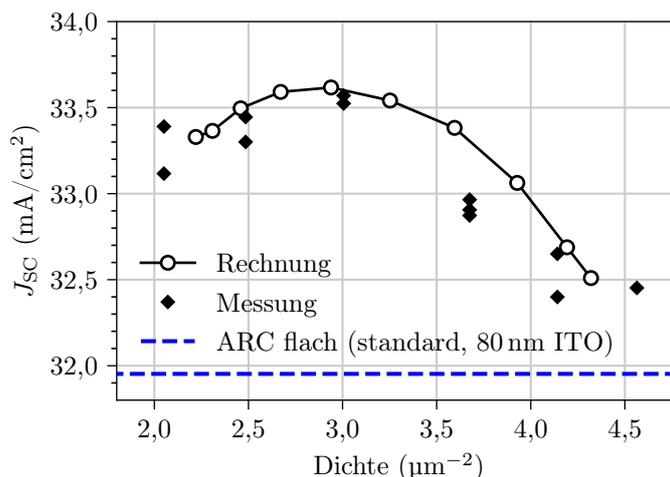
$S(q)$  deutlich von null abweicht, sodass die Helizität nicht erhalten bleibt und im Vergleich zur periodischen Struktur stärkere Reflexion auftritt. Ab ca.  $\lambda_0 > 1000$  nm wird auch bei der ungeordneten Struktur der Spekularanteil der Reflektanz  $R_{\text{spec}}$  dominant und gleicht sich der Reflektanz der periodischen Struktur an, da Bedingung 6.8 zunehmend erfüllt ist. Die Verluste beider Strukturen (periodisch und ungeordnet) gehen dann auf spekulare reflektiertes Licht mit veränderter Helizität zurück. Diese Einordnung hinsichtlich Helizität bleibt an dieser Stelle qualitativ, der Zusammenhang ließe sich aber durch entsprechende Messungen untermauern, bzw. alternativ numerisch wie selbst in Referenz [136] gezeigt.

Wie oben gezeigt, bleiben die Eigenschaften der Zelle nach Beschichtung mit Nanodisks weitgehend intakt, sodass im Folgenden der Kurzschlussstrom als aussagekräftigster Parameter herangezogen werden kann, um die Leistung der Struktur zu beurteilen. Bis auf geringe Abweichungen unterhalb von ca. 400 nm verändert sich die IQE durch die zusätzlich aufgebrachte Nanodiskstruktur kaum, sodass die  $\text{IQE}_{\text{ref}}$  einer Referenzzelle zur Berechnung der Kurzschlussstromdichte einer strukturierten Zelle mit Reflektanz  $R(\lambda_0)$  genutzt werden kann:

$$J_{SC} = e \int_{300 \text{ nm}}^{1200 \text{ nm}} \phi_{\text{AM1.5G}}(\lambda_0) \text{IQE}_{\text{ref}}(\lambda_0) (1 - R(\lambda_0)) d\lambda_0. \quad (6.9)$$

Wie erwartet ist die so berechnete Stromdichte für die ungeordnete Probe wegen der höheren Reflektanz geringer im Vergleich zum periodischen Fall (Tabelle 6.2), und zwar vor allem durch die Unterschiede im Bereich  $\lambda_0 > 577$  nm. Allerdings sind hier die Verluste durch den Spekularanteil in beiden Fällen eher gering und in etwa vergleichbar. Der Verlust entsteht daher fast vollständig durch den höheren Diffusanteil der Reflektanz bei der ungeordneten Probe bei  $\lambda_0 > 577$  nm und dem entsprechenden Stromverlust von  $-2,01$  mA/cm<sup>2</sup>. Die geringere Leistung der ungeordneten Struktur ist also vor allem eine Folge des nicht verschwindenden Strukturfaktors bei kleinen  $q$ .

Die ursprüngliche Optimierung der Nanodiskdichte wurde unter der Voraussetzung eines quadratischen Gitters durchgeführt, was in seiner optischen Antwort klar von der ungeordneten Struktur abweicht, wie die vorige Diskussion zeigt [132]. Die optimale Dichte des ungeordneten Musters könnte also davon abweichen. Der Erfolg der Antireflexstruktur drückt sich über den Anteil der absorbierten Photonen ( $1 - R$ ) direkt in der Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  aus und kann daran beurteilt werden. Ein Ergebnis aus Kapitel 4 ist die Möglichkeit, Partikelmuster statistisch vorzusagen, für die sich die Reflektanz nach der Bornschen Näherung berechnen lässt. Die berechnete Stromdichte  $J_{SC}$  einer Serie vorher-



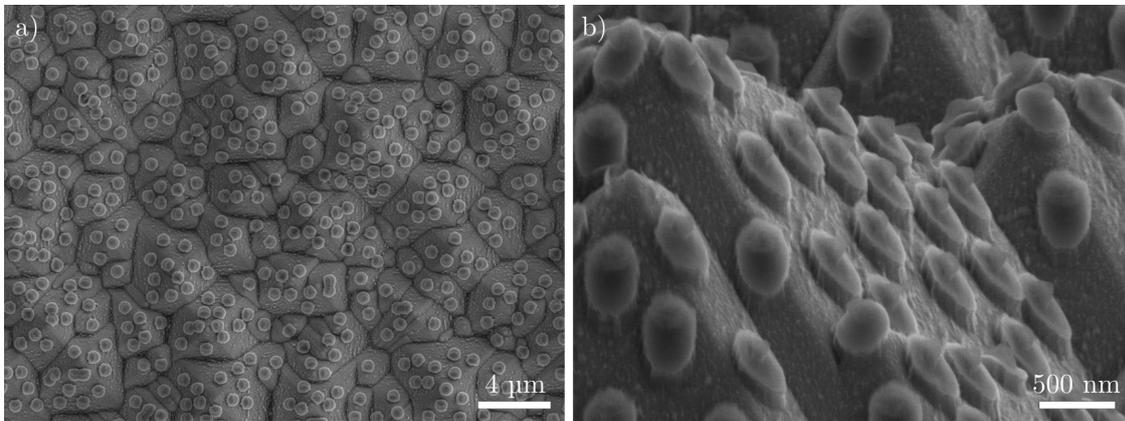
**Abbildung 6.10:** Kurzschlussstromdichte in Abhängigkeit der Nanodisk-Dichte. Rechnung: Reflektanz an nach RSA-Algorithmus simulierten Mustern und daraus Berechnung des Kurzschlussstroms nach Gleichung 6.2.3. Messung: Aus IV-Kennlinien bestimmte Stromdichten einer Reihe von Proben. Zusätzlich ist typische Stromdichte (Median) einer Reihe von Proben mit Standard-ARC dargestellt.

gesagter Muster mit veränderlicher Nanodiskdichte ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Die höchste Stromdichte wird bei etwa  $3,0 \mu\text{m}^{-2}$  erreicht, welches die Dichte ist, die zuvor detailliert diskutiert wurde. Zum Vergleich sind die gemessenen Stromdichten einer Serie von Solarzellen mit variierender Dichte dargestellt, die in etwa denselben Verlauf und dasselbe Optimum zeigen. In den Absolutwerten weicht die berechnete Kurve etwas von den Messwerten ab, was aber entsprechend der Abweichungen bei der berechneten Reflektanz (Abbildung 6.7) erwartbar war. Zudem ist die Vorhersage der Muster mit Unsicherheit behaftet, was insbesondere Aggregation der Partikel betrifft, die im Modell nicht berücksichtigt wird und beim Experiment im Bereich kleiner  $q$  zu größeren Werten  $S(q)$  führt. Wie zuvor diskutiert, führt dies zu stärkeren Beiträgen der diffusen Reflektanz bei den gemessenen, im Vergleich zu vorhergesagten Mustern und damit tendenziell zu geringeren Strömen.

Zum Vergleich ist in Abbildung 6.10 auch die typische Stromdichte einer flachen Referenzzelle mit Standard-ARC dargestellt, entsprechend der gemessenen Reflektanz in Abbildung 6.7. Bei allen Nanodiskdichten wird ein höherer Strom als bei der flachen Referenz erreicht. Der größte Unterschied bei  $3,0 \mu\text{m}^{-2}$  beträgt etwa  $1,6 \text{ mA}/\text{cm}^2$  ( $+5,1\%_{\text{rel}}$ ). Der direkte Vergleich für verschiedene Dichten ist in Anhang 4 dargestellt und fällt analog zum direkten Vergleich mit/ohne Nanodisks in Tabelle 6.1 ( $+14,0\%_{\text{rel}}$ ) deutlicher aus. Es bietet sich der Vergleich zu in der Literatur häufig zur Reflexionsminderung verwendeten Doppel-ARCs (DARCs) an. Dabei wird die einzelne ITO-Schicht ersetzt durch einen Schichtstapel aus beispielsweise einer ITO-Schicht und einer weiteren Schicht aus niedrigbrechendem Material, wie etwa  $\text{MgF}_2$ , jeweils mit optimierter Schichtdicke [141]. Die für eine DARC erwartete Steigerung des Kurzschlussstroms beträgt ca.  $1,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  ( $+4,7\%_{\text{rel}}$ ) gegenüber dem Standard-ARC (Reflektanzen sind in Anhang 5 dargestellt [142]), also niedriger als bei der Nanodisk-Struktur. Zudem verschwindet der Vorteil von

DARCs häufig durch den Effekt der Einkapselung im Solarmodul, was bei der Nanodisk-Struktur nicht unbedingt der Fall ist [143]. Die Ergebnisse für periodische und ungeordnete Muster aus Tabelle 6.2 zeigen zudem, dass die Stromdichte noch etwa  $2,0 \text{ mA/cm}^2$  höher liegen könnte, wenn es gelänge die Werte von  $S(q)$  für kleine  $q$  zu reduzieren.

#### 6.2.4 Ausblick: Kombination mit Pyramidentextur



**Abbildung 6.11:** Nanodisks auf Solarzellen mit Pyramidentextur. a) Draufsicht. b) Unter schrägem Betrachtungswinkel.

Eine Stärke des Herstellungsverfahrens besteht in der Robustheit gegenüber der Morphologie der Substratoberfläche. So lassen sich die Nanodisks beispielsweise auch auf der für Siliziumsolarzellen üblichen Pyramidentextur aufbringen (Abbildung 6.11) und so die Lichteinkopplung potentiell weiter verbessern. Im Vorfeld der experimentellen Untersuchung wurden hierzu aber keine numerische Optimierung der Nanodisk-Strukturgrößen oder Anordnung durchgeführt. Dementsprechend wurden zwar funktionsfähige Solarzellen hergestellt, aber keine Erhöhung des Kurzschlussstroms erreicht.

#### 6.2.5 Fazit

Auf Basis von Heterojunction-Solarzellen industrieller Art wurde erfolgreich eine Antireflexstruktur aus hochbrechenden dielektrischen Nanodisks implementiert. Damit wurde die Anwendbarkeit der skalierbaren Bottom-Up-Technik der Strukturierung durch kolloidale Nanopartikel auch bei empfindlichen Substraten unter Beweis gestellt. Eine weitere Skalierung war nur durch die Werkzeuge für ALD und RIE im Labormaßstab begrenzt, könnte vermutlich aber umgesetzt werden [144, 145]. Durch die Robustheit der Technik gegenüber der Morphologie der Oberfläche war keine spezielle Vorbereitung der Oberfläche notwendig. Im Ergebnis konnte die Reflektanz signifikant gesenkt und der Kurzschlussstrom im Vergleich zu einer unstrukturierten Referenzzelle mit flacher Antireflexschicht (optimiert für Beleuchtung mit dem AM1.5G-Spektrum) um  $5,1 \%_{\text{rel}}$  gesteigert werden.

Mithilfe der Bornschen Näherung wurden auftretende Verluste identifiziert und auf den Diffusanteil der Reflektanz zurückgeführt. Für die Leistungsfähigkeit der Struktur ist entscheidend, dass der Strukturfaktor  $S(q)$  kleine Werte annimmt, die Struktur also möglichst unsichtbar-HuD ist. Das Zusammenspiel mit der Überlagerung magnetischer und elektrischer Moden der einzelnen Nanodisk ermöglicht effektive Reflexionsminderung.

Der Zweck der Nanodisk-Struktur bestand in dieser Untersuchung allein in der Verbesserung der Lichteinkopplung. Die Lichtwegverlängerung und damit verbundene Steigerung der Absorption wurde hingegen nicht untersucht. Nach den gezeigten Ergebnissen ergibt die Struktur gerade dann eine gute ARC, wenn diffuse Streuung ausgeschlossen wird. Dieses Argument scheint sich aber auf die Luftseite zu beschränken. Wegen der verkleinerten Wellenlänge  $\lambda_0/n_{\text{Si}}$  im Substrat, sodass gilt  $\lambda_c > 1200 \text{ nm}/n_{\text{Si}}$ , tritt über den gesamten Wellenlängenbereich durchaus Beugung (periodische Struktur) bzw. Streuung (ungeordnete Struktur) auf, die sich nach Bornscher Näherung auch leicht angeben ließe. Durch Erweiterung des in Abschnitt 4.3.4 vorgestellten Ansatzes auf schrägen Lichteinfall ließe sich auch die diffuse Rückstreuung innerhalb des Substrats bestimmen. Unter Berücksichtigung der Mehrfachstreuung zwischen Vorder- und Rückseite ließen sich dann Absorptionsspektren berechnen, bei denen die Lichtwegverlängerung berücksichtigt wäre.

Eine weitere Fragestellung, die sich anschließt, ist das Streuverhalten der Nanodisk-Struktur auf Ebene von Solarmodulen. Durch das Laminieren der Solarzellen in einer makroskopischen Schichtfolge aus Kunststofffolien und Schutzglas sind die Nanodisks von Material mit höherem Brechungsindex als Luft umgeben, was ihre Streueigenschaften deutlich verändern dürfte. Auch für diesen Fall weisen weitere numerische Arbeiten von Slivina et al. darauf hin, dass Nanodiskstrukturen zu einer signifikanten Steigerung des Kursschlussstroms führen können [143].

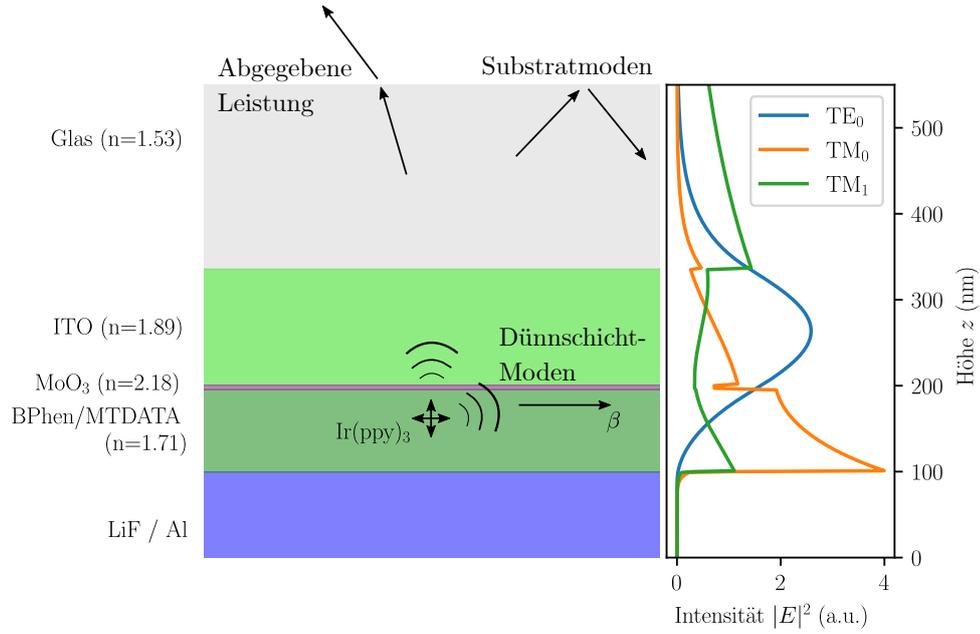
## 6.3 Organische LEDs

In den vergangenen Jahren erlangten organische Leuchtdioden (OLEDs, englisch: *organic light emitting diodes*) einen hohen Verbreitungsgrad, insbesondere für Displayanwendungen in mobilen Endgeräten [146]. Zu den Vorzügen gehören eine breite Palette verfügbarer Farben und der Aufbau aus dünnen Schichten, wobei vergleichsweise geringe Anforderungen an die Substrate gestellt werden. Es treten aber auch hier deutliche optische Verluste auf, wodurch bei einem einfachen planaren Schichtaufbau nur etwa 20 % bis 30 % der emittierten Leistung in propagierende Moden in Luft gelangt [147, 148]. Ein Verlustmechanismus ist durch Oberflächenplasmonen am rückseitigen Metallspiegel gegeben. Weitere Verluste entstehen wie bei den anderen Anwendungsbeispielen dadurch, dass alle transparenten Materialien des Bauteils (schematischer Aufbau in Abbildung 6.12) höhere Brechungsindizes aufweisen als die umgebende Luft. Das Licht wird im Substrat totalreflektiert oder propagiert als geführte Moden im Dünnschichtstapel aus organischen und Kontaktschichten. Letzteres stellt in der Literatur häufig den größten Anteil an den optischen Verlusten dar und bildet dementsprechend den Schwerpunkt der folgenden Untersuchung. Eine geeignete Ausrichtung der Emittiermoleküle (Dipolmomente) hilft dabei Kopplung in Dünnschichtmoden und damit Verluste zu vermeiden [149]. Ein anderer Ansatz beinhaltet die Implementierung geeigneter Auskoppelstrukturen. Beispielsweise können volumetrische Streuschichten aus hochbrechenden Partikeln in einem Matrixmaterial zwischen Dünnschichtstapel und Substrat eingebracht werden und sowohl die Auskoppelung der Dünnschicht- als auch der Substratmoden ermöglichen [150]. Ein anderes Beispiel sind OLEDs auf Basis korrigierter Substratoberflächen, allerdings kann dies zu Problemen mit der elektrischen Qualität der Dünnschichten führen, wie im folgenden Kapitel gezeigt wird [151]. Anders als bei Solarzellen, wo es meist allein um die bestmögliche Lichteinkopplung (analog Lichtauskopplung bei OLEDs) insgesamt geht, ist bei OLEDs die Winkelabhängigkeit der Emission sowohl vom Azimut- als auch vom Polarwinkel von Bedeutung. So findet sich bei periodischen Auskoppelstrukturen oftmals die Symmetrie des Gitters im Emissionsmuster wieder [152]. Wegen ihrer Isotropie kann eine Azimutwinkelabhängigkeit der Emission bei HuD Strukturen dagegen ausgeschlossen werden und die Polarwinkelabhängigkeit ist über die Form des Strukturfaktors im reziproken Raum steuerbar.

Der folgende Abschnitt beschreibt die Entwicklung interner Lichtauskoppelstrukturen zwischen Dünnschichtstapel und Substrat am Beispiel von grünen OLEDs mit einer nominellen Wellenlänge von  $\lambda_0 = 520$  nm. Zunächst wird der Effizienzverlust durch Wellenleitermoden im Dünnschichtstapel mithilfe numerischer Methoden näher untersucht. Ein erstes Experiment zeigt einen Lösungsansatz des Problems auf Basis korrigierter Dünnschichtstapel. Eine Weiterentwicklung davon ist die Störung eines planaren Dünnschichtstapels (Wellenleiters) durch lokale Variation des Brechungsindex. Diese Auskoppelstrukturen werden ebenfalls experimentell sowie mithilfe numerischer Methoden untersucht.

### 6.3.1 Numerisch gestützte Verlustbetrachtung

Der schematische Aufbau einer OLED ist in Abbildung 6.12 (links) dargestellt. Eine Schicht aus organischen Emittiermolekülen  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  wird zwischen einer Lochtransfer-schicht und einer Elektronentransferschicht aufgebracht. Beide sind ebenfalls organisch und bestehen aus MTDATA bzw. BPhen, und weisen sehr ähnliche Brechungsindizes auf,



**Abbildung 6.12:** Aufbau einer OLED mit Verlustkanälen und Intensitätsprofil der Wellenleitermoden unter Vernachlässigung der Absorption.

sodass sie für die Simulation als eine Schicht betrachtet werden [153, 154]. Das Molybdänoxid ( $\text{MoO}_3$ ) dient als Lochinjektionsschicht. Der Schichtstapel ist rückseitig durch eine Metallschicht (Al mit ca. 1 nm LiF) und vorderseitig durch ein transparentes, leitfähiges Oxid (ITO) kontaktiert.

### Emission in Wellenleitermoden

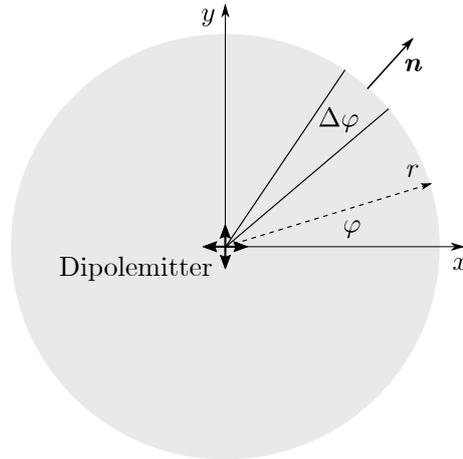
Optisch stellt der Schichtstapel einen Wellenleiter dar, dessen Betrachtung sich wegen der Translationsinvarianz in lateraler Richtung auf ein eindimensionales Problem in  $z$ -Richtung reduzieren lässt [155]:

$$\nabla \times \mu^{-1} \nabla \times \mathbf{E}_{m,j}(z) - \epsilon(z) \omega^2 \mathbf{E}_{m,j}(z) = 0 \quad (6.10)$$

Die Eigenmoden mit  $\mathbf{E}_{m,j}$  und  $\mathbf{H}_{m,j}$  breiten sich in lateraler Richtung mit der Propagationskonstante  $\beta_j$  aus, bzw. sind durch den effektiven Brechungsindex  $n_{\text{eff},j}$  charakterisiert. Für die dargestellte Geometrie aus Abbildung 6.12 (links) wurden numerisch mithilfe der Finite-Elemente-Methode drei Moden gefunden, die in 6.12 (rechts) als Intensitäten  $|\mathbf{E}|^2$  dargestellt sind.

Ein Emittiermolekül lässt sich vereinfacht als Dipolemitter  $i$  verstehen, dessen Feld  $\mathbf{E}_{s,i}$  unter anderem an diese geführten Moden koppelt. Um den Verlust über diesen Pfad zu bestimmen wird zunächst  $\mathbf{E}_{s,i}$  mithilfe der Finite-Elemente-Methode über einen zylindrischen Ausschnitt des Schichtaufbaus (Abbildung 6.13) mit Höhe  $z_{\text{max}}$  bestimmt. Der an die Wellenleitermoden koppelnde Anteil  $\mathbf{E}'_{s,i}$  lässt sich in die Eigenmoden  $j$  des Wellenleiters entwickeln [155]:

$$\mathbf{E}'_{s,i} = \sum_j \langle \mathbf{E}_{m,j}, \mathbf{E}_{s,i} \rangle \mathbf{E}_{m,j}. \quad (6.11)$$



**Abbildung 6.13:** Draufsicht der zylindrischen Simulationsdomäne (grau) mit zentrierten Dipolemittern ( $z$ -Richtung hier nicht gezeigt).

Die Gewichtung der Moden wird bestimmt durch das Überlappungsintegral der jeweiligen Eigenmode  $\mathbf{E}_{m,j}$  mit dem Gesamtfeld des Emitters  $\mathbf{E}_{s,i}$ . Es bietet sich an, den Überlapp jeweils auf einem Teilstück der Mantelfläche des Zylinders entsprechend dem Winkелеlement  $\Delta\varphi$  mit Flächennormal  $\mathbf{n}(\varphi)$  zu berechnen mit

$$S_{i,j}(\varphi) = \langle \mathbf{E}_{m,j}, \mathbf{E}_{s,i} \rangle = \frac{1}{2} \int_0^{z_{\max}} r \Delta\varphi \mathbf{n}(\varphi) \cdot (\mathbf{E}_{s,i} \times \mathbf{H}_{m,j}(\varphi)) dz \quad (6.12)$$

$$\text{mit } \mathbf{H}_{m,j}(\varphi) = \mathbf{R}_z(\varphi) \mathbf{H}_{m,j}, \quad (6.13)$$

wobei  $\mathbf{R}_z(\varphi)$  die Rotationsmatrix um die  $z$ -Achse ist. Es wird also jeweils die Stärke der Kopplung an eine radial nach außen laufende, geführte Mode berechnet. Die Gesamtleistung  $P_i$  die der Emitter über die Zylinderfläche abgibt ist

$$P_i = \frac{1}{2} \text{Re} \left\{ \int_A (\mathbf{E}_{s,i} \times \mathbf{H}_{s,i}^*) d\mathbf{n} \right\}. \quad (6.14)$$

Man qualifiziert nun die Emitterfelder mithilfe von 6.11 und 6.12, sodass nur Anteile in *eine* geführte Mode  $j$  berücksichtigt werden und setzt in 6.14 ein. Nach wenigen Umformungen und Minimieren von  $\Delta\varphi$  ergibt die Integration über  $\varphi$  die gekoppelte Leistung eines Emitters  $i$  in ein Modenkontinuum mit Profil  $j$ :

$$P_{i,j} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |S_{i,j}(\varphi)|^2 d\varphi. \quad (6.15)$$

Die Emittermoleküle  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  weisen näherungsweise keine bevorzugte Ausrichtung auf und werden deswegen durch Dipole  $i$  mit drei möglichen Ausrichtungen in  $x$ ,  $y$  und  $z$ -Richtung charakterisiert [156]. Die emittierte Gesamtleistung pro Dipol  $P_{s,i}$  erhält man durch Integration der Energieflussdichte über eine geschlossene, den Dipolemitter umgebende Fläche. Die über alle möglichen Ausrichtungen gemittelte Kopplungseffizienz eines Emitters an die jeweilige Mode ist dann

$$\eta_{dp,j} = \frac{\sum_i P_{i,j}}{\sum_i P_{s,i}}. \quad (6.16)$$

Demnach werden nur 48,7% der insgesamt emittierten Dipolleistung ins Substrat abgegeben. Die übrigen 51,3% propagieren als geführte Moden im Dünnschichtstapel, deren Aufteilung in Tabelle 6.3 angegeben ist. Es ist zu berücksichtigen, dass Gleichung 6.15 nur für nicht absorbierende Medien gilt und andernfalls die Größe der Simulationsdomäne berücksichtigt werden muss. Das Aluminium führt in der Realität zu Absorptionsverlusten im Wellenleiter, die je nach Mode unterschiedlich ausgeprägt sind und sich im Imaginärteil des effektiven Brechungsindex  $n_{\text{eff},j}$  äußern, woraus sich mit  $\alpha_{\text{abs},j} = 4\pi/\lambda_0 \text{Im}\{n_{\text{eff},j}\}$  ein Absorptionskoeffizient (Tabelle 6.3) bestimmen lässt, der die Dämpfung der jeweiligen Mode  $j$  charakterisiert. Besonders ausgeprägt ist der Verlust bei  $\text{TM}_0$ , da es sich hier um eine plasmonische Mode handelt. Die Realteile  $\text{Re}\{n_{\text{eff},j}\}$  unterscheiden sich zwischen gedämpftem und ungedämpftem System um weniger als 0,01 und auch die Modenprofile unterscheiden sich praktisch kaum (siehe Anhang 7).

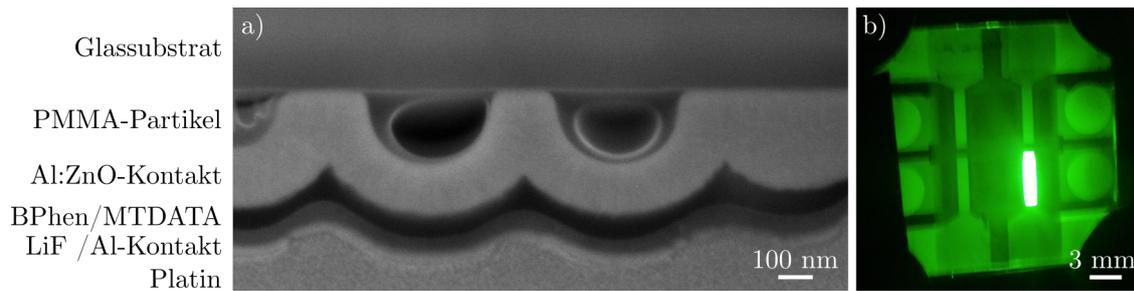
Der Verlust tritt hier also dadurch auf, dass das durch Emittermoleküle abgegebene Licht in Wellenleitermoden koppelt und dort nach relativ kurzen Strecken absorbiert wird.

### 6.3.2 Experiment auf Basis texturierter Substrate

Eine naheliegende Lösung des Problems besteht darin, den Schichtstapel nicht planar auszulegen. Durch enge Krümmungsradien im Schichtverlauf könnte die Propagation geführter Moden erheblich gestört werden. Bei hinreichend starker Störung bricht das Wellenleiterbild letztlich zusammen; das durch Emittermoleküle  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  abgegebene Licht würde direkt an Substratmoden koppeln und durch weitere Streuvorgänge an dieser oder weiteren Strukturen an der Grenzfläche Substrat-Luft das Substrat verlassen. Diesen Ansatz verfolgten beispielsweise Koo et al., in dem sie den Dünnschichtstapel konformal auf einem korrigierten Substrat aufbrachten [151]. Ein ähnlicher Schichtaufbau, der für diese Arbeit realisiert wurde, ist in Abbildung 6.14 dargestellt. Hierfür wurden PMMA-Partikel mit 350 nm Durchmesser mit einer Dichte von ca.  $2,36 \mu\text{m}^{-2}$  mit Hilfe der Technik aus Kapitel 4 auf ein Glassubstrat aufgebracht. Durch Tempern der Proben bei  $150^\circ\text{C}$  für 30 min wurde die Partikel zu Halbkugeln verformt. Als Kontaktschicht wurde anstelle des ITO hier durch ALD leitfähiges Al:ZnO isotrop abgeschieden. Die Brechungsindizes der Materialien sind vergleichbar und da hier ohnehin nicht quantitativ mit der numerischen Verlustbetrachtung verglichen wird, soll auf eine Anpassung der Simulation dahingehend verzichtet werden. Die organischen Schichten wurden auf das Al:ZnO aufgedampft und folgen im Wesentlichen dessen Topografie. Der Rückseitenkontakt besteht wiederum aus aufgedampften Aluminium. Einschließlich der Referenzproben wurden 72 solcher Bauteile hergestellt, wovon im folgenden aber nur die vielversprechendsten Ergebnisse gezeigt werden. Alle hier diskutierten Proben wurden im selben Prozessdurchlauf verarbeitet. Von

**Tabelle 6.3:** Geführte Moden  $j$  im Dünnschichtstapel jeweils mit effektivem Brechungsindex  $n_{\text{eff},j}$ , Absorptionskoeffizient  $\alpha_{\text{abs},j}$  (sofern berücksichtigt) und Kopplungseffizienz  $\eta_{\text{dp},j}$  an eine isotrop emittierende Punktquelle.

