

Erzeugung plasmonischer Nanostrukturen und
diffraktiver Gitter in Floatglasoberflächen
mittels ArF-Excimerlaserstrahlung

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

Herrn Maximilian Heinz
geb. am 21. 05. 1988 in Halle (Saale)

1. Gutachter: PD Dr. Manfred Dubiel (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Gutachter: Prof. Dr. Hans Roggendorf (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
3. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Rademann (Humboldt-Universität Berlin)

Tag der Verteidigung: 18.06.2018

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielstellung	1
2	Grundlagen	7
2.1	Struktur und Eigenschaften von Glas	7
2.2	Oberflächenplasmonenresonanz und Mie-Theorie	9
2.3	Silber/Natrium-Ionenaustausch und Bildung von Silberpartikeln ..	13
2.4	Excimerlaser und Grundlagen zur Ablation	16
3	Probenpräparation und experimenteller Aufbau am Laser	18
3.1	Angaben zum Grundglas	19
3.2	Ionenaustausch und Besputterung der Proben mit Gold	19
3.3	Großflächige, unstrukturierte Laserbestrahlung zur Erzeugung von Nanopartikeln	20
3.4	Strukturierte Laserbestrahlung zur Erzeugung von Liniengittern auf der Grundlage von Nanopartikeln	22
3.5	Strukturierte Laserbestrahlung zur Erzeugung von Oberflächenreliefgittern	23
3.6	Energiekalibrierung	24
4	Experimentelle Methoden zur Charakterisierung der Nanopartikel	28
4.1	Optische Spektroskopie	28
4.2	Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)	29
4.3	Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)	30

4.4	Röntgenbeugung (XRD)	31
4.5	Elektronenmikroskopie (REM, TEM, STEM und HRTEM)	32
4.6	Elektronenspinresonanz (ESR)	33
5	Erzeugung diffraktiver Oberflächenreliefgitter	35
5.1	Bestimmung der Ablationsschwelle	35
5.2	Untersuchung des diffraktiven Effektes an großflächigen Gittern	36
5.3	Untersuchung des diffraktiven Effektes an Data-Matrix-Codes	37
5.4	Einfluss von Spannungen und Rissen auf die Bruchfestigkeit strukturierter Gläser	39
6	Erzeugung und Charakterisierung von Silberpartikeln	43
6.1	Einfluss von Bad- und Luftseite auf die Silberpartikelbildung	43
6.2	Einfluss von Pulszahl und Fluenz auf die Silberpartikelbildung	44
6.3	Optische Spektroskopie am Mikroskop-Spektralphotometer und Untersuchungen mittels HRTEM	47
6.4	Röntgenbeugung (XRD) und Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)	50
6.5	Wechselwirkung der Laserstrahlung mit der Glasoberfläche nach Silber/Natrium-Ionenaustausch	53
6.6	Erzeugung von Liniengittern mit Silberpartikeln	54
7	Erzeugung und Charakterisierung von Goldpartikeln	59
7.1	Laserimplantation von Goldpartikeln auf der Bad- und Luftseite von Floatglas	59
7.2	(S)TEM-, EXAFS- und XRD-Analysen an implantierten Goldpartikeln	62
7.3	Der Einfluss des ersten Laserpulses auf das Implantationsergebnis	66
7.4	Eintrag der Laserenergie in das Glas während der Implantation der Goldpartikel	72
7.5	Erzeugung von Liniengittern mit Goldpartikeln	77

8	Erzeugung und Charakterisierung von bimetallicen Partikeln	82
8.1	Optische Spektroskopie	82
8.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM und STEM)	84
8.3	Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)	86
8.4	Bildung von Kern-Hülle-Partikeln	91
9	Analyse von Defektzentren	92
10	Fortführende Betrachtungen zur Goldimplantation	96
10.1	Wechselwirkung des ersten Laserpulses mit der Goldschicht	96
10.2	Zusammenhang zwischen Goldschichtdicke und Größe/ Konzentration entstandener Goldpartikel	100
11	Zusammenfassung	104
	Literaturverzeichnis	109
	Abkürzungen, Formelzeichen und Definitionen	116
	Angaben zur Person und zum Bildungsgang	
	Danksagung	
	Selbstständigkeitserklärung	

1 Einleitung und Zielstellung

Excimerlaser sind gepulste Gaslaser, die hochenergetische Laserstrahlung im UV-Bereich erzeugen. Wegen der Kombination aus hoher Pulsenergie und kurzer Wellenlänge sind sie ein hervorragendes Werkzeug für die Mikromaterialbearbeitung, zum Beispiel der Mikrostrukturierung von Materialoberflächen [1-3] oder dem Schneiden, Formen und Polieren von Materialien. Auch das Bohren von extrem feinen Löchern ist zum Beispiel für die Herstellung von Düsen für Tintenstrahldrucker von großer Bedeutung [4]. Diese Techniken basieren auf der Ablation von Materialoberflächen, die bei Fluenzen (Energiedichten) oberhalb der Ablationsschwelle des Materials stattfindet [5-9]. In der vorliegenden Arbeit soll unter anderem auf der Grundlage der Ablation ein Verfahren entwickelt werden, mit dem Glasoberflächen flexibel und dauerhaft markiert werden können (Kapitel 5). Bei den Markierungen soll es sich um Oberflächenreliefgitter handeln, die auf Glasoberflächen mit einem ArF-Excimerlaser (193 nm) bei Fluenzen oberhalb der Ablationsschwelle des Glases erzeugt werden. Bei Kombination einer Quadratblende mit einer Phasenmaske, die zur Strukturvorgabe des Gitters dient, sollen auf der Glasoberfläche quadratische Pixel erzeugt werden, die durch Bewegung der Probe zu Data-Matrix-Codes zusammengefügt werden. Diese sollen mit speziellen Geräten ausgelesen werden, wobei der Auslesekontrast durch den diffraktiven Effekt der Oberflächenreliefgitter verstärkt werden soll. Deshalb werden diese Markierungen als diffraktive Oberflächenelemente bezeichnet.

Aber auch mit Fluenzen unterhalb der Ablationsschwelle ergeben sich für Excimerlaser wichtige Anwendungen, wie zum Beispiel die Erzeugung von metallischen Nanopartikeln in Glasoberflächen bzw. auf der Oberfläche von Gläsern oder anderen Materialien. Aufgrund ihrer einzigartigen linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften, die durch die Oberflächenplasmonenresonanz (SPR) der Nanopartikel bestimmt werden, wurden diese in den vergangenen Jahren intensiv untersucht [10-23]. Zudem können elektromagnetische Felder in Nanometerbereichen lokalisiert werden [24]. Das ermöglicht Anwendungen unter anderem in der Optoelektronik und Nanoplasmonik [10], was insbesondere die Herstellung von Bauelementen wie

Wellenleiter, Filter, Nanoantennen oder Gitter für optischen Datentransfer oder optischer Datenspeicherung einschließt, was jedoch die strukturierte Erzeugung der Nanopartikel in Submikrometer großen Bereichen erfordert. Von Interesse ist auch die Herstellung von computergenerierten Hologrammen, was beispielsweise für Plagiatschutz eingesetzt werden kann. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (SERS) [25]. Für die eben genannten Anwendungen sind insbesondere Silbernanopartikel von großer Bedeutung, weil diese eine SPR aufweisen, die von den Absorptionsbanden der Interbandübergänge separiert ist [14], wodurch eine besonders schmale SPR-Absorptionsbande resultiert. Von Interesse ist aber auch die Verschiebung der SPR-Frequenz in einem weiten Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes. Es ist bewiesen, dass die SPR-Eigenschaften wie Resonanzfrequenz und Halbwertsbreite unter anderem von der Größe der Nanopartikel abhängen, wodurch die gezielte Einstellung dieser Eigenschaften durch die Herstellung von Nanopartikeln mit der entsprechenden Größe ermöglicht werden kann [26-28]. Es wurden bereits verschiedene experimentelle Methoden entwickelt, um Silbernanopartikel in Gläsern herzustellen. Silbernanopartikel in Natriumsilikatgläsern werden typischerweise mittels Silber/Natrium-Ionenaustausch und anschließender thermischer Behandlung erzeugt [29-32]. Eine andere Methode besteht darin, einer Glasschmelze Silberionen hinzuzufügen, sodass daraus die Silberpartikel unmittelbar während des Herstellungsprozesses des Glases entstehen. Die eingebrachten Silberionen müssen dann im ersten Schritt immer zu neutralen Silberatomen reduziert werden, damit die Bildung von Nanopartikeln durch Agglomeration der neutralen Atome stattfinden kann. Allerdings ist es mit diesen Methoden nicht möglich, die Nanopartikel in Mikrometer oder Submikrometer großen Bereichen zu generieren, was für die Herstellung von nanoplasmonischen Bauelementen erforderlich ist.

Die räumlich begrenzte Generierung von Silbernanopartikeln kann mittels gepulster UV-Excimerlaserstrahlung mit Fluenzen unterhalb der Ablationsschwelle des Glases, das heißt ohne Schädigung der Glasoberfläche, realisiert werden. Mittels Maskenprojektion können dann auf der Probe Mikrometer oder Submikrometer große Bereiche, zum Beispiel in Form von Liniengittern, bestrahlt werden [33, 34]. Im Rahmen einer Vorarbeit zur vorliegenden Dissertation [33] wurde die orts aufgelöste Erzeugung von Silberpartikeln in Glasoberflächen (zum Beispiel in Form von Liniengittern) mittels UV-Laserstrahlung (193 nm) und sichtbarer Laserstrahlung (405 nm) unterhalb der Ablationsschwelle des Glases realisiert. Aber auch eine Vielzahl von anderen Experimenten, zum Beispiel von Goutaland et al., beinhaltet die Erzeugung von Silberpartikeln in Kalk-Natron-Silikatgläsern mit UV-Laserstrahlung

[25, 35-43], IR-Laserstrahlung [44, 45] sowie Laserstrahlung im sichtbaren Wellenlängenbereich [13, 45]. UV-Laserstrahlung bietet den Vorteil, dass aufgrund der geringen Wellenlänge im Gegensatz zu sichtbarer und IR-Laserstrahlung die Erzeugung von Liniengittern und Arrays im Submikrometerbereich ermöglicht wird [37, 38]. Allerdings kann UV-Laserstrahlung in Abhängigkeit von den Laserparametern auch zum Zerfall der Silberpartikel führen [46-48], was nicht erwünscht ist, wenn man die SPR-Frequenz in Richtung größerer Wellenlängen verschieben möchte. Um stabile Nanopartikel mit bestimmten SPR-Charakteristiken, zum Beispiel Resonanzfrequenz und Halbwertsbreite, zu generieren, ist es deshalb notwendig, die Abhängigkeit dieser Eigenschaften von den eingesetzten Laserparametern zu erforschen und solche Parameter zu finden, die die Stabilität der erzeugten Partikel bewirken. Diese SPR-Charakteristiken hängen wiederum von der Größe, Form und der atomaren Struktur der Nanopartikel sowie vom Brechungsindex des umgebenden Mediums ab [14, 27, 49, 50]. In der vorliegenden Arbeit werden deshalb in Kapitel 6 Silbernanopartikel in Ag^+/Na^+ -ionenausgetauschten Floatglasoberflächen mittels ArF-Excimerlaserstrahlung (193 nm) mit verschiedenen Laserparametern, insbesondere durch Variation von Fluenz und Pulszahl, erzeugt. Dabei soll die Ablationsschwelle des Glases nicht überschritten werden, die aufgrund der Silberionen verringert ist, sodass die Bestimmung der Ablationsschwelle des silberhaltigen Glases vor Beginn der Experimente unumgänglich ist. Im nächsten Schritt wird das Wachstum und der Zerfall der generierten Silberpartikel in Abhängigkeit von der Anzahl der Laserpulse bei verschiedenen Fluenzen untersucht. Das Wachstum der Partikel bewirkt eine Rotverschiebung der SPR-Frequenz, der Zerfall wiederum eine Blauverschiebung. Deshalb müssen solche Parameter gefunden werden, die eine Rotverschiebung der SPR-Frequenz, aber auch gleichzeitig einen hohen Volumenanteil der Silberpartikel in der Glasoberfläche bewirken. Unter anderem soll auch der Einfluss von Bad- und Luftseite des verwendeten Floatglases auf die Silberpartikelbildung untersucht werden. Die Badseite enthält im Gegensatz zur Luftseite polyvalente Zinnionen, die für die Reduktion der Silberionen als zusätzliches Reduktionsmittel wirken können. Deshalb wird getestet, ob die Silberpartikelbildung auf der Badseite beschleunigt wird. Die Charakterisierung der erzeugten Nanopartikel erfolgt mittels optischer Spektroskopie, hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM), Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) sowie Röntgenbeugung (XRD). Neben diesen Untersuchungen sollen außerdem mittels Phasenmaskenprojektion Liniengitter erzeugt werden, deren Kontrast auf der SPR von generierten Silberpartikeln basiert.

Eine vielversprechende Methode zur Erzeugung von Liniengittern und Arrays im Submikrometerbereich aus metallischen Nanopartikeln mit einer SPR, deren Position

in einem weiten Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes eingestellt werden kann, ist die Synthese von bimetallic Partikeln aus einer Gold/Silber-Legierung [22, 51] oder solchen mit einer Kern-Hülle-Struktur [52] mittels UV-Laserbestrahlung unterhalb der Ablationsschwelle des Glases durch Variation der Anzahl der Laserpulse bei verschiedenen Fluenzen. Eine theoretische Studie [52] zur Abhängigkeit der SPR-Charakteristiken in solchen bimetallic Kern-Hülle-Partikeln von deren Größe und Architektur zeigt, dass die Peakposition der SPR im Bereich von etwa 410 bis 620 nm variiert werden kann. Die Entwicklung einer experimentellen Methode zur Erzeugung von Liniengittern aus Kern-Hülle-Partikeln mit einem Goldkern und einer Silberhülle mit einer definierten SPR-Peakposition erfordert jedoch in einem ersten Schritt die Entstehung von Goldpartikeln, die dann als mögliche Substrate oder Keime zur Anlagerung von Silberatomen dienen können. Zur Einstellung einer gezielten SPR-Peakposition müssen diese Goldpartikel eine definierte Größe haben. Prinzipiell ist es aber schwierig, Goldpartikel auf der Grundlage von Diffusionsprozessen herzustellen, weil Goldionen in einer Glasmatrix einen viel kleineren Interdiffusionskoeffizienten aufweisen als Silberionen. Zudem ist es nicht möglich, eine Glasmatrix mittels Ionenaustausch mit Goldionen zu dotieren, sodass andere Methoden, zum Beispiel die Dotierung des Glases während des Herstellungsprozesses, herangezogen werden müssen. Die Menge an Gold, die einer Glasschmelze hinzugefügt werden kann, ist jedoch begrenzt, weil bei Überschreitung eines Grenzwertes die Goldionen nicht mehr gelöst werden können und dadurch Keimbildung und die Entstehung von Goldpartikeln bereits in der Glasschmelze einsetzt. Tatchev et al. [53] und Sheng et al. [54] haben die Bildung von Goldpartikeln untersucht, die infolge von Röntgenstrahlung in golddotierten Kalk-Natron-Silikatgläsern entstanden sind. Die hierbei erzeugten Goldpartikel weisen eine Größe von bis zu 4 nm auf, was jedoch nicht ausreicht, um die SPR-Frequenz zu variieren. Mäder et al. [55] haben unter anderem auf AlO_x -Substraten Arrays aus Goldpartikeln, sogenannte „Nanodots“, hergestellt. Für nanoplasmonische Anwendungen ist es jedoch von großer Wichtigkeit, die Nanopartikel in Glas einzubetten. Deshalb ist es notwendig, Methoden zu entwickeln, um Goldnanopartikel, die außerhalb einer Glasmatrix entstanden sind, in die Glasmatrix einzubauen und auf diese Weise Liniengitter sowie Arrays im Submikrometerbereich aus plasmonischen Goldnanopartikeln im Glas oder unmittelbar unter der Glasoberfläche herzustellen. Experimente dazu wurden unter anderem von Henley et al. [56, 57] sowie Sánchez-Aké et al. [58] durchgeführt. Henley et al. haben mittels KrF-Excimerlaserstrahlung (248 nm) abriebfeste Markierungen auf der Basis von Goldpartikeln auf der Oberfläche von Corning-Glas hergestellt [56]. Dazu wurden die Gläser vor der Laserbestrahlung mit dünnen Goldfilmen mit Dicken zwischen 4 und 10 nm beschichtet. Auf diese Weise

wird der Goldfilm infolge der Laserbestrahlung desintegriert, sodass zunächst Goldpartikel entstehen. Bei Verwendung hoher Fluenzen ($> 600 \text{ mJ/cm}^2$) kann ein Teil der Partikel bereits mit dem ersten Laserpuls in die Glasoberfläche implantiert werden [56]. Nachfolgende Laserpulse bewirken die Implantation weiterer Goldpartikel in die Glasoberfläche, die vorerst auf der Oberfläche des Glases lokalisiert waren. Dieser Prozess wird von Henley als **Laserimplantation** bezeichnet und erfordert bei Verwendung von Corning-Glas und eines KrF-Excimerlasers eine Fluenz von mindestens 300 mJ/cm^2 [56]. Nach Henley verdampft unter diesen Bedingungen der Goldfilm mit dem ersten Laserpuls. Als Ergebnis dieses Prozesses entstehen die Goldpartikel durch die Rückkondensation des verdampften Goldes, die in Abhängigkeit von der Fluenz entweder bereits in der Glasmatrix eingebettet sind oder durch weitere Laserpulse in die Glasmatrix implantiert werden müssen. Mit dieser Methode ist es allerdings schwierig, die Größe der Goldpartikel zu kontrollieren, weil die ablaufenden Prozesse sehr komplex sind. Die Erzeugung von Goldpartikeln mit einer definierten Größe erfordert die genaue Kenntnis über die Prozesse während der Entstehung der Goldpartikel bei UV-Laserbestrahlung von goldbeschichteten Glassubstraten und über den Implantationsprozess, der zur Einbettung der Goldpartikel in das Glas führt. Die relativ hohen Fluenzen, die in der Arbeit von Henley verwendet wurden ($> 300 \text{ mJ/cm}^2$), waren zwar erforderlich, um die Goldnanopartikel in die Glasoberfläche zu implantieren, bewirken allerdings auch die Ablation des Goldfilmes, wodurch dieser verdampft und die Goldpartikel schließlich als Folge der Rückkondensation des Goldes auf der Glasoberfläche entstehen. Dieser Prozess kann bei Verwendung kleinerer Fluenzen umgangen werden. In einer älteren Arbeit von Henley [57] wurde unter anderem mittels KrF-Excimerlaserstrahlung (248 nm) die Bildung von Goldnanopartikeln untersucht, die als Folge der Instabilität von aufgeschmolzenen dünnen Goldfilmen auf Substraten entstanden sind und nicht durch Verdampfung des Goldfilmes. Diese sogenannte „Entnetzung“ des flüssigen Goldfilmes infolge von Perforation und Rayleigh-Instabilität konnte bereits mit einer Fluenz von 125 mJ/cm^2 realisiert werden [57]. Niedrige Fluenzen sind vorzuziehen, um die Verdampfung des flüssigen Goldes gering zu halten. Bei Verwendung solcher kleinerer Fluenzen ist es allerdings mit KrF-Excimerlaserstrahlung (248 nm) nicht möglich, die Goldpartikel in die Oberfläche von Kalk-Natron-Silikatglas, wie zum Beispiel Corning-Glas, zu implantieren [56].