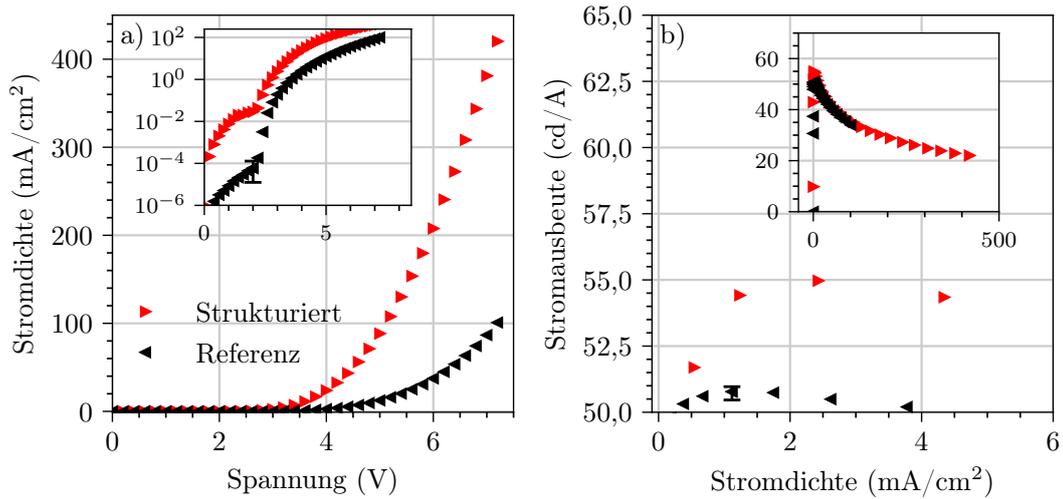
Mode $j$	$n_{\text{eff},j}$	$\alpha_{\text{abs},j} (\mu\text{m}^{-1})$	$\eta_{\text{dp},j}$
$\text{TE}_0$	$1,70 + 9,98 \cdot 10^{-4}i$	0,0241	8,1 %
$\text{TM}_0$	$1,82 + 1,71 \cdot 10^{-2}i$	0,4122	37,8 %
$\text{TM}_1$	$1,53 + 3,77 \cdot 10^{-3}i$	0,0911	5,4 %
Summe	-	-	51,3 %



**Abbildung 6.14:** a) FIB-Querschnitt eines nicht-planaren OLED-Aufbaus. Die PMMA-Partikel wurden teilweise durch den Elektronenstrahl während der Aufnahme zerstört. Die Platinschicht wurde aus technischen Gründen für die Analyse aufgebracht. b) Substrat mit vier Pixeln (eines aktiv).

acht Referenzbauteilen (gleiche Schichtfolge, aber flach und ohne Partikel) in dem Durchlauf waren sieben funktionsfähig. Von den acht Bauteilen mit vergleichbarer Struktur wie hier gezeigt waren fünf funktionsfähig und zwei wiesen höhere Stromausbeuten auf als die Referenzen. Abbildung 6.15 vergleicht die elektrooptischen Eigenschaften der besten strukturierten Probe mit den mittleren Eigenschaften einer Reihe von flachen Referenzen mit identischem Schichtaufbau aber ohne PMMA-Partikel. Die Stromdichte der strukturierten Probe steigt ab der Schwellspannung bei ca. 2,3 V der Diode erheblich stärker an als die Referenz und erreicht etwa viermal höhere Werte bei gleicher Spannung. Dementsprechend steigt auch die Leuchtdichte (hier nicht gezeigt) stärker an. Unterhalb von 2,3 V zeigt das strukturierte Bauteil um etwa drei Größenordnungen höhere Leckströme. Der Fehlerbalken zeigt die Spanne der Messwerte aller sieben Referenzbauteile für den Sub-Schwellenbereich und die Stromdichten liegen durchweg höchstens im Bereich von  $10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>. Die Stromausbeute des strukturierten Bauteils liegt um ca. 4,2 cd/A höher (+8,2%<sub>rel</sub>) als die der durchschnittlichen Referenz. Die Referenzbauteile untereinander unterscheiden sich dagegen kaum, mit höchstens  $\pm 0,25$  cd/A Abweichung vom Mittelwert ( $\pm 0,5$ %<sub>rel</sub>).

Wie die höhere Stromausbeute zeigt, kann die Struktur die Verluste durch Wellenleitermoden reduzieren. Allerdings scheint sich die korrugierte Oberfläche nachteilig auf die elektrischen Eigenschaften des Bauteils auszuwirken, was vor allem am höheren Leckstrom zu erkennen ist. Ein Großteil der strukturierten Bauteile war zudem schlechter oder nicht funktionsfähig, und weist erhebliche lineare Anteile in den IV-Kennlinien auf (hier nicht gezeigt), was auf Kurzschlüsse (Shunts) schließen lässt. Hier liegt die Ursache vermutlich in der Beschichtung durch Aufdampfen, was stark gerichtet ist und daher dünnere Schichten erzeugt, je steiler die Flanken der Substratstrukturen (Abbildung 6.14a). Das macht ein Durchkontaktieren vom Al- zum Al:ZnO-Kontakt wahrscheinlicher. Im Übrigen dürften sich inhomogene Schichtdicken auch ohne Shunts negativ auf die Stromausbeute auswirken, wenn sich der Arbeitspunkt (optimale Spannung bzw. Strom) je nach Schichtdicke verschiebt. Besser geeignet wäre also ein Schichtaufbau, der zwar optisch effektiv strukturiert, aber elektronisch flach ist.



**Abbildung 6.15:** Vergleich der strukturierten Probe mit dem Mittelwert über eine Serie von Referenzen (sieben Proben). Der Fehlerbalken zeigt die Absolutabweichung (Spanne der Messwerte). Die Achsenbeschriftung gilt jeweils auch für die Einfügung. a) IV-Kennlinie des strukturierten Bauteils im Vergleich zu flachen Referenz. b) Stromausbeute.

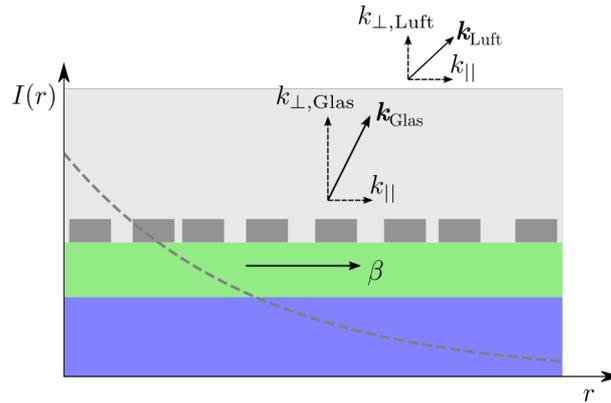
### 6.3.3 Störung eines planaren Wellenleiters

Eine Störung des Wellenleiters lässt sich stattdessen auch durch lokale Variation des Brechungsindex im Substrat erreichen, wobei der elektronisch relevante Teil des Aufbaus planar bleibt. Wie in Kapitel 5 gezeigt, können Nanodisks aus hochbrechendem TiO<sub>2</sub> hervorragende Streueigenschaften aufweisen. Gelingt es, diese nahe dem Dünnschichtstapel in den Aufbau zu integrieren, wie schematisch in Abbildung 6.16 gezeigt, so lässt sich der Wellenleiter effektiv stören und die Verluste verringern. Nimmt man an, dass ein Teil der von den Emittiermolekülen abgegebenen Leistung an Wellenleitermoden koppelt (s. Abschnitt 6.3.1), so wird die Intensität im Wellenleiter zum einen durch Absorption und zum anderen durch Streuung an den integrierten Nanodisks reduziert. Dieses Verhalten wird durch das Lambert-Beer-Gesetz

$$I(r) = I_0 e^{-(\alpha_{\text{sca}} + \alpha_{\text{abs}})r} \quad (6.17)$$

beschrieben, wobei  $\alpha_{\text{abs}}$  der bereits genannte Absorptionskoeffizient ist (Tabelle 6.3). Die Streuung an den Nanodisks wird durch einen Streukoeffizienten  $\alpha_{\text{sca}} = \rho C_{\text{sca}}$  charakterisiert, wobei  $C_{\text{sca}}$  im vorliegenden Fall ein eindimensionaler Streuquerschnitt ist [49]. Die Flächenpackungsdichte  $\phi$  der jeweiligen Partikelkonfiguration und der Durchmesser der Nanodisks  $2R$  geben dabei die Streudichte auf dem Wellenleiter  $\rho = \phi/(\pi R^2)$  vor.

Im idealen, ungestörten Wellenleiter wäre  $\alpha_{\text{sca}} = 0$  und man könnte bereits die Einkopplung in Wellenleitermoden als Verlustpfad betrachten. In der Realität treten aber immer Streuverluste auf, etwa durch nicht perfekt planare Substrate oder allein durch die Endlichkeit des Wellenleiters. So betrachtet, entstehen Verluste über Dünnschichtmoden nicht schon durch Einkopplung, sondern erst durch Absorption im Wellenleiter. Letztlich geht es bei der Optimierung der Auskoppelstruktur also darum, das Verhältnis Streu- zu Absorptionskoeffizienten  $\alpha_{\text{sca}}/\alpha_{\text{abs}}$  zu optimieren.



**Abbildung 6.16:** Vereinfachte Darstellung der Wellenleiterstruktur mit Störung durch Hochbrechende  $\text{TiO}_2$ -Nanodisks (dunkelgrau). Die Intensität  $I(r)$  der geführten Moden fällt entlang der Propagationsrichtung  $r$  zunehmend ab.

### 6.3.4 Experiment auf planarisierten Strukturen

Die Nanodisks wurden nach dem in Kapitel 5 gezeigten Fertigungsschema auf Glassubstraten hergestellt. Als Höhe der Nanodisks wurde  $H = 200 \text{ nm}$  und als Radius  $R = 220 \text{ nm}$  vorgesehen. Die Abmessungen sind ähnlich denen in Kapitel 5, wo starke Streuung im Bereich  $500 \text{ nm}$  bis  $600 \text{ nm}$  erreicht wurde. Experimentell erzielt wurden  $H = 190 \text{ nm}$  (ellipsometrisch bestimmt anhand von Referenzproben) und  $R = 219 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$  (per SEM bestimmt). Die Dichte der Nanodisks betrug  $1,72 \mu\text{m}^{-2}$  und damit  $\phi \approx 0,260$ .

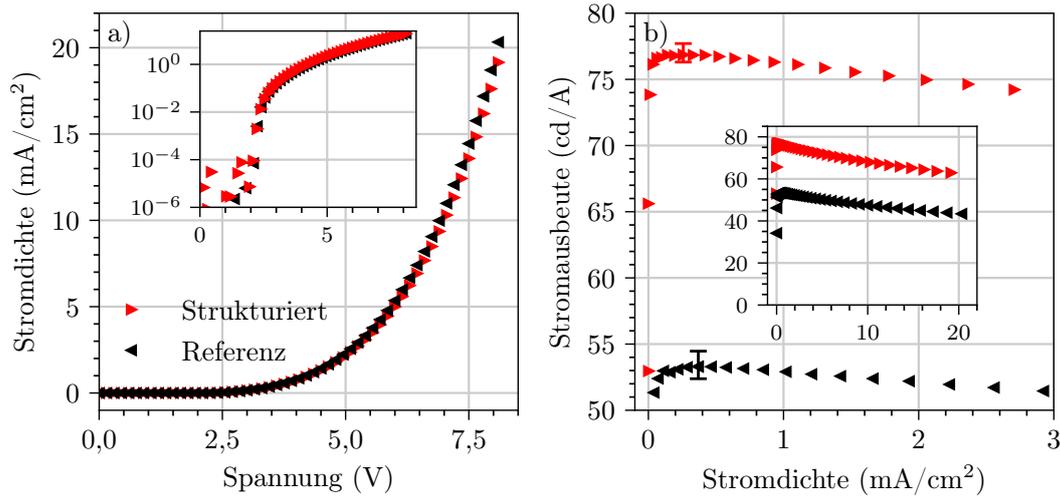
Die weiteren Arbeiten wurden am Lichttechnischen Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) durchgeführt und unterscheiden sich kaum von dem von Donie et al. publizierten Herstellungsverfahren [157]. Die Nanodiskstruktur wurde durch Aufschleudern einer  $400 \text{ nm}$  Polymerschicht planarisiert (SU-8 2005, Negativresist, MicroChem). Der Brechungsindex des Resists beträgt etwa  $n \approx 1,56$  bei  $520 \text{ nm}$  Wellenlänge und ist damit geringfügig höher als der des Kalk-Natron-Glassubstrats ( $n \approx 1,53$ ) [158, 159]. Als Anodenmaterial wurde  $135 \text{ nm}$  ITO aufgesputtert (bei  $25^\circ\text{C}$ ,  $2000 \text{ s}$ ,  $0,8 \text{ mTorr}$ ,  $2,5\% \text{ O}_2$ , Kurt J Lesker PVD-75) und für  $15 \text{ min}$  bei  $200^\circ\text{C}$  auf einer Heizplatte getempert. Der Schichtwiderstand an einer beschichteten Referenzprobe betrug  $22,9 \Omega_{\text{sq}}$ .

### 6.3.5 Optische und elektrische Charakterisierung

#### Elektro-Optische Eigenschaften

Der Stromdichte-Spannungsverlauf unterscheidet sich für strukturierte und Referenzproben kaum, was aufgrund der Planarisierung und des identischen Schichtaufbaus erwartbar war (Abbildung 6.17a). Lediglich im Bereich unterhalb der Schwellspannung bei ca.  $2,5 \text{ V}$  scheinen Leckströme der strukturierten Proben etwas höher zu sein, liegen allerdings weitgehend unterhalb von  $10^{-4} \text{ mA/cm}^2$  (Abbildung 6.17a, Einfügung). Vergleichbare Leckströme wurden auch bei anderen flachen Referenzproben beobachtet (s. Abbildung 6.15) und werden in der Literatur oft als unproblematisch betrachtet [148, 150]. Die Leckströme bei korrigierten internen Streuschichten sind um etwa drei Größenordnungen höher.

Insgesamt ist die Effektivität der Streuschichten am deutlichsten anhand der Erhöhung

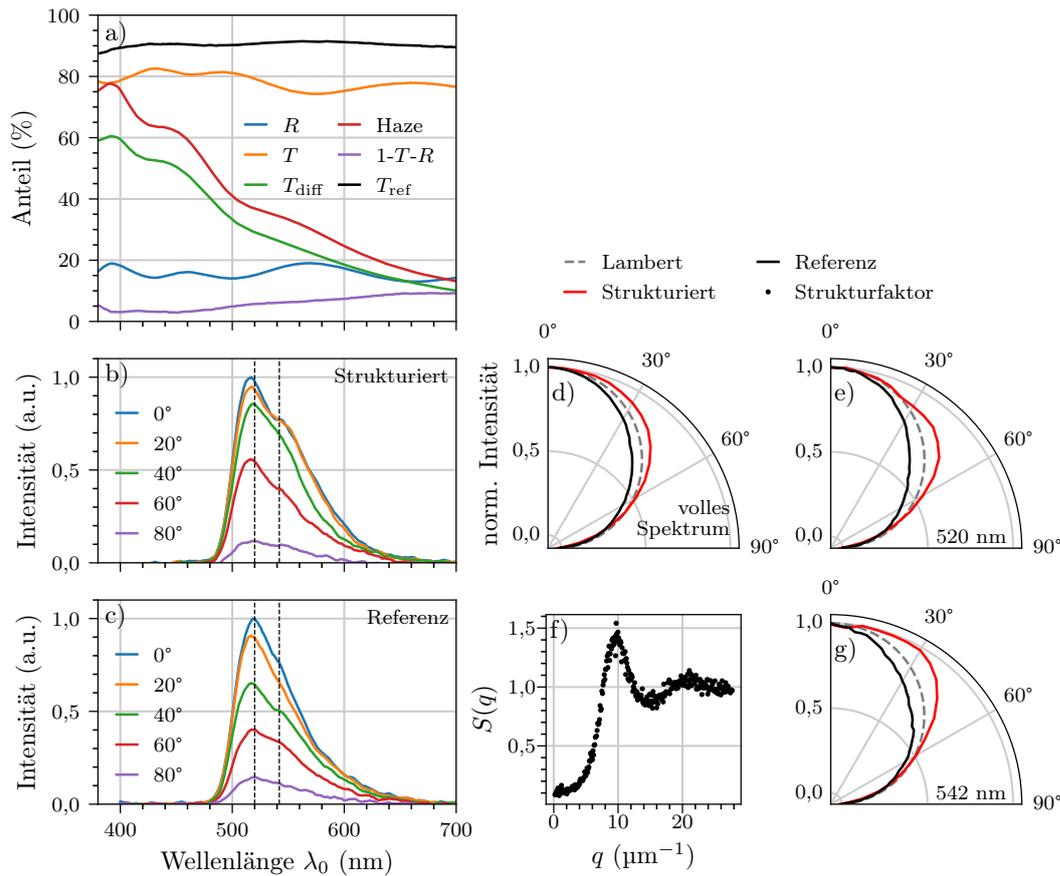


**Abbildung 6.17:** Elektrooptische Eigenschaften von strukturierten Proben im Vergleich zu unstrukturierten Referenzen. a) Stromdichte-Spannungsverlauf in linearer und halb-logarithmischer Darstellung (Einfügung). b) Stromausbeute (Lichtstärke pro Strom) gegen Stromdichte. Die gezeigten Daten sind Mittelwerte über vier separate Pixel mit jeweils  $0,09 \text{ cm}^2$  aktiver Fläche. Die Fehlerbalken (b) grenzen den Bereich aller gemessenen Werte ein (Absolutabweichung). Achsenbeschriftungen jeweils auch für die Einfügung gültig.

der Stromausbeute zu erkennen (Abbildung 6.17b). Im Gegensatz zu den OLEDs auf texturierten Substraten, wo nur einzelne Pixel höhere Stromausbeuten aufwiesen, ist hier eine vergleichbare Steigerung der Stromausbeute bei allen strukturierten Proben zu beobachten. In der Einfügung ist der gesamte gemessene Bereich zur Übersicht dargestellt. Die höchste Ausbeute wird jeweils bei geringen Stromdichten um etwa  $0,4 \text{ mA/cm}^2$  erreicht und liegt für die unstrukturierte Referenzen bei  $53,3 \text{ cd/A}$  und die strukturierten Proben um etwa  $44,2\%$  höher bei  $76,9 \text{ cd/A}$ . Im Vergleich dazu führten die von Donie et al. gezeigten Strukturen, welche nach dem gleichen Verfahren planarisiert wurden, zu einer Steigerung der Stromausbeute um ca.  $22\%$  [157].

### Spektrale Eigenschaften

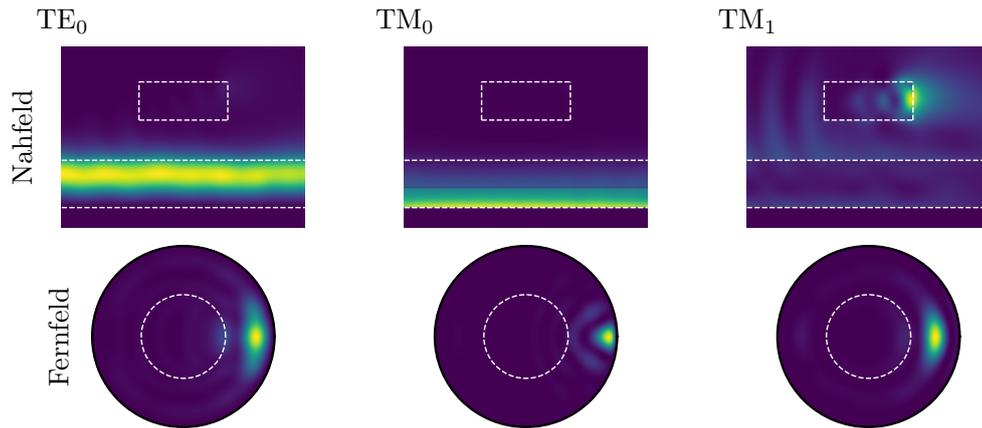
Um die Streueigenschaften der Nanodiskstruktur zu beurteilen, wurden Transmission (gesamt und Diffusanteil) und Reflexion des planarisierten Substrats (ohne OLED-Schichtstapel, Abbildung 6.18) gemessen. Für die Referenz beträgt der transmittierte Anteil  $T_{\text{ref}}$  durchgehend etwa  $89\%$  bis  $91\%$  und zeigt nur geringe Schwankungen, da die aufgebrauchte Polymerschicht in ihrem Brechungsindex dem Glassubstrat weitgehend angepasst ist und so kaum Dünnschichtinterferenzen auftreten. Da hier praktisch keine Streuung auftritt (gemessener Diffusanteil der Transmission  $< 1\%$ , hier nicht gezeigt) und die Polymerschicht im gezeigten Wellenlängenbereich nahezu transparent ist, wird der übrige Teil des Lichts spekulär reflektiert. Anders verhält es sich bei der strukturierten Probe: Die Transmission  $T$  schwankt um ca.  $78\%$ . Die Reflexion  $R$  weist entgegengesetzte Schwankungen um ca.  $16\%$  auf. Da der verwendete SU-8 Photoresist und das  $\text{TiO}_2$  im ge-



**Abbildung 6.18:** a) Optische Eigenschaften der planarisierten Nanodiskbeschichteten Substrate. Gesamtreflexions- und -transmissionsvermögen:  $R$  und  $T$ . Diffusanteil der Transmission:  $T_{\text{diff}}$ . Gesamttransmission eines flachen mit 400 nm SU-8 beschichteten Glassubstrats:  $T_{\text{ref}}$ . b), c) Emissionsspektren nach Emissionswinkel (Polarwinkel) für Nanodisk strukturierte OLED und flache Referenz. d), e), g) Polardarstellung der Emissionsprofile, jeweils normiert auf Emission bei 0°. f) Strukturfaktor der Nanodiskstruktur.

zeigten Wellenlängenbereich kaum absorbierend sind, ist der verbleibende Anteil  $1-T-R$  vermutlich auf Substratmoden zurückzuführen, die teilweise nicht in die Integrationskugel des Spektrometers ausgekoppelt werden, sondern über die Ränder des Substrats verloren gehen. Der Diffusanteil der Transmission  $T_{\text{diff}}$  erreicht Werte um 60 % bei 400 nm und fällt etwa 6 % bei 800 nm ab. Entsprechend hoch ist der Haze mit Werten von bis zu 79 %. Tatsächlich sind diese Werte eher vergleichbar mit einer volumetrischen Streuschicht mit mehreren  $\mu\text{m}$  Dicke [150], als mit vergleichbaren planarisierten Streuschichten [157], was die Bedeutung der richtigen Dimensionierung der Streuer unterstreicht.

Der Vergleich mit den Emissionsspektren der OLEDs zeigt, dass der Bereich höchster Streuung und maximaler Emission nicht übereinander liegen, d.h. das Haze bei maximaler Emission um 520 nm nur ca. 30 % beträgt. Allerdings ist die Nanodiskstruktur für Kopplung mit den Wellenleitermoden vorgesehen und nicht mit propagierenden Moden



**Abbildung 6.19:** Oben: Nahfeldintensitäten an einer Schnitt Ebene mittig durch die Nanodisk in Richtung der Propagationsrichtung der anregenden Mode jeweils von links nach rechts. Die Umrisse markieren den Dünnschichtstapel und die  $TiO_2$ -Nanodisk mit  $R = 219$  nm,  $H = 190$  nm. Unten: Projektion der Fernfeldintensitäten bei Streuung an einer Nanodisk in den oberen Halbraum. Der Kreis markiert den Grenzwinkel der Totalreflexion.

im Substrat oder in Luft. Der Wellenleiter-Schichtstapel existiert aber bei der Messung der Spektren nicht und ist stattdessen durch den quasi unendlichen Luft-Halbraum ersetzt. Die Transmissions- und Reflexionsmessungen an strukturierten Substraten geben daher nur qualitative Hinweise auf das Abschneiden der Schicht im Bauteil und werden für solche auch in der Literatur herangezogen [150, 157].

Die Emissionsspektren einer OLED mit Nanodiskstruktur ändern sich über den Abstrahlwinkel anders als bei der flachen Referenz (Abbildung 6.18b, c). Von senkrechter Abstrahlung ( $0^\circ$ ) ändert sich das Spektrum und die Intensität bei der strukturierten Probe zunächst kaum, während sie bei der flachen Referenz stärker mit steigendem Winkel abfällt. Deutlich zu erkennen ist dies auch in der Polardarstellung der über alle Wellenlängen integrierten Intensität (volles Spektrum, Abbildung 6.18d). Im Vergleich zur Lambertischen Emission strahlt die Referenz in größere Winkel weniger Licht ab, die strukturierte Probe dagegen mehr. Zusätzlich sind die Emissionsprofile an zwei beispielhaften Wellenlängen (nominelles Emissionsmaximum bei 520 nm und 542 nm) dargestellt, wodurch deutlich wird, dass sich die verstärkte Emission in größere Winkel nicht spektral gleichmäßig verteilt. Beispielsweise beträgt die normierte Intensität der Referenz 0,52 bei  $\lambda_0 = 520$  nm in Richtung  $45^\circ$  (Abbildung 6.18e), die der strukturierten Probe 0,76, also etwa 46 % höher. Bei  $\lambda_0 = 542$  nm dagegen ist der Unterschied bei ca.  $30^\circ$  am größten und beträgt ca. 34 % (Abbildung 6.18g).

### 6.3.6 Diskussion und numerische Optimierung

Um Einblicke in die Störung des Wellenleiters durch die Nanodisks zu gewinnen, wurden FEM-Simulationen durchgeführt, wobei die Streuer durch eine in eine Richtung propagierende Eigenmode im Wellenleiter angeregt wurden. Wie bei der Kopplung der Dipolemitter an die Wellenleitermoden auch, wurde hier für die Simulation ein rotationssymmetrischer Ausschnitt aus dem Schichtaufbau betrachtet, auf dem mittig die Nanodisk aufge-

**Tabelle 6.4:** Streuquerschnitt, Verhältnis von Streuung zu Absorption und Propagationslänge für die drei relevanten Dünnschichtmoden und Nanodisk-Dimensionen wie in Abbildung 6.19 gezeigt.

Mode $j$	$C_{sca,j}$ (nm)	$\alpha_{sca,j}/\alpha_{abs,j}$	$\alpha_j^{-1}$ ( $\mu\text{m}$ )
TE <sub>0</sub>	18,9	1,36	17,56
TM <sub>0</sub>	3,3	$1,39 \cdot 10^{-2}$	2,39
TM <sub>1</sub>	406,3	7,74	1,26

bracht ist. Die Felder wurden dafür über den Azimutwinkel in Fouriermoden entwickelt, sodass sich die Lösung des dreidimensionalen Problems in eine Reihe zweidimensionaler Probleme zerlegen lässt und sich der Rechenaufwand signifikant reduziert (siehe Anhang 6, [160]). Für die experimentell erreichte Geometrie sind in Abbildung 6.19 die Fern- und Nahfeldintensitäten für Anregung mit TE<sub>0</sub>, TM<sub>0</sub> und TM<sub>1</sub> dargestellt. Entlang der linken Querschnittfläche bei den Nahfelddarstellungen lassen sich die Modenprofile von TE<sub>0</sub> und TM<sub>0</sub> aus Abbildung 6.12 erkennen. Dagegen scheint sich die Intensität bei TM<sub>1</sub> deutlich an bzw. in der Nanodisks zu konzentrieren. Die Wellenleitermode koppelt also an lokalisierte Moden des Einzelstreuers. Bei TE<sub>0</sub> und TM<sub>0</sub> ist dies in der Nahfelddarstellung hingegen kaum zu erkennen, vermutlich da hier die Felder deutlich weniger weit aus dem Dünnschichtstapel ins Substrat reichen (s. Profile in Abbildung 6.12). Die Fernfeldintensität sammelt sich in allen drei Fällen in flachen Winkeln zur Propagationsrichtung der Wellenleitermoden.

Durch Integration über die Fernfeldleistung und Vergleich mit der Intensität der ausgeprägten Mode erhält man einen Streuquerschnitt  $C_{sca}$  der einzelnen Nanodisk. Da die Mode lateral beliebig ausgedehnt ist und das Intensitätsprofil entlang der  $z$ -Richtung vorgegeben, ist  $C_{sca}$  eine eindimensionale Größe (Tabelle 6.4). Im Vergleich zum geometrischen Querschnitt  $2R = 438 \text{ nm}$  ist der Streuquerschnitt vor allem bei TE<sub>0</sub> und TM<sub>0</sub> klein. Wie bereits in Abschnitt 6.3.3 diskutiert, ist aber vor allem das Verhältnis von Streu- zu Absorptionsverlusten, ausgedrückt durch  $\alpha_{sca}/\alpha_{abs}$  entscheidend. Wegen der geringen Dämpfung  $\alpha_{abs}$  erreicht der Streubeitrag bei TE<sub>0</sub> trotz geringem  $C_{sca}$  eine relevante Größe. Bei TM<sub>0</sub> ist die Streuung deutlich schwächer als die Absorption, welche auch im Vergleich zu den anderen Moden höher ist ( $\alpha_{abs}$  in Tabelle 6.3). Vor allem für TM<sub>1</sub> überwiegt hingegen die Streuung deutlich gegenüber der Absorption.

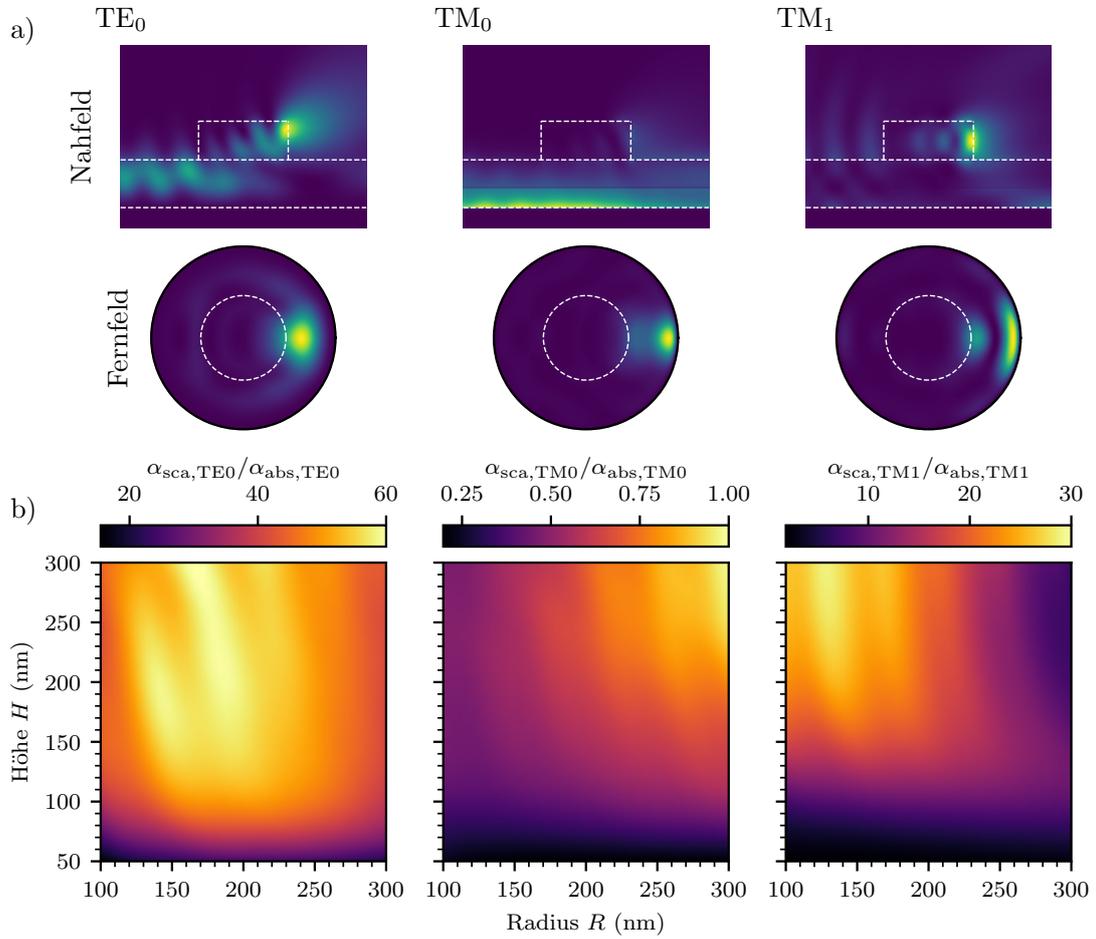
Für die TE<sub>0</sub>-Mode (TM<sub>0</sub>; TM<sub>1</sub>) wird nach den Simulationsergebnissen für Streuung am Nanodisks bei 520 nm die höchste Intensität in Winkel um ca. 71° (82°; 66°) in das Glassubstrat emittiert (Abbildung 6.19, Fernfeld) und damit an der vorderen Grenzfläche Glas-Luft totalreflektiert. Abbildung 6.20 zeigt die Situation anhand der Dispersionsrelationen: Rechts der Linie können Moden im jeweiligen Medium nicht propagieren. Die Streuung der Dünnschichtmoden (gefüllte Kreise) an der Einzelnanodisks entspricht dem Übergang von geführten Moden im Schichtstapel (rechts der Lichtlinie Substrat) zu Substratmoden (zwischen Lichtlinie Substrat und Luft, Übergang durch Pfeil illustriert). Die Parallelkomponenten der Wellenvektoren  $k_{||}$  entsprechend der Winkel stärkster Emission aus der Simulation sind im Diagramm markiert (offene Kreise). Um nun die Substratmoden in propagierende Moden in Luft (Dreiecke) zu überführen bedarf es eines weiteren Streuvorgangs an der Nanodiskstruktur nach vorheriger Totalreflexion an der Grenzfläche Substrat-Luft. Der Strukturfaktor in Abbildung 6.18 zeigt ein deutliches Maximum

bei  $q_0 \approx 9,7 \mu\text{m}^{-1}$  und die Parallelkomponente des Wellenvektors wird schwerpunktmäßig um diesen Betrag verschoben, also  $k'_{\parallel} = k_{\parallel} - q$ . Der Übergang von Dünnschicht- zu Luftmoden erfolgt also *indirekt*. Andererseits kann sich der Strukturfaktor aber auch *direkt* auf die Streuung der Dünnschichtmoden auswirken und so eine hinreichende Impulsänderung  $\Delta k_{\parallel}$  bewirken, um propagierende Moden in Luft zu erreichen (unterer Pfeil). Für die  $\text{TM}_0$ -Mode ist dieser Übergang nicht möglich, da der Beitrag  $q_0 \approx 9,7 \mu\text{m}^{-1}$  lediglich für die Kopplung an Substratmoden genügt (in Abbildung 6.20 nicht eingezeichnet). Eine Voraussetzung für direkte Kopplung ist außerdem, dass die Propagationslänge  $\alpha^{-1} = (\alpha_{\text{sca},j} + \alpha_{\text{abs},j})^{-1}$  der jeweiligen Mode (Tabelle 6.4) länger als die typischen Abstände der Nanodisks  $2\pi/q_0 \approx 0,65 \mu\text{m}$  ist. Demnach wäre die direkte Kopplung vor allem bei  $\text{TE}_0$  und in geringerem Maße auch bei  $\text{TM}_1$  von Bedeutung. Für  $\text{TM}_0$  scheint die Propagationslänge zwar ausreichend, allerdings ist der Streubeitrag gering. Auf der oberen Abszisse ist der  $k_{\parallel}$ -entsprechende Propagationswinkel zur Senkrechten in Luft aufgetragen. Für den indirekten Übergang von  $\text{TE}_0$  ( $\text{TM}_0$ ;  $\text{TM}_1$ ) zu Luft ist demnach verstärkte Emission in ca.  $40^\circ$  ( $45^\circ$ ;  $36^\circ$ ) zu erwarten. Im direkten Fall wären dies für  $\text{TE}_0$  ( $\text{TM}_1$ ) ca.  $64^\circ$  ( $47^\circ$ ). Die gemessene Direktionalität der Emission in Abbildung 6.18e für 520 nm (Polarardarstellung) ist gerade für Winkel zwischen ca.  $30^\circ$  und  $65^\circ$  verstärkt im Vergleich zur Referenz, was durch die voranstehende Analyse erklärbar ist. Es kann anhand der vorliegenden Messergebnisse allerdings nicht unterschieden werden, ob es sich um direkte oder indirekte Auskopplung handelt. Lediglich die geringen berechneten Propagationslängen deuten darauf hin, dass die indirekte Kopplung überwiegt.