In der vorliegenden Arbeit werden Floatglasoberflächen mit Gold besputtert und anschließend mit einem ArF-Excimerlaser (193 nm) mit Fluenzen bis maximal 160 mJ/cm^2 bestrahlt, um die Bildung der Goldpartikel und deren Implantation in die Glasoberfläche zu untersuchen. Im Vergleich zum KrF-Laser (248 nm) wird bei einem

ArF-Laser (193 nm) eine höhere Glasabsorption aufgrund der geringeren Wellenlänge erzielt. Die Absorption der Laserstrahlung wird auf der Badseite von Floatglas weiterhin erhöht, weil diese Sn^{2+} - und Sn^{4+} -Ionen enthält, die eine Absorption in der Nähe der Wellenlänge des ArF-Lasers bei etwa 200 nm aufweisen [59]. Somit kann unter anderem durch Laserbestrahlung der goldbesputterten Badseite und der goldbesputterten Luftseite der Einfluss der Glasabsorption auf die Erzeugung und Implantation der Goldpartikel untersucht werden. Die ersten Experimente erfolgen mit einer Goldschicht der Dicke 70 nm (Kapitel 7) und im weiteren Verlauf der Arbeit mit einer Goldschicht der Dicke 4 bis 12 nm (Kapitel 10). Die Charakterisierung der Goldpartikel erfolgt mittels optischer Spektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM und STEM), EXAFS und XRD. Zusätzlich werden Experimente zur Erzeugung von Liniengittern mittels Phasenmaskenprojektion durchgeführt. Hierbei soll der Kontrast der Liniengitter auf der SPR von Goldpartikeln basieren. In Kapitel 8 wird die Bildung von Kern-Hülle-Partikeln mit Goldkern und Silberhülle durch ArF-Excimerlaserbestrahlung von silberdotierten, goldbesputterten Gläsern untersucht. Die auf diese Weise erzeugten Partikel werden mittels optischer Spektroskopie, TEM und STEM sowie Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) charakterisiert.

Wie bereits erwähnt, bietet der ArF-Excimerlaser (193 nm) im Vergleich zum KrF-Excimerlaser (248 nm) den Vorteil der geringeren Wellenlänge, was einerseits eine höhere Absorption der Laserstrahlung durch das Glas verursacht, und andererseits die Möglichkeit bietet, auf der Probenoberfläche kleinere Strukturen mit höherer Auflösung zu generieren. Zwar weist F_2 -Excimerlaserstrahlung (157 nm) eine noch kleinere Wellenlänge auf, allerdings ist dies mit einer sehr starken Absorption der UV-Laserstrahlung durch die Luft verbunden, sodass der gesamte Strahlengang mit Stickstoff gespült werden müsste, was sehr aufwendig ist. Außerdem sind herkömmliche Optiken aus Quarzglas für diese Wellenlänge nicht mehr transparent, sodass teure Optiken aus Kalziumfluorid verwendet werden müssen. Aus diesen Gründen wird der ArF-Excimerlaser für die Durchführung der Experimente bevorzugt.

2 Grundlagen

2.1 Struktur und Eigenschaften von Glas

Glas ist ein Feststoff mit einer amorphen, nichtkristallinen Struktur [60]. Thermodynamisch gesehen ist Glas eine eingefrorene, unterkühlte Schmelze, da bei der Herstellung von Gläsern die Temperatur der Glasschmelze mit einer erhöhten Abkühlrate reduziert werden muss, um eine Kristallisation weitgehend zu vermeiden. Bei hinreichend langsamer Abkühlung jedoch fügen sich die Atome zu einem regelmäßigen Kristallgitter zusammen, sodass ein kristalliner Feststoff entsteht.

In Gläsern liegen dieselben Bindungszustände wie in Kristallen vor. In Silikatgläsern beispielsweise ist je ein Siliziumatom über Sauerstoffbrückenbindungen an vier Sauerstoffatome gebunden, wodurch die SiO_4 -Tetraeder entstehen. Daher wird die Komponente SiO_2 als Netzwerkbildner bezeichnet [60]. Während in Kristallen jedoch ein regelmäßiges Kristallgitter und damit eine Fernordnung vorliegt, fehlt diese in Gläsern. Dort fügen sich die SiO_4 -Tetraeder nach der Netzwerktheorie von Zachariasen und Warren [60] zu einem regellosen Netzwerk zusammen, das nur über eine Nahordnung in Form der Tetraeder verfügt. In Abb. 2.1 (a) und (b) wird dies am Beispiel von zweidimensionalen Atomgittern des Quarzkristalls und des Quarzglases verdeutlicht.

Die Netzwerkstruktur kann durch Netzwerkmodifikatoren, wie zum Beispiel Na_2O oder CaO , modifiziert werden. Diese brechen Sauerstoffbrückenbindungen auf, reißen damit die Netzwerkstruktur auseinander und gehen Ionenbindungen mit dem Sauerstoff ein [60], was in Abb. 2.1 (c) verdeutlicht wird.

Bei Gläsern vollzieht sich die Phasenumwandlung von fest nach flüssig und umgekehrt in einem breiten Temperaturbereich, den man Transformationsbereich nennt. Dieser ist gekennzeichnet durch wesentliche Änderungen mechanischer und thermischer Eigenschaften wie Längenausdehnung, Wärmekapazität und Viskosität, und stellt

einen Übergangsbereich zwischen Feststoff und Schmelze dar. Ein charakteristischer Punkt im Transformationsbereich ist die **Glastransformationstemperatur** T_g , die durch eine sprunghafte Änderung der Wärmekapazität und des Ausdehnungskoeffizienten gekennzeichnet ist [60]. Unterhalb von T_g geht eine Schmelze in den glasartigen Zustand über und die Viskosität nimmt stark zu.

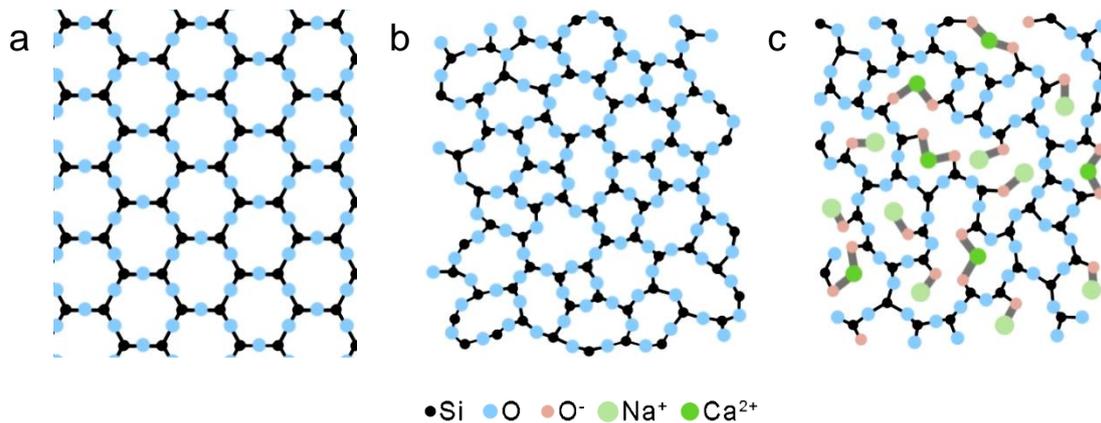


Abb. 2.1: (a) und (b) – Struktur von SiO_2 als Kristall (a) und als Glas (b); (c) – Struktur von Kalk-Natron-Silikatglas; die Komponenten Na_2O und CaO übernehmen die Funktion der Netzwerkzähler und reißen die Netzwerkstruktur auseinander

Die meisten Gläser besitzen die optische Eigenschaft der Transparenz. Trifft ein Lichtstrahl der Intensität I_o auf eine Glasplatte, so wird ein Teil des Lichtes an der Grenzfläche reflektiert, während das restliche Licht mit der Intensität I in das Glas eintritt. Die Intensität des eingetretenen Lichtstrahls wird während des Durchtritts durch das Glas infolge von Absorption und Streuung weiter reduziert. Beim Austritt wird an der zweiten Grenzfläche wieder ein Teil des Lichtes in das Glas zurückreflektiert. Diese Verluste, verursacht durch Reflexion, Absorption und Streuung, können mit der optischen Dichte OD , die über Gleichung (2.1) definiert ist, quantitativ erfasst werden. Die Intensität des ausgetretenen Lichtes wird mit I_t bezeichnet.

$$OD = \lg \frac{I_o}{I_t} \quad (2.1)$$

Die in der Glasplatte auftretenden Verluste Absorption und Streuung werden mit dem Begriff **Extinktion** zusammengefasst. Eine quantitative Beschreibung erfolgt mit Hilfe des Extinktionskoeffizienten γ nach dem Lambert-Beerschen Gesetz, das mit Gleichung (2.2) beschrieben wird.

$$I(d) = I(0) \cdot e^{-\gamma d} \quad (2.2)$$

Dabei sind $I(0)$ die Intensität des Lichtstrahls unmittelbar nach Eintritt in die Glasplatte und $I(d)$ dessen Intensität, nachdem dieser im Glas einen Weg zurückgelegt hat, der der Dicke d der Glasplatte entspricht. Dies kann auch eine beliebige Wegstrecke innerhalb des Glases sein.