Wie in Kapitel 4.3.2 gezeigt, lässt sich die Lage des Maximums  $q_0$  des Strukturfaktors über die Ionenstärke und den Partikelradius einstellen. In Abbildung 6.20b ist ein relevanter Ausschnitt aus dem entsprechenden Kalibrationsgraphen und einige Isolinien dargestellt. Um horizontal im Glas propagierendes Licht mit  $\lambda_0 = 520 \text{ nm}$  in Luft auszukoppeln, wäre mindestens ein Betrag  $\Delta k_{\parallel} = q_0 \approx 6,4 \mu\text{m}^{-1}$  nötig (Glas-Luft Linie). Der jeweils mindestens nötige Impulsbeitrag bei Auskopplung aus den Dünnschichtmoden ist hier ebenso eingezeichnet. Das  $q_0$  der strukturierten Probe liegt hier oberhalb der  $\text{TM}_0$ -Luft-Linie, wie zuvor anhand des Dispersionsdiagramms diskutiert. Durch höhere Ionenstärken ließe sich zum einen die Flächenpackungsdichte  $\phi$  und damit die Streuung etwa verdoppeln, und zum anderen  $q_0$  erhöhen, was die direkte Auskopplung ermöglichen würde. Neben entsprechender Auswahl von Ionenstärke und Partikelradius wären für letzteres insbesondere für  $\text{TM}_0$  größere Propagationslängen  $\alpha^{-1}$  nötig. Ließe sich bei  $\text{TM}_0$  die Absorption reduzieren ( $\alpha_{\text{abs}}^{-1}$  vergrößern), so wären zum einen die Verluste reduziert und zum anderen die Propagationslänge im Wellenleiter verlängert. Allerdings wirkt im Regime starker Streuung eher diese limitierend auf die Propagationslänge  $\alpha^{-1}$  und da starke Streuung Verluste reduziert, erscheint der Weg direkter Auskopplung im Allgemeinen wenig sinnvoll.

Eine weitere Möglichkeit die Lichtauskopplung zu verbessern wäre ein verminderter Abstand zwischen Wellenleiter und Nanodisk-Streuer. Dazu müssten Alternativen anstelle dem Aufschleudern von Polymerschichten zur Planarisierung der Nanodiskstruktur entwickelt werden, wie beispielsweise kolloidbasierte Methoden. Ohne an dieser Stelle detailliert auf die experimentelle Umsetzung einzugehen, soll der Ansatz zumindest mithilfe der Numerik evaluiert werden. Dazu sind in Abbildung 6.21a noch einmal die Nah- und Fernfeldintensitäten für die drei relevanten Moden dargestellt. Der Schichtaufbau ist identisch wie zuvor, lediglich sind die Streuer nun direkt auf der ITO-Kontaktschicht positioniert.





**Abbildung 6.21:** a) Nahfeldintensitäten an der Schnittfläche in Richtung der Propagationsrichtung der anregenden Mode. Die Umrisse markieren den Dünnschichtstapel und die Nanodisks. Der Streuquerschnitt einer solchen Nanodisk beträgt für  $TE_0$   $C_{sca,TE0} \approx 374$  nm und für  $TM_0$   $C_{sca,TM0} \approx 110$  nm. Mitte: Projektion der Fernfeldintensitäten bei Streuung der  $TE_0$ - und  $TM_0$ -Mode an einer Nanodisk mit Radius  $R = 220$  nm und Höhe  $H = 200$  nm in den oberen Halbraum. Der Kreis markiert den Grenzwinkel der Totalreflexion. b) Verhältnis der Streu- und Absorptionskoeffizienten bei variabler Abmessung des Nanodisk-Streuers. Es wurde die maximal mögliche Flächenpackungsdichte  $\phi = 0,547$  für RSA-Muster angenommen.

Verglichen mit den vorherigen Ergebnissen aus Abbildung 6.19 erkennt man vor allem bei  $TE_0$  an eine deutliche Abnahme der Nahfeldintensität entlang der Ausbreitungsrichtung und eine Konzentration der Intensität an bzw. in der Nanodisk. Der gleiche Effekt, aber etwas weniger deutlich, zeigt sich bei  $TM_0$ . Bei  $TM_1$  war der Einfluss der Nanodisk auch schon bei 200 nm Abstand zum Wellenleiter deutlich (Abbildung 6.19) und tritt hier qualitativ ähnlich in Erscheinung. Die Streurichtung (Fernfelddarstellung) hat sich nur wenig geändert und hat ihren jeweiligen Schwerpunkt für alle Moden weiterhin außerhalb des Fluchtkegels.

Zusätzlich zeigt Abbildung 6.21b das Verhältnis von Streuung zu Absorption für verschiedene Höhen  $H$  und Radien  $R$  der Nanodisks. Für die Streuerdichte wurde hier die theoretisch höchstmögliche RSA-Dichte von  $\phi \approx 0,547$  angenommen. Für  $TE_0$  streuen die Nanodisks mit  $\alpha_{sca,TE0}/\alpha_{abs,TE0} > 10$  deutlich stärker als zuvor (Tabelle 6.4) für alle Abmessungen  $H$  und  $R$ , insbesondere aber ab  $H > 100$  nm. Bei  $TM_1$  kann gute Auskopplung vor allem durch Nanodisks mit geringem  $R$  und großem  $H$  erreicht werden, allerdings ist die Streuung ohnehin für die meisten Abmessungen dominant. Für  $TM_0$  ist die Streuung deutlich geringer, erreicht aber im Vergleich zur Nanodisk mit 200 nm Abstand überhaupt erst signifikante Größen im Vergleich zur Absorption. Hier nimmt die Streuung mit größeren  $H$  und  $R$  zu, wodurch über die Verringerung des Abstands zwischen Dünnschichtstapel und Streuer hinaus deutliches Verbesserungspotential bei  $TM_0$  besteht. Von der berechneten, mittleren Kopplungseffizienz  $\eta_{dp,TM0} = 37,8\%$  eines zufällig ausgerichteten Emitters an die Mode (Tabelle 6.3) können allerdings selbst bei  $\alpha_{sca,TE0}/\alpha_{abs,TE0} \approx 1$  nur etwa die Hälfte wieder zurückgewonnen werden, also der Verlust auf etwa 18,9% reduziert werden. Geht man bei den anderen Moden davon aus, dass wegen der viel größeren Werte  $\alpha_{sca,j}/\alpha_{abs,j}$  Verluste nahezu vollständig zurückgewonnen werden könnten, so wären die Nanodisks vor allem in Hinblick auf  $TM_0$  zu optimieren. Der Verlust durch Wellenleitermoden könnte dadurch von insgesamt 51,3% auf ca. 18,9% sinken.

Die berechnete Streuung steigt mit dem Radius und im Grenzwert sehr großer Nanodisks mit  $\lambda_0/n_{eff,TM0} \ll 2R$  ändert sich das Bild von lokalisierten Moden der Nanodisks zu einer Veränderung des Dünnschichtstapels und der entsprechenden Moden, womit auch eine Veränderung des hier als konstant angenommenen  $\alpha_{abs,TM0}$  berücksichtigt werden müsste. Die Auskopplung aus diesem veränderten Wellenleiter könnte durch Löcher im selbigen erreicht werden, deren Anordnung man wieder durch selbstorganisierte Kolloide erzeugen könnte.

Zusätzlich zur Fernfeldstreuung können die Nanodisks auch in die jeweils zur anregenden Mode verschiedene Mode streuen, allerdings ist die konvertierte Leistung etwa  $10^{-2}$  mal geringer als die Fernfeldstreuung und hat daher kaum praktische Auswirkungen. Hier nicht betrachtet wird zudem der Fall eines direkt an die Nanodisk koppelnden Dipolemitters und die Auswirkung der Struktur auf den Purcell-Faktor.

### 6.3.7 Fazit

In diesem Abschnitt wurde die Funktionalität interner Streuschichten für monochromatische OLEDs auf Basis von selbstorganisierter Strukturen demonstriert. Die Lichtausbeute von OLEDs auf korrigierten im Vergleich zu flachen Substraten konnte geringfügig gesteigert werden (+8,2%<sub>rel</sub>), allerdings auf Kosten der Zuverlässigkeit und elektrischen Eigenschaften der Bauteile. Falls diese Probleme gelöst werden könnten, ist der Ansatz dennoch vielversprechend, um höhere Leuchtdichten zu erreichen.

OLEDs auf Basis planarisierter Streuschichten mit eingebetteten  $\text{TiO}_2$ -Nanodisks erreichten dagegen vergleichbare Zuverlässigkeiten wie die unstrukturierten Referenzbauteile. Die Stromausbeute der Bauteile wurde um ca. 44,2%<sub>rel</sub> gesteigert, während die elektrischen Eigenschaften durch die Planarisierung weitgehend intakt blieben. Anders als häufig angenommen [147, 148], entsteht der Verlust durch Dünnschichtmoden nicht bereits durch Kopplung in selbige, sondern durch darauf folgende Absorptionsverluste im Wellenleiter, wie die numerisch gestützte Analyse gezeigt hat. Es geht also bei Auskoppelstrukturen darum, die Wellenleiterverluste durch Streuung gegenüber den Verlusten durch Absorption zu verstärken, was durch die Nanodiskstruktur auch erreicht wurde.

Weitere Simulationen deuten darauf hin, dass die emittierte Leistung aus Dünnschichtmoden vor allem zunächst in Substratmoden und durch weitere Streuvorgänge in propagierende Moden in Luft gestreut wird. Zukünftig könnten winkel- und polarisationsaufgelöste Messungen mit einer Extraktionskugel dazu beitragen, die Substratmoden klarer zu identifizieren und auf ihren Ursprung aus den jeweiligen Dünnschichtmoden zurückzuführen. Auch ließe sich so eindeutig herausstellen, welcher Anteil der gesteigerten Stromausbeute jeweils auf verbesserte Dünnschichtauskopplung und Substratauskopplung zurückgeht. Rasterkraftmikroskopische Messungen und FIB-Schnitte könnten Aufschluss über eine Restwelligkeit der planarisierten Oberfläche geben und so das Bild der Wellenleiterstruktur vervollständigen. Nach einer detaillierten Analyse der Absorptionsverluste im Wellenleiter, einschließlich Reabsorption an Farbstoffmolekülen und Absorption an metallischen Grenzflächen, könnte das Simulationsmodell entsprechend ergänzt und so Wege aufgezeigt werden, wie die Absorptionsverluste zu reduzieren sind. Prinzipiell wäre eine ähnliche Struktur wie die hier gezeigte auch für weiße OLEDs einsetzbar. Die spektral unterschiedliche Direktionalität könnte man hier durch eine Größenverteilung der Streuer und damit reicheres Spektrum an strukturellen Korrelationen ausgleichen. Hier könnten sich deutliche Vorteile der nHuD Struktur mit maßgeschneiderter Unordnung gegenüber periodischen Strukturen ergeben, da letztere Korrelationen nur für diskrete Raumfrequenzen aufweisen.

## 6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde sowohl die direkte Nutzung der nHuD PMMA-Partikelanordnung als Antireflexstruktur, als auch der daraus gewonnenen Strukturen mit hohem Brechungsindex gezeigt. So konnte die Reflexion an einem flachen Glassubstrat im Extremfall von 8,3% auf 0,9% gesenkt werden. Der Vorteil gegenüber anderen Verfahren zur Reflexminderung besteht vor allem in der Anwendbarkeit auf beliebig gekrümmten Oberflächen.

Die Strukturen mit hohem Brechungsindex (Nanodisks) konnten die Reflexion an einer Solarzelle im Vergleich zur flachen ARC senken und so den Kurzschlussstrom um 5,1%<sub>rel</sub> steigern. Damit ist die Anwendbarkeit auch auf empfindlichen Substraten unter Beweis gestellt worden.

Als interne Streuschichten für OLEDs konnten die Nanodisks die Stromausbeute um 44,2%<sub>rel</sub> steigern. Über die Planarisierung wurden die elektrischen von den optischen Eigenschaften entkoppelt, sodass die Qualität der elektronisch aktiven Schichten weitgehend erhalten blieb.

Von besonderer Bedeutung für die Effektivität, insbesondere der Antireflexstrukturen auf Glas und Solarzellen, ist ihre Hyperuniformität. Die Strukturen sollten möglichst unsichtbar-HuD sein, um diffuse Streuung zu vermeiden.



## 7 Elektro-assistierte Selbstorganisation

Die bisherigen Kapitel heben deutlich die Bedeutung von Korrelationen für die optischen Eigenschaften von Partikelmustern hervor. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf Dichtefluktuationen auf großen Längenskalen, welche maßgeblich die Lichtstreuung in kleine Winkel beeinflussen. Durch unsichtbar-HuD-Strukturen mit  $S(0 < q \leq Q) = 0$  lässt sich Streuung für einen Wellenlängenbereich gänzlich unterdrücken, was hinsichtlich mancher potentieller Anwendung vorteilhaft ist (s. Abschnitt 6.4). Wie in Abschnitt 4.3.5 diskutiert, weisen die bisher gezeigten Strukturen aber die prinzipielle Limitierung  $S(q) > 0$  auf, sodass ein grundlegend anderer Mechanismus der Selbstorganisation erforderlich ist.

Im Grundlagenkapitel dieser Arbeit (Kapitel 2) wurde bereits ein Beispiel für HuD-Strukturen gezeigt, welches durch den CC-Algorithmus gewonnen wurde und das Aufprägen von Potentialen im reziproken Raum involviert [28]. Derlei Konstruktionsalgorithmen für Punktmuster erlauben es, den Strukturfaktor teilweise vorzugeben und so auch Dichtefluktuationen zu unterdrücken. Auch haben numerische Konstruktionsvorschriften zu einem tieferen Verständnis und teilweise überhaupt erst zu schärferen Definitionen von „ungeordneten“ Partikelpackungen, wie etwa den maximal ungeordnet gequetschten (MRJ, englisch: *maximally random jammed*) Strukturen geführt [161, 162]. Allerdings sind diese Konstruktionsvorschriften oft nicht direkt in reale Experimente zu übersetzen. Torquato et al. geben eine Vorstellung davon, wie die Realraumpotentiale zum Erreichen von unsichtbar-HuD-Strukturen beschaffen sein müssen [101]. Ihre Einordnung zeigt aber auch, dass die Paarpotentiale geladener kolloidaler Partikel sehr wahrscheinlich nicht zu solchen Strukturen führen. Stärker an real auftretende Paarpotentiale orientiert sich die Arbeit von Chen et al. [163]. Sie simulierten bidisperse Mischungen von Partikeln und nahmen dabei Yukawa-Potentiale an, die eine ähnliche Form aufweisen wie die in Abschnitt 2.3.1 gezeigten DLVO-Potentiale, allerdings beschränkt auf repulsive Anteile. Es konnten Strukturen erzeugt werden, die zwar effektiv HuD ( $S(q \rightarrow 0) \approx 0$ ) aber nicht unsichtbar-HuD ( $S(0 < q \leq Q) = 0$ ) sind. Dennoch wird der Strukturfaktor über einen Bereich von  $q$  verglichen mit den RSA-Strukturen<sup>1</sup> klein und so kann diese Arbeit als Inspiration für weitere Experimente dienen.

Nach eigenen Beobachtungen aus dem Labor sind Selbstorganisationsprozesse eine inhärente Eigenschaft kolloidaler Partikel. Bei in dieser Arbeit verwendeten Partikelsuspensionen sind nach längerer Standzeit in transparenten Gefäßen opalartige Farbreflexe zu sehen, was auf Kristallisation schließen lässt [164, 165]. Es stellt sich nun die Frage, wie man von geordnet-hyperuniformen (Kristallen) zu HuD-Strukturen gelangt. Die eben genannte Arbeit von Chen et al. gibt hierfür den Hinweis, Kristallisation durch polydisperse Kolloide zu frustrieren [163]. Eine weite Frage ist die nach der Fixierung der Strukturen. Da hier vor allem zweidimensionale Anordnungen von Interesse sind, sollen die Muster entlang einer Ebene stabilisiert werden. Hinweise auf die Lösung des Problems geben hier

---

<sup>1</sup>In diesem Kapitel wird RSA wegen der qualitativen Ähnlichkeit synonym für die Partikelstrukturen aus vorigen Kapiteln gebraucht, allerdings in dem Wissen um die Abweichungen gegenüber einem RSA-Muster aus Hartkugeln, s. Abschnitt 4.3.2.

eine Reihe von Arbeiten zur elektrophoretische Deposition (EPD) von festen Partikeln [166–171]. Dabei werden geladene Partikel in einer Suspension durch elektrische Felder zwischen planparallelen Elektroden bewegt und haften schließlich an einer der Elektroden an. In einer Arbeit von Böhmer et al. zeigte sich, dass Partikel sich auch allein durch Sedimentation (ohne elektrisches Feld) an der Elektrode anlagern. Lediglich zum irreversiblen Anhaften der Partikel wird kurzzeitig eine Elektrodenspannung von mehr als 3 V benötigt [172].

Ein solcher Ansatz soll auch im folgenden Versuch verfolgt werden. Dabei wird zunächst sichergestellt, dass die Partikel ausreichend mobil sind und Selbstorganisation an einer Elektrode möglich, wofür Kristallisation ein klarer Beleg ist. Im zweiten Schritt soll Kristallisation durch Verwendung polydispenser Kolloide verhindert werden, um eine dicht gepackte, ungeordnete Struktur zu erhalten. Der Versuch ist nicht darauf ausgerichtet, eine bestimmte Modellvorstellung zu verifizieren, sondern zielt in seiner Ausrichtung auf ein einfaches Verfahren zur Herstellung von HuD-Strukturen ab. In der Diskussion helfen bekannte theoretische Konzepte die gezeigten Ergebnisse einzuordnen.

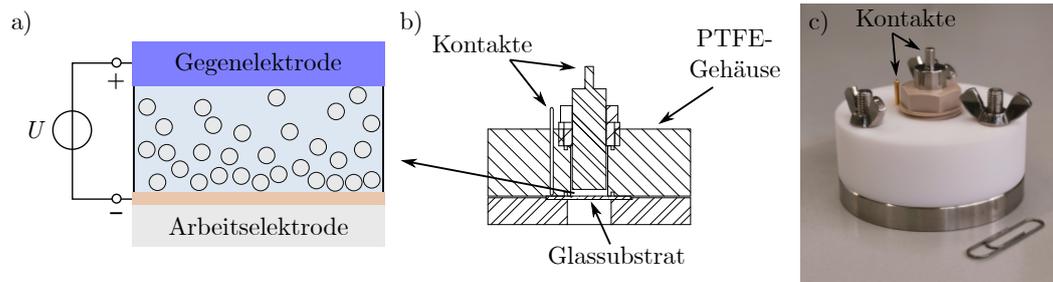
### 7.1 Experimenteller Ansatz

Die Kolloidsuspension wurde für diesen Versuch zwischen eine planparallele Anordnung von Elektroden gebracht, wie in Abbildung 7.1 gezeigt. Als Substrat (Arbeitselektrode) diente kommerziell erhältliches ITO-beschichtetes Glas<sup>2</sup> mit einer Schichtleitfähigkeit von ca. 100  $\Omega$ . Zusätzlich wurde eine dünne, amorphe TiO<sub>2</sub>-Schicht per ALD aufgebracht (120°C, 20 Zyklen, ca. 1,1 nm), um das ITO gegen Korrosion zu schützen [173]. Vorversuche haben gezeigt, dass Partikel am ungeschützten ITO teilweise vorzeitig und unkontrolliert anhaften und so reproduzierbare Ergebnisse verhindern. Ähnliches wurde schon von Choi et al. berichtet [169]. Wegen der Sulfatgruppen an der Partikeloberfläche verhalten sich die verwendeten Suspensionen<sup>3</sup> wie Säuren und können sich negativ auf die Stabilität der ITO-Schicht auswirken [174, 175]. Ohne dass die Anhaftung der Partikel im Zusammenhang mit Instabilität der Schicht hier detailliert untersucht wurde, führte die Korrosionsschutzschicht zu wesentlich reproduzierbareren Ergebnissen. Die Gegenelektrode bestand aus rostfreiem Stahl und stand im Abstand von 4,5 mm zum Substrat. Sie diente zugleich als Referenzelektrode, sodass es sich um einen Zwei-Elektroden-Aufbau handelte. Das Volumen der Suspension wurde umschlossen von einem Zellgehäuse aus PTFE, welches zum Substrat hin durch Dichtung aus Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) abgedichtet wurde. Über einen Potentiostaten<sup>4</sup> wurden die gewünschten Spannungsprofile eingestellt. Um starke räumliche Temperaturgradienten zu vermeiden, war die Zelle während des Versuchs von einer Styroporkiste umgeben. Die Zelle war so aufgebaut, dass sie ohne Lufteinschlüsse zusammengesetzt und befüllt werden kann. Die Partikelsuspension wurde aus der Stammlösung herunter verdünnt und mit geringer Beschleunigung (300 g bis 700 g) zentrifugiert, um größere lagerbedingte Aggregate zu entfernen. Der Feststoffanteil wurde nach dem Zentrifugieren mithilfe optischer Extinktionsmessungen bestimmt (siehe Anhang 8) und gegebenenfalls auf 1,4 %w/v bis 1,5 %w/v angepasst. Die Füllmenge der Zelle betrug typischerweise 450  $\mu$ l.

<sup>2</sup>Sigma-Aldrich, Produktnummer 703176

<sup>3</sup>microParticles GmbH, Berlin, monodisperse Partikel für Forschungszwecke

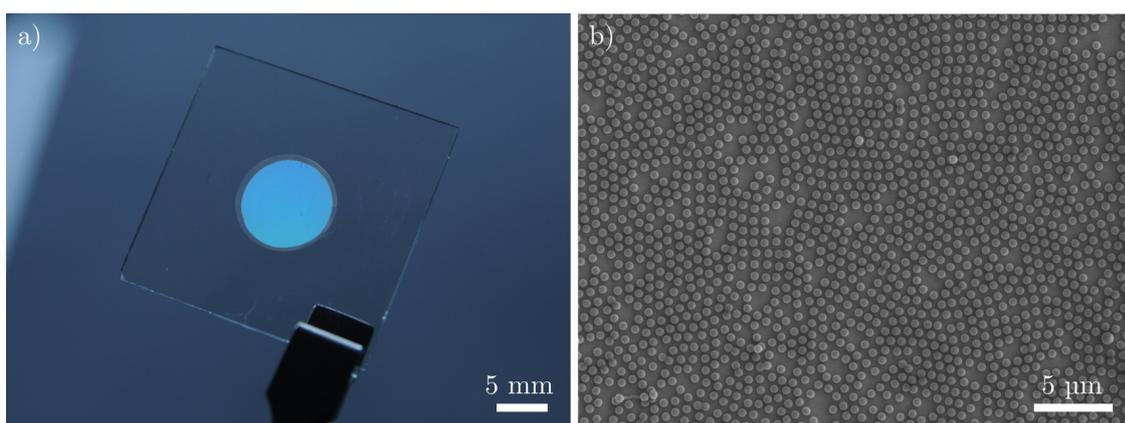
<sup>4</sup>Ivium Technologies IviumStat.h



**Abbildung 7.1:** a) Elektrodenanordnung mit Kolloidsuspension. Die Gegenelektrode besteht aus Edelstahl, die Arbeitselektrode aus ITO-beschichtetem Glas. b) Querschnitt durch die Depositionszelle. Der Kontakt zum Glassubstrat wird über einen vergoldeten Federstift hergestellt. c) Fotografie der Depositionszelle.

Das Oberflächenpotential sollte über eine konstante Spannung zunächst repulsiv eingestellt werden, sodass sich die Partikel durch Sedimentation nahe der Oberfläche sammeln und lateral bewegen können, ohne anzuhaften (s. auch Abschnitt 2.3.1), und nach genügend langer Zeit ihren Gleichgewichtszustand einnehmen. Die Zeitspanne von hier 14 h wurde dabei Anhand der Betrachtung aus Abbildung 2.4 so gewählt, dass Sedimentation über einige mm möglich ist. Ohne extern eingestellte Spannung stellte sich nach wenigen Minuten eine Leerlaufspannung von minus einigen zehn mV ein, die über den Zeitraum einiger Stunden langsam zunahm, hier aber nicht näher betrachtet wird. Durch eine kurzzeitig eingestellte, hohe positive Spannung (10,6 V für 2 s, Steigerung über 1 s) am Ende der 14 h, sollten die negativ geladenen Partikel anschließend irreversibel anhaften. Anschließend wurde das Substrat aus der Zelle entnommen und mehrfach in deionisiertem Wasser gespült. Um das Kollabieren der Partikelstruktur zu vermeiden (s. Kapitel 2.3.2) wurde das Substrat in einer Mischung aus 50% Ethylenglycol und 50% Wasser auf ca. 144°C erhitzt, sodass die Partikel an ihrer Position fixiert wurden.

## 7.2 Ergebnisse

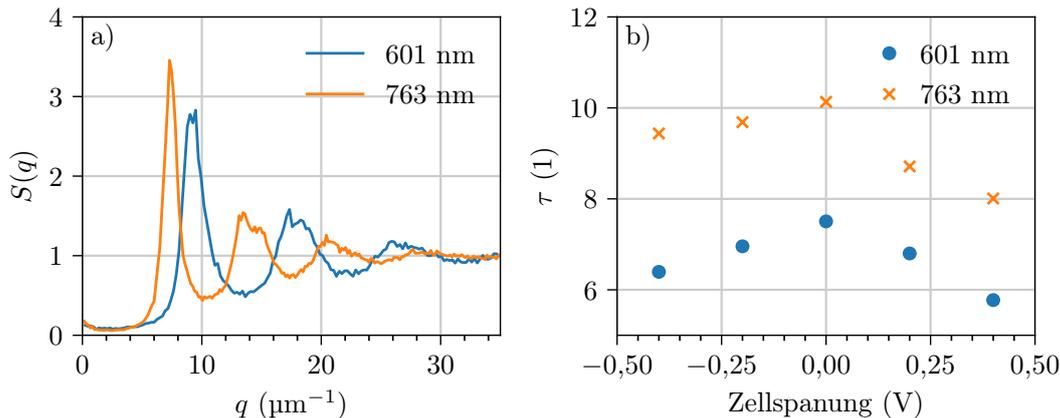


**Abbildung 7.2:** a) Beschichtete Probe mit 601 nm PMMA-Partikeln. b) SEM-Aufnahme aus etwa der Mitte der Probe.

Abbildung 7.2a zeigt ein beschichtetes Substrat wobei der Partikeldurchmesser von nominell 601 nm ausgewählt wurde. Die Spannung wurde konstant bei 0 V gehalten für eine Dauer von 14 h und anschließend für 2 s auf 10,6 V gestellt. Die zur Suspension exponierte Fläche hat einen Durchmesser von ca. 10 mm und ist makroskopisch gleichmäßig mit Partikeln beschichtet. In der SEM-Aufnahme (Abbildung 7.2b) zeigen sich Bereiche regelmäßiger, dichter Partikelanordnung, welche durch Fehlstellen und weniger dichte, ungeordnete Bereiche unterbrochen werden. Für Proben, bei denen die Spannung am Ende des Versuchs nicht auf 10,6 V erhöht wurde (hier nicht gezeigt), zeigten sich nur sehr vereinzelt Partikel, die offenbar an zufälligen Stellen anhafteten.

Abbildung 7.3a zeigt den Strukturfaktor für  $q = |\mathbf{q}|$  zur Probe aus Abbildung 7.2. Zusätzlich wurde der Versuch mit 763 nm-Partikeln und ansonsten identischen Parametern wiederholt. Für beide Partikelgrößen nimmt  $S(q)$  kleine Werte für  $q \leq 6 \mu\text{m}^{-1}$  an und zeigt ein deutliches Maximum, was starke Korrelationen der Partikelposition anzeigt, und zu größeren  $q$  hin in Oszillationen abfällt. Insbesondere das zweite Maximum in  $S(q)$  weist eine Asymmetrie für beide Partikelgrößen auf und scheint eine charakteristische Form zu besitzen. Die Ursache dafür liegt in der Anisotropie der Struktur, wie man am Beispiel eines hexagonalen Einkristalls gut erkennen kann (s. Abbildung 2.1 in Kapitel 2). Hier weist lediglich die erste Reihe von Maxima in  $S(\mathbf{q})$  den gleichen Abstand zum Ursprung  $|\mathbf{q}| = 0$  auf. In der zweiten Reihe sind dies bereits zwei verschiedene Abstände, sodass sich im Winkelmittel  $S(q = |\mathbf{q}|)$  ein Doppelmaximum ergibt. Das erste Maximum für 601 nm ist leicht verbreitert und zugleich weniger hoch im Vergleich zu 763 nm. Hier könnte die Ursache in unterschiedlichen Graden an Rotationssymmetrien zwischen Kristalliten liegen. In Abbildung 7.2b erkennt man sowohl quadratische als auch hexagonale Kristallite. Eine Bewertung hinsichtlich des Grades an Ordnung der Struktur allein anhand der Höhe der Maxima, wie es beispielsweise das Hansen-Verlet-Kriterium vorsieht, ist für solche heterogenen Muster deswegen nicht unbedingt robust [176].

### 7.2.1 Variation der Zellspannung



**Abbildung 7.3:** a) Strukturfaktor bei 0 V Zellspannung. b) Translationsordnungsmetrik  $\tau$  für verschiedene Zellspannungen.

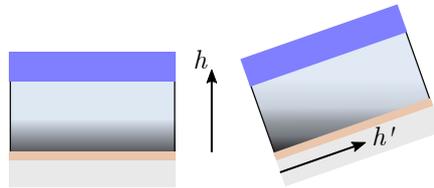
Um mehrere Proben dennoch quantitativ vergleichen zu können wurde deshalb die

Translationsordnungsmetrik (aus [101])

$$\tau = \frac{1}{(2\pi)^2 \rho} \int_0^\infty [S(\mathbf{q}) - 1]^2 d\mathbf{q} \stackrel{q=|\mathbf{q}|}{=} \frac{1}{2\pi\rho} \int_0^\infty [S(q) - 1]^2 q dq \quad (7.1)$$

bestimmt, welche die Abweichung des Strukturfaktors von einem unkorrelierten Partikelmuster angibt. Vereinfachend wurde für alle Proben über  $\mathbf{q}$  gleicher Länge  $|\mathbf{q}| = q$  gemittelt und  $\tau$  über dieses Winkelmittel berechnet. In Abbildung 7.3b ist  $\tau$  für eine Reihe von Proben dargestellt, wobei die Zellspannung während der Deposition variiert wurde. Für die größeren Partikel zeigt sich insgesamt eine stärkere Ordnung der Partikel. Für beide Partikelgrößen ordnen sich die Partikel aber bei 0 V am ehesten periodisch an und  $\tau$  nimmt entsprechend die höchsten Werte an. Hier sind also offenbar die geeignetsten Bedingungen für Selbstorganisation der Partikel gegeben, sodass Spannungen um 0 V die Grundlage für weitere Versuche sind. Die kurzzeitig angelegte Spannung von 10,6 V zur Immobilisierung am Ende des Depositionsprozesses wurde nicht variiert.

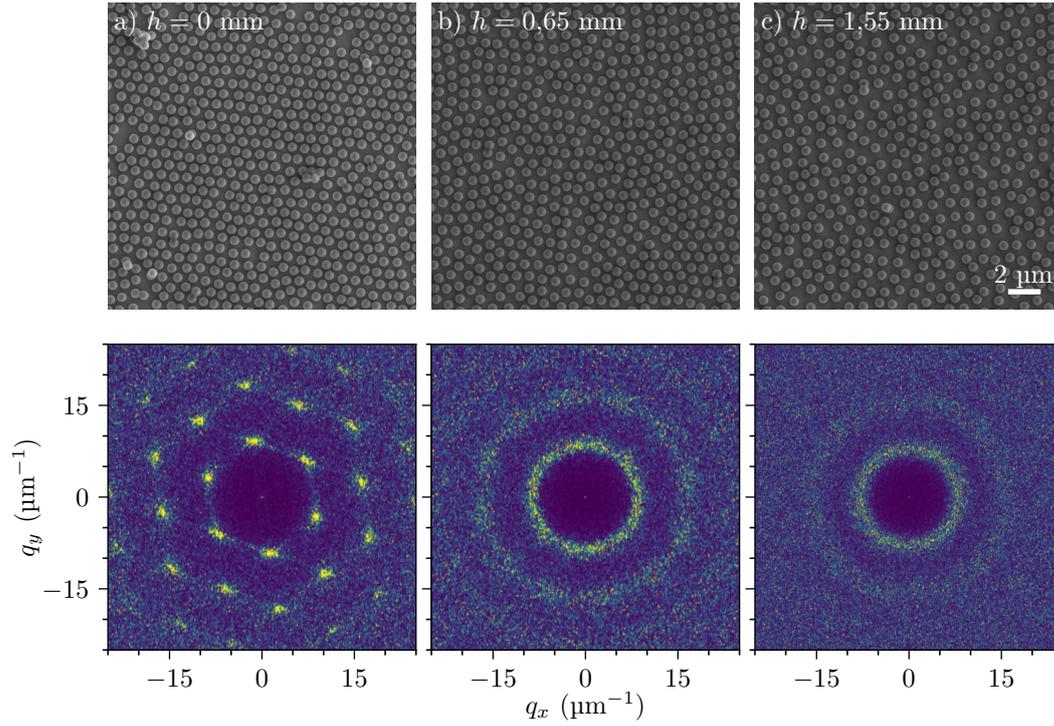
### 7.2.2 Dichteveriation durch schiefe Ebene



**Abbildung 7.4:** Partikelkonzentration (als Schattierung dargestellt) bei horizontaler und geneigter Depositionszelle. Nach genügend langer Zeit bildet sich eine Gleichgewichtsdichte entlang der Höhe in der Flüssigkeitssäule  $h$  aus.

Bei den oben gezeigten Ergebnissen ergeben sich selbst bei optimierter Zellspannung deutliche Fehlstellen im Partikelmuster (siehe Abbildung 7.2b). Als Ursache lässt sich eine zu geringe Partikelkonzentration nahe der Substratoberfläche vermuten, sodass Lücken nicht gefüllt werden können. Nach genügend langer Zeit, sollte sich entlang der Höhe  $h$  der Suspension über dem Substrat wegen der entgegengesetzten Wirkung von Diffusion und Sedimentation eine stabile Konzentration einstellen, die bei waagerechter Ausrichtung des Substrats konstant ist (Abbildung 7.4). Neigt man nun die Ebene während des Beschichtungsprozesses (hier um  $15^\circ$ ), so sollten sich entlang der schiefen Substratebene in Richtung  $h'$  verschiedene Dichten ausbilden. Ohne die Ausgangskonzentration der Partikellösung zu variieren, lässt sich so die Bildung von Partikelmustern bei verschiedenen Dichten beobachten.

Abbildung 7.5 zeigt Partikelmuster bei verschiedenen Höhen  $h$  und die zugehörigen Struktur faktoren  $S(\mathbf{q})$ . Für  $h = 0$  mm (tiefster Punkt) erkennt man deutlich die regelmäßige Anordnung der Partikel, ähnlich wie zuvor in Abbildung 7.2, hier aber mit verminderter Dichte an Fehlstellen. Im Vergleich zum vorigen Versuch treten hier allerdings vermehrt aggregierte Partikel auf. Die im Realraum beobachtete Ordnung zeigt sich im Strukturfaktor durch deutliche Maxima in hexagonaler Anordnung. Für  $h = 0,65$  mm ist das Realraummuster weniger geordnet. Zwar sind die Partikel lokal dicht gepackt angeordnet und weisen ähnlich wie bei  $h = 0$  mm teilweise sechs nächste Nachbarn auf, die



**Abbildung 7.5:** Partikelanordnungen im Realraum (oben) und jeweiliger Strukturfaktor (unten) für entlang der Höhe  $h$  in der Flüssigkeitssäule der um  $15^\circ$  geneigten Depositionszelle.

Regelmäßigkeit setzt sich aber nicht über größere räumliche Abstände fort. Der Strukturfaktor ist hier weitgehend rotationssymmetrisch, wobei leichte Schwankungen für gleiche  $q = |\mathbf{q}|$  erkennbar sind. Bei  $h = 1,55$  mm sind die Partikel auch lokal nicht mehr durchgehend dicht gepackt und der Strukturfaktor ist praktisch vollständig rotationssymmetrisch.

### 7.2.3 Bidisperse Kolloide

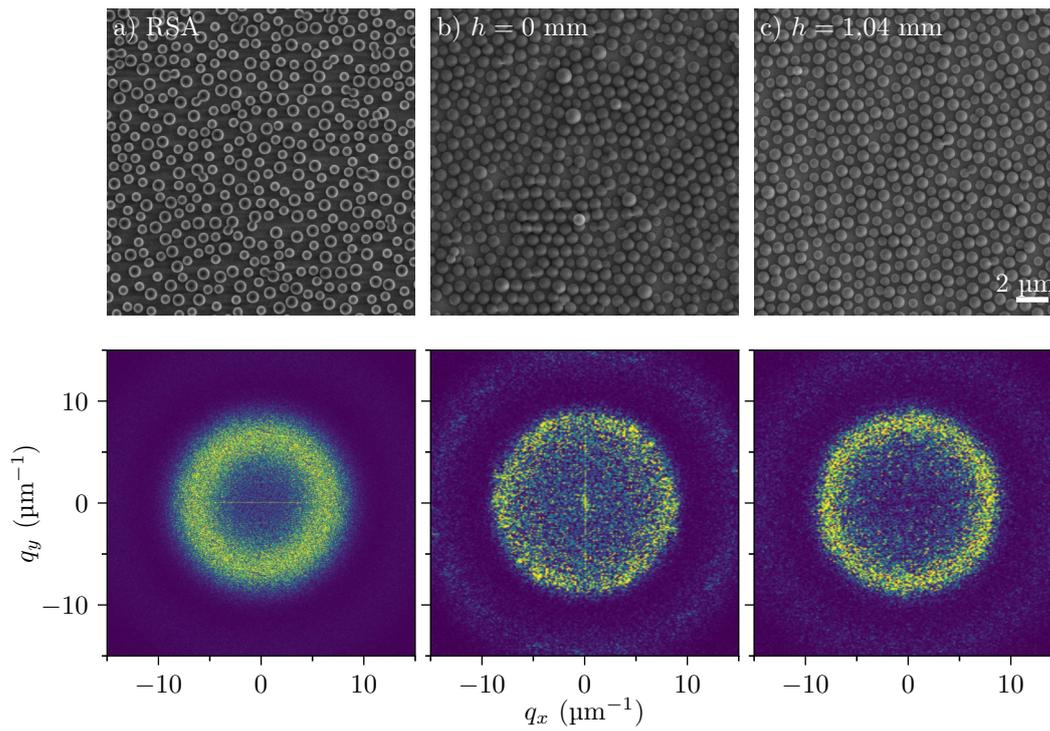
Der Versuch der Partikelanlagerung an schiefer Ebene wurde mit einer Mischung aus 601 nm- und 763 nm-Partikeln zu gleichen Feststoffanteilen und insgesamt 1,5 %w/v wiederholt (wieder bei  $15^\circ$  Neigung). Zusätzlich wurde eine Vergleichsprobe nach dem etablierten RSA-Verfahren aus Kapitel 4.1 mit den gleichen Partikeldurchmessern hergestellt. SEM-Aufnahmen sind in Abbildung 7.6 dargestellt, allerdings ist hier anstelle des Strukturfaktors nun die spektrale Dichte (aus [177])

$$\hat{\chi}(\mathbf{q}) = \frac{1}{A} \left| \hat{j}^{(i)}(\mathbf{q}) \right|^2 = \frac{1}{A} \left| \mathcal{F} \left\{ I^{(i)}(\mathbf{r}) - \phi_i \right\} \right|^2 \quad (7.2)$$

gezeigt, da sie sich besser zur Charakterisierung von polydispersen Partikelmustern eignet. Hier ist

$$I^{(i)}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \mathbf{r} \in \text{Phase } (i) \\ 0, & \text{ansonsten} \end{cases} \quad (7.3)$$

eine Phasenindikatorfunktion der Phase ( $i$ ) (hier: durch Partikel bedeckter Bereich) und  $\phi_i$  ist die Flächenpackungsdichte dieser Phase. Der Zusammenhang mit dem Strukturfaktor



**Abbildung 7.6:** Partikelanordnungen im Realraum (oben) und jeweilige spektrale Dichte (unten). a) RSA-Muster aus 601 nm- und 763 nm-Partikeln. b), c) Durch Elektro-Assistierte Selbstorganisation hergestellte Muster bei zwei verschiedenen Höhen in der Flüssigkeitssäule  $h$ .

ist in Anhang 12 dargestellt.

Für das etablierte Verfahren (RSA) zeigt sich das bekannte Ergebnis eines isotropen Musters und rotationssymmetrischer spektraler Dichte. Im neuen, veränderten Experiment, bei  $h = 0$  mm bilden sich teilweise Bereiche aus gemischten Partikelgrößen, teilweise sind aber auch geordnete Bereiche vorwiegend größerer Partikel erkennbar. Die Partikel weisen mehrheitlich die ausgewählten Durchmesser auf, es sind aber vereinzelt auch übergroße Partikel vorhanden. Hier waren die vom Hersteller gelieferten Partikel offenbar nicht ganz monodispers. Die spektrale Dichte zeigt kein vollständig rotationssymmetrisches Muster, sondern weist in Rotationsrichtung Schwankungen auf. Im Vergleich dazu sind die Partikelgrößen bei  $h = 1,04$  mm stärker durchmischt. Zwar sind die Partikel wieder lokal dicht gepackt, bilden aber keine Ordnung über mehrere Partikeldurchmesser Abstand aus. Die Rotationssymmetrie der spektralen Dichte ist hier stärker als bei  $h = 0$  mm.

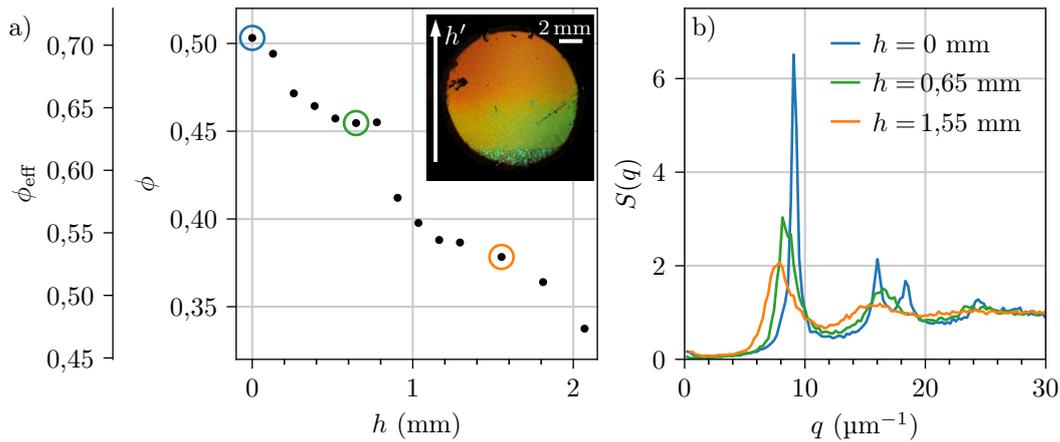
### 7.3 Diskussion

Bei den bisherigen Versuchen wurden Dichtefluktuationen vor allem durch das Sättigen der Oberfläche mit Partikeln endlicher Ausdehnung unterdrückt, wodurch auch Korrelationen der Partikelpositionen entstehen. Die regelmäßige Anordnung (Abbildung 7.2) ist durch diesen Mechanismus nicht zu erklären, sondern vielmehr muss eine Art kollektive Koordination der Partikel vorgelegen haben. Bis zu ihrem Anhaften waren die Partikel also frei beweglich. Das Fehlen einzelner Partikel in ansonsten dicht gepackten Bereichen, sowie die Koexistenz dünner und dichter beschichteter Bereiche weisen darauf hin, dass hier nicht allein repulsive Kräfte relevant sind, das heißt Hartkern-Yukawa-Potentiale wie bei Chen et al. für Simulationen angenommen reichen zur Beschreibung des Systems nicht aus [163]. Paarpotentiale mit attraktiven Anteilen, wie sie beispielsweise durch die DLVO-Theorie beschrieben werden (Abschnitt 2.3.1), erscheinen dagegen plausibler, da sie das Zusammenziehen der Partikel in dicht gepackte Bereiche und Fehlstellen eher erklären.

Offenbar ist die Anordnung der Partikel gerade bei anlegten 0 V am besten möglich, wie die Ergebnisse aus Abbildung 7.3b zeigen. Der tatsächliche Potentialverlauf an den Elektroden hängt auch von den Normalpotentialen der verwendeten Materialien ab, sodass das Optimum für andere Materialien nicht unbedingt bei 0 V liegt. Eine Ursache für den hohen Grad an Ordnung könnte sein, dass sich Partikel in einem Potentialminimum mit definiertem Abstand in einer Ebene über dem Substrat sammeln (s. Abbildung 2.3 in Abschnitt 2.3.1) und sich hier organisieren können. Zusätzlich ist bei 0 V sichergestellt, dass die Ordnungsprozesse nicht durch Ströme in der Zelle gestört werden.

#### 7.3.1 Phasenübergänge und Variation der Dichte

Die Flächenpackungsdichte  $\phi$  der Strukturen aus Abbildung 7.5 ist zusammen mit einigen weiteren Werten für  $h$  in Abbildung 7.7a dargestellt. Die Fotografie (Einfügung) des beschichteten Bereichs zeigt eine deutliche Veränderung des visuellen Farbeindrucks entlang  $h'$  von bläulich-inhomogen, über grünlich bis zu orange (Zusammenhang von  $h$  und  $h'$  in Abbildung 7.4). Die Flächenpackungsdichte  $\phi$  nimmt mit steigender Höhe in der Flüssigkeitssäule  $h$  ab, wobei Unstetigkeiten in  $\phi$  bei ca.  $h = 0,2$  mm und  $h = 0,8$  mm erkennbar sind. So lassen sich die Werte für  $\phi$  in zumindest drei Bereiche einteilen, für die je ein repräsentativer Punkt ausgewählt und der Strukturfaktor dargestellt wurde (Abbildung 7.7b).



**Abbildung 7.7:** a) Flächenpackungsdichte  $\phi$  bzw.  $\phi_{\text{eff}}$  und b) Strukturfaktor an ausgewählten Punkten. Das Foto zeigt die unter rückseitigem, schrägem Lichteinfall beleuchtete Probe. Der Zusammenhang  $h = h' \sin 15^\circ$  ist in Abbildung 7.4 dargestellt.

Unterhalb von  $h = 0,2$  mm (blau markiert) liegt eine kristalline Anordnung vor, wie bereits deutlich an der Realraumdarstellung zu erkennen war und sich hier an der Aufspaltung des zweiten Maximums zeigt [178, 179]. Nach dem Hansen-Verlet-Kriterium lassen sich Übergänge von flüssig zu kristallin auch anhand des ersten Maximums im Strukturfaktor erkennen. Für eine dreidimensionale Struktur liegt oberhalb von  $S_{\text{max}} \approx 2,85$  ein Kristall vor [176]. Für zweidimensionale Systeme zeigen zahlreiche Simulationen allerdings Grenzwerte von  $S_{\text{max}} \approx 4,4$  bis  $S_{\text{max}} \approx 5,8$ , je nach Ausprägung der Interaktionspotentiale [180]. In Abbildung 7.7b geht das Maximum von  $S_{\text{max}} \approx 6,5$  ( $h = 0$  mm) nach  $S_{\text{max}} \approx 3,0$  ( $h = 0,65$  mm) zurück, wie man es für den Übergang im Zweidimensionalen erwarten würde. Demnach läge im Bereich  $0,2 \leq h < 0,8$  mm eine flüssige Phase vor, zumal die Aufspaltung des zweiten Maximums verschwindet. Im Vergleich dazu erhält man bei flüssigem Argon (bei 85 K, hier allerdings dreidimensional)  $S_{\text{max}} \approx 2,7$  [181].

Ab  $h \geq 0,8$  mm (orange markiert) liegt eine dritte Phase mit  $S_{\text{max}} \approx 2,0$  vor, was geringer ist, als man von einer Flüssigkeit erwarten würde und sich einem RSA-Muster ( $S_{\text{max}} \approx 1,75$  für zweidimensionale Muster [102]) annähert. Vermutlich hat die Phase also eher Ähnlichkeit mit einem komprimierten Gas aus Partikeln endlicher Ausdehnung, die durch die hohe Spannung am Ende des Depositionsprozesses an zufälligen Stellen immobilisiert werden. Der weitere Abfall der Dichte ab ca.  $h = 1,8$  mm ist vermutlich dadurch bedingt, dass das bei großen  $h'$  über dem Substrat weniger Partikel zur Verfügung stehen (s. Abbildung 7.4). Man kann hier also nicht von einem weiteren Phasenübergang ausgehen.

Die verwendeten Partikel sind keine Hartkugeln (s. Gleichung 2.4) sondern weisen zu ihren Nachbarn repulsive Potentiale auf. Um die Reichweite der Potentiale und damit den effektiven Durchmesser zu bestimmen wurde beim Bereich höchster Packungsdichte ( $h = 0$  mm) jeweils der Abstand zum ersten nächsten Nachbarn aufgenommen (Histogramm in Anhang 9). Näherungsweise vergrößert sich der Partikeldurchmesser um den Modalwert dieser Abstände (92 nm) und die Flächenpackungsdichte  $\phi_{\text{eff}}$  ist entsprechend vergrößert, erlaubt aber nun den Vergleich mit Systemen mit anderen Potentialen, ein-

schließlich Hartkugelsystemen. In Übereinstimmung mit numerischen Vorhersagen von Hoover et al. konnten Pusey et al. den Übergang der flüssigen zur festen Phase im Dreidimensionalen ab einer Volumenpackungsdichte  $\phi_{\text{eff,vol}} \approx 0,5$  nachweisen [182, 183]. Der Übergang zur festen Phase bei zweidimensionalen Partikelanordnung wird numerisch dagegen vielfach mit  $\phi_{\text{eff}} \approx 0,7$  vorhergesagt [31, 182, 184]. Im vorliegenden System liegt der Übergang bei vergleichbarer Dichte ( $\phi_{\text{eff}} \approx 0,67$ ), sodass die numerischen Vorhersagen hier bestätigt werden können. Eine mögliche Ursache für die Abweichung ist die näherungsweise Bestimmung des effektiven Radius. Für den Sprung bei  $\phi_{\text{eff}} \approx 0,6$ , der zuvor anhand von  $S_{\text{max}}$  als Übergang flüssig zu gasähnlich identifiziert wurde, lässt sich kein einfacher Vergleich zu Hartkugelsystemen ziehen, da hier attraktive Wechselwirkungen wesentlich sind [185].

Bei den vorliegenden Partikelmustern handelt es sich um zweidimensionale und nicht um Schnitte durch dreidimensionale Anordnungen, worauf auch die Übereinstimmung der Übergangswerte für  $S_{\text{max}}$  und  $\phi_{\text{eff}}$  mit Simulationen hinweisen. Die Kristallisation geschieht also vorwiegend heterogen an der Substratoberfläche, allerdings beschränken sich die zitierten Arbeiten zur Simulation vollständig auf zwei Dimensionen, während im Versuch vermutlich ein ständiger Austausch mit Partikeln des oberen Halbraumes möglich ist. Sandorminski et al. untersuchen die heterogene Kristallisation sowohl experimentell als auch numerisch, machen aber keine genaueren Angaben zur Anordnung der ersten Partikellage [186]. Simulationen von Marechal et al. sagen voraus, dass sedimentierende Partikel zunächst an der Grenzfläche kristallisieren. Ihr Fokus liegt aber ebenfalls nicht auf den Phasenübergängen der untersten Partikellage, sodass direkte Vergleiche mit den gezeigten Ergebnisse schwierig sind [187, 188]. Über das Zusammenspiel der Selbstorganisation der Partikel in zwei Dimensionen an der Substratoberfläche mit dem dreidimensionalen oberen Halbraum besteht deswegen weiterer Forschungsbedarf, zumal der Fall in der Realität häufig auftritt. Die eben zitierten Arbeiten bieten hierfür Anknüpfungspunkte.

### 7.3.2 Lokale Ordnung

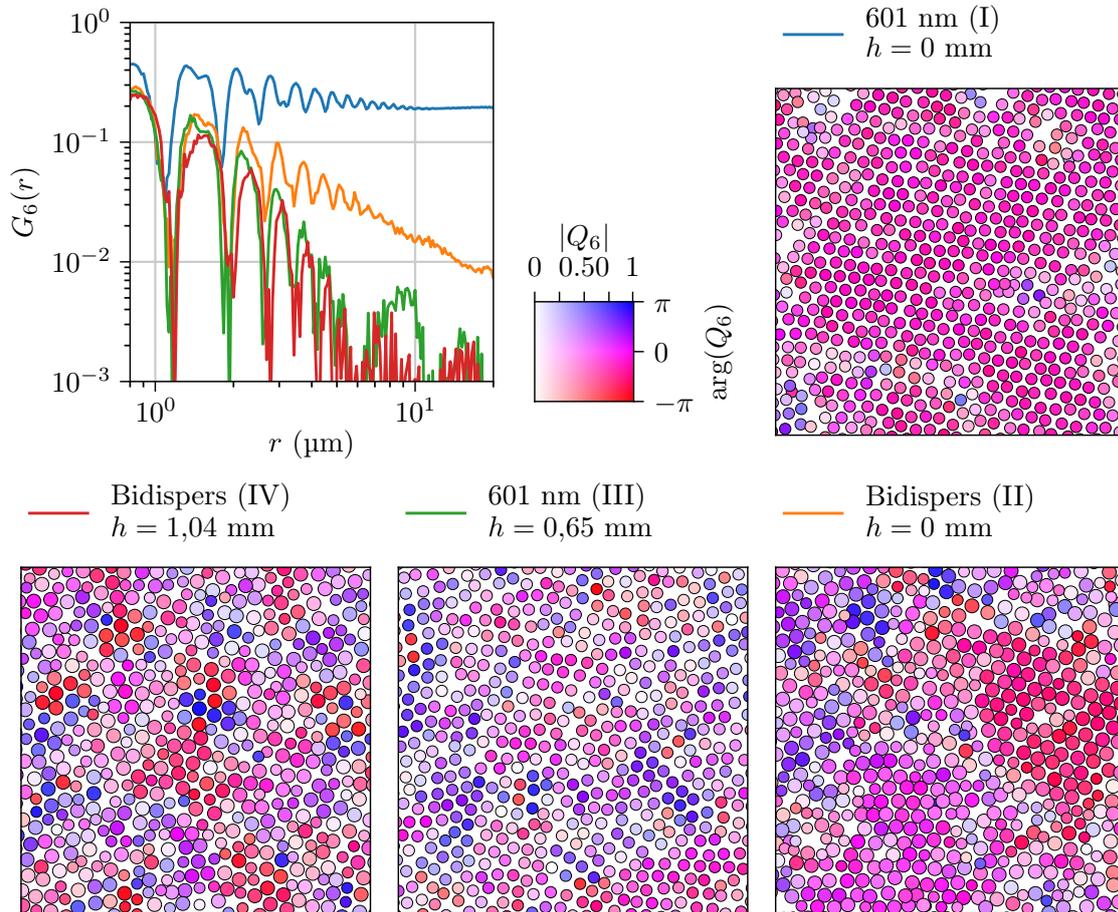
Die Phasenübergänge des Systems aus monodispersen Partikeln sind anhand des Strukturfaktors identifizierbar. Lokale Veränderungen der Ordnung lassen sich durch den Strukturfaktor aber kaum erfassen. Stattdessen bietet sich hier die lokale Rotationsordnungsmetrik [189–191]

$$Q_6(\mathbf{r}_m) = \frac{1}{N_n} \sum_n \exp(6i\theta_{r_{mn}}) \quad (7.4)$$

für das Partikel  $m$  am Ort  $\mathbf{r}_m$  an. Die Summation erfolgt über alle  $N_n$  nächste Nachbarn  $n$  des Partikels, die sich durch die Voronoi-Konstruktion eindeutig identifizieren lassen.  $\theta_{r_{mn}}$  gibt den Winkel zwischen  $\mathbf{r}_{mn} = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n$  und einem globalen Referenzwinkel an. Für ein regelmäßiges Hexagon ist  $|Q_6| = 1$ . Je mehr die lokale Rotationsordnung davon abweicht, desto mehr gilt  $|Q_6| \rightarrow 0$ . Wie stark benachbarte Zellen ähnlich orientiert sind und wie weit die gleiche Ausrichtung der Zellen reicht, kann durch die Orientierungskorrelationsfunktion [192]

$$G_6(r) = \langle Q_6(\mathbf{r}_m) Q_6^*(\mathbf{r}_k) \rangle \quad (7.5)$$

quantitativ angegeben werden. Dabei wird über alle Kombinationen von Partikeln  $m, k$  gemittelt.



**Abbildung 7.8:** Orientierungskorrelationsfunktion  $G_6(r)$  und lokale Rotationsordnungsmetrik  $Q_6$  für die Bildausschnitte aus Abbildung 7.5 und 7.6. Die Farbskala ist gültig für alle vier lokalen Darstellungen und unterscheidet zwischen Farbton ( $\arg(Q_6)$ , Ausrichtung) und Sättigung ( $|Q_6|$ , Stärke der Rotationsordnung).

### Monodisperse Kolloide

Die lokale Rotationsordnungsmetrik  $Q_6$  zeigt für 601 nm,  $h = 0$  mm (I, blaue Linie in Abbildung 7.8), bis auf Störstellen, dass die nächsten Nachbarn eines Partikels weitgehend als regelmäßiges Hexagon angeordnet sind (hoher Betrag  $|Q_6|$ ). Innerhalb eines Kristallits weisen die Hexagone zudem eine gleichartige Ausrichtung (Phase  $\arg(Q_6)$ ) auf, entsprechend fällt die Orientierungskorrelationsfunktion  $G_6(r)$  mit steigendem  $r$  kaum ab. Die Kristallite erreichen dabei Abmessungen von mindestens mehreren  $10 \mu\text{m}$  und sind damit auch makroskopisch sichtbar (Abbildung 7.7, Einfügung, inhomogener visueller Eindruck bei kleinen  $h'$ ). Wie bereits anhand des Strukturfaktors diskutiert, liegt bei  $h = 0,65$  mm eine flüssige Phase vor (601 nm, III, grüne Linie). Zwar sind einige Partikel weiterhin hexagonal angeordnet, die Orientierungen  $\arg(Q_6)$  sind aber zufällig verteilt und nicht über große Abstände  $r$  korreliert, wie an  $G_6(r)$  zu erkennen ist.

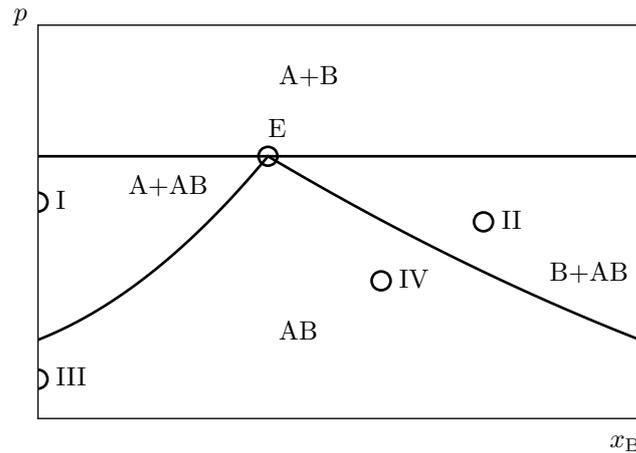
### Bidisperse Kolloide

Die dichteste erreichte Packung aus bidispersen Partikeln scheint zwar stärker ungeordnet bzw. isotrop zu sein als im monodispersen Fall, aber die größeren Partikel bilden teilweise Kristallite aus. Deutlich ist dies an der lokalen Rotationsordnungsmetrik  $G_6$  zu erkennen (bidispers, II, orange Linie,  $h = 0$  mm in Abbildung 7.8). Ein größerer Bildausschnitt ist in Anhang 10, Abbildung 11 dargestellt. Aus den kleineren Partikeln scheinen sich solche geordneten Bereiche nicht zu bilden. Zudem sind auch in den ungeordneten Bereichen weiterhin große Partikel zu finden. Bei  $h = 1,04$  mm (IV, rote Linie) treten derart geordnete Bereiche kaum mehr auf und die Partikel sind stärker durchmischt. Analog zur flüssigen Phase bei 601 nm (III, grüne Linie) fällt  $G_6(r)$  rasch ab, sodass auch hier offenbar eine flüssige Phase vorliegt.

### 7.3.3 Einordnung in ein Phasendiagramm

Perera et al. beobachteten ein solches Verhalten und insbesondere auch die Segregation einer Partikelsorte bei molekulardynamischen Simulationen von zweidimensionalen bidispersen Partikelsystemen mit weichen Interaktionspotentialen [193]. Für Hartscheibensystemen kamen Donev et al. zu ähnlichen Ergebnissen und ordneten diese mit Hilfe eines schematischen Phasendiagramms nach Wheatley ein [31, 32]. Bei Simulationen mit weichen Potentialen wird der Zustand des Systems zumeist über die Temperatur verändert, während der Druck  $p$  konstant bleibt. In Hartkugel bzw. -scheibensystemen entspricht sinkende Temperatur einer Erhöhung des Drucks bzw. der Teilchendichte, wie Donev et al. herausstellten. Da im vorliegenden Versuch ebenfalls der Druck verändert wird ( $p$  steigt mit sinkendem  $h$ ), sollen die Ergebnisse qualitativ mithilfe eines schematischen  $x_i$ - $p$ -Phasendiagramms eingeordnet werden, wobei  $x_i$  dem Stoffmengenanteil der Phase  $i$  entspricht. Die Diskussion in Abschnitt 7.3.1 zeigt, dass Vergleiche mit Hartkugelsystemen zu sinnvollen Schlüssen führen können, indem die weichen Interaktionspotentiale näherungsweise durch einen vergrößerten Partikeldurchmesser berücksichtigen werden. Durch Simulationen von Hartscheibensystemen klassifizierten Xu et al. und Wheatley et al. die erwartbaren Phasendiagramme in Abhängigkeit der Durchmesserhältnisse  $\gamma$  bidisperser Mischungen [32, 33]. Das Verhältnis der Partikeldurchmesser beträgt im Versuch  $\gamma \approx 0,79$  bzw.  $\gamma_{\text{eff}} \approx 0,81$ . In Anlehnung an ihre Ergebnisse wird hier deshalb ein eutektisches Phasendiagramm vorgeschlagen (Abbildung 7.9).