Ursachen der Lichtabsorption in Gläsern liegen unter anderem in Elektronenanregungen von Sauerstoffionen im Glasnetzwerk. Hierbei spricht man von der sogenannten Grundglasabsorption, die in der Regel eine Absorptionskante im UV-Bereich verursacht, aber auch Schwingungsanregungen können zur Absorption des Lichtes im IR-Bereich führen. Weiterhin kann die Anregung von polyvalenten Ionen, die in das Glasnetzwerk eingebaut sind, zur Absorption des Lichtes in bestimmten Wellenlängenbereichen führen. Beispiele sind Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen, die Absorptionsbanden bei etwa 1100 nm (Fe^{2+}) und 380 nm (Fe^{3+}) verursachen [61], oder Sn^{2+} - und Sn^{4+} -Ionen, die Absorptionsbanden bei etwa 200 nm aufweisen [59].

2.2 Oberflächenplasmonenresonanz und Mie-Theorie

In einer Glasmatrix können zusätzlich metallische Nanopartikel, zum Beispiel Silber- oder Goldpartikel, mit verschiedenen Verfahren erzeugt werden. Diese verursachen aufgrund von Absorptions- und Streuprozessen eine Absorptionsbande im sichtbaren Bereich durch Plasmonenanregungen. Darunter versteht man eine Anregung der Leitungselektronen der Metallpartikel zu einer kollektiven Schwingung. Dadurch können Resonanzeffekte auftreten, die zur Folge haben, dass Frequenzbereiche des eingestrahlten Lichtes, die der Eigenfrequenz dieser kollektiven Schwingung entsprechen, abgeschwächt werden [62], was zu einer lorentzförmigen Extinktionsbande führt. Im Falle von Goldpartikeln ist diese mit Interbandübergängen der Elektronen zwischen Valenz- und Leitungsband überlagert, wodurch sie unsymmetrisch erscheint. Allgemein hängt die Lage der durch Plasmonenanregungen verursachten Extinktionsbanden von der Zusammensetzung, der Größe und der Form der Partikel sowie vom Brechungsindex des umgebenden Mediums und von möglichen Grenzflächeneffekten ab [15, 23].

Die im Jahre 1908 von Gustav Mie veröffentlichte und nach ihm benannte Mie-Theorie ermöglicht die Berechnung von Extinktionsspektren von metallischen Nanopartikeln durch Lösung der Maxwell-Gleichungen für den Fall der Ankopplung einer ebenen elektromagnetischen Welle an sphärische (das heißt kugelförmige) Partikel in einem Dielektrikum, wie zum Beispiel Glas. Nach der Wechselwirkung wird die Extinktion eines sphärischen Partikels durch die Koeffizienten a_n und b_n bestimmt [62, 63].

$$a_n = \frac{m \psi_n(mx) \psi_n'(x) - \psi_n'(mx) \psi_n(x)}{m \psi_n(mx) \xi_n'(x) - \psi_n'(mx) \xi_n(x)} \quad (2.3)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx) \psi_n'(x) - m \psi_n'(mx) \psi_n(x)}{\psi_n(mx) \xi_n'(x) - m \psi_n'(mx) \xi_n(x)} \quad (2.4)$$

$$x = \frac{2\pi r}{\lambda}$$

$$m = \frac{n_0}{n_M}$$

Hierbei sind $n_0 = n_0(\omega)$ der frequenzabhängige Brechungsindex des kugelförmigen Partikels, der mit der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$ des Partikelmaterials über die Beziehung $n_0(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$ zusammenhängt, n_M der Brechungsindex des umgebenden Mediums und x ein Größenparameter, der Partikelradius r und Wellenlänge λ in Relation setzt. $\psi_n(\rho) = \rho j_n(\rho)$ ergibt sich aus der sphärischen Besselfunktion erster Art n -ter Ordnung j_n und $\xi_n(\rho) = \rho h_n(\rho)$ aus der sphärischen Besselfunktion dritter Art n -ter Ordnung h_n (Hankel-Funktion 1. Art). ψ_n' und ξ_n' stehen jeweils für die erste Ableitung. Für einen Kern-Hülle-Partikel lassen sich die Koeffizienten a_n und b_n nach Gleichungen (2.5) und (2.6) berechnen [62, 63].

$$a_n = \frac{\psi_n(v) [\psi_n'(m_2 v) - A_n \chi_n'(m_2 v)] - m_2 \psi_n'(v) [\psi_n(m_2 v) - A_n \chi_n(m_2 v)]}{\xi_n(v) [\psi_n'(m_2 v) - A_n \chi_n'(m_2 v)] - m_2 \xi_n'(v) [\psi_n(m_2 v) - A_n \chi_n(m_2 v)]} \quad (2.5)$$

$$b_n = \frac{m_2 \psi_n(v) [\psi_n'(m_2 v) - B_n \chi_n'(m_2 v)] - \psi_n'(v) [\psi_n(m_2 v) - B_n \chi_n(m_2 v)]}{m_2 \xi_n(v) [\psi_n'(m_2 v) - B_n \chi_n'(m_2 v)] - \xi_n'(v) [\psi_n(m_2 v) - B_n \chi_n(m_2 v)]} \quad (2.6)$$

$$A_n = \frac{m_2 \psi_n(m_2 u) \psi_n'(m_1 u) - m_1 \psi_n'(m_2 u) \psi_n(m_1 u)}{m_2 \chi_n(m_2 u) \psi_n'(m_1 u) - m_1 \chi_n'(m_2 u) \psi_n(m_1 u)}$$

$$B_n = \frac{m_2 \psi_n(m_1 u) \psi_n'(m_2 u) - m_1 \psi_n(m_2 u) \psi_n'(m_1 u)}{m_2 \chi_n'(m_2 u) \psi_n(m_1 u) - m_1 \psi_n'(m_1 u) \chi_n(m_2 u)}$$

$$u = \frac{2\pi r_1}{\lambda}$$

$$v = \frac{2\pi r_2}{\lambda}$$

$$m_1 = \frac{n_1}{n_M}$$

$$m_2 = \frac{n_2}{n_M}$$

Hierbei sind $n_1 = n_1(\omega)$ und $n_2 = n_2(\omega)$ die frequenzabhängigen Brechungsindizes des Kerns und der Hülle und r_1 der Kernradius, r_2 die Dicke der Hülle und $\chi_n(\rho) = -\rho y_n(\rho)$ die Riccati-Besselfunktion, die sich von der sphärischen Besselfunktion zweiter Art n -ter Ordnung y_n ableitet.

Mit den Koeffizienten a_n und b_n kann der Extinktionsquerschnitt C_{ext} eines Partikels nach Gleichung (2.7) berechnet werden [62, 63].

$$C_{ext} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}\{a_n + b_n\} \quad (2.7)$$

Hierbei liegt eine Multipolanregung der Ordnung n des Partikels vor ($n = 1$ entspricht einer Dipolanregung, $n = 2$ einer Quadrupolanregung usw.). Sind die Partikel klein gegenüber der Lichtwellenlänge, kann die Reihenentwicklung in Gleichung (2.7) nach dem ersten Glied abgebrochen werden. Dann spricht man von der Dipolnäherung. Es ist zu beachten, dass sich der Extinktionsquerschnitt C_{ext} auf einen einzelnen Partikel bezieht. Um den Extinktionskoeffizienten γ eines Systems aus monodispersen (das heißt gleichgroßen) Partikeln zu berechnen, die mit einer Volumenkonzentration c_V vorliegen, muss Gleichung (2.8) herangezogen werden, wobei V_P das Volumen eines Partikels ist.

$$\gamma = c_V \cdot \frac{C_{ext}}{V_P} \quad (2.8)$$

Die Volumenkonzentration c_V ist das Verhältnis aus dem Volumen aller Partikel und dem Gesamtvolumen, in dem sie sich befinden. In Systemen mit einer ungleichmäßigen Verteilung der Partikel ist zu beachten, dass die lokale Volumenkonzentration von Ort zu Ort verschieden sein kann. Zum Beispiel sind Nanopartikel, die in eine Glasmatrix implantiert wurden, unmittelbar unter der Glasoberfläche konzentriert und bilden dort eine „Partikelschicht“, während tiefere Glasregionen keine Partikel enthalten. In diesem Fall ist es nicht sinnvoll, das gesamte Glasvolumen für die Berechnung der Volumenkonzentration heranzuziehen, sondern nur das Volumen dieser Partikelschicht, das zum Beispiel aus TEM-Bildern über deren Dicke d bestimmt werden kann.