Im Grenzfall nur einer Partikelsorte (A: 601 nm) geht das System bei steigendem Druck



**Abbildung 7.9:** Eutektisches Phasendiagramm für bidisperse Mischungen aus Hartscheiben (nach [32]). A: 601 nm-, B: 763 nm-Partikel,  $x_B$ : Stoffmengenanteil von B. Die Punkte in Abbildung 7.8 sind mit römischen Zahlen markiert. Da hier  $p$  anstelle von  $T$  angegeben wird, erscheint das Diagramm im Vergleich zur geläufigeren  $x_i$ - $T$ -Darstellung umgedreht. Die genauen Übergänge sind für das vorliegende System unbekannt, weswegen hier auf quantitative Beschriftung der Achsen verzichtet wurde.

$p$  (sinkender Höhe  $h$ ), wie oben diskutiert, direkt von der flüssigen (Punkt III) in die feste Phase (I, hexagonaler Kristall) über. Bei Stoffmengenanteilen  $x_B$  größer als am eutektischen Punkt E existiert ein Bereich (B+AB) in dem die flüssige Phase AB mit der festen Phase B (763 nm) koexistiert. Bei langsamer Kompression bilden sich hier Kristallite aus B, wie zuvor beobachtet (Abbildung 7.8, II), wohingegen bei kleinerem Druck (IV) eine homogene Mischung der Partikel vorliegt. Allerdings unterscheiden sich auch die gemessenen Stoffmengenanteile (II:  $x_B \approx 0,74$ , IV:  $x_B \approx 0,58$ ), was vermutlich auf die stärkere Sedimentation der größeren Partikel zurückzuführen ist (Gleichung 2.11 in Kapitel 2.3), wodurch mit steigender Höhe  $h$  der Anteil kleinerer Partikel sinkt (s. auch Anhang 10). In der Ausgangssuspension mit gleichen Gewichtsanteilen an 601 nm- (A) und 763 nm-Partikeln (B) beträgt der Stoffmengenanteil tatsächlich  $x_B \approx 0,33$ .

Offenbar hat die ursprüngliche Überlegung, Kristallisation durch bidisperse Partikelmischungen zu unterbinden nicht zum Erfolg geführt, da bei Druckerhöhung Kristallisation durch Segregation stattfindet. Allerdings erfordert dies Diffusion der größeren Partikel auf großem Maßstab mehrerer Partikeldurchmesser. Nahe dem Phasenübergang bei E von AB zu A+B ist mit dem Anstieg der Packungsdichte (bzw. Druck) ein plötzlicher Abfall des Diffusionskoeffizienten um mehrere Größenordnungen zu erwarten, was Kristallisation effektiv verhindert [194]. Zwar kann auch nahe des eutektischen Punkts E Phasentrennung auftreten, wie Berechnungen der freien Energie von Donev et al. zeigen, diese lässt sich aber leichter kinetisch unterbinden [31]. Deswegen dürfte das Quenchen eines bidispersen Systems umso leichter umsetzbar sein, je näher das Mischungsverhältnis dem eutektischen Punkt kommt. Ob die Steigerung des Drucks durch sedimentierende Partikel im Schwerfeld der Erde allerdings ausreicht, müssen weitere Experimente zeigen. Das eutektische

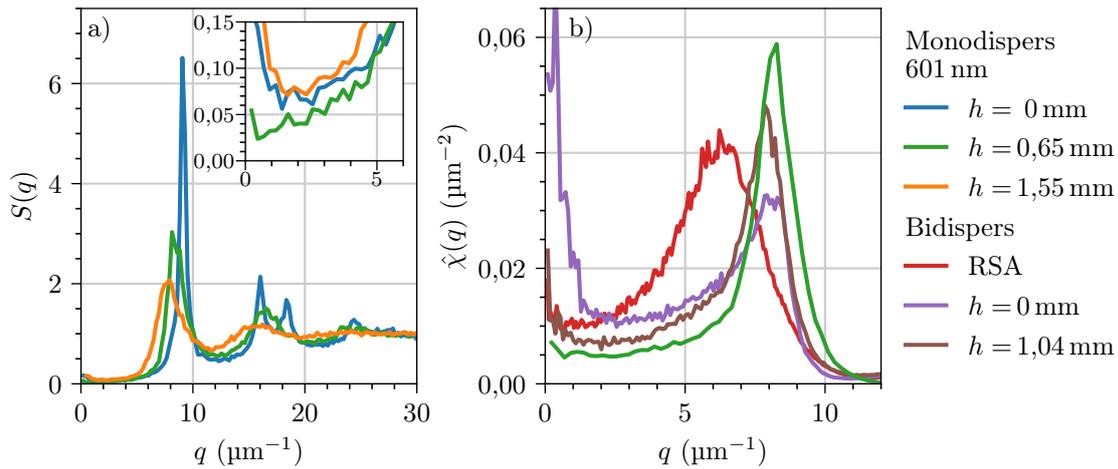
Mischungsverhältnis ist für die hier genutzten Partikel unbekannt, einige numerische Arbeiten geben aber Hinweise darauf. Für  $\gamma \approx 0,71$  bestimmten Perera et al. näherungsweise das eutektische Mischungsverhältnis zu einem Anteil größerer Partikel  $x_B \approx 0,25$ , was vergleichbar mit dem Stoffmengenanteil der Ausgangssuspension ist [32, 193]. Der Effekt der stärkeren Sedimentation größerer Partikel ließe sich etwa durch entsprechende Mischung kompensieren oder durch Partikel aus unterschiedlich dichten Materialien umgehen. Letzteres Vorgehen hätte den Vorteil, dass man das System weiterhin zunächst anhand der schiefen Ebene untersuchen könnte.

Einschränkend sei gesagt, dass die Erkenntnisse zur Segregation und Kristallisation nicht direkt übertragbar sind auf dreidimensionale Systeme. Kristallisation in zwei Dimensionen tritt leichter auf, vermutlich da die lokal höchste Packungsdichte (trigonal) der globalen (hexagonal) entspricht. Im dreidimensionalen hingegen lässt sich die lokal dichteste Packung (tetragonal) nicht in die global dichteste überführen [97].

### 7.3.4 Bewertung hinsichtlich Hyperuniformität

Zu Beginn des Kapitels wurde die besondere Bedeutung von Dichtefluktuationen für die optischen Eigenschaften hervorgehoben, welche sich für monodisperse Partikelanordnungen über den Strukturfaktor  $S(q)$  bzw. für polydisperse durch die spektrale Dichte  $\hat{\chi}(q)$  charakterisieren lassen. Im monodispersen Fall (Abbildung 7.10a) zeigt sich für alle gezeigten  $h$  eine Unterdrückung der Dichtefluktuationen unterhalb von  $q \approx 6 \mu\text{m}^{-1}$ . In Abbildung 7.10 (Einfügung) sind deutliche Unterschiede zu erkennen: Der Strukturfaktor nimmt die geringsten Werte im flüssigen Bereich ( $h = 0,65 \text{ mm}$ ) an. Da zugleich das erste Maximum im Strukturfaktor im Vergleich zur RSA-Struktur in Kapitel 4 höher ist, ergibt sich für die Hyperuniformitätsmetrik mit  $H_S \approx 0,0087$  ein deutlich geringerer Wert (zuvor:  $H_S \approx 0,035$  für RSA-ähnliche Strukturen). Für  $h = 1,55 \text{ mm}$  wurde zuvor vermutet, dass Korrelationen hier ähnlich wie beim RSA-Muster vor allem durch die Forderung nicht überlappender Partikel entstehen. Im Gegensatz zu RSA gibt es hier keinen Mechanismus, der bei hinreichend langer Expositionszeit des Substrats für eine Sättigung der Oberfläche mit Partikeln sorgt, wodurch etwas höhere Dichteschwankungen erwartbar sind und  $S(q)$  nicht den gleichen Minimalwert erreicht. Die Hyperuniformitätsmetrik  $H_S \approx 0,038$  ist allerdings sehr ähnlich wie beim RSA-Versuch. Auch bei der kristallinen Phase ( $h = 0 \text{ mm}$ ) ist der Minimalwert höher. Hier dürfte die Ursache in der höheren Dichte an Aggregaten liegen, erkennbar in Abbildung 7.5, die bei kleinen  $h$  stärker auftreten. Ohne die Problematik der Aggregation wäre die Struktur vermutlich deutlich stärker hyperuniform, als der hier bestimmte Wert  $H_S \approx 0,0092$  vermuten lässt.

In Abbildung 7.10b ist die spektrale Dichte  $\hat{\chi}(q)$  für die polydispersen Partikelanordnungen, sowie zum Vergleich noch einmal für den monodispersen Fall bei  $h = 0,65 \text{ mm}$  dargestellt. Hier ist der Unterschied zwischen erstem Maximum und dem Bereich des Minimums unterhalb von  $q \approx 6 \mu\text{m}^{-1}$  weniger drastisch als bei  $S(q)$ . Entsprechend ist die Hyperuniformitätsmetrik der spektralen Dichte mit  $H \approx 0,080$  um etwa eine Größenordnung größer, was bei der folgenden Diskussion zu den bidispersen Mustern berücksichtigt werden muss. Für  $h = 0 \text{ mm}$  bildet  $\hat{\chi}(q)$  im Bereich  $q \approx 3 \mu\text{m}^{-1}$  ein flaches Minimum aus, wobei der kleinste Wert vergleichbar mit dem des RSA-Musters ist. Dichtefluktuationen werden über einen geringfügig breiteren Bereich von  $q$  unterdrückt als beim RSA-Muster, aber nicht stärker, vermutlich da sich auf Längenskalen von mehreren  $\mu\text{m}$  Bereiche dichtester Packung (Kristallite) mit flüssigen Bereichen abwechseln. Daher nimmt  $\hat{\chi}(q)$  nahe



**Abbildung 7.10:** a) Strukturfaktor für Anordnungen aus monodispersen Partikeln. Achsenbeschriftung gilt auch für die Einfügung. b) Spektrale Dichte für polydisperse Partikel, sowie ein Beispiel monodisperser ( $h = 0,65$  mm).

$q = 0 \mu\text{m}^{-1}$  auch große Werte an. Hier ist  $H \approx 0,33$  und damit höher als für das RSA-Muster ( $H \approx 0,23$ ), da für letzteres das erste Maximum von  $\hat{\chi}$  ausgeprägter ist. Anders in der bidispersen, flüssigen Phase: Hier ist gegenüber RSA eine stärkere Korrelation (höheres erstes Maximum) und stärkere Unterdrückung der Dichtefluktuationen gegeben, sodass  $H \approx 0,14$  erreicht wird.

Die erreichten Werte überschreiten die typischerweise für *effektive* Hyperuniformität geforderten Werte von  $H \leq 10^{-2}$  für die spektrale Dichte bzw.  $H_S \leq 10^{-4}$  für den Strukturfaktor um etwa eine Größenordnung, zeigen aber eine Verbesserung gegenüber dem RSA-Ansatz. Sowohl für monodisperse als auch für bidisperse Kolloide erhält man im Bereich der flüssigen Phase die geringsten Dichteschwankungen für kleine  $q$ . Zumindest für Hartkugelflüssigkeiten existieren allerdings analytische Grenzwerte  $S(q \rightarrow 0) \neq 0$ , sodass hier ebensolche Limitierungen zu erwarten sind [21, 195]. Im bidispersen Fall erscheinen weitere Verbesserungen durch eutektische Mischungen möglich, falls die Entmischung hier vermieden werden kann [21, 163].

## 7.4 Fazit

Die elektro-assistierte Selbstorganisation von kolloidalen Partikeln zu einer zweidimensionalen Anordnung an einer Grenzfläche wurde experimentell demonstriert. Durch Sedimentation gelangen die Partikel an eine flache Elektrode, an deren Oberfläche sie beweglich sind und schließlich durch steuerbare elektrostatische Anziehung fixiert werden. Je nach Dichte bilden sich verschiedene Aggregatzustände aus. Für bidisperse Partikel zeigen Vergleiche zu Simulationen aus der Literatur, dass es sich vermutlich um ein eutektisches System handelt, das bei Erhöhung der Dichte zur Entmischung und Kristallisation neigt. Zwar wurde das Ziel einer HuD-Struktur durch Frustrieren der Kristallisation nicht erreicht, allerdings konnte der Hyperuniformitätsindex  $H_S$  dennoch um ca. Faktor vier gegenüber RSA-Mustern bei einer monodispersen Struktur reduziert werden.

Simulierte Selbstorganisationsprozesse aus der Literatur waren zum einen hilfreich, um eine Zielvorstellung von gesuchten HuD-Strukturen zu entwickeln [21, 28], zum anderen in der Diskussion als Bezugspunkte zum Einordnen der experimentellen Ergebnisse [31–33, 193, 194]. Das eine beschäftigt sich eher mit den überhaupt denkbaren Partikelanordnungen, während sich das andere stärker an realistischen Systemen orientiert. Tatsächlich sind die Bereiche in der Literatur nicht durch häufige Querverbindungen gekennzeichnet und wurden oft eher als separate Themen bearbeitet. Erst die Arbeiten aus der näheren Vergangenheit befassen sich verstärkt mit Konstruktionsvorschriften für HuD-Muster im Zusammenhang mit real umsetzbaren Systemen [162, 163, 196, 197].

In zukünftigen Versuchen könnte die in-situ-Beobachtung der Strukturbildung, etwa durch ein invertiertes optisches Mikroskop, zu einem besseren Verständnis der Depositionsprozesse beitragen [198]. Anstelle der vor allem durch Sedimentation getriebenen Ansammlung von Partikeln wären dann auch elektrophoretische Depositionsprozesse (EPD) möglich [166–172]. Da Sedimentation vergleichsweise langsam abläuft, befindet sich das Ensemble hier vermutlich bis zum Moment des Anhaftens in einem Gleichgewichtszustand, sodass ein schnelles Verdichten bzw. Abkühlen der Struktur kaum zu erreichen ist. Im Gegensatz dazu bietet EPD potentiell eine bessere Steuerung der Zeitkomponente und könnte so auch ein Quenchen des Selbstorganisationsprozesses erlauben.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Einleitend wurde das Ziel formuliert, elastische Streuung an zweidimensionalen Anordnungen von Streuern experimentell zu untersuchen. Für ein eigens entwickeltes, handhabbares und skalierbares Herstellungsverfahren auf Basis kolloidaler Partikel konnten analytische Verbindungen zwischen Herstellungsparametern, Strukturgeometrie und optischen Eigenschaften gefunden werden, und so die eingangs formulierten Ziele der Arbeit erfüllt werden. Darüber hinaus wurde die Funktionalität der Strukturen in tatsächlichen Anwendungen bewiesen. Die hier gewonnenen Erkenntnisse dienten als Inspiration, das Strukturierungsverfahren weiter zu verbessern, womit die Arbeit gewissermaßen einen Entwicklungszyklus einer solchen Struktur abdeckt.

Im ersten Schritt (Kapitel 4) wurde ein skalierbarer Bottom-Up-Herstellungsprozess entwickelt, mit dem kolloidale Polymerpartikel auf einem Substrat in einer Anordnung mit korrelierter Unordnung deponiert werden können. Es zeigte sich, dass sich die Eigenschaften der entstehenden Struktur über leicht zugängliche Herstellungsparameter wie Ionenstärke  $\mu$  und Partikeldurchmesser  $D$  einstellen lassen. Anhand der experimentellen Ergebnisse wurde ein phänomenologisches, modifiziertes RSA-Modell entwickelt, wodurch Partikelanordnungen statistisch vorhergesagt werden können. Die Verbindung zwischen den Herstellungsparametern und den zur Vorhersage benötigten Modellparametern ist durch einmal aufgenommene Kalibrationskurven gegeben, welche in Kapitel 4 dargestellt sind. Auf dieser Grundlage konnten Partikelanordnungen mit definierten Zielparametern für weitere Versuche dieser Arbeit hergestellt werden. Über den Strukturfaktor wird deutlich, dass die erzeugten Strukturen unsichtbar-nHuD sind, was sich auch in besonderen Streueigenschaften äußert. Ähnlich einem optischen Gitter, wird Streuung in kleine Winkel unterdrückt, hier allerdings nicht vollständig. In bestimmte Winkel tritt dagegen erhöhte Streuung durch konstruktive Interferenz auf, im Vergleich zum Gitter aber in breitere Winkelbereiche und isotrop (invariant gegenüber Azimutwinkel). Die Vorwärtsstreuung an der Struktur konnte mithilfe des Strukturfaktors, der numerisch bestimmten Streuung eines Einzelpartikels und der Bornschen Näherung vorhergesagt werden, womit der Zusammenhang zwischen Streuung und geometrischen Eigenschaften der Struktur intuitiv erfassbar wird.

Die verwendeten PMMA-Partikel weisen aber wegen ihres geringen Brechungsindex ( $n \approx 1,48$ ) geringe Streuquerschnitte auf, sodass sie für stark streuende, zweidimensionale Strukturen nur sehr eingeschränkt geeignet sind. In Kapitel 5 wurde deshalb ein Prozessschema etabliert, das die Übertragung der Partikelmuster in hochbrechendes  $\text{TiO}_2$  erlaubt. Die zwei verwendeten RIE-Prozesse wurden eigens für diese Arbeit entwickelt. Hiermit wurden scheibenförmige Mie-Streuer (Nanodisks) hergestellt, die eine Vielzahl magnetischer und elektrischer Multipolresonanzen erlauben. Die Abmessungen wurden dabei so eingestellt, dass die Resonanzen der einzelnen Nanodisks im gleichen Wellenlängenbereich auftraten, wie verstärkte Streuung durch die typischen Abstände der Nanodisks, im Sinne der oben genannten Gitter-ähnlichen Streuung. Solche Strukturen streuten im Experiment bis zu 97,2% der eingestrahlten Leistung in nicht spekulare Anteile. Dar-

über hinaus ergaben sich durch das Zusammenspiel von Streuung an einzelnen Nanodisks, ausgedrückt durch den Formfaktor  $\mathbf{f}$ , und Anordnung der Nanodisks, ausgedrückt durch den Strukturfaktor  $S(q)$ , besondere Eigenschaften, die einerseits bei völlig ungeordneten oder andererseits periodischen Strukturen nicht möglich sind. Bei ungeordneten Ensembles ergibt sich die Streurichtung allein durch  $\mathbf{f}$ , bei periodischen dagegen durch  $S(q)$ . Bei korrelierter Unordnung tragen  $\mathbf{f}$  und  $S(q)$  gleichermaßen zur Streurichtung bei. Gerade bei den gezeigten Mie-Streuern ist die Antwort durch die einzelnen Multipolbeiträge stark winkelabhängig, wie auch die detaillierte Multipolanalyse in Kapitel 5 zeigt.

Die hier herausgearbeitete Betrachtungsweise könnte zukünftig die Gestaltung neuartiger photonischer Strukturen erleichtern, die Resonanzen der Einzelstreuer und der Anordnung kombinieren. Eine weitere, zukünftige Untersuchung könnte zeigen, ob anstelle der PMMA-Partikel auch kolloidales  $\text{TiO}_2$  zur Deposition geeignet wäre. Entsprechende Partikel sind prinzipiell verfügbar und könnten durch den gleich Mechanismus der Oberflächenladung an entsprechend geladenen Substraten immobilisiert werden [104]. Der Umweg über RIE könnte so vermieden und die Prozesskette erheblich vereinfacht werden.

Die entwickelten Streustrukturen wurden in Kapitel 6 zur Anwendung gebracht. Im ersten Anwendungsbeispiel dienen Anordnungen von PMMA-Partikeln direkt als Antireflexstruktur auf Glas, sodass die Reflexion im Extremfall von 8,3 % auf 0,9 % gesenkt wurde. Es zeigte sich, dass die Partikelschicht näherungsweise als effektives Medium beschrieben werden kann. Eine notwendige Voraussetzung hierfür ist die Hyperuniformität der Partikelanordnung. Da die erzeugten Strukturen allerdings nur nahezu-hyperuniform waren, traten dennoch diffuse Reflexionsanteile auf, anders als man es vom effektiven Medium erwarten würde.

In einem weiteren Anwendungsbeispiel wurden Nanodisks als Huygenssche Metastruktur zur Reflexionsminderung an Solarzellen eingesetzt, wodurch der Kurzschlussstrom gegenüber einer spektral optimierten flachen ARC um 5,1 %<sub>rel</sub> gesteigert werden konnte. Die gezeigten Ergebnisse sind auch das erste bekannte Beispiel für Nanodisk-basierte Antireflexstrukturen auf Solarzellen industrieller Machart mit mehreren  $\text{cm}^2$  Fläche. Durch numerische Methoden wurden die Dimensionen der Nanodisks so optimiert, dass die Rückstreuung durch Überlagerung magnetischer und elektrischer Moden ähnlich wie beim Kerkereffekt minimiert wurde [132]. Eine notwendige Voraussetzung hierfür ist ein hinreichender Grad an Rotationssymmetrie in der Anordnung, sowie die Vermeidung der diffusen Streuung auf der Luftseite. In vielen Arbeiten wird dies durch Subwellenlängengitter sichergestellt, allerdings zeigt die Untersuchung, dass solche Gitter lediglich als Spezialfall unsichtbar-hyperuniformer Anordnungen zu verstehen sind [128, 130, 135, 199]. Für die Huygenssche Metaoberfläche ist dementsprechend Hyperuniformität notwendig, während Subwellenlängengitter hinreichend sind.

Im dritten Anwendungsbeispiel wurden Nanodisks als interne Auskoppelstrukturen in OLEDs mit 520 nm Emissionswellenlänge verwendet. Der hohe Brechungsindex der Nanodisks erlaubte eine vergleichsweise starke Streuung trotz Einbettung in eine Polymerschicht, wodurch die elektrisch aktiven OLED-Schichten planar aufgebracht werden konnten. Gegenüber den ebenfalls gezeigten OLEDs auf texturierten Substraten zeigte sich durch diese Entkopplung von elektrischer und optischer Funktion eine erheblich höhere Zuverlässigkeit der Bauteile bei gleichzeitiger Steigerung der Stromausbeute um 44,2 %<sub>rel</sub> gegenüber Bauteilen ohne Nanodisks. Die detaillierte, numerisch gestützte Verlustbetrachtung, insbesondere bei Wellenleitermoden im Dünnschichtstapel der OLEDs, zeigt weitere Verbesserungsmöglichkeiten auf, wie beispielsweise die optimalen Dimensionen der Nano-

disks. Allerdings sollten zukünftige Arbeiten unbedingt extensive Analysemethoden vor allem der Lichtausbreitung im Substrat beinhalten, sodass ein quantitativer Abgleich der gezeigten numerischen Betrachtung möglich wird.

Ein wesentlicher Vorteil der maßgeschneiderten Unordnung der Nanodiskanordnung liegt hier in der Invarianz gegenüber dem Azimutwinkel der Emission, da diese Winkelabhängigkeit etwa für Displays oft unerwünscht ist. Potentiell könnten die Strukturen auch für weiße OLEDs verwendet werden, wobei durch gezielte Unordnung höhere Breitbandigkeit als bei periodischen Strukturen erreicht würde, insbesondere auch durch eine breitere Größenverteilung der Nanodisks, was durch polydisperse Partikeltemplates umsetzbar ist.

Vor allem die Beispiele der Antireflexstrukturen auf Glas und der Huygensschen Metastrukturen auf Solarzellen zeigen, dass der Grad an Hyperuniformität von zentraler Bedeutung für die Funktionalität der Strukturen ist. Die Diskussion aus Abschnitt 4.3.5 weist beim bisher verwendeten Strukturierungsverfahren auf prinzipielle Limitierungen dahingehend hin. Deswegen wurde in Kapitel 7 ein neues Verfahren vorgeschlagen, bei dem die Partikel nicht mehr durch statische Ladungen an zufälligen Stellen an der Substratoberfläche anhaften, sondern die Ladung des Substrats und damit die Anhaftung durch extern angelegte Spannungen gesteuert werden können. Es wurden experimentelle Bedingungen gefunden, bei denen sedimentierte Partikel an der Substratoberfläche durch Wechselwirkung untereinander je nach Dichte verschiedene Aggregatzustände (Phasen) ausbilden. Im Hinblick auf nHuD erwies sich hier vor allem die flüssige Phase aus monodispersen Partikeln als interessant, womit der Hyperuniformitätsindex  $H_S$  um etwa einen Faktor vier gegenüber dem bisherigen Verfahren gesenkt werden konnte. Der Ansatz, Kristallisation bei höheren Dichten durch bidisperse Partikel zu frustrieren, um so zu ungeordneten, dicht gepackten Strukturen mit verbesserter Hyperuniformität zu gelangen, war dagegen weniger erfolgreich. Hier zeigte sich, dass es zur Segregation und geordneten Bereichen aus je einer Partikelgröße kommt. Literaturvergleiche mit simulierten Partikelsystemen weisen darauf hin, dass sich Entmischung durch Mischungsverhältnisse in der Nähe des eutektischen Punkts effektiver verhindern ließe. Auch hier wäre das aber nur kinetisch möglich, weshalb es fraglich bleibt, ob dies im vorliegenden System langsam sedimentierender Partikel umsetzbar ist. Zukünftige Arbeiten sollten deswegen auch die Möglichkeit der elektrophoretischen Deposition in Betracht ziehen. Die in-situ Beobachtung der Selbstorganisationsprozesse wäre hier zur Modellbildung und letztlich zur Vorhersage der Strukturen unerlässlich. Da der gezeigte Ansatz, verglichen mit dem aus Kapitel 4, noch wenig anwendungsnah ist, sollte der Schwerpunkt weiterer Untersuchungen zunächst in einem tieferen Verständnis der Selbstorganisation liegen.



# Literatur

- [1] P. D. García, R. Sapienza und C. López, „Photonic Glasses: A Step Beyond White Paint“, *Advanced Materials*, Jg. 22, Nr. 1, S. 12–19, 2010. DOI: 10.1002/adma.200900827.
- [2] H. Yin, B. Dong, X. Liu, T. Zhan, L. Shi, J. Zi und E. Yablonovitch, „Amorphous diamond-structured photonic crystal in the feather barbs of the scarlet macaw“, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Jg. 109, Nr. 27, S. 10 798–10 801, 2012. DOI: 10.1073/pnas.1204383109.
- [3] D. S. Wiersma, „Disordered photonics“, *Nature Photonics*, Jg. 7, Nr. 3, S. 188–196, 2013. DOI: 10.1038/nphoton.2013.29.
- [4] S. Yu, C.-W. Qiu, Y. Chong, S. Torquato und N. Park, „Engineered disorder in photonics“, *Nature Reviews Materials*, Jg. 6, Nr. 3, S. 226–243, 2021. DOI: 10.1038/s41578-020-00263-y.
- [5] M. Rothhammer, C. Zollfrank, K. Busch und G. von Freymann, „Tailored Disorder in Photonics: Learning from Nature“, *Advanced Optical Materials*, Jg. 9, Nr. 19, S. 2 100 787, DOI: 10.1002/adom.202100787.
- [6] K. Vynck, M. Burrese, F. Riboli und D. S. Wiersma, „Photon Management in Two-Dimensional Disordered Media“, *Nature Materials*, Jg. 11, Nr. 12, S. 1017–1022, 2012. DOI: 10.1038/nmat3442.
- [7] A. Oskooi, P. A. Favuzzi, Y. Tanaka, H. Shigeta, Y. Kawakami und S. Noda, „Partially Disordered Photonic-Crystal Thin Films for Enhanced and Robust Photovoltaics“, *Applied Physics Letters*, Jg. 100, Nr. 18, S. 181 110, 2012. DOI: 10.1063/1.4711144.
- [8] A. Bozzola, M. Liscidini und L. C. Andreani, „Broadband Light Trapping with Disordered Photonic Structures in Thin-Film Silicon Solar Cells“, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Jg. 22, Nr. 12, S. 1237–1245, 2014. DOI: 10.1002/pip.2385.
- [9] F. Pratesi, M. Burrese, F. Riboli, K. Vynck und D. S. Wiersma, „Disordered photonic structures for light harvesting in solar cells“, *Optics Express*, Jg. 21, Nr. S3, A460–A468, 2013. DOI: 10.1364/OE.21.00A460.
- [10] C. Trompoukis, I. Massiot, V. Depauw, O. El Daif, K. Lee, A. Dmitriev, I. Gordon, R. Mertens und J. Poortmans, „Disordered nanostructures by hole-mask colloidal lithography for advanced light trapping in silicon solar cells“, *Optics Express*, Jg. 24, Nr. 2, A191–A201, 2016. DOI: 10.1364/OE.24.00A191.
- [11] S. Nanz, A. Abass, P. M. Piechulla, A. Sprafke, R. B. Wehrspohn und C. Rockstuhl, „Strategy for Tailoring the Size Distribution of Nanospheres to Optimize Rough Backreflectors of Solar Cells“, *Optics Express*, Jg. 26, Nr. 2, A111–A123, 2018. DOI: 10.1364/OE.26.00A111.

- [12] S. Nanz, A. Abass, P. M. Piechulla, A. Sprafke, R. B. Wehrspohn und C. Rockstuhl, „Light-Trapping Front Textures for Solar Cells from Tailored Mixtures of Nanospheres: A Numerical Study“, *physica status solidi (a)*, Jg. 215, Nr. 24, S. 1 800 699, 2018. DOI: 10.1002/pssa.201800699.
- [13] Y. J. Donie, M. Smeets, A. Egel, F. Lentz, J. B. Preinfalk, A. Mertens, V. Smirnov, U. Lemmer, K. Bittkau und G. Gomard, „Light trapping in thin film silicon solar cells via phase separated disordered nanopillars“, *Nanoscale*, Jg. 10, Nr. 14, S. 6651–6659, 2018. DOI: 10.1039/C8NR00455B.
- [14] B. Redding, S. F. Liew, R. Sarma und H. Cao, „Compact spectrometer based on a disordered photonic chip“, *Nature Photonics*, Jg. 7, Nr. 9, S. 746–751, 2013. DOI: 10.1038/nphoton.2013.190.
- [15] W. Hartmann, P. Varytis, H. Gehring, N. Walter, F. Beutel, K. Busch und W. Pernice, „Broadband Spectrometer with Single-Photon Sensitivity Exploiting Tailored Disorder“, *Nano Letters*, Jg. 20, Nr. 4, S. 2625–2631, 2020. DOI: 10.1021/acs.nanolett.0c00171.
- [16] W. Man, M. Florescu, E. P. Williamson, Y. He, S. R. Hashemizad, B. Y. C. Leung, D. R. Liner, S. Torquato, P. M. Chaikin und P. J. Steinhardt, „Isotropic band gaps and freeform waveguides observed in hyperuniform disordered photonic solids“, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Jg. 110, Nr. 40, S. 15 886–15 891, 2013. DOI: 10.1073/pnas.1307879110.
- [17] N. Muller, J. Haberko, C. Marichy und F. Scheffold, „Silicon Hyperuniform Disordered Photonic Materials with a Pronounced Gap in the Shortwave Infrared“, *Advanced Optical Materials*, Jg. 2, Nr. 2, S. 115–119, 2014. DOI: 10.1002/adom.201300415.
- [18] S. R. Sellers, W. Man, S. Sahba und M. Florescu, „Local self-uniformity in photonic networks“, *Nature Communications*, Jg. 8, Nr. 1, o. S. 2017. DOI: 10.1038/ncomms14439.
- [19] M. M. Milošević, W. Man, G. Nahal, P. J. Steinhardt, S. Torquato, P. M. Chaikin, T. Amoah, B. Yu, R. A. Mullen und M. Florescu, „Hyperuniform disordered waveguides and devices for near infrared silicon photonics“, *Scientific Reports*, Jg. 9, Nr. 1, S. 20 338, 2019. DOI: 10.1038/s41598-019-56692-5.
- [20] S. Torquato und F. H. Stillinger, „Local density fluctuations, hyperuniformity, and order metrics“, *Physical Review E*, Jg. 68, Nr. 4, 2003. DOI: 10.1103/PhysRevE.68.041113.
- [21] S. Torquato, „Hyperuniform States of Matter“, *Physics Reports*, Jg. 745, S. 1–95, 2018. DOI: 10.1016/j.physrep.2018.03.001.
- [22] S. Gorsky, W. A. Britton, Y. Chen, J. Montaner, A. Lenef, M. Raukas und L. D. Negro, „Engineered hyperuniformity for directional light extraction“, *APL Photonics*, Jg. 4, Nr. 11, S. 110 801, 2019. DOI: 10.1063/1.5124302.
- [23] M. Egen und R. Zentel, „Surfactant-Free Emulsion Polymerization of Various Methacrylates: Towards Monodisperse Colloids for Polymer Opals“, *Macromolecular Chemistry and Physics*, Jg. 205, Nr. 11, S. 1479–1488, 2004. DOI: 10.1002/macp.200400087.