In Abb. 2.2 sind beispielhaft Extinktionsspektren von sphärischen Silberpartikeln, Goldpartikeln und Kern-Hülle-Partikeln aus einem Goldkern und einer Silberhülle dargestellt, die mit der Software *MQMie 3.2* auf der Grundlage der Mie-Theorie und des Datensatzes von Johnson & Christy [64] simuliert wurden. Insbesondere wird in Abb. 2.2 (d) die Möglichkeit dargelegt, die Peakposition der SPR mit bimetallic Kern-Hülle-Partikeln, die aus einem Goldkern und einer Silberhülle bestehen, durch

Variation des Kernradius und der Dicke der Hülle in einem weiten Wellenlängenbereich des sichtbaren Spektrums zu verschieben.

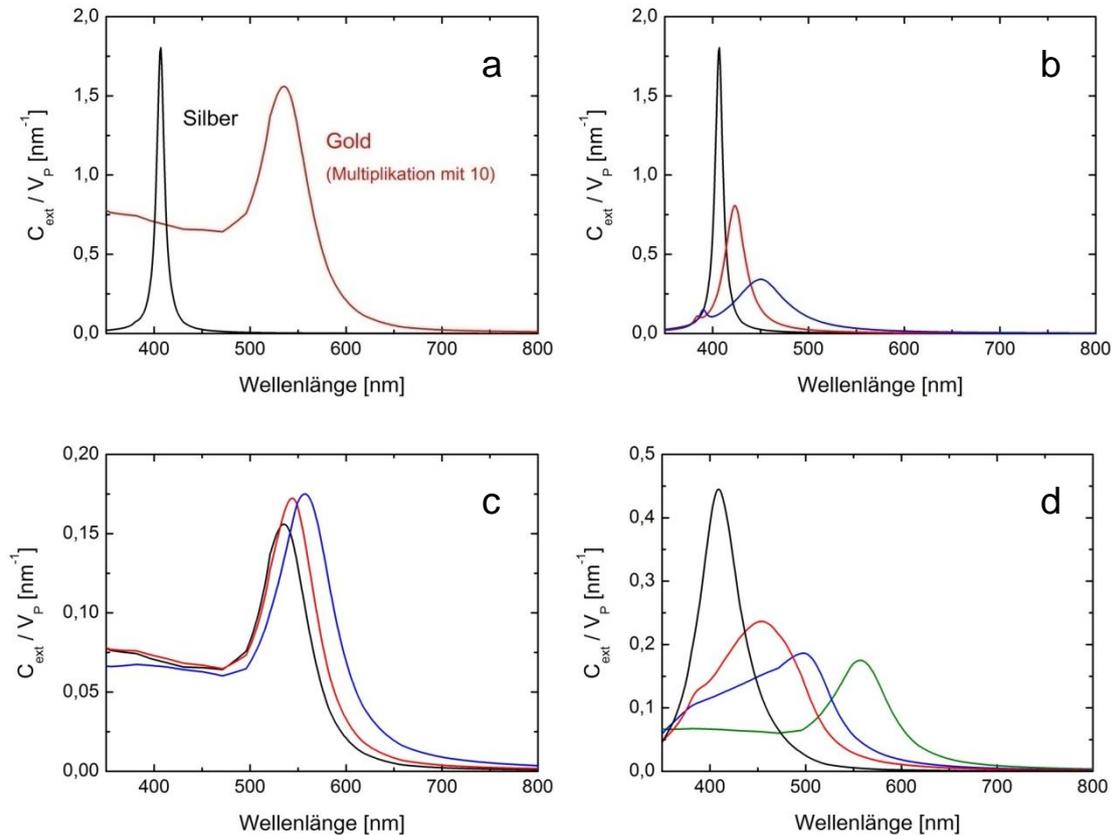


Abb. 2.2: Theoretische Berechnung von Extinktionsspektren von sphärischen Nanopartikeln in einer Glasmatrix mit Brechungsindex 1,5 mit der Software *MQMie 3.2* auf der Grundlage der Mie-Theorie; (a) – Silberpartikel (schwarz) und Goldpartikel (rot) mit Radius 10 nm (im letzten Fall Multiplikation mit 10); (b) – Silberpartikel mit Radius 10 nm (schwarz), 20 nm (rot) und 30 nm (blau); (c) – Goldpartikel mit Radius 10 nm (schwarz), 20 nm (rot) und 30 nm (blau); (d) – Kern-Hülle-Partikel mit Goldkern und Silberhülle; Kernradius / Hüllendicke: 5 nm / 5 nm (schwarz), 15 nm / 10 nm (rot), 20 nm / 8 nm (blau), 30 nm / 0 nm (grün)

Eine Verschiebung der SPR-Peakposition zu größeren Wellenlängen lässt sich auch durch sehr hohe Volumenkonzentrationen $c_V > 0,01$ aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Partikeln erzielen. Dieser Effekt kann mit einem effektiven Medium nach Maxwell-Garnett berücksichtigt werden [63]. Dessen dielektrische Funktion ϵ_{eff} lässt sich nach Gleichung (2.9) berechnen.

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_m \frac{1 + 2c_V \Lambda}{1 - c_V \Lambda} \quad (2.9)$$

$$\Lambda = \frac{1}{\epsilon_m} \cdot \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}$$

Hierbei ist ε_m die dielektrische Funktion des Mediums und ε die des Partikelmaterials. Die Auswirkung von hohen Volumenkonzentrationen auf die Extinktionsspektren von Goldpartikeln mit Radius 10 nm in einer Glasmatrix mit Brechungsindex 1,5 ist anhand von Spektrensimulationen mit der Software *MQMie 3.2* in Abb. 2.3 dargestellt. Hier wurde ein effektives Medium nach Gleichung (2.9) angenommen.

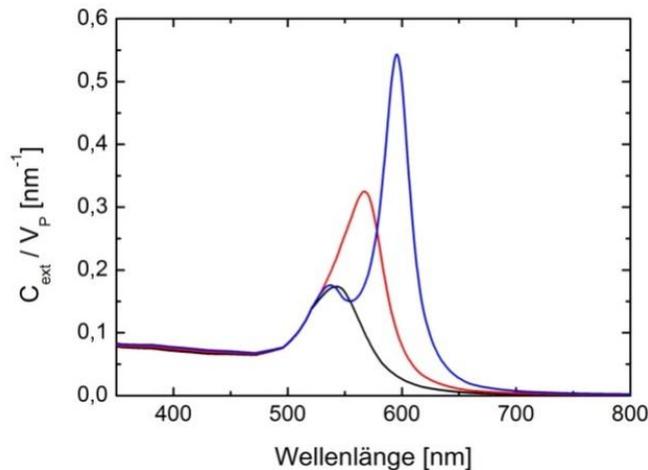


Abb. 2.3: Spektrensimulationen mit der Software *MQMie 3.2* von sphärischen Goldpartikeln mit Radius 10 nm in einer Glasmatrix mit Brechungsindex 1,5 unter Berücksichtigung eines effektiven Mediums nach Maxwell-Garnett für den Fall einer Volumenkonzentration von 0,01 (schwarz), 0,05 (rot) und 0,1 (blau)

An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass die Berechnungen nach Gleichungen (2.3) bis (2.9) unter der Annahme von Nanopartikeln mit einer homogenen, kristallinen Struktur basieren. Aufgrund von Wechselwirkungen der oberflächennahen Atome eines Partikels mit der angrenzenden Glasmatrix ist jedoch zu erwarten, dass die oberflächennahe Region der Partikel ein gestörtes Kristallgitter aufweist, insbesondere für Partikel, die infolge sehr kurzer Bildungsprozesse (Nanosekunden), wie zum Beispiel bei Laserbestrahlung, entstanden sind.

2.3 Silber/Natrium-Ionenaustausch und Bildung von Silberpartikeln

Der Silber/Natrium-Ionenaustausch (kurz: Ag^+/Na^+ -Ionenaustausch) ist eine Methode zur Dotierung einer Glasmatrix mit Silberionen. Hierbei befindet sich die Glasprobe in einer $\text{AgNO}_3/\text{NaNO}_3$ -Salzschmelze, sodass Silberionen aus der Schmelze unter Austausch glaseigener Natriumionen in das Glas diffundieren können. Dies erfolgt unter Erhalt der Ladungsneutralität des Glases, das heißt ein Natriumion wird gegen

ein Silberion ausgetauscht. Angetrieben wird dieser Prozess durch Konzentrationsunterschiede der Natriumionen und Silberionen im Glas und in der Schmelze. Die Eindringtiefe der Silberionen in das Glas ist umso größer, je länger die Dauer des Ionenaustauschs und je höher die Temperatur der Salzschnmelze ist. Letzteres führt zu einer Erhöhung des Interdiffusionskoeffizienten der Silberionen in der Glasmatrix. Die Konzentration der aufgenommenen Silberionen an der Glasoberfläche hängt vom AgNO_3 -Gehalt in der Salzschnmelze ab. Dieser bestimmt die Austauschrate $\Xi_{\text{Na}^+}^{\text{Ag}^+}$, die das Verhältnis zwischen der Konzentration aufgenommener Silberionen an der Oberfläche und der Anfangskonzentration von Natriumionen im Gleichgewicht angibt. Für Natrium-Alumo-Borosilikatgläser ergibt sich in Abhängigkeit vom AgNO_3 -Gehalt der Salzschnmelze für die Austauschrate $\Xi_{\text{Na}^+}^{\text{Ag}^+}$ im Gleichgewicht der in Abb. 2.4 dargestellte Verlauf. Nach Abschluss des Ionenaustauschs befinden sich die Silberionen nur in Oberflächennähe des Glases.

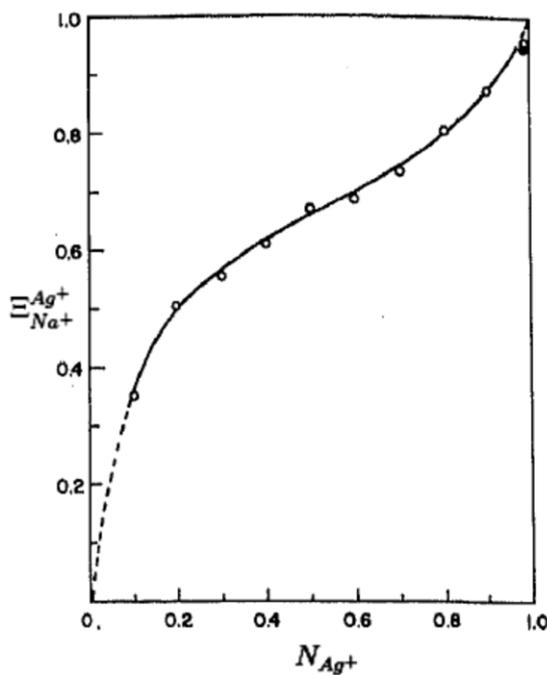
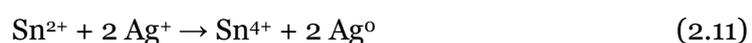
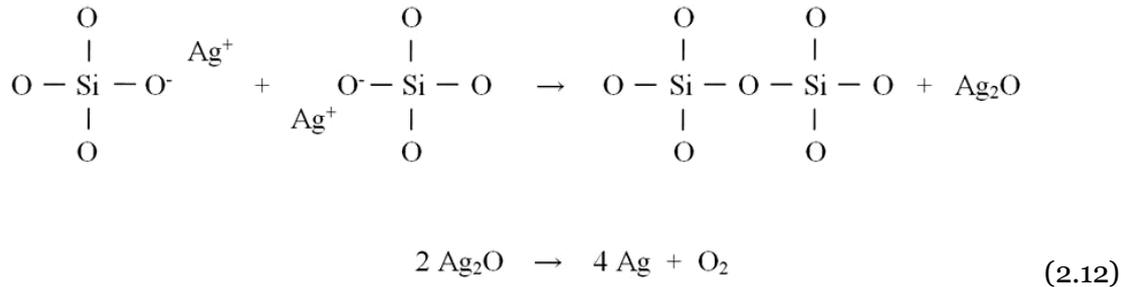


Abb. 2.4: Austauschrate in Abhängigkeit vom Silberkationenanteil N_{Ag^+} der $\text{AgNO}_3/\text{NaNO}_3$ -Salzschnmelze für Natrium-Alumino-Borosilikatgläser beim Silber/Natrium-Ionenaustausch (entnommen aus [65, 66])

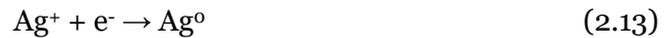
Für die Bildung von Silberpartikeln in Gläsern ist die Reduktion der Silberionen ein notwendiger erster Schritt. Von Bedeutung sind Redoxreaktionen mit glasinternen Reduktionsmitteln wie zum Beispiel polyvalente Ionen wie Fe^{2+} - oder Sn^{2+} -Ionen, die nach Reaktionsgleichungen (2.10) und (2.11) stattfinden [29].



Silberionen können aber auch bei Anwesenheit von Trennstellensauerstoffen in der Glasmatrix reduziert werden, was nachfolgend dargestellt ist [67].



Die Redoxreaktionen nach Reaktionsgleichungen (2.10) bis (2.12) setzen die Diffusion der Silberionen in der Glasmatrix voraus und können bereits während des Ionenaustauschs stattfinden und bei hohen Temperaturen in der Nähe von T_g beschleunigt werden. Letzteres kann zum Beispiel mit Temperaturbehandlungen realisiert werden, aber auch hochenergetische UV-Laserstrahlung kann die Glasoberfläche erheblich bis auf Temperaturen weit oberhalb von T_g erwärmen. In diesem Fall können die Silberionen zusätzlich durch Defektzentren, zum Beispiel Elektron-Loch-Paare, reduziert werden, die durch die Laserstrahlung induziert werden [68]. In diesem Fall reagieren die Silberionen mit den freigewordenen Elektronen zu neutralen Silberatomen nach Reaktionsgleichung (2.13). Die Art der induzierten Defektzentren in Kalk-Natron-Silikatgläsern und deren Reaktion mit den Silberionen werden im Rahmen dieser Arbeit in Kapitel 9 genauer untersucht.



Nach der konventionellen Beschreibung für die Partikelbildung liegen die Silberatome nach erfolgter Reduktion mit der Konzentration c_{Ag^0} in der Glasmatrix vor. Bei Überschreiten der Löslichkeitskonzentration $c_{\text{Ag}^0}^L$, was als Übersättigung bezeichnet wird, können Konzentrationsfluktuationen und Diffusionsprozesse zur Ausscheidung der gelösten Silberatome in der Glasmatrix und somit zur Partikelbildung führen. Man spricht dann von einer homogenen Keimbildung. Diesem Prozess entgegen wirken allerdings Oberflächenspannungen, hervorgerufen durch neugebildete Grenzflächen zwischen Keim und Glasmatrix, sowie elastische Spannungen in der Umgebung von gebildeten Keimen. Somit bleibt ein gebildeter Keim erst dann thermodynamisch stabil, wenn dieser einen kritischen Keimradius r_k überschritten hat. Für den Fall $c_{\text{Ag}^0} > c_{\text{Ag}^0}^L$ nimmt der kritische Keimradius r_k mit zunehmender Konzentration c_{Ag^0} ab. Ein anderes Modell legt zugrunde, dass zunächst kleine Silberaggregate entstehen, die zwar neutrale Silberatome enthalten, aber noch keine metallische *fcc*-Struktur aufweisen [69]. Das können auch Verbindungen sein, die aus zwei oder mehreren Silberionen bestehen [68]. In all diesen Fällen handelt es sich um Vorstufen von Silberpartikeln.

2.4 Excimerlaser und Grundlagen zur Ablation

Excimerlaser sind Gaslaser, die gepulste, hochenergetische Laserstrahlung im UV-Bereich erzeugen. Als laseraktives Medium werden Edelgas-Halogenide (zum Beispiel ArF, KrF, XeF, XeCl) oder Dimere (zum Beispiel Ar₂, Kr₂, F₂, Xe₂) eingesetzt [5]. Diese Verbindungen sind im Grundzustand instabil und im angeregten Zustand metastabil (siehe Abb. 2.5), sodass die notwendige Besetzungsinversion für die Erzeugung der Laserstrahlung unmittelbar gegeben ist. Die Wellenlänge der Laserstrahlung hängt vom laseraktiven Medium ab (zum Beispiel ArF-Laser: 193 nm).

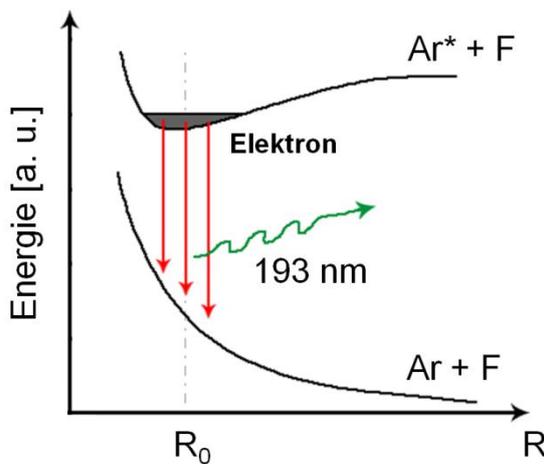


Abb. 2.5: Prinzipieller Elektronenübergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand am Beispiel eines ArF-Excimerlasers; R bezeichnet den Atomabstand

Bei der Wechselwirkung der UV-Laserstrahlung mit Materialien führt die absorbierte Laserenergie zu einem sehr großen Energieeintrag in das Material, was zu einer rapiden Temperaturerhöhung der Materialoberfläche führen kann [5, 6]. Hierfür ist in erster Linie die Absorption des Materials bei der eingestrahnten Laserwellenlänge entscheidend, aber auch die **Fluenz** der Laserstrahlung, die insbesondere für die Materialbearbeitung ein bedeutender Laserparameter ist. Sie ist definiert über die Energie pro Fläche pro Puls mit der Einheit J/cm^2 oder mJ/cm^2 und kann somit als Energiedichte aufgefasst werden. Eine charakteristische Materialgröße für die Lasermaterialbearbeitung ist die Schwellfluenz für Ablation, die man auch als **Ablationsschwelle** bezeichnet [5-9]. Die Ablation ist gekennzeichnet durch einen Abtrag der Materialoberfläche, der bei Fluenzen oberhalb der Ablationsschwelle stattfindet. Bei Fluenzen unterhalb der Ablationsschwelle wird die Materialoberfläche nicht beschädigt.