- [24] A. I. Kuznetsov, A. E. Miroschnichenko, M. L. Brongersma, Y. S. Kivshar und B. Luk'yanchuk, „Optically Resonant Dielectric Nanostructures“, *Science*, Jg. 354, Nr. 6314, aag2472, 2016. DOI: 10.1126/science.aag2472.
- [25] S. Kruk und Y. Kivshar, „Functional Meta-Optics and Nanophotonics Governed by Mie Resonances“, *ACS Photonics*, Jg. 4, Nr. 11, S. 2638–2649, 2017. DOI: 10.1021/acsp Photonics.7b01038.
- [26] M. Decker, I. Staude, M. Falkner, J. Dominguez, D. N. Neshev, I. Brener, T. Pertsch und Y. S. Kivshar, „High-Efficiency Dielectric Huygens' Surfaces“, *Advanced Optical Materials*, Jg. 3, Nr. 6, S. 813–820, 2015. DOI: 10.1002/adom.201400584.
- [27] S. Gladyshev, K. Frizyuk und A. Bogdanov, „Symmetry Analysis and Multipole Classification of Eigenmodes in Electromagnetic Resonators for Engineering Their Optical Properties“, *Physical Review B*, Jg. 102, Nr. 7, S. 075 103, 2020. DOI: 10.1103/PhysRevB.102.075103.
- [28] O. U. Uche, F. H. Stillinger und S. Torquato, „Constraints on collective density variables: Two dimensions“, *Physical Review E*, Jg. 70, Nr. 4, S. 046 122, 2004. DOI: 10.1103/PhysRevE.70.046122.
- [29] S. M. Allen, E. L. Thomas und R. A. Jones, *The Structure of Materials*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [30] G. L. Hunter und E. R. Weeks, „The physics of the colloidal glass transition“, *Reports on Progress in Physics*, Jg. 75, Nr. 6, S. 066 501, 2012. DOI: 10.1088/0034-4885/75/6/066501.
- [31] A. Donev, F. H. Stillinger und S. Torquato, „Configurational Entropy of Binary Hard-Disk Glasses: Nonexistence of an Ideal Glass Transition“, *The Journal of Chemical Physics*, Jg. 127, Nr. 12, S. 124 509, 2007. DOI: 10.1063/1.2775928.
- [32] R. Wheatley, „Phase diagrams for hard disc mixtures“, *Molecular Physics*, Jg. 93, Nr. 6, S. 965–969, 1998. DOI: 10.1080/00268979809482283.
- [33] H. Xu und M. Baus, „Freezing of binary hard-disc alloys. II. The fluid-disordered crystal transition“, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Jg. 2, Nr. 26, S. 5885–5890, 1990. DOI: 10.1088/0953-8984/2/26/026.
- [34] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces: Revised Third Edition*. London, Oxford, Boston, New York und San Diego: Academic press, 2011.
- [35] H. Hamaker, „The London—van der Waals attraction between spherical particles“, *Physica*, Jg. 4, Nr. 10, S. 1058–1072, 1937. DOI: 10.1016/S0031-8914(37)80203-7.
- [36] P. Debye und E. Hückel, „Zur Theorie Der Elektrolyte“, *Physikalische Zeitschrift*, Jg. 24, Nr. 9, S. 185–206, 1923.
- [37] D. C. Grahame, „Diffuse Double Layer Theory for Electrolytes of Unsymmetrical Valence Types“, *The Journal of Chemical Physics*, Jg. 21, Nr. 6, S. 1054–1060, 1953. DOI: 10.1063/1.1699109.
- [38] S. H. Behrens und D. G. Grier, „The Charge of Glass and Silica Surfaces“, *The Journal of Chemical Physics*, Jg. 115, Nr. 14, S. 6716–6721, 2001. DOI: 10.1063/1.1404988.

- [39] R. Sprycha, „Electrical Double Layer at Alumina/Electrolyte Interface: I. Surface Charge and Zeta Potential“, *Journal of colloid and interface science*, Jg. 127, Nr. 1, S. 1–11, 1989. DOI: 10.1016/0021-9797(89)90002-7.
- [40] J. Dobnikar, Y. Chen, R. Rzehak und H. H. von Grünberg, „Many-body interactions and the melting of colloidal crystals“, *The Journal of Chemical Physics*, Jg. 119, Nr. 9, S. 4971–4985, 2003. DOI: 10.1063/1.1595642.
- [41] H. H. von Grünberg und E. C. Mbamala, „Charged colloids near interfaces“, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Jg. 13, Nr. 21, S. 4801–4834, 2001. DOI: 10.1088/0953-8984/13/21/311.
- [42] A. Einstein, „Über Die von Der Molekularkinetischen Theorie Der Wärme Geforderte Bewegung von in Ruhenden Flüssigkeiten Suspendierten Teilchen“, *Annalen der Physik*, Jg. 322, Nr. 8, S. 549–560, 1905. DOI: doi:10.1002/andp.19053220806.
- [43] H. Lamb, *Hydrodynamics*. Cambridge University Press, 1993.
- [44] N. Denkov, O. Velev, P. Kralchevski, I. Ivanov, H. Yoshimura und K. Nagayama, „Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates“, *Langmuir*, Jg. 8, Nr. 12, S. 3183–3190, 1992. DOI: 10.1021/la00048a054.
- [45] H. Ohshima, „Electrophoretic Mobility of Colloidal Particles“, *Encyclopedia of Biocolloid and Biointerface Science 2V Set*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2016, Kap. 33, S. 430–438. DOI: 10.1002/9781119075691.ch33.
- [46] A. Maestro, L. J. Bonales, H. Ritacco, R. G. Rubio und F. Ortega, „Effect of the spreading solvent on the three-phase contact angle of microparticles attached at fluid interfaces“, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Jg. 12, Nr. 42, S. 14115, 2010. DOI: 10.1039/c0cp00570c.
- [47] G. von Freymann, V. Kitaev, B. V. Lotsch und G. A. Ozin, „Bottom-up assembly of photonic crystals“, *Chem. Soc. Rev.*, Jg. 42, Nr. 7, S. 2528–2554, 2013. DOI: 10.1039/C2CS35309A.
- [48] D. J. Norris, E. G. Arlinghaus, L. Meng, R. Heiny und L. E. Scriven, „Opaline Photonic Crystals: How Does Self-Assembly Work?“, *Advanced Materials*, Jg. 16, Nr. 16, S. 1393–1399, 2004. DOI: 10.1002/adma.200400455.
- [49] C. F. Bohren und D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [50] G. Mie, „Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen“, *Annalen der Physik*, Jg. 330, Nr. 3, S. 377–445, 1908. DOI: 10.1002/andp.19083300302.
- [51] X. G. Santiago, M. Hammerschmidt, S. Burger, C. Rockstuhl, I. Fernandez-Corbaton und L. Zschiedrich, „Decomposition of Scattered Electromagnetic Fields into Vector Spherical Wave Functions on Surfaces with General Shapes“, *Physical Review B*, Jg. 99, Nr. 4, S. 045406, 2019. DOI: 10.1103/PhysRevB.99.045406.
- [52] M. I. Mishchenko, L. D. Travis und A. A. Lacis, *Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles*. Cambridge University Press, 2002.
- [53] D. Tzarouchis und A. Sihvola, „Light Scattering by a Dielectric Sphere: Perspectives on the Mie Resonances“, *Applied Sciences*, Jg. 8, Nr. 2, S. 184, 2018. DOI: 10.3390/app8020184.

- [54] M. Otto, M. Kroll, T. Käsebier, S.-M. Lee, M. Putkonen, R. Salzer, P. T. Miclea und R. B. Wehrspohn, „Conformal Transparent Conducting Oxides on Black Silicon“, *Advanced Materials*, Jg. 22, Nr. 44, S. 5035–5038, 2010. DOI: 10.1002/adma.201002515.
- [55] J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare und V. Sammelselg, „Morphology and Structure of TiO<sub>2</sub> Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition“, *Journal of Crystal Growth*, Jg. 148, Nr. 3, S. 268–275, 1995. DOI: 10.1016/0022-0248(94)00874-4.
- [56] J. Aarik, A. Aidla, A.-A. Kiisler, T. Uustare und V. Sammelselg, „Effect of Crystal Structure on Optical Properties of TiO<sub>2</sub> Films Grown by Atomic Layer Deposition“, *Thin Solid Films*, Jg. 305, Nr. 1, S. 270–273, 1997. DOI: 10.1016/S0040-6090(97)00135-1.
- [57] D. Saha, R. Ajimsha, K. Rajiv, C. Mukherjee, M. Gupta, P. Misra und L. Kukreja, „Spectroscopic ellipsometry characterization of amorphous and crystalline TiO<sub>2</sub> thin films grown by atomic layer deposition at different temperatures“, *Applied Surface Science*, Jg. 315, S. 116–123, 2014. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.07.098.
- [58] A. Sinha, C. Henderson und D. W. Hess, „Area Selective Atomic Layer Deposition of Titanium Dioxide“, *ECS Transactions*, Jg. 3, Nr. 15, S. 233–241, 2019. DOI: 10.1149/1.2721492.
- [59] R. A. Powell, Hrsg., *Dry Etching for Microelectronics*, Ser. Materials Processing–Theory and Practices. Amsterdam, New York: North Holland Publishing Company, 1984, Bd. 4.
- [60] D. G. U. e.V. „Gefahrstoffe: GESTIS-Stoffdatenbank“, Gefahrstoffe: GESTIS-Stoffdatenbank. (2020), Adresse: <https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp> (besucht am 18.07.2020).
- [61] S.-M. Koo, D.-P. Kim, K.-T. Kim und C.-I. Kim, „The etching properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films in N<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> and Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> gas chemistry“, *Materials Science and Engineering: B*, Jg. 118, Nr. 1-3, S. 201–204, 2005. DOI: 10.1016/j.mseb.2004.12.029.
- [62] S. J. Yun, A. Efremov, M. Kim, D.-W. Kim, J. W. Lim, Y.-H. Kim, C.-H. Chung, D. J. Park und K.-H. Kwon, „Etching characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films in inductively coupled BCl<sub>3</sub>/Ar plasma“, *Vacuum*, Jg. 82, Nr. 11, S. 1198–1202, 2008. DOI: 10.1016/j.vacuum.2007.12.018.
- [63] D. W. Hess und R. H. Bruce, „Plasma-Assisted Etching of Aluminum and Aluminum Alloys“, *Dry Etching for Microelectronics*, R. A. Powell, Hrsg., Bd. 4, Amsterdam, New York: North Holland Publishing Company, 1984.
- [64] S. Tegen und P. Moll, „Etch Characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in ICP and MERIE Plasma Etchers“, *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 152, Nr. 4, G271–G276, 2005. DOI: 10.1149/1.1865912.
- [65] J. Dekker, K. Kolari und R. L. Puurunen, „Inductively coupled plasma etching of amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> mask layers grown by atomic layer deposition“, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, Jg. 24, Nr. 5, S. 2350, 2006. DOI: 10.1116/1.2353844.

- [66] G. Brauer, *Handbuch Der Präparativen Anorganischen Chemie*. Stuttgart: Enke, 1981, Bd. 3.
- [67] R. Adzhri, M. K. M. Arshad, M. F. M. Fathil, U. Hashim, A. R. Ruslinda, R. M. Ayub, S. C. B. Gopinath, C. H. Voon, K. L. Foo, M. N. M. Nuzaihan, A. H. Azman und M. Zaki, „Reactive Ion etching of TiO<sub>2</sub> thin film: The impact of different gases“, *2015 IEEE Regional Symposium on Micro and Nanoelectronics (RSM)*, Kuala Terengganu, Malaysia: IEEE, 2015. DOI: 10.1109/RSM.2015.7354999.
- [68] K.-R. Choi, J.-C. Woo, Y.-H. Joo, Y.-S. Chun und C.-I. Kim, „Dry etching properties of TiO<sub>2</sub> thin films in O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>/Ar plasma“, *Vacuum*, Jg. 92, S. 85–89, 2013. DOI: 10.1016/j.vacuum.2012.11.009.
- [69] I. Hotovy, I. Kostic, P. Nemeč, M. Predanocý und V. Rehacek, „Patterning of titanium oxide nanostructures by electron-beam lithography combined with plasma etching“, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Jg. 25, Nr. 7, S. 074 006, 2015. DOI: 10.1088/0960-1317/25/7/074006.
- [70] A. Matsutani, M. Hayashi, Y. Morii, K. Nishioka, T. Isobe, A. Nakajima und S. Matsushita, „SF<sub>6</sub>-Based Deep Reactive Ion Etching of (001) Rutile TiO<sub>2</sub> Substrate for Photonic Crystal Structure with Wide Complete Photonic Band Gap“, *Japanese Journal of Applied Physics*, Jg. 51, S. 098 002, 2012. DOI: 10.1143/JJAP.51.098002.
- [71] O. Setyawati, M. Engenhorst, S. Wittzack, F. Köhler, C. Woitdt, T. Woit, V. Daneker, M. Bartels, H. Hillmer, T. Woit, V. Daneker, M. Bartels und H. Hillmer, „Dry etching of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> DBR mirrors for tunable optical sensor arrays“, *SPIE Photonics West*, Bd. Advanced Fabrication Technologies for Micro/Nano Optics and Photonics III, 2010, 75910R. DOI: 10.1117/12.841881.
- [72] S. Norasetthekul, P. Y. Park, K. H. Baik, K. P. Lee, J. H. Shin, B. S. Jeong, V. Shishodia, E. S. Lambers, D. P. Norton und S. J. Pearton, „Dry etch chemistries for TiO<sub>2</sub> thin films“, *Applied Surface Science*, Jg. 185, Nr. 1-2, S. 27–33, 2001. DOI: 10.1016/S0169-4332(01)00562-1.
- [73] J. W. Lee, B. Pathangey, M. R. Davidson, P. H. Holloway, E. S. Lambers, B. Davydov, T. J. Anderson und S. J. Pearton, „Comparison of plasma chemistries for dry etching thin film electroluminescent display materials“, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Jg. 16, Nr. 4, S. 2177–2186, 1998. DOI: 10.1116/1.581326.
- [74] G. Franz, *Low Pressure Plasmas and Microstructuring Technology*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2009.
- [75] G. Bradski, „The OpenCV Library“, *Dr. Dobb's Journal of Software Tools*, S. 122–125, 2000.
- [76] H. Tompkins und E. A. Irene, *Handbook of Ellipsometry*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2005.
- [77] G. E. Jellison und F. A. Modine, „Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region“, *Applied Physics Letters*, Jg. 69, Nr. 3, S. 371–373, 1996. DOI: 10.1063/1.118064.

- [78] A. N. Sprafke, D. Schneevoigt, S. Seidel, S. L. Schweizer und R. B. Wehrspohn, „Automated spray coating process for the fabrication of large-area artificial opals on textured substrates“, *Optics Express*, Jg. 21, Nr. S3, A528–A538, 2013. DOI: 10.1364/OE.21.00A528.
- [79] J. Üpping, A. Bielawny, R. B. Wehrspohn, T. Beckers, R. Carius, U. Rau, S. Fahr, C. Rockstuhl, F. Lederer, M. Kroll, T. Pertsch, L. Steidl und R. Zentel, „Three-Dimensional Photonic Crystal Intermediate Reflectors for Enhanced Light-Trapping in Tandem Solar Cells“, *Advanced Materials*, Jg. 23, Nr. 34, S. 3896–3900, 2011. DOI: 10.1002/adma.201101419.
- [80] A. S. Dimitrov und K. Nagayama, „Steady-State Unidirectional Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays“, *Chemical physics letters*, Jg. 243, Nr. 5-6, S. 462–468, 1995. DOI: 10.1016/0009-2614(95)00837-T.
- [81] K. Nagayama, „Two-Dimensional Self-Assembly of Colloids in Thin Liquid Films“, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Jg. 109, S. 363–374, 1996. DOI: 10.1016/0927-7757(95)03467-6.
- [82] M. Yamaki, J. Higo und K. Nagayama, „Size-Dependent Separation of Colloidal Particles in Two-Dimensional Convective Self-Assembly“, *Langmuir*, Jg. 11, Nr. 8, S. 2975–2978, 1995. DOI: 10.1021/1a00008a021.
- [83] A. K. Atmuri, S. R. Bhatia und A. F. Routh, „Autostratification in Drying Colloidal Dispersions: Effect of Particle Interactions“, *Langmuir*, Jg. 28, Nr. 5, S. 2652–2658, 2012. DOI: 10.1021/1a2039762.
- [84] Y. Mao, M. E. Cates und H. N. W. Lekkerkerker, „Depletion Force in Colloidal Systems“, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Jg. 222, Nr. 1, S. 10–24, 1995. DOI: 10.1016/0378-4371(95)00206-5.
- [85] P. Hanarp, D. Sutherland, J. Gold und B. Kasemo, „Nanostructured Model Biomaterial Surfaces Prepared by Colloidal Lithography“, *Nanostructured Materials*, Jg. 12, Nr. 1-4, S. 429–432, 1999. DOI: 10.1016/S0965-9773(99)00151-8.
- [86] Z. Adamczyk und P. Weroński, „Application of the DLVO Theory for Particle Deposition Problems“, *Advances in Colloid and Interface Science*, Jg. 83, Nr. 1-3, S. 137–226, 1999. DOI: 10.1016/S0001-8686(99)00009-3.
- [87] P. Hanarp, D. S. Sutherland, J. Gold und B. Kasemo, „Control of Nanoparticle Film Structure for Colloidal Lithography“, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Jg. 214, Nr. 1, S. 23–36, 2003. DOI: 10.1016/S0927-7757(02)00367-9.
- [88] H. Fredriksson, Y. Alaverdyan, A. Dmitriev, C. Langhammer, D. S. Sutherland, M. Zäch und B. Kasemo, „Hole-Mask Colloidal Lithography“, *Advanced Materials*, Jg. 19, Nr. 23, S. 4297–4302, 2007. DOI: 10.1002/adma.200700680.
- [89] R. Walter, A. Tittl, A. Berrier, F. Sterl, T. Weiss und H. Giessen, „Large-Area Low-Cost Tunable Plasmonic Perfect Absorber in the Near Infrared by Colloidal Etching Lithography“, *Advanced Optical Materials*, Jg. 3, Nr. 3, S. 398–403, 2015. DOI: 10.1002/adom.201400545.

- [90] P. M. Piechulla, L. Muehlenbein, R. B. Wehrspohn, S. Nanz, A. Abass, C. Rockstuhl und A. Sprafke, „Fabrication of Nearly-Hyperuniform Substrates by Tailored Disorder for Photonic Applications“, *Advanced Optical Materials*, Jg. 6, Nr. 7, S. 1701272, 2018. DOI: 10.1002/adom.201701272.
- [91] M. Otto, M. Kroll, T. Käsebier, R. Salzer, A. Tünnermann und R. B. Wehrspohn, „Extremely low surface recombination velocities in black silicon passivated by atomic layer deposition“, *Applied Physics Letters*, Jg. 100, Nr. 19, S. 191603, 2012. DOI: 10.1063/1.4714546.
- [92] H. Liu und S. J. Paddison, „Direct calculation of the X-ray structure factor of ionic liquids“, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Jg. 18, Nr. 16, S. 11000–11007, 2016. DOI: 10.1039/C5CP06199G.
- [93] P. B. Warren, „A theory of void formation in charge-stabilized colloidal suspensions at low ionic strength“, *The Journal of Chemical Physics*, Jg. 112, Nr. 10, S. 4683–4698, 2000. DOI: 10.1063/1.481024.
- [94] Z. Adamczyk, M. Zembala, B. Siwek und P. Warszyński, „Structure and Ordering in Localized Adsorption of Particles“, *Journal of colloid and interface science*, Jg. 140, Nr. 1, S. 123–137, 1990. DOI: 10.1016/0021-9797(90)90329-M.
- [95] M. R. Oberholzer, J. M. Stankovich, S. L. Carnie, D. Y. C. Chan und A. M. Lenhoff, „2-D and 3-D Interactions in Random Sequential Adsorption of Charged Particles“, *Journal of Colloid and Interface Science*, Jg. 194, Nr. 1, S. 138–153, 1997. DOI: 10.1006/jcis.1997.5095.
- [96] G. Zhang und S. Torquato, „Precise Algorithm to Generate Random Sequential Addition of Hard Hyperspheres at Saturation“, *Physical Review E*, Jg. 88, Nr. 5, S. 053312, 2013. DOI: 10.1103/PhysRevE.88.053312.
- [97] S. Torquato, *Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013.
- [98] T. Zemb und P. Lindner, *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*. Amsterdam, Boston: Elsevier, 2002.
- [99] M. Born und E. Wolf, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. Cambridge University Press, 2013.
- [100] M. A. Klatt, J. Kim und S. Torquato, „Cloaking the Underlying Long-Range Order of Randomly Perturbed Lattices“, *Physical Review E*, Jg. 101, Nr. 3, S. 032118, 2020. DOI: 10.1103/PhysRevE.101.032118.
- [101] S. Torquato, G. Zhang und F. H. Stillinger, „Ensemble Theory for Stealthy Hyperuniform Disordered Ground States“, *Physical Review X*, Jg. 5, Nr. 2, 2015. DOI: 10.1103/PhysRevX.5.021020.
- [102] S. Torquato, O. U. Uche und F. H. Stillinger, „Random sequential addition of hard spheres in high Euclidean dimensions“, *Physical Review E*, Jg. 74, Nr. 6, S. 061308, 2006. DOI: 10.1103/PhysRevE.74.061308.
- [103] „Materialeigenschaften“, microParticles GmbH. (2020), Adresse: <https://microparticles.de/eigenschaften.html> (besucht am 13.07.2020).

- [104] X. Jiang, T. Herricks und Y. Xia, „Monodispersed Spherical Colloids of Titania: Synthesis, Characterization, and Crystallization“, *Advanced Materials*, Jg. 15, Nr. 14, S. 1205–1209, 2003. DOI: 10.1002/adma.200305105.
- [105] P. M. Piechulla, B. Fuhrmann, E. Slivina, C. Rockstuhl, R. B. Wehrspohn und A. N. Sprafke, „Tailored Light Scattering through Hyperuniform Disorder in Self-Organized Arrays of High-Index Nanodisks“, *Advanced Optical Materials*, Jg. 9, Nr. 7, S. 2100186, 2021. DOI: 10.1002/adom.202100186.
- [106] J. Pomplun, S. Burger, L. Zschiedrich und F. Schmidt, „Adaptive finite element method for simulation of optical nano structures“, *physica status solidi (b)*, Jg. 244, Nr. 10, S. 3419–3434, 2007. DOI: 10.1002/pssb.200743192.
- [107] L. Mandel und E. Wolf, *Optical Coherence and Quantum Optics*. Cambridge University Press, 1995.
- [108] M. Steglich, T. Käsebier, M. Zilk, T. Pertsch, E.-B. Kley und A. Tünnermann, „The Structural and Optical Properties of Black Silicon by Inductively Coupled Plasma Reactive Ion Etching“, *Journal of Applied Physics*, Jg. 116, Nr. 17, S. 173503, 2014. DOI: 10.1063/1.4900996.
- [109] M. Gaudig, J. Hirsch, T. Schneider, A. N. Sprafke, J. Ziegler, N. Bernhard und R. B. Wehrspohn, „Properties of Black Silicon Obtained at Room-Temperature by Different Plasma Modes“, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Jg. 33, Nr. 5, 05E132, 2015. DOI: 10.1116/1.4929540.
- [110] J. van de Groep, P. Spinelli und A. Polman, „Single-Step Soft-Imprinted Large-Area Nanopatterned Antireflection Coating“, *Nano Letters*, Jg. 15, Nr. 6, S. 4223–4228, 2015. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b01623.
- [111] D. Chen, „Anti-reflection (AR) coatings made by sol–gel processes: A review“, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Jg. 68, Nr. 3, S. 313–336, 2001. DOI: 10.1016/S0927-0248(00)00365-2.
- [112] R. B. Stephens und G. D. Cody, „Optical reflectance and transmission of a textured surface“, *Thin Solid Films*, Jg. 45, Nr. 1, S. 19–29, 1977. DOI: 10.1016/0040-6090(77)90197-3.
- [113] B. Harbecke, „Coherent and incoherent reflection and transmission of multilayer structures“, *Applied Physics B Photophysics and Laser Chemistry*, Jg. 39, Nr. 3, S. 165–170, 1986. DOI: 10.1007/BF00697414.
- [114] E. B. Grann, M. G. Moharam und D. A. Pommet, „Optimal design for antireflective tapered two-dimensional subwavelength grating structures“, *Journal of the Optical Society of America A*, Jg. 12, Nr. 2, S. 333–339, 1995. DOI: 10.1364/JOSAA.12.000333.
- [115] W. Shockley und H. J. Queisser, „Detailed Balance Limit of Efficiency of P-n Junction Solar Cells“, *Journal of Applied Physics*, Jg. 32, Nr. 3, S. 510–519, 1961. DOI: 10.1063/1.1736034.
- [116] B. Ehrler, E. M. Hutter und J. J. Berry, „The Complicated Morality of Named Inventions“, *ACS Energy Letters*, Jg. 6, Nr. 2, S. 565–567, 2021. DOI: 10.1021/acsenenergylett.0c02657.

- [117] D. Hernández, T. Trifonov, M. Garín und R. Alcubilla, „Silicon Millefeuille”: From a Silicon Wafer to Multiple Thin Crystalline Films in a Single Step“, *Applied Physics Letters*, Jg. 102, Nr. 17, S. 172 102, 2013. DOI: 10.1063/1.4803009.
- [118] Y. Rong, Y. Hu, A. Mei, H. Tan, M. I. Saidaminov, S. I. Seok, M. D. McGehee, E. H. Sargent und H. Han, „Challenges for commercializing perovskite solar cells“, *Science*, Jg. 361, Nr. 6408, eaat8235, 2018. DOI: 10.1126/science.aat8235.
- [119] Y. Galagan, „Perovskite Solar Cells: Toward Industrial-Scale Methods“, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Jg. 9, Nr. 15, S. 4326–4335, 2018. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b01356.
- [120] M. Florescu und G. Gkantzounis, „Hyperuniform Disordered Structures for Enhanced Light Absorption“, *Physics, Simulation, and Photonic Engineering of Photovoltaic Devices VII*, Bd. 10527, San Francisco: International Society for Optics and Photonics, 2018, 105270J. DOI: 10.1117/12.2290368.
- [121] Z. Li, T. Ma, H. Yang, L. Lu und R. Wang, „Transparent and Colored Solar Photovoltaics for Building Integration“, *Solar RRL*, Jg. 5, Nr. 3, S. 2 000 614, 2020. DOI: 10.1002/solr.202000614.
- [122] W. Duan, K. Bittkau, A. Lambertz, K. Qiu, Z. Yao, P. Steuter, D. Qiu, U. Rau und K. Ding, „Improved Infrared Light Management with Transparent Conductive Oxide/Amorphous Silicon Back Reflector in High-Efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells“, *Solar RRL*, S. 2 000 576, 2021. DOI: 10.1002/solr.202000576.
- [123] J. Sutter, D. Eisenhauer, P. Wagner, A. B. M. Vilches, B. Rech, B. Stannowski und C. Becker, „Tailored Nanostructures for Light Management in Silicon Heterojunction Solar Cells“, *Solar RRL*, Jg. 4, Nr. 12, S. 2 000 484, 2020. DOI: 10.1002/solr.202000484.
- [124] E. C. Garnett, B. Ehrler, A. Polman und E. Alarcon-Llado, „Photonics for Photovoltaics: Advances and Opportunities“, *ACS Photonics*, Jg. 8, Nr. 1, S. 61–70, 2021. DOI: 10.1021/acsp Photonics.0c01045.
- [125] I. Staude, A. E. Miroshnichenko, M. Decker, N. T. Fofang, S. Liu, E. Gonzales, J. Dominguez, T. S. Luk, D. N. Neshev, I. Brener und Y. Kivshar, „Tailoring Directional Scattering through Magnetic and Electric Resonances in Subwavelength Silicon Nanodisks“, *ACS Nano*, Jg. 7, Nr. 9, S. 7824–7832, 2013. DOI: 10.1021/nn402736f.
- [126] J. van de Groep und A. Polman, „Designing dielectric resonators on substrates: Combining magnetic and electric resonances“, *Optics Express*, Jg. 21, Nr. 22, S. 26 285–26 302, 2013. DOI: 10.1364/OE.21.026285.
- [127] M. Kerker, D.-S. Wang und C. L. Giles, „Electromagnetic scattering by magnetic spheres“, *Journal of the Optical Society of America*, Jg. 73, Nr. 6, S. 765–767, 1983. DOI: 10.1364/JOSA.73.000765.
- [128] P. Spinelli, M. A. Verschuuren und A. Polman, „Broadband omnidirectional anti-reflection coating based on subwavelength surface Mie resonators“, *Nature Communications*, Jg. 3, Nr. 1, S. 692, 2012. DOI: 10.1038/ncomms1691.

- [129] P. Spinelli, F. Lenzmann, A. Weeber und A. Polman, „Effect of EVA Encapsulation on Antireflection Properties of Mie Nanoscatterers for c-Si Solar Cells“, *IEEE Journal of Photovoltaics*, Jg. 5, Nr. 2, S. 559–564, 2015. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2015.2392948.
- [130] L. Stevens, N. Tucher, O. Höhn, H. Hauser, C. Müller und B. Bläsi, „Broadband antireflection Mie scatterers revisited—a solar cell and module analysis“, *Optics Express*, Jg. 27, Nr. 8, A524–A535, 2019. DOI: 10.1364/OE.27.00A524.
- [131] I. Fernandez-Corbaton, „Forward and backward helicity scattering coefficients for systems with discrete rotational symmetry“, *Optics Express*, Jg. 21, Nr. 24, S. 29 885–29 893, 2013. DOI: 10.1364/OE.21.029885.
- [132] E. Slivina, A. Abass, D. Bätzner, B. Strahm, C. Rockstuhl und I. Fernandez-Corbaton, „Insights into Backscattering Suppression in Solar Cells from the Helicity-Preservation Point of View“, *Physical Review Applied*, Jg. 12, Nr. 5, S. 054003, 2019. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.12.054003.
- [133] T. Bottein, T. Wood, T. David, J. B. Claude, L. Favre, I. Berbézier, A. Ronda, M. Abbarchi und D. Grosso, „“Black” Titania Coatings Composed of Sol-Gel Imprinted Mie Resonators Arrays“, *Advanced Functional Materials*, Jg. 27, Nr. 2, S. 1 604 924, 2017.
- [134] M. A. Verschuuren, M. Megens, Y. Ni, H. van Sprang und A. Polman, „Large area nanoimprint by substrate conformal imprint lithography (SCIL)“, *Advanced Optical Technologies*, Jg. 6, Nr. 3-4, S. 243–264, 2017. DOI: 10.1515/aot-2017-0022.
- [135] D. Visser, D. Y. Chen, Y. Désières, A. P. Ravishankar und S. Anand, „Embossed Mie resonator arrays composed of compacted TiO<sub>2</sub> nanoparticles for broadband anti-reflection in solar cells“, *Scientific Reports*, Jg. 10, Nr. 1, S. 12 527, 2020. DOI: 10.1038/s41598-020-69518-6.
- [136] P. M. Piechulla, E. Slivina, D. Bätzner, I. Fernandez-Corbaton, P. Dhawan, R. B. Wehrspohn, A. N. Sprafke und C. Rockstuhl, „Antireflective Huygens’ Metasurface with Correlated Disorder Made from High-Index Disks Implemented into Silicon Heterojunction Solar Cells“, *ACS Photonics*, Jg. 8, Nr. 12, S. 3476–3485, 2021. DOI: 10.1021/acsp Photonics.1c00601.
- [137] ASTM G173-03(2020), *Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface*. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 2020.
- [138] N. Bassi, C. Clerc, Y. Pelet, J. Hiller, V. Fakhfour, C. Droz, M. Despeisse, J. Levrat, A. Faes und D. Bätzner, „GridTouch: Innovative Solution for Accurate IV Measurement of Busbarless Cells in Production and Laboratory Environments“, *Proc. of 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Amsterdam, 2014, S. 1180.
- [139] C. Schinke, P. Christian Peest, J. Schmidt, R. Brendel, K. Bothe, M. R. Vogt, I. Kröger, S. Winter, A. Schirmacher, S. Lim, H. T. Nguyen und D. MacDonald, „Uncertainty Analysis for the Coefficient of Band-to-Band Absorption of Crystalline Silicon“, *AIP Advances*, Jg. 5, Nr. 6, S. 067 168, 2015. DOI: 10.1063/1.4923379.

- [140] Z. C. Holman, M. Filipič, A. Descoeurdes, S. De Wolf, F. Smole, M. Topič und C. Ballif, „Infrared Light Management in High-Efficiency Silicon Heterojunction and Rear-Passivated Solar Cells“, *Journal of Applied Physics*, Jg. 113, Nr. 1, S. 013 107, 2013. DOI: 10.1063/1.4772975.
- [141] B.-M. Meiners, S. Holinski, P. Schäfer, S. Hohage und D. Borchert, „Investigation of Anti-Reflection-Coating Stacks for Silicon Heterojunction Solar Cells“, *Proc. of 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Amsterdam, 2014.
- [142] K. R. McIntosh und S. C. Baker-Finch, „OPAL 2: Rapid Optical Simulation of Silicon Solar Cells“, *2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Austin, TX, USA, 2012, S. 000 265–000 271. DOI: 10.1109/PVSC.2012.6317616.
- [143] E. Slivina, D. Bätzner, R. Schmager, M. Langenhorst, J. Lehr, U. W. Paetzold, U. Lemmer und C. Rockstuhl, „The Annual Energy Yield of Mono- and Bifacial Silicon Heterojunction Solar Modules with High-Index Dielectric Nanodisk Arrays as Anti-Reflective and Light Trapping Structures“, *arXiv:2106.11820 [physics]*, 2021. arXiv: 2106.11820 [physics].
- [144] A.-K. Volk, N. Tucher, J. Seiffe, H. Hauser, M. Zimmer, B. Blasi, M. Hofmann und J. Rentsch, „Honeycomb Structure on Multi-crystalline Silicon Al-BSF Solar Cell With 17.8% Efficiency“, *IEEE Journal of Photovoltaics*, Jg. 5, Nr. 4, S. 1027–1033, 2015. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2015.2402757.
- [145] P. Piechulla, J. Seiffe, M. Hofmann, J. Rentsch und R. Preu, „Increased Ion Energies for Texturing in a High-Throughput Plasma Tool“, *Proc. of 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Hamburg, 2011. DOI: 10.4229/26thEUPVSEC2011-2CV.2.16.
- [146] Y. Huang, E.-L. Hsiang, M.-Y. Deng und S.-T. Wu, „Mini-LED, Micro-LED and OLED displays: Present status and future perspectives“, *Light: Science & Applications*, Jg. 9, Nr. 1, S. 105, 2020. DOI: 10.1038/s41377-020-0341-9.
- [147] K. Saxena, V. K. Jain und D. S. Mehta, „A review on the light extraction techniques in organic electroluminescent devices“, *Optical Materials*, Jg. 32, Nr. 1, S. 221–233, 2009. DOI: 10.1016/j.optmat.2009.07.014.
- [148] J. B. Preinfalk, F. R. Schackmar, T. Lampe, A. Egel, T. D. Schmidt, W. Brütting, G. Gomard und U. Lemmer, „Tuning the Microcavity of Organic Light Emitting Diodes by Solution Processable Polymer–Nanoparticle Composite Layers“, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Jg. 8, Nr. 4, S. 2666–2672, 2016. DOI: 10.1021/acsami.5b10717.
- [149] T. D. Schmidt, T. Lampe, D. Sylvinson M. R., P. I. Djurovich, M. E. Thompson und W. Brütting, „Emitter Orientation as a Key Parameter in Organic Light-Emitting Diodes“, *Physical Review Applied*, Jg. 8, Nr. 3, S. 037 001, 2017. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.8.037001.
- [150] J. B. Preinfalk, T. Eiselt, T. Wehlius, V. Rohnacher, T. Hanemann, G. Gomard und U. Lemmer, „Large-Area Screen-Printed Internal Extraction Layers for Organic Light-Emitting Diodes“, *ACS Photonics*, Jg. 4, Nr. 4, S. 928–933, 2017. DOI: 10.1021/acsp Photonics.6b01027.

- [151] W. H. Koo, W. Youn, P. Zhu, X.-H. Li, N. Tansu und F. So, „Light Extraction of Organic Light Emitting Diodes by Defective Hexagonal-Close-Packed Array“, *Advanced Functional Materials*, Jg. 22, Nr. 16, S. 3454–3459, 2012. DOI: 10.1002/adfm.201200876.
- [152] S. Jeon, J.-W. Kang, H.-D. Park, J.-J. Kim, J. R. Youn, J. Shim, J.-h. Jeong, D.-G. Choi, K.-D. Kim, A. O. Altun, S.-H. Kim und Y.-H. Lee, „Ultraviolet Nanoimprinted Polymer Nanostructure for Organic Light Emitting Diode Application“, *Applied Physics Letters*, Jg. 92, Nr. 22, S. 223307, 2008. DOI: 10.1063/1.2939554.
- [153] „4,4',4''-Tris(N-3-methylphenyl-N-phenylamino)Triphenylamine“, ChemBK CAS Database. (2021), Adresse: [https://www.chembk.com/en/chem/4,4',4''-Tris\(N-3-methylphenyl-N-phenylamino\)triphenylamine](https://www.chembk.com/en/chem/4,4',4''-Tris(N-3-methylphenyl-N-phenylamino)triphenylamine) (besucht am 02.04.2021).
- [154] „Bphen“, ChemBK CAS Database. (2021), Adresse: <https://www.chembk.com/en/chem/Bphen> (besucht am 02.04.2021).
- [155] P.-I. Schneider, N. Srocka, S. Rodt, L. Zschiedrich, S. Reitzenstein und S. Burger, „Numerical optimization of the extraction efficiency of a quantum-dot based single-photon emitter into a single-mode fiber“, *Optics Express*, Jg. 26, Nr. 7, S. 8479, 2018. DOI: 10.1364/OE.26.008479.
- [156] A. Graf, P. Liehm, C. Murawski, S. Hofmann, K. Leo und M. C. Gather, „Correlating the transition dipole moment orientation of phosphorescent emitter molecules in OLEDs with basic material properties“, *Journal of Materials Chemistry C*, Jg. 2, Nr. 48, S. 10298–10304, 2014. DOI: 10.1039/C4TC00997E.
- [157] Y. J. Donie, D. Theobald, S. Moghadamzadeh, A. Mertens, I. M. Hossain, U. W. Paetzold, U. Lemmer und G. Gomard, „Planarized and Compact Light Scattering Layers Based on Disordered Titania Nanopillars for Light Extraction in Organic Light Emitting Diodes“, *Advanced Optical Materials*, S. 2001610, 2020. DOI: 10.1002/adom.202001610.
- [158] „SU-8 2000 Datenblatt“, Kayaku Advanced Materials, Inc. (), Adresse: <https://kayakuam.com/products/su-8-2000/> (besucht am 04.02.2021).
- [159] M. Rubin, „Optical properties of soda lime silica glasses“, *Solar Energy Materials*, Jg. 12, Nr. 4, S. 275–288, 1985. DOI: 10.1016/0165-1633(85)90052-8.
- [160] „Parameter Reference“, JCMsuite's Documentation. (2020), Adresse: <https://www.jcmwave.com/docs/> (besucht am 23.10.2020).
- [161] S. Atkinson, F. H. Stillinger und S. Torquato, „Existence of isostatic, maximally random jammed monodisperse hard-disk packings“, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Jg. 111, Nr. 52, S. 18436–18441, 2014. DOI: 10.1073/pnas.1408371112.
- [162] M. A. Klatt, J. Lovrić, D. Chen, S. C. Kapfer, F. M. Schaller, P. W. A. Schönhofer, B. S. Gardiner, A.-S. Smith, G. E. Schröder-Turk und S. Torquato, „Universal hidden order in amorphous cellular geometries“, *Nature Communications*, Jg. 10, Nr. 1, S. 811, 2019. DOI: 10.1038/s41467-019-08360-5.

- [163] D. Chen, E. Lomba und S. Torquato, „Binary mixtures of charged colloids: A potential route to synthesize disordered hyperuniform materials“, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Jg. 20, Nr. 26, S. 17 557–17 562, 2018. DOI: 10.1039/C8CP02616E.
- [164] I. B. Ramsteiner, K. E. Jensen, D. A. Weitz und F. Spaepen, „Experimental observation of the crystallization of hard-sphere colloidal particles by sedimentation onto flat and patterned surfaces“, *Physical Review E*, Jg. 79, Nr. 1, S. 011 403, 2009. DOI: 10.1103/PhysRevE.79.011403.
- [165] P. Wette, A. Engelbrecht, R. Salh, I. Klassen, D. Menke, D. M. Herlach, S. V. Roth und H. J. Schöpe, „Competition between heterogeneous and homogeneous nucleation near a flat wall“, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Jg. 21, Nr. 46, S. 464 115, 2009. DOI: 10.1088/0953-8984/21/46/464115.
- [166] M. Giersig und P. Mulvaney, „Formation of ordered two-dimensional gold colloid lattices by electrophoretic deposition“, *The Journal of Physical Chemistry*, Jg. 97, Nr. 24, S. 6334–6336, 1993. DOI: 10.1021/j100126a003.
- [167] O. O. Van der Biest und L. J. Vandeperre, „Electrophoretic Deposition of Materials“, *Annual Review of Materials Science*, Jg. 29, Nr. 1, S. 327–352, 1999. DOI: 10.1146/annurev.matsci.29.1.327.
- [168] B. Ferrari und R. Moreno, „EPD kinetics: A review“, *Journal of the European Ceramic Society*, Jg. 30, Nr. 5, S. 1069–1078, 2010. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.08.022.
- [169] W. M. Choi und O. O. Park, „The fabrication of micropatterns of a 2D colloidal assembly by electrophoretic deposition“, *Nanotechnology*, Jg. 17, Nr. 1, S. 325–329, 2006. DOI: 10.1088/0957-4484/17/1/056.
- [170] M. Trau, D. A. Saville und I. A. Aksay, „Field-Induced Layering of Colloidal Crystals“, *Science*, Jg. 272, Nr. 5262, S. 706–709, 1996. DOI: 10.1126/science.272.5262.706.
- [171] M. Trau, D. A. Saville und I. A. Aksay, „Assembly of Colloidal Crystals at Electrode Interfaces“, *Langmuir*, Jg. 13, Nr. 24, S. 6375–6381, 1997. DOI: 10.1021/1a970568u.
- [172] Böhmer, „In Situ Observation of 2-Dimensional Clustering during Electrophoretic Deposition“, *Langmuir*, Jg. 12, Nr. 24, S. 5747–5750, 1996. DOI: 10.1021/1a960183w.
- [173] R. Subasri und T. Shinohara, „Investigations on SnO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> composite photoelectrodes for corrosion protection“, *Electrochemistry Communications*, Jg. 5, Nr. 10, S. 897–902, 2003. DOI: 10.1016/j.elecom.2003.08.016.
- [174] C. Huang, Y. Su und S. Wu, „The effect of solvent on the etching of ITO electrode“, *Materials Chemistry and Physics*, Jg. 84, Nr. 1, S. 146–150, 2004. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2003.11.021.
- [175] A. G. Belobaba, A. G. Zelinskiy, A. A. Gusev und A. I. Masliy, „Electrochemical Stability of Indium-Tin Oxides“, *Chemistry for Sustainable Development*, Jg. 22, Nr. 4, S. 401–406, 2014.
- [176] J.-P. Hansen und L. Verlet, „Phase Transitions of the Lennard-Jones System“, *Physical Review*, Jg. 184, Nr. 1, S. 151–161, 1969. DOI: 10.1103/PhysRev.184.151.

- [177] R. Dreyfus, Y. Xu, T. Still, L. A. Hough, A. G. Yodh und S. Torquato, „Diagnosing hyperuniformity in two-dimensional, disordered, jammed packings of soft spheres“, *Physical Review E*, Jg. 91, Nr. 1, 2015. DOI: 10.1103/PhysRevE.91.012302.
- [178] A. Brodin, A. Nych, U. Ognysta, B. Lev und V. Nazarenko, „Melting of 2D liquid crystal colloidal structure“, *Condensed Matter Physics*, Jg. 13, Nr. 3, S. 33 601, 2010.
- [179] J. Q. Broughton, G. H. Gilmer und J. D. Weeks, „Molecular-Dynamics Study of Melting in Two Dimensions. Inverse-twelfth-power Interaction“, *Physical Review B*, Jg. 25, Nr. 7, S. 4651–4669, 1982. DOI: 10.1103/PhysRevB.25.4651.
- [180] P. Dillmann, G. Maret und P. Keim, „Comparison of 2D melting criteria in a colloidal system“, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Jg. 24, Nr. 46, S. 464 118, 2012. DOI: 10.1088/0953-8984/24/46/464118.
- [181] J. L. Yarnell, M. J. Katz, R. G. Wenzel und S. H. Koenig, „Structure Factor and Radial Distribution Function for Liquid Argon at 85 °K“, *Physical Review A*, Jg. 7, Nr. 6, S. 2130–2144, 1973. DOI: 10.1103/PhysRevA.7.2130.
- [182] W. G. Hoover und F. H. Ree, „Melting Transition and Communal Entropy for Hard Spheres“, *The Journal of Chemical Physics*, Jg. 49, Nr. 8, S. 3609–3617, 1968. DOI: 10.1063/1.1670641.
- [183] P. N. Pusey und W. Van Megen, „Phase Behaviour of Concentrated Suspensions of Nearly Hard Colloidal Spheres“, *Nature*, Jg. 320, Nr. 6060, S. 340–342, 1986. DOI: 10.1038/320340a0.
- [184] L. Santen und W. Krauth, „Liquid, Glass and Crystal in Two-dimensional Hard disks“, *arXiv:cond-mat/0107459*, 2001. arXiv: cond-mat/0107459.
- [185] S. Karthika, T. K. Radhakrishnan und P. Kalaiichelvi, „A Review of Classical and Nonclassical Nucleation Theories“, *Crystal Growth & Design*, Jg. 16, Nr. 11, S. 6663–6681, 2016. DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00794.
- [186] K. Sandomirski, E. Allahyarov, H. Löwen und S. U. Egelhaaf, „Heterogeneous crystallization of hard-sphere colloids near a wall“, *Soft Matter*, Jg. 7, Nr. 18, S. 8050–8055, 2011. DOI: 10.1039/c1sm05346a.
- [187] M. Marechal und M. Dijkstra, „Crystallization of colloidal hard spheres under gravity“, *Physical Review E*, Jg. 75, Nr. 6, S. 061 404, 2007. DOI: 10.1103/PhysRevE.75.061404.
- [188] M. Marechal, M. Hermes und M. Dijkstra, „Stacking in Sediments of Colloidal Hard Spheres“, *The Journal of Chemical Physics*, Jg. 135, Nr. 3, S. 034 510, 2011. DOI: 10.1063/1.3609103.
- [189] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson und M. Ronchetti, „Bond-orientational order in liquids and glasses“, *Physical Review B*, Jg. 28, Nr. 2, S. 784–805, 1983. DOI: 10.1103/PhysRevB.28.784.
- [190] G. Zhang, F. H. Stillinger und S. Torquato, „The Perfect Glass Paradigm: Disordered Hyperuniform Glasses Down to Absolute Zero“, *Scientific Reports*, Jg. 6, Nr. 1, S. 36 963, 2016. DOI: 10.1038/srep36963.

- [191] J. Ricouvier, R. Pierrat, R. Carminati, P. Tabeling und P. Yazhgur, „Optimizing Hyperuniformity in Self-Assembled Bidisperse Emulsions“, *Physical Review Letters*, Jg. 119, Nr. 20, S. 208001, 2017. DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.208001.
- [192] B. I. Halperin und D. R. Nelson, „Theory of Two-Dimensional Melting“, *Physical Review Letters*, Jg. 41, Nr. 2, S. 121–124, 1978. DOI: 10.1103/PhysRevLett.41.121.
- [193] D. N. Perera und P. Harrowell, „Stability and structure of a supercooled liquid mixture in two dimensions“, *Physical Review E*, Jg. 59, Nr. 5, S. 5721–5743, 1999. DOI: 10.1103/PhysRevE.59.5721.
- [194] S. R. Williams, I. K. Snook und W. van Meegen, „Molecular dynamics study of the stability of the hard sphere glass“, *Physical Review E*, Jg. 64, Nr. 2, S. 021506, 2001. DOI: 10.1103/PhysRevE.64.021506.
- [195] J.-P. Hansen und I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*. London, Oxford, Boston, New York und San Diego: Academic Press, 2006.
- [196] T. M. Hain, M. A. Klatt und G. E. Schröder-Turk, „Low-temperature statistical mechanics of the Quantizer problem: Fast quenching and equilibrium cooling of the three-dimensional Voronoi liquid“, *The Journal of Chemical Physics*, Jg. 153, Nr. 23, S. 234505, 2020. DOI: 10.1063/5.0029301.
- [197] Z. Ma, E. Lomba und S. Torquato, „Optimized Large Hyperuniform Binary Colloidal Suspensions in Two Dimensions“, *Physical Review Letters*, Jg. 125, Nr. 6, S. 068002, 2020. DOI: 10.1103/PhysRevLett.125.068002.
- [198] A. L. Thorneywork, S. K. Schnyder, D. G. A. L. Aarts, J. Horbach, R. Roth und R. P. A. Dullens, „Structure factors in a two-dimensional binary colloidal hard sphere system“, *Molecular Physics*, Jg. 116, Nr. 21-22, S. 3245–3257, 2018. DOI: 10.1080/00268976.2018.1492745.
- [199] E. F. Pecora, A. Cordaro, P. G. Kik und M. L. Brongersma, „Broadband Antireflection Coatings Employing Multiresonant Dielectric Metasurfaces“, *ACS Photonics*, Jg. 5, Nr. 11, S. 4456–4462, 2018. DOI: 10.1021/acsp Photonics.8b00913.
- [200] C. E. Zachary, Y. Jiao und S. Torquato, „Hyperuniform Long-Range Correlations are a Signature of Disordered Jammed Hard-Particle Packings“, *Physical Review Letters*, Jg. 106, Nr. 17, S. 178001, 2011. DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.178001.
- [201] C. E. Zachary, „Characterizing Fluctuations in the Structures of Many-Particle Distributions and Random Heterogeneous Media“, Diss., Princeton University, 2011.

# Eigene Publikationen

Hier aufgelistet sind nur eigene Publikationen, die im fachlichen Zusammenhang mit der Dissertation stehen. Beiträge zu anderen Themen sind unten separat aufgeführt.

## Zeitschriftenartikel

- P. M. Piechulla, L. Muehlenbein, R. B. Wehrspohn, S. Nanz, A. Abass, C. Rockstuhl und A. Sprafke, „Fabrication of Nearly-Hyperuniform Substrates by Tailored Disorder for Photonic Applications“, *Advanced Optical Materials*, Jg. 6, Nr. 7, S. 1701–272, 2018. DOI: 10.1002/adom.201701272
- P. M. Piechulla, B. Fuhrmann, E. Slivina, C. Rockstuhl, R. B. Wehrspohn und A. N. Sprafke, „Tailored Light Scattering through Hyperuniform Disorder in Self-Organized Arrays of High-Index Nanodisks“, *Advanced Optical Materials*, Jg. 9, Nr. 7, S. 2100–186, 2021. DOI: 10.1002/adom.202100186
- P. M. Piechulla, E. Slivina, D. Bätzner, I. Fernandez-Corbaton, P. Dhawan, R. B. Wehrspohn, A. N. Sprafke und C. Rockstuhl, „Antireflective Huygens’ Metasurface with Correlated Disorder Made from High-Index Disks Implemented into Silicon Heterojunction Solar Cells“, *ACS Photonics*, Jg. 8, Nr. 12, S. 3476–3485, 2021. DOI: 10.1021/acsp Photonics.1c00601
- S. Nanz, A. Abass, P. M. Piechulla, A. Sprafke, R. B. Wehrspohn und C. Rockstuhl, „Strategy for Tailoring the Size Distribution of Nanospheres to Optimize Rough Backreflectors of Solar Cells“, *Optics Express*, Jg. 26, Nr. 2, A111–A123, 2018. DOI: 10.1364/OE.26.00A111
- S. Nanz, A. Abass, P. M. Piechulla, A. Sprafke, R. B. Wehrspohn und C. Rockstuhl, „Light-Trapping Front Textures for Solar Cells from Tailored Mixtures of Nanospheres: A Numerical Study“, *physica status solidi (a)*, Jg. 215, Nr. 24, S. 1800–699, 2018. DOI: 10.1002/pssa.201800699

## Konferenzbeiträge

Vorträge (als Vortragender):

- A. Sprafke, P. Piechulla, D. Schneevoigt, F. Bub, R. B. Wehrspohn, M. Smeets, A. Hoffmann, K. Bittkau, R. Carius und S. Wiesendanger, „Photonic Crystal Backside Structures for PV Applications“, *Optical Nanostructures and Advanced Materials for Photovoltaics*, Ser. PTh2A–4, Leipzig: Optical Society of America, 2016. DOI: 10.1364/PV.2016.PTh2A.4

- P. M. Piechulla, A. Sprafke, R. B. Wehrspohn, S. Nanz, A. Abass und C. Rockstuhl, „Colloid-Defined Scattering Interfaces with Tailored Disorder for PV Applications“, *DPG-Frühjahrstagung Der Sektion Kondensierte Materie*, Ser. O 69.4: Plasmonics and Nanooptics VI: Light-Matter Interactions and Characterisation, Dresden, 2017
- P. M. Piechulla, L. Mühlenbein, S. Nanz, A. Abass, A. Sprafke, C. Rockstuhl, R. B. Wehrspohn, R. B. Wehrspohn und R. B. Wehrspohn, „Tailored Substrate Topographies by Self-Organized Colloidal Particles“, *Light, Energy and the Environment*, Ser. PM4A.3, Boulder: Optical Society of America, 2017. DOI: 10.1364/PV.2017.PM4A.3
- P. M. Piechulla, S. Nanz, A. Sprafke, A. Abass, C. Rockstuhl und R. B. Wehrspohn, „Colloid-Defined Scattering Interfaces with Tailored Topographies for PV Applications“, *DFG SPP1839 Retreat*, Kloster Kostenz, 2017
- P. Piechulla, S. Nanz, A. Sprafke, A. Abass, C. Rockstuhl und R. Wehrspohn, „Fabrication of Nearly-Hyperuniform Substrates by Colloidal Structuring for Photonic Applications“, *MRS Fall Meeting*, Ser. Tailored Disorder—Novel Materials for Advanced Optics and Photonics, EP07.01.06, Boston, 2018
- P. M. Piechulla, S. Nanz, A. Sprafke, A. Abass, C. Rockstuhl und R. B. Wehrspohn, „Self-Assembly of Nanoparticles into Nearly Hyperuniform 2D Structures“, *SPIE Photonics Europe*, Ser. Disordered Photonic Nanostructures II, 10688-27, Strasbourg, 2018
- P. M. Piechulla, A. Sprafke, R. B. Wehrspohn, E. Slivina, S. Nanz, A. Abass und C. Rockstuhl, „Fabrication of Nearly-Hyperuniform Substrates by Colloidal Structuring for Photonic Applications“, *DFG SPP1839 Retreat*, Berlin, 2019

Weitere:

- S. Nanz, A. Abass, P. Piechulla, A. Sprafke, R. Wehrspohn und C. Rockstuhl, „Absorption Enhancement Using Surface Textures Defined by a Monolayer of Tailored Nanospheres“, *Optical Nanostructures and Advanced Materials for Photovoltaics*, Ser. PTh2A-3, Leipzig: Optical Society of America, 2016. DOI: 10.1364/PV.2016.PTh2A.3
- A. Sprafke, P. M. Piechulla, D. Schneevoigt, F. Bub, R. B. Wehrspohn, M. Smeets, A. Hoffmann, K. Bittkau, R. Carius und S. Wiesendanger, „Photonic Crystal Backside Structures for PV Applications“, *Optical Nanostructures and Advanced Materials for Photovoltaics*, Ser. PTh2A-4, Leipzig: Optical Society of America, 2016. DOI: 10.1364/PV.2016.PTh2A.4
- L. Muehlenbein, P. M. Piechulla, A. Sprafke und R. B. Wehrspohn, „Far-Field Characterization of Colloidal Light Management Structures for PV“, *DPG-Frühjahrstagung Der Sektion Kondensierte Materie*, Ser. O 59: Plasmonics and Nanooptics VI (Poster), Dresden, 2017
- A. Sprafke, M. Pollard, P. Piechulla, D. Bagnall, B. Hoex, G. Conibeer und R. B. Wehrspohn, „Mie Resonators as Rearside Light Trapping Structures in Planar Crystalline Silicon Solar Cells“, *Optics for Solar Energy*, Ser. OT3C-5, Singapore: Optical Society of America, 2018. DOI: 10.1364/OSE.2018.OT3C.5

- A. Abass, S. Nanz, P. M. Piechulla, A. Sprafke, R. B. Wehrspohn und C. Rockstuhl, „Tailoring Disordered Structures for Light Management“, *20th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON)*, Bucharest, 2018. DOI: 10.1109/ICTON.2018.8473966
- S. Nanz, A. Abass, P. M. Piechulla, A. Sprafke, R. B. Wehrspohn und C. Rockstuhl, „Strategy for Tailoring Nanospheres for Rough Interfaces in Solar Cells“, *SPIE Photonics Europe*, Ser. Photonics for Solar Energy Systems VII, 106880R, Strasbourg: International Society for Optics and Photonics, 2018. DOI: 10.1117/12.2315800
- P. M. Piechulla, A. Sprafke, R. B. Wehrspohn, S. Nanz, A. Abass, C. Rockstuhl und L. Mühlenbein, „Fabrication of Nearly-Hyperuniform Substrates by Tailored Disorder for Photonic Applications“, *DisoMAT 2019*, Potsdam, 2019
- S. Nanz, A. Abass, E. Slivina, P. M. Piechulla, A. Sprafke, R. B. Wehrspohn und C. Rockstuhl, „Tailored Disorder for the Light Management in Photovoltaics“, *European Quantum Electronics Conference*, München: Optical Society of America, 2019

## Beiträge zu anderen Themen

- P. Piechulla, J. Seiffe, M. Hofmann, J. Rentsch und R. Preu, „Increased Ion Energies for Texturing in a High-Throughput Plasma Tool“, *Proc. of 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Hamburg, 2011. DOI: 10.4229/26thEUPVSEC2011-2CV.2.16
- P. Piechulla, J. Bauer, G. Boehm, H. Paetzelt und T. Arnold, „Etch Mechanism and Temperature Regimes of an Atmospheric Pressure Chlorine-Based Plasma Jet Process“, *Plasma Processes and Polymers*, Jg. 13, Nr. 11, S. 1128–1135, 2016. DOI: 10.1002/ppap.201600071



# Anhang

## 1 Interpolation von Kalibrationsdaten

Um Zwischenwerte für die experimentellen Kalibrationsgraphen zu gewinnen wurden Polynome angeglichen, wobei die Abhängigkeit zur Ionenstärke  $\mu$  logarithmisch skaliert. Für die Parameter  $d_0 = f(\mu, D)$  bzw.  $w = f(\mu, D)$  wurde das gleiche Modell

$$f(\mu, D) = (a_3 \log_e(\mu)^3 + a_2 \log_e(\mu)^2 + a_1 \log_e(\mu) + a_0) \cdot (b_3 D^3 + b_2 D^2 + b_1 D + b_0) + c \quad (1)$$

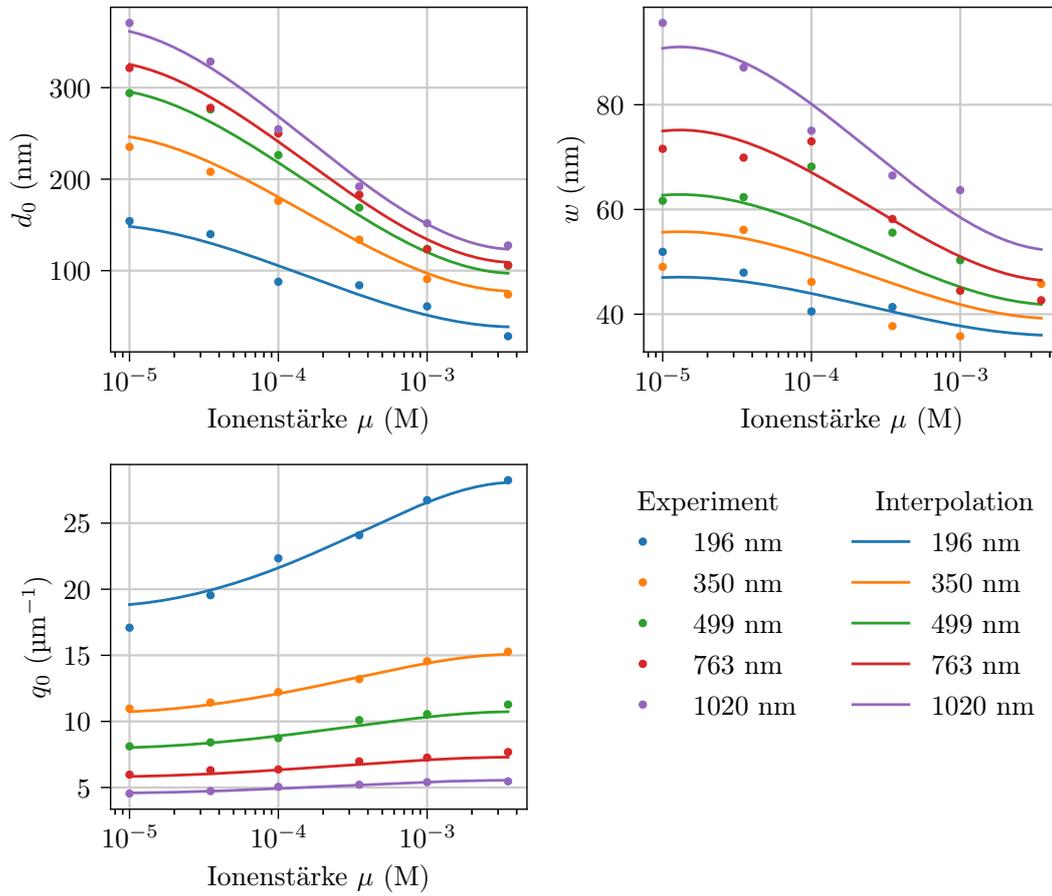
genutzt und die Parameter  $a_i$ ,  $b_i$  und  $c$  jeweils angeglichen. Da das Maximum der radialen Verteilungsfunktion (Abbildung 4.11b) bei  $r_0$  über  $q_0 \approx 2\pi/r_0$  mit dem Maximum des Strukturfaktor verknüpft ist, lässt sich Modell 1 übertragen:

$$q_0(\mu, D) = \frac{2\pi}{d_0(\mu, D) + D + d} \quad (2)$$

Hier ist berücksichtigt, dass  $d_0$  Oberflächenabstände bezeichnet,  $r_0$  aber Mittelpunktabstände, sodass der Partikeldurchmesser  $D$  im Nenner addiert werden muss. Zudem schließt  $d_0$  nur die nächsten Nachbarn ein, was einen weiteren Parameter  $d$  notwendig macht. Alle anderen Parameter sind identisch zu denen von  $d_0$  (Tabelle 1). Die Ergebnisse der Angleichung von 1 und 2 sind in Abbildung 1 gezeigt. Die gezeigten Kurven aus dem Modell stellen Schnitte für die entsprechenden Partikeldurchmesser  $D$  durch die in die Abbildung 4.12 (rechts) gezeigten, angeglichenen Flächen dar.