Nach Amoruso et al. [70] kann der Ablationsprozess in zwei Phasen unterteilt werden: (1) die Verdampfung des Materials an der Oberfläche mit Bildung eines Plasmas und (2) die Ausbreitung der „Ablationswolke“. Bezüglich des Verdampfens der Materialoberfläche gibt es einige Modellvorstellungen. Beispielsweise wird nach Matthias et al. [71] das Verdampfen mit dem Überschreiten der Siedetemperatur des Materials, insbesondere bei Metallen, in Verbindung gebracht. In [5] wiederum wird dargelegt, dass im ersten Schritt eine Zerstäubung der Materialoberfläche einsetzt, wodurch ein Dampfdruck entsteht, der eine explosionsartige Verdampfung der Materialoberfläche herbeiführt. All diese Modellvorstellungen setzen aber eine effiziente Absorption der Laserenergie durch das Material, zum Beispiel das Glas, voraus, damit die beschriebenen Prozesse stattfinden können. Die Bandlückenenergie von Quarzglas beträgt etwa 8 eV [8] und ist somit höher als die Photonenenergie von sämtlichen Excimerlasern (einschließlich dem ArF-Laser), sodass nach [8] eine Zwei-Photonen-Absorption in Betracht gezogen werden muss, um diese Bandlücke zu überwinden. Eine Ein-Photonen-Absorption wird wiederum ermöglicht, wenn in der Glasmatrix Farbzentren (zum Beispiel E'-Zentren) oder andere Defektzentren vorhanden sind [8]. Einige Studien [8, 40] belegen, dass der erforderliche Energieeintrag in das Glas, der für die Ablation benötigt wird, erst durch Defektzentren ermöglicht wird, die innerhalb der ersten Nanosekunden eines Laserpulses entstehen und eine starke Erhöhung der Glasabsorption herbeiführen, sodass die verbleibende Pulsenergie infolge dessen effizient absorbiert werden kann.

Die Menge an abgetragenem Material pro Laserpuls kann quantitativ mit der Ablationsrate (angegeben in nm pro Puls) erfasst werden. Oberhalb der Ablationsschwelle nimmt die Ablationsrate stetig mit der Fluenz zu. Sowohl die Ablationsrate bei einer bestimmten Fluenz oberhalb der Ablationsschwelle als auch die Ablationsschwelle selbst hängen einerseits von den Eigenschaften des Materials sowie dessen Oberflächenrauigkeit [72] und andererseits von den Laserparametern, insbesondere der Laserwellenlänge, ab [9].

3 Probenpräparation und experimenteller Aufbau am Laser

In diesem Kapitel werden die Schritte beschrieben, die erforderlich sind, um auf den Glasproben Oberflächenreliefgitter (Kapitel 5) oder in der Probe Silberpartikel (Kapitel 6), Goldpartikel (Kapitel 7 und 10) oder bimetallische Nanopartikel (Kapitel 8) mittels ArF-Excimerlaserstrahlung herzustellen. Zur Erzeugung der Nanopartikel im Glas werden immer Fluenzen unterhalb der Ablationsschwelle des Glases verwendet, um die Glasoberfläche nicht zu beschädigen. Das ist auch bei den Untersuchungen der Defektzentren in Kapitel 9 der Fall. Da die Herstellung der Oberflächenreliefgitter in Kapitel 5 auf Ablationsprozessen basieren soll, werden in diesem Fall Fluenzen oberhalb der Ablationsschwelle des Glases verwendet.

Der Erzeugung von Silberpartikeln geht immer ein Silber/Natrium-Ionenaustausch voran, um die Glasoberfläche mit Silberionen zu dotieren. Um in die Glasmatrix mittels Laserimplantation Goldpartikel einzubetten, wird das Glas vor der Laserbestrahlung mit Gold besputtert. Zur Erzeugung von bimetallischen Partikeln werden diese beiden Methoden kombiniert, das heißt silberdotiertes Glas wird mit Gold besputtert und anschließend mit dem Laser bestrahlt. Die Herstellung der Oberflächenreliefgitter in Kapitel 5 hingegen erfolgte mit völlig unbehandeltem Glas, das heißt es wurde vor der Laserbestrahlung weder mit Silberionen dotiert noch mit Gold besputtert.

Vor einem Ionenaustausch, einer Goldbesputterung oder einer Laserbestrahlung erfolgte immer eine Reinigung des Glases mit Aceton, das in ein kratzfestes Tuch gegeben wurde. Somit konnten unter anderem Fettfilme entfernt werden. Trocknungsinseln sowie Schlieren auf der Glasoberfläche wurden vermieden. Goldbesputtertes Glas wurde vor einer Laserbestrahlung nicht gereinigt, weil dies sonst zu einer Entfernung der Goldschicht geführt hätte.

3.1 Angaben zum Grundglas

Für die Experimente wurde Kalk-Natron-Silikatglas verwendet (Dicke: 1 mm). Speziell handelte es sich hierbei um **Floatglas**, weil es während der Herstellung auf ein flüssiges Zinnbad ausgegossen wurde. Demzufolge besitzt das Glas eine zinnionenreiche **Badseite** und eine **Luftseite**. Letztere ist die vom Zinnbad abgewandte Seite, die im Gegensatz zur Badseite keine Zinnionen enthält. Die Zusammensetzung des Glases (entnommen aus [73]) ist in Tab. 3.1 angegeben. Die Glastransformationstemperatur T_g wurde mittels Dilatometrie zu etwa 530 °C ermittelt.

Tab. 3.1: Zusammensetzung des verwendeten Glases

Komponente	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
Anteil [Masse-%]	72,3	13,3	4,3	8,8	0,5	0,4	< 0,02

3.2 Ionenaustausch und Besputterung der Proben mit Gold

Zur Erzeugung von **Silberpartikeln** mittels ArF-Excimerlaserstrahlung (Kapitel 6) wurde das Glas im ersten Schritt mittels Ag⁺/Na⁺-Ionenaustausch mit Silberionen dotiert. Hierfür wurden die Glasproben mit Aceton gereinigt und anschließend in ein geschmolzenes AgNO₃/NaNO₃-Salzbad bei 330 °C für 20 Minuten getaucht. Der AgNO₃-Gehalt in der Salzschmelze betrug 5 Masse-%, woraus eine Austauschrate von 80 % folgt [66]. Die Laserbestrahlung dieser Gläser führt schließlich zur Reduktion der Silberionen und zur Agglomeration der entstandenen Silberatome, wodurch die Silberpartikel in der Glasmatrix entstehen.

Zur Erzeugung von **Goldpartikeln** mittels ArF-Excimerlaserstrahlung (Kapitel 7 und 10) wurde das Glas im ersten Schritt entweder auf der Badseite oder auf der Luftseite mittels Sputterung mit Gold beschichtet. Das erfolgte im Laser-Laboratorium Göttingen in einer Sputteranlage (Sputtercoater EMITECH K550) mit einem Vakuum von 0,1 mbar und einer Stromstärke von 20 mA. Je nach Dauer wurden Goldschichten mit einer Dicke von 70 nm ± 5 nm (Ergebnisse in Kapitel 7) oder 4 bis 12 nm ± 1 nm (Ergebnisse in Kapitel 10) hergestellt. Anhand einiger Proben wurde die Schichtdicke mit einem Profilometer überprüft, indem die aufgesputterte Goldschicht teilweise mit einem Tuch entfernt wurde, sodass eine messbare Stufe entsteht, deren Höhenunter-

schied der Schichtdicke entspricht. Vor der Goldbeschichtung in der Sputteranlage wurden die Proben mit Aceton gereinigt. In einem Vorversuch wurden Goldfilme mit einer Dicke von 35 nm und 70 nm hergestellt und mit dem Laser bestrahlt. Die Laserbestrahlung der 70 nm dicken Goldschicht resultierte in einer höheren Konzentration an implantierten Goldpartikeln, wodurch im Vergleich zur 35 nm dicken Goldschicht farbintensivere Markierungen erzielt wurden. Deshalb erfolgten die ersten Experimente, deren Ergebnisse in Kapitel 7 dargestellt sind, mit einer Goldschicht der Dicke 70 nm. Die Laserbestrahlung dieser Gläser auf der goldbeschichteten Seite führt schließlich zur Desintegration der Goldschicht, wodurch Goldpartikel entstehen. Bei Verwendung geeigneter Laserparameter werden diese mittels Laserimplantation unter die Glasoberfläche gebracht. Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass die Silber- und Goldpartikel durch zwei völlig verschiedene Prozesse entstehen. Während die Silberpartikel durch Diffusionsprozesse in der Glasmatrix gebildet werden, basiert die Entstehung der Goldpartikel auf der Desintegration der Goldschicht, was außerhalb der Glasmatrix erfolgt.

Zur Erzeugung von **bimetallischen Partikeln** mittels ArF-Excimerlaserstrahlung (Kapitel 8) werden die oben beschriebenen Methoden zur Erzeugung von Silberpartikeln und Goldpartikeln kombiniert. Im ersten Schritt werden die Gläser mittels Ionenaustausch mit Silberionen dotiert und im zweiten Schritt erfolgt die Besputterung mit Gold, bevor die Gläser schließlich mit dem Laser bestrahlt werden. Der Ionenaustausch und die Goldbeschichtung wurden mit denselben experimentellen Parametern durchgeführt wie oben beschrieben.

3.3 Großflächige, unstrukturierte Laserbestrahlung zur Erzeugung von Nanopartikeln

Der verwendete Laser war ein ArF-Excimerlaser (Wellenlänge: 193 nm; Pulsdauer: 20 ns) vom Typ *LPX 315* von der Firma *Lambda Physik* im Laser-Laboratorium Göttingen. Im ersten Teil der Experimente zur Erzeugung der Nanopartikel wurden auf der Probe großflächige, quadratische, unstrukturierte Bereiche (das heißt ohne Liniengitter) mit dem Laser bestrahlt, sodass die Partikelbildung gleichmäßig in diesen Bereichen erfolgt. Von großer Wichtigkeit für diese Experimente war die Verwendung von Fluenzen unterhalb der Ablationsschwelle des Glases, damit kein Abtrag der Glasoberfläche erfolgt.