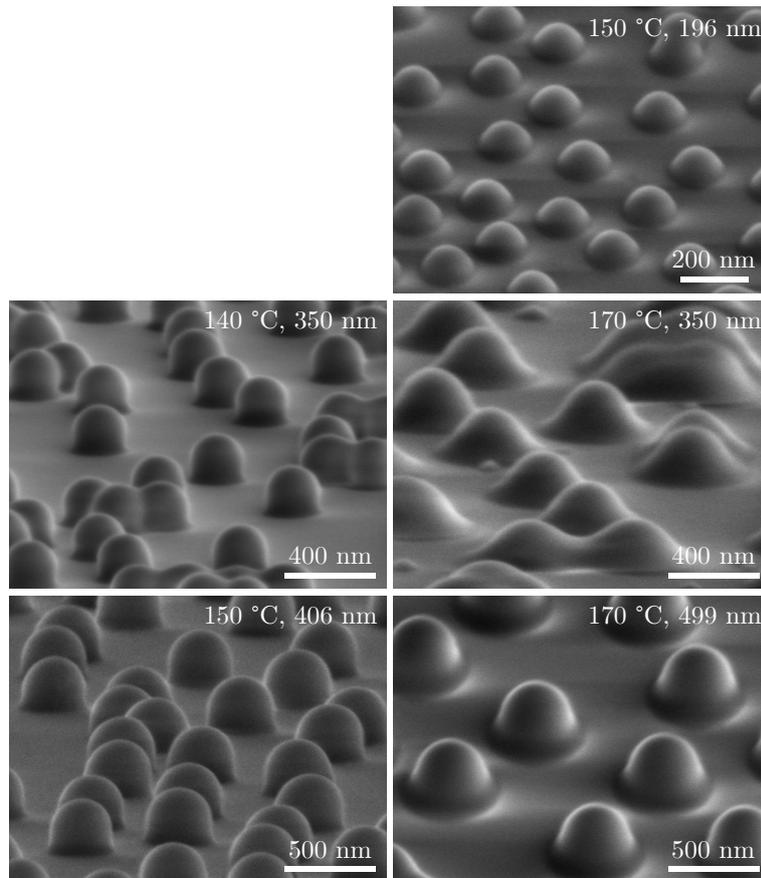
	$d_0, q_0$	$w$
$a_0$	-4.523	$-1.411 \cdot 10^{-2}$
$a_1$	-1.624	$-5.446 \cdot 10^{-3}$
$a_2$	$-2.141 \cdot 10^{-1}$	$-7.443 \cdot 10^{-4}$
$a_3$	$-8.130 \cdot 10^{-3}$	$-2.978 \cdot 10^{-5}$
$b_0$	$2.289 \cdot 10^1$	$-6.448 \cdot 10^2$
$b_1$	$-8.240 \cdot 10^{-1}$	$-1.893 \cdot 10^1$
$b_2$	$1.062 \cdot 10^{-3}$	$1.6702 \cdot 10^2$
$b_3$	$-4.777 \cdot 10^{-7}$	$-1.004 \cdot 10^{-5}$
$c$	$-3.396 \cdot 10^1$	$2.945 \cdot 10^1$
$d$	$-1.079 \cdot 10^1$	-

**Tabelle 1:** Parameter der phänomenologischen Kalibrationskurven.



**Abbildung 1:** Experimentell bestimmte nächste Nachbar-Abstände  $d_0$  und Breitenparameter  $w$ , und entsprechende Position des Maximums im Strukturfaktor  $q_0$ . Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis eines phänomenologischen Modells zur Inter- bzw. Extrapolation.

## 2 Verformung der Partikel unter Temperatureinfluss

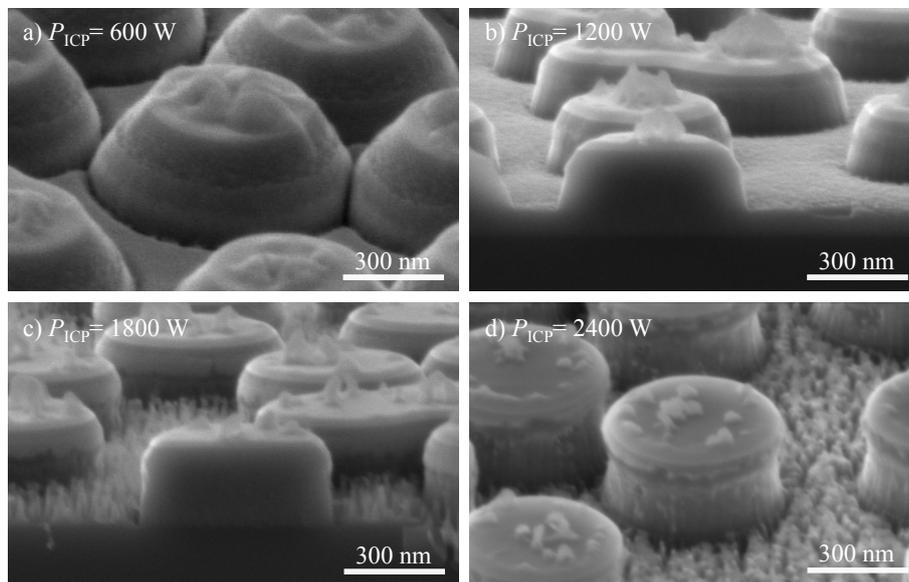


**Abbildung 2:** Verformung deponierter Partikel verschiedener Durchmesser (jeweils oben rechts angegeben) bei unterschiedlichen Temperaturen nach 30 min. Kleinere Partikel verformen sich tendenziell stärker bei gleicher Temperatur.

### 3 Einfluss der RIE-Prozessparameter auf die Strukturgeometrie

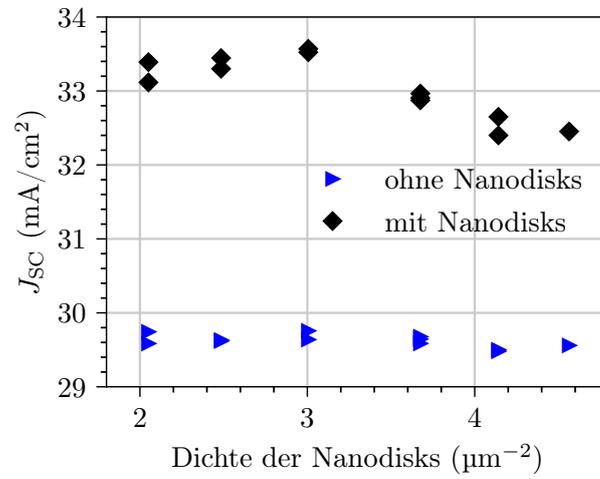
Die Ziele der Ätzprozessentwicklung wurden in Kapitel 5.1 dargelegt und hier auch nur die für Anwendungen in dieser Arbeit geeigneten Parameter diskutiert. Allerdings erlauben die Parameter des  $\text{TiO}_2$ -Ätzprozess weitere Designfreiheitsgrade die im Folgenden qualitativ gezeigt werden sollen.

Abbildung 3 zeigt die Veränderung der Seitenwandprofile bei verschiedenen induktiv eingekoppelten Leistungen. Es ist ein Übergang von schrägen Profilen (a,b) zu nahezu senkrechten (c) und zu leichten Unterätzung (d) zu beobachten. Vermutlich wird bei höheren Leistungen das  $\text{CF}_4$ -Molekül vollständiger aufgebrochen, sodass  $\text{CF}_x$ -Moleküle weniger effektiv zur Seitenwandpassivierung beitragen können. Dafür spricht auch ein beim Zünden des Plasmas beobachteter plötzlicher Druckanstieg, der bei größeren Leistungen deutlicher ausfällt und durch die höhere Anzahl von Gasmolekülen durch das Aufbrechen zu erklären ist.



**Abbildung 3:** Veränderung der Seitenwandprofile beim  $\text{TiO}_2$ -Ätzprozess mit steigender induktiv eingekoppelter Leistung  $P_{\text{ICP}}$ . Gasflüsse: 40 sccm  $\text{CF}_4$ , 6 sccm  $\text{O}_2$ , 10 sccm Ar. Druck 15 mTorr. Weitere Parameter: a)  $P_{\text{CCP}} = 53$  W,  $V_{\text{bias}} = 197$  V. b)  $P_{\text{CCP}} = 22$  W,  $V_{\text{bias}} = 80$  V, c)  $P_{\text{CCP}} = 38$  W,  $V_{\text{bias}} = 80$  V. d)  $P_{\text{CCP}} = 51$  W,  $V_{\text{bias}} = 80$  V.

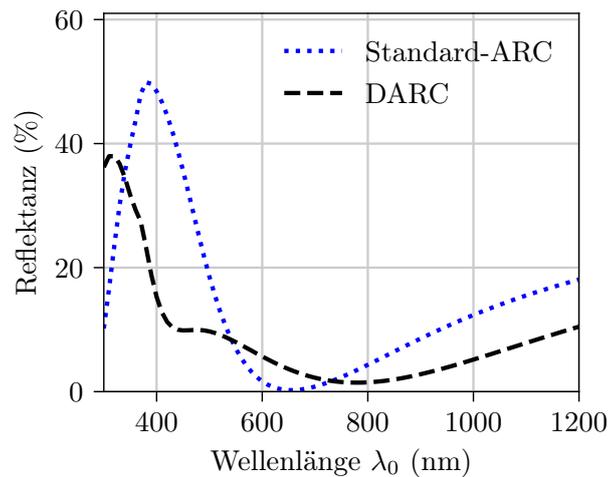
## 4 Änderung der Stromdichten von Solarzellen durch Nanodisks



**Abbildung 4:** Kurzschlussstromdichte derselben Proben vor und nach Nanodiskbeschichtung.

## 5 Reflektanzen für Standard-ARC und DARC

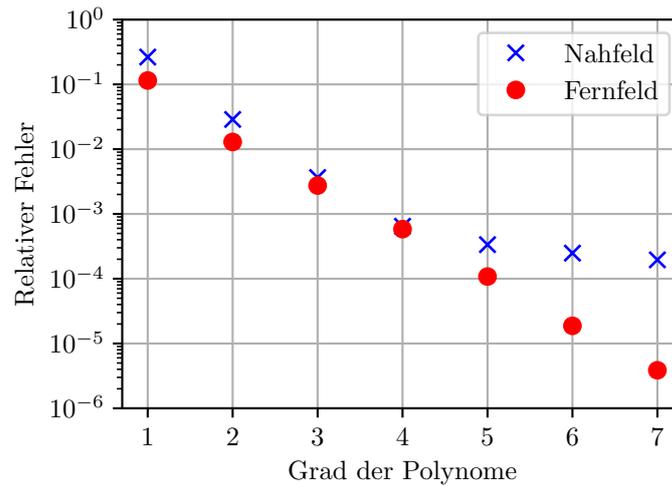
Der Aufbau des DARC basiert auf den Arbeiten von Meiners et al. (ebenfalls zu Heterojunction-Solarzellen) [141]. Das Standard-ARC entspricht dem im Experiment realisierten Aufbau, die berechnete Reflektanz ist aber geringfügig kleiner, da in der Rechnung der Einfluss der Kontaktfinger auf der Solarzelle nicht berücksichtigt wurde. Die in Abbildung 5 dargestellten Reflektanzen wurden zur Berechnung der Kurzschlussstromdichte nach Gleichung 6.2.3 genutzt. Die in der Diskussion in Kapitel 6 angegebene Steigerung von  $J_{SC}$  um  $1,5 \text{ mA/cm}^2$  ( $+4,7\%_{\text{rel}}$ ) für das DARC gegenüber dem Standard-ARC bezieht sich auf den Vergleich zwischen Rechnung und Rechnung (Abbildung 5), da für das DARC keine vergleichbaren experimentellen Daten zur Verfügung standen.



**Abbildung 5:** Berechnete Reflektanzen für Standard-ARC (80 nm ITO) und DARC (65 nm ITO + 95 nm  $\text{MgF}_2$ ). Die Schichtdickenoptimierung für DARC sowie die Berechnung der Reflektanz für beide Fälle (Standard-ARC und DARC) wurden mit dem Onlinetool *OPAL 2* durchgeführt [142].

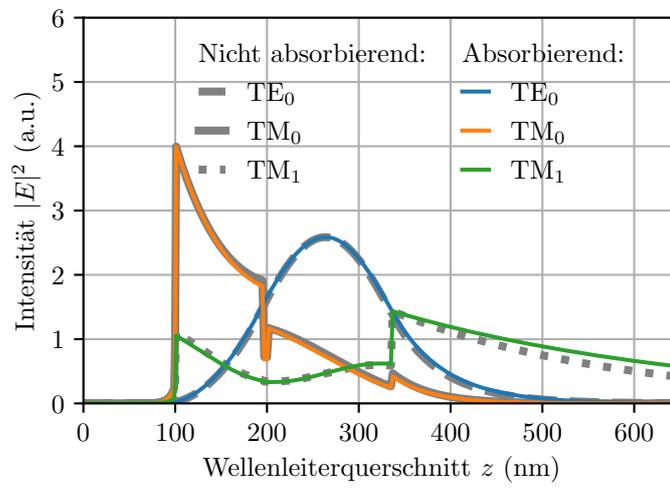
## 6 Konvergenz der Streufeldberechnung durch FEM

Für die Simulation wurde das vorliegende dreidimensionale, zylindersymmetrische Problem in eine Reihe von zweidimensionalen Problemen zerlegt, die sich separat lösen lassen [160]. Die aufgeprägten Wellenleitermoden (Beleuchtungsfeld) wurden dazu in eine Fourierreihe in der Winkelkoordinate  $\varphi$  entwickelt. Die Anzahl der Fouriermoden (hier typischerweise  $> 40$ ) richtet sich nach der geforderten Genauigkeit. Die Maschenweite  $h$  des Gitternetzes wurde für jedes Material festgelegt, sodass  $h < \lambda/5$ . Mit Hilfe von Abbildung 6 wurde für die gezeigten Rechnungen der Grad der Lösungspolynome auf  $p = 4$  festgelegt, sodass der numerische Fehler typischerweise im Bereich  $10^{-3}$  liegt.



**Abbildung 6:** Veränderung des geschätzten relativen Fehlers bei der Lösung des Streufeldproblems für eine Streuscheibe mit Abmessungen  $h = 200$  nm,  $r = 220$  nm.

## 7 Modenprofile absorbierend/nicht absorbierend in OLED-Schichtstapeln



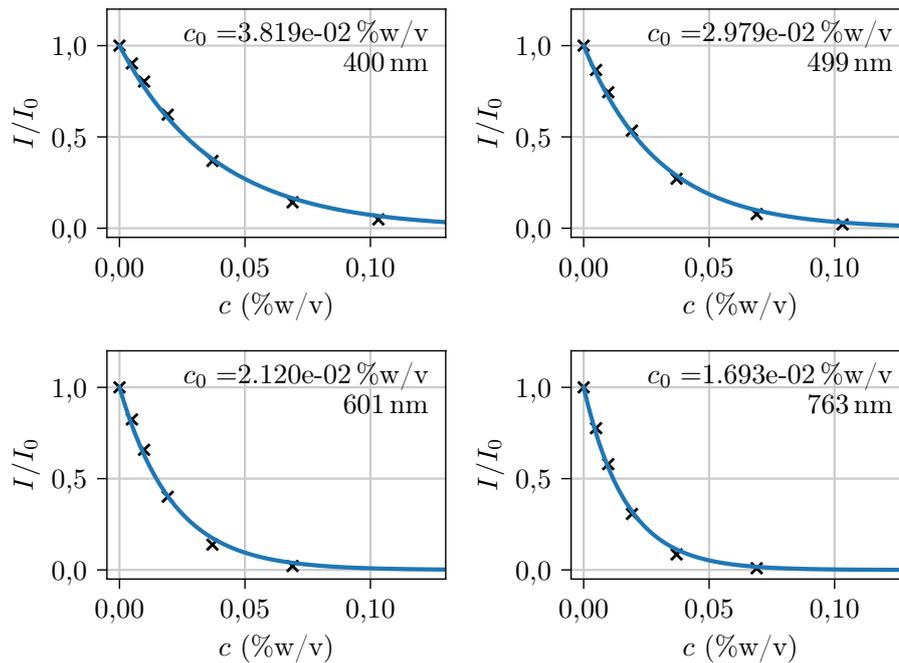
**Abbildung 7:** Modenprofile für Wellenleiter mit idealem Metall (reeller Brechungsindex) im Vergleich zu absorbierendem Metall (Aluminium).

## 8 Partikeldichtebestimmung durch Extinktionsmessung

Beim Durchtritt durch die Partikelsuspension verliert ein Laserstrahl an Intensität  $I$  mit

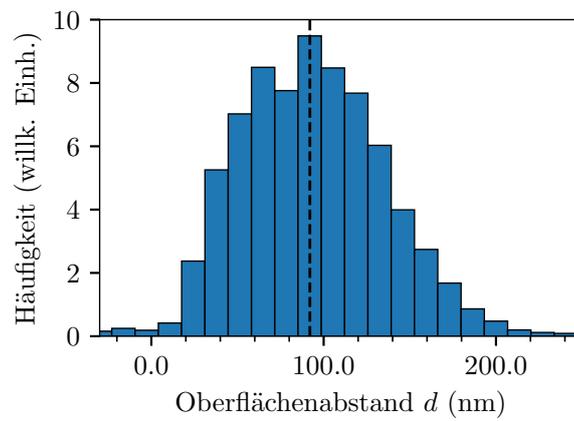
$$\frac{I}{I_0} = e^{-c/c_0}. \quad (3)$$

Zur Messung wird die Suspension einer Testzelle mit definierter Propagationslänge (hier 10 mm) des Strahls gefüllt.  $I_0$  ist die Ausgangsintensität beim Durchtritt durch Testzelle mit reinem Wasser und  $c$  die Konzentration der Partikel. Für verschiedene Partikeldurchmesser und eine Wellenlänge (hier  $\lambda_0 = 780$  nm) lassen sich Kalibrationskurven zur Bestimmung von  $c_0$  aufnehmen und an Gleichung 3 angleichen. Hieraus lassen sich dann unbekannte Partikelkonzentrationen monodisperser Suspensionen bestimmen.



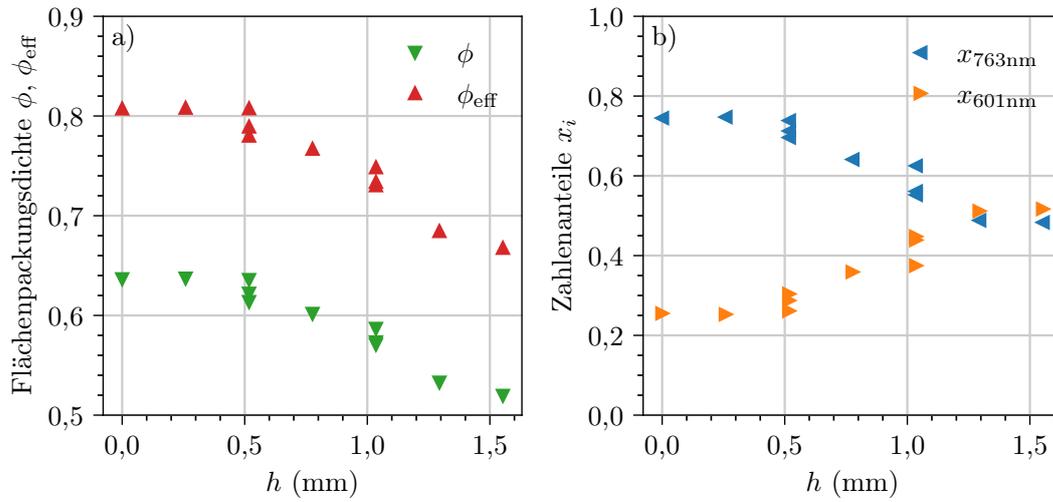
**Abbildung 8:** Extinktion von  $\lambda_0 = 780$  nm Laserlicht in Suspensionen verschiedener Partikeldurchmesser. Die experimentellen Daten sind als Kreuze markiert, Angleichungen als durchgezogene Linien.

## 9 Effektiver Radius bei kristalliner Probe

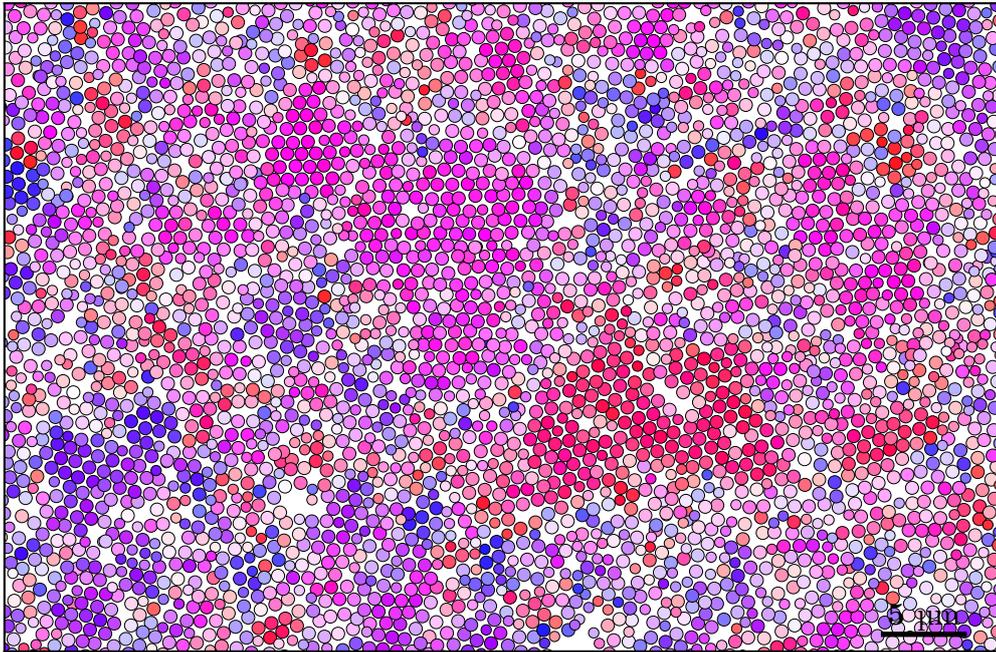


**Abbildung 9:** Nächste Nachbarn-Abstände für 601 nm-Partikel in periodischer Anordnung. Die gestrichelte Linie markiert den Modalwert bei  $d \approx 92$  nm.

## 10 Flächenpackungsdichte für bidisperse Mischungen



**Abbildung 10:** a) Flächenpackungsdichte  $\phi$  bzw.  $\phi_{\text{eff}}$  (unter Berücksichtigung des effektiven Radius) in Abhängigkeit der Höhe  $h$  innerhalb der Flüssigkeitssäule. Da die Phasenübergänge sich je nach Partikeldurchmesser unterscheiden, sind deutliche Sprünge beim bidispersen System nicht unbedingt zu erkennen. b) Stoffmengenanteile  $x_i$  der 763 nm- und 601 nm-Partikel.



**Abbildung 11:** Bildung geordneter Bereiche aus größeren Partikeln bei hohen Dichten.

## 11 Radiale Verteilungsfunktion

Betrachtet man ein beliebiges Partikel  $j$  aus einer Gesamtheit mit der Dichte  $\rho$ , so ist die Dichte benachbarter Partikel innerhalb infinitesimal dünner konzentrischer Schalen mit Fläche  $a$  in Abhängigkeit des Abstands vom Partikelmittelpunkt  $r$  gegeben durch [29]

$$g_j(r) = \frac{1}{\rho} \frac{dn(r, r + dr)}{da(r, r + dr)}. \quad (4)$$

Nach Anwendung auf alle  $N$  Partikel als Ursprung ergibt das arithmetische Mittel die radiale Verteilungsfunktion [200, 201]

$$G(r) = \frac{1}{N} \sum_j^N g_j(r), \quad (5)$$

welche für eine unendlich große Stichprobe  $N \rightarrow \infty$  die Wahrscheinlichkeit angibt, im Abstand  $r$  zu einem gegebenen Partikel ein weiteres Partikel zu finden.  $G(r)$  ist über die Fouriertransformation mit dem Strukturfaktor  $S(\mathbf{q})$  verbunden:

$$S(\mathbf{q}) = 1 + \rho \int (G(r) - 1) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (6)$$

wobei der Integrand  $h(r) = G(r) - 1$  die Paarkorrelationsfunktion darstellt. Abweichend wird in der Literatur teilweise  $G(r)$  als Paarkorrelationsfunktion bezeichnet.

## 12 Spektrale Dichte und Strukturfaktor

Das Dichteprofil eines Punktmusters lässt sich als Summe von  $\delta$ -Funktionen angeben:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j). \quad (7)$$

Wegen der Linearität der Fouriertransformation erhält man die Summe der einzelnen Transformationen

$$\mathcal{F}\{\rho\} = \hat{\rho}_q = \sum_{i=1}^N e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i}. \quad (8)$$

Der Strukturfaktor ist dann gegeben durch

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \hat{\rho}_q \hat{\rho}_{-q} = \frac{1}{N} \left| \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \right|^2. \quad (9)$$

Der Zusammenhang von 6 und 9 über das Dichteprofil ist leicht zu zeigen, worauf hier aber verzichtet und auf die Arbeit von Hansen und McDonald verwiesen wird [195].

Systeme aus monodispersen Partikeln (diskreten Elementen) lassen sich als Spezialfall von zweiphasigen Systemen auffassen. Um nun Hyperuniformität auch allgemeiner bei

zweiphasigen System zu diagnostizieren, geben wir anstelle der Partikelposition zunächst eine Phasenindikatorfunktion an [200, 201]:

$$I^{(i)}(\mathbf{r}) = \sum_j^N m^{(i)}(\|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j\|, R_j) = \begin{cases} 1, & \mathbf{r} \in \text{Phase } (i) \\ 0, & \text{ansonsten} \end{cases} \quad (10)$$

wobei  $m^{(i)}(\|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j\|, R_j)$  geschlossene Bereiche der Phase  $(i)$  am Ort  $r_j$  mit charakteristischer Größe  $R_j$  angibt. Die Autokorrelationsfunktion  $AC\{I^{(i)}\}(\mathbf{r}')$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass Anfangs- und Endpunkt des Vektors  $\mathbf{r}'$  in der selben Phase  $(i)$  liegen. Zieht man den Grenzwert für große  $\mathbf{r}'$  (die mittlere Dichte der Phase) ab, erhält man die Autokovarianz [177, 201]

$$\chi(\mathbf{r}') = AC\{I^{(i)}\}(\mathbf{r}') - \langle I^{(i)}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (11)$$

welche eine integrierbare Funktion darstellt. Die Fouriertransformation ist dann die spektrale Dichte

$$\hat{\chi}(\mathbf{q}) = \mathcal{F}\{\chi\}. \quad (12)$$

Für den Fall, dass alle geschlossene Bereiche mit Fouriertransformation  $\hat{m}$  bis auf ihre Position identisch sind (also beispielsweise monodisperse Partikel mit Radius  $R$ ) lässt sich der Zusammenhang von 11 und 12 zum Strukturfaktor 9 zeigen [201]

$$\hat{\chi}(\mathbf{q}) = \rho \hat{m}^2(\mathbf{q}, R) S(\mathbf{q}) \quad (13)$$

mit  $\rho = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$  die mittlere Dichte der entsprechenden Phase bezeichnet. Für die numerische Bestimmung lässt sich die spektrale Dichte für eine begrenzte Stichprobe der Fläche  $A$  mit

$$\hat{\chi}(\mathbf{q}) = \frac{1}{A} \left| \hat{J}^{(i)}(\mathbf{q}) \right|^2 = \frac{1}{A} \left| \mathcal{F} \left\{ I^{(i)}(\mathbf{r}) - \phi_i \right\} \right|^2 \quad (14)$$

auswerten.

# Lebenslauf

## Peter Michael Piechulla

Geburtsdaten 9. August 1987 in Grömitz  
Geschlecht Männlich  
Staatsbürgerschaft Deutsch

## Bildungsweg

01/2016 - 01/2022 Promotion im Fach Physik (Gesamturteil: summa cum laude),  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

04/2011 - 03/2014 **Master of Science in Mikrosystemtechnik** (Note: 1,3),  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg,  
Schwerpunkte: Optik und Materialien  
Masterthesis: „Untersuchungen zur plasmonischen Kopplung  
optisch gefangener Nanopartikel“

09/2007 - 03/2011 **Bachelor of Science in Mikrosystemtechnik** (Note: 1,8),  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
Bachelorthesis: „Texturierung von Siliciumsolarzellen im  
RF-gestützten Mikrowellenplasma“

07/1998 - 06/2007 **Abitur** (Note: 2,0),  
Städtisches Gymnasium Neustadt in Holstein

Leipzig, den 23. Februar 2022

Peter Michael Piechulla



# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Peter Michael Piechulla, dass ich die vorgelegte Arbeit mit dem Titel „Maßgeschneiderte Lichtstreuung durch nahezu-hyperuniforme Unordnung“ selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Die Arbeit wurde weder in dieser, noch einer anderen Fassung einer anderen Fakultät vorgelegt. Auch habe ich bis hierhin keine vergeblichen Promotionsversuche unternommen.

Es liegen für mich weder Vorstrafen vor, noch sind gegen mich Ermittlungsverfahren anhängig.

Leipzig, den 14. Juli 2021

Peter Michael Piechulla



# Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich bei denen bedanken, die mich beim Erstellen dieser Arbeit auf vielfältige Weise unterstützt haben. Zuallererst geht mein Dank an Prof. Dr. Ralf B. Wehrspohn, der mir einen Platz in seiner Arbeitsgruppe und die Möglichkeit zu Promotion gegeben hat. Er unterstützte mich zudem durch inhaltlich vorausschauende Impulse an den richtigen Punkten und zugleich durch genügend Freiheiten, eigene Ideen zu verfolgen und zu entwickeln. Ich danke zudem ihm und den weiteren Gutachtern meiner Arbeit für ihre Zeit und ihren Einsatz.

Bei der DFG bedanke ich mich für die Finanzierung meines Projekts und das inspirierende Umfeld des Schwerpunktprogramms *Tailored Disorder*. Die Projekttreffen und entsprechenden Konferenzen waren auf vielen Ebenen eine Bereicherung und haben zu spannenden Kooperationen geführt. In diesem Zusammenhang danke ich Yidenekachew Donie, Guillaume Gomard und Jan Preinfalk für die produktive und angenehme Zusammenarbeit zum Thema OLEDs. Großer Dank gebührt auch der Gruppe von Prof. Dr. Carsten Rockstuhl vom KIT. In der wissenschaftlichen Diskussion um gemeinsame Publikationen hat sich Carstens zielgerichtete und zugleich freundliche Art nicht zuletzt auch auf meine Arbeit ausgewirkt. Für konstruktive Diskussionen bedanke ich mich außerdem bei Aimi Abass und Stefan Nanz. Die Umsetzung meiner Strukturen für Solarzellen wäre ohne die Zusammenarbeit mit Evgeniia Slivina und Ivan Fernandez-Corbaton nicht möglich gewesen, wofür ich mich herzlich bedanke. In diesem Zusammenhang danke ich auch Derk Bätzner und der Firma Meyer Burger für die fruchtbare Zusammenarbeit.

Für die ausgezeichnete technische Unterstützung danke ich Claudia Stehr, die auch in schwierigen Lagen immer ein offenes Ohr hatte, sowie dem Team des IZM. Bodo Fuhrmann war eine große Hilfe am RIE-Ätzer und bei allen Reinraumfragen. Frank Heyroth und Frank Syrowatka sind mit ihrer Expertise am SEM und Hilfsbereitschaft hervorragende Ansprechpartner rund um das SEM.

Für ein freundliches Arbeitsumfeld und einen Arbeitsplatz, zu dem ich trotz langer Anfahrt immer wieder gerne gefahren bin, danke ich der Gruppe  $\mu$ MD. Für die hervorragende Unterstützung danke ich Alex Sprafke, der sich immer Zeit für meine Fragen genommen hat, immer auch wieder zum *out of the box* Denken angeregt hat und durch den ich die bestmöglichen Publikationen aus meinen Daten machen konnte. Ein großer Dank geht auch an alle, die mir durch Korrekturlesen der Arbeit geholfen haben.

Ich danke meinen Mitbewohnern und Freunden, ohne die ich den nötigen Ausgleich, sei es durch Sport oder Kochabende, vielleicht nicht gefunden hätte. Ganz besonderes danke ich Steffi, die mich geduldig unterstützt hat und für mich da ist, auch wenn ich manchmal gedanklich noch bei der Arbeit bin. Meinen Eltern danke ich für die jahrelange Unterstützung während meines Studiums und dass sie mir alles mitgegeben haben, was mich bis hierher gebracht hat.