Der verwendete Aufbau ist in Abb. 3.1 dargestellt. Je nach Platzbedarf auf der Probe und Art der späteren Analyse betrug die Größe dieser Bereiche entweder ca. 6 mm x 6 mm oder ca. 1 cm x 1 cm. Die Fläche der Bereiche entspricht der Querschnittsfläche des Laserstrahls in der Fokusebene, in der die zu bestrahlende Probenoberfläche senkrecht zum Laserstrahl platziert wurde. Diese Fläche konnte über die Brennweite f der Linse reguliert werden. Die verwendeten Brennweiten sind in Tab. 3.2 zusammengefasst. Das Zylinderlinsenarray, dessen Brennweite in allen Fällen 100 mm betrug, diente zur Homogenisierung des Laserprofils, wodurch auf der Probe homogene Laserspots erzeugt werden konnten. Mit dessen Verwendung resultiert gleichzeitig die quadratische Form der Laserspots, sodass auf eine Quadratblende zur Formvorgabe verzichtet werden konnte. Die Probe selbst wird mit Magneten an einen Probenhalter befestigt, bei dem es sich um einen computergesteuerten, verfahrbaren x-y-z-Tisch handelt, sodass die Probe in jede beliebige Richtung bewegt werden konnte.



Abb. 3.1: Aufbau zur Bestrahlung von großflächigen, unstrukturierten Bereichen auf der Probe

Tab. 3.2: Brennweiten der verwendeten Linsen

Fläche des Laserstrahls auf der Probe	Brennweite der Linse [mm]
ca. 6 mm x 6 mm	120
ca. 1 cm x 1 cm	200

Der Abschwächer zwischen dem Laser und dem Zylinderlinsenarray ist regelbar. Mit ihm kann die Energie der Laserpulse reguliert werden. Die Schritte, die für die Einstellung einer bestimmten Fluenz erforderlich waren, sind in Abschnitt 3.6 beschrieben. Die Pulsfrequenz betrug für die Erzeugung der Silberpartikel (Kapitel 6) 10 Hz und für die Erzeugung der Goldpartikel (Kapitel 7 und 10) und der bimetalischen Partikel (Kapitel 8) 1 Hz. Für die Analyse der Nanopartikel in den Abschnitten 6.1 bis 6.4, 7.1 bis 7.3, in Kapitel 8 und Kapitel 10 sowie für die Analyse der Defektzentren in Kapitel 9 dienten ausschließlich die großflächig, unstrukturiert laserbestrahlten Bereiche.

3.4 Strukturierte Laserbestrahlung zur Erzeugung von Liniengittern auf der Grundlage von Nanopartikeln

Neben der Erzeugung von Oberflächenreliefgittern mittels Ablationsmechanismen werden in der vorliegenden Arbeit außerdem Liniengitter generiert, deren Kontrast durch die SPR von Silber- bzw. Goldpartikeln hervorgerufen werden soll (siehe Abschnitte 6.6 und 7.5). Der dafür verwendete Aufbau wird in diesem Abschnitt beschrieben.

Die Generierung der Liniengitter erfolgte mit einem periodischen Laserintensitätsprofil, das mit Hilfe einer Phasenmaske aus Quarzglas mit dem in Abb. 3.2 dargestellten Aufbau erzeugt wurde. Auch hier musste darauf geachtet werden, dass die Fluenz entlang der Intensitätsmaxima kleiner ist als die Ablationsschwelle des Glases, um die Glasoberfläche nicht zu beschädigen.

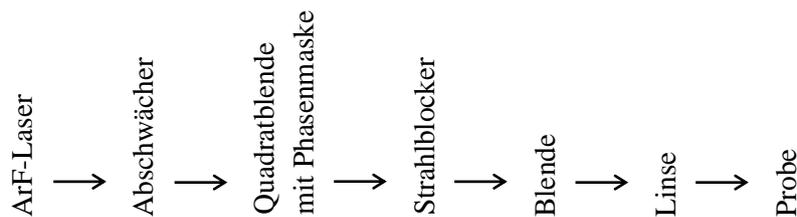


Abb. 3.2: Aufbau zur Erzeugung eines periodischen Laserintensitätsprofils, mit dem auf der Probe Liniengitter generiert werden können

Es standen Phasenmasken mit einer Gitterperiode von $20\ \mu\text{m}$, $40\ \mu\text{m}$ und $60\ \mu\text{m}$ zur Verfügung. Die Brennweite f der Linse, die für die Erzeugung von Liniengittern mittels Silberpartikeln in silberhaltigem Glas (siehe Abschnitt 6.6) verwendet wurde, war im Bereich $150\ \text{mm} < f < 175\ \text{mm}$. Zur Erzeugung von Liniengittern mittels Goldimplantation (siehe Abschnitt 7.5) wurde eine Linse mit einer Brennweite von $f = 100\ \text{mm}$ verwendet, wodurch bei Verwendung gleicher Phasenmasken eine etwas kleinere Gitterperiode mittels Goldimplantation im Vergleich zur Strukturierung des silberhaltigen Glases erzielt wurde. Es ist zu beachten, dass die Brennweiten, die auf den Linsen angegeben sind, von den tatsächlichen Brennweiten etwas abweichen können. Das periodische Laserintensitätsprofil entsteht durch die Interferenz der ± 1 . Beugungsordnungen, da alle höheren Beugungsordnungen durch die Blende und die 0. Beugungsordnung durch den Strahlblocker entfernt werden.

Mit dem verwendeten Aufbau resultiert ein Abbildungsverhältnis von etwa 1:10. Da die Kantenlänge der Quadratblende etwa 2 mm betrug, wurden auf der Probe quadratische Spots mit einer Kantenlänge von etwa 200 μm erzeugt. Durch die Interferenz der ± 1 . Beugungsordnungen wird die Gitterperiode auf der Probe zusätzlich halbiert, sodass beispielsweise mit einer 60 μm -Phasenmaske eine Periode von etwa 3 μm entsteht. Es ist zu beachten, dass die Energie (bzw. die Fluenz), die mit einem Messgerät an der Stelle der Probe gemessen wird, dem Mittelwert entlang des periodischen Laserprofils entspricht (siehe Abb. 3.3). Die **Spitzenfluenz**, die an den Stellen der Intensitätsmaxima wirkt, erhält man durch Multiplikation des Mittelwertes mit dem Faktor 2.

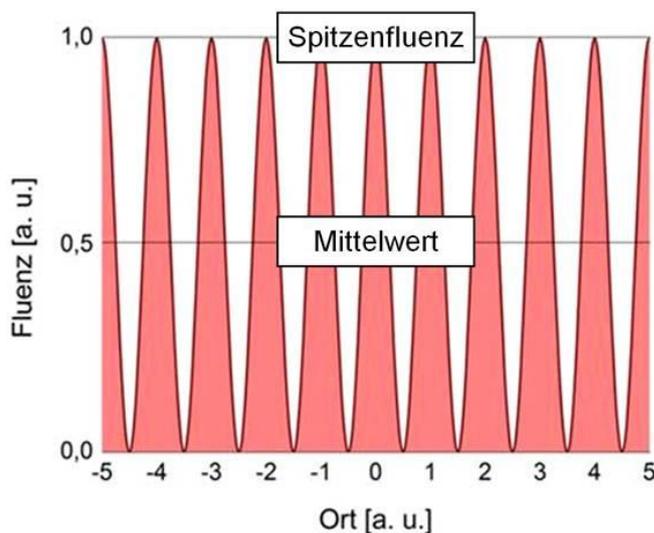


Abb. 3.3: Ortsabhängigkeit der Fluenz bei einem periodischen Laserintensitätsprofil

3.5 Strukturierte Laserbestrahlung zur Erzeugung von Oberflächenreliefgittern

Im Gegensatz zur Erzeugung von Nanopartikeln wurden für die Herstellung von Oberflächenreliefgittern (siehe Kapitel 5) Fluenzen oberhalb der Ablationsschwelle verwendet. Um für die Data-Matrix-Codes in Abschnitt 5.3 die Pixel mit interner Gitterstruktur zu erzeugen, wird ebenfalls ein periodisches Laserintensitätsprofil angewendet. Dabei wird nun im Gegensatz zum vorhergehenden Abschnitt entlang der Intensitätsmaxima die Ablationsschwelle des Glases überschritten. Als Folge wird in diesen Bereichen die Glasoberfläche abgetragen. Entlang der Intensitätsminima ist im Idealfall die Fluenz null, sodass dort keine Ablation einsetzen sollte.

Für die Erzeugung der Data-Matrix-Codes wurde prinzipiell derselbe Aufbau wie in Abb. 3.2 mit einer Brennweite der Linse von $f = 100$ mm verwendet. Der einzige Unterschied liegt in der Größe der Quadratblende, deren Kantenlänge hier 3 mm betrug, sodass mit einem Abbildungsverhältnis von etwa 1:10 auf der Probe Pixel mit einer Kantenlänge von etwa $300 \mu\text{m}$ erzeugt wurden. Durch Bewegung der Probe konnten diese Pixel zu Data-Matrix-Codes mit einer Größe von etwa $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ zusammengesetzt werden. Das interne Liniengitter dieser Pixel wurde mit einer $60 \mu\text{m}$ -Phasenmaske erzeugt. Somit ergibt sich unter Beachtung der zusätzlichen Halbierung der Periode aufgrund der Interferenz der ± 1 . Beugungsordnung eine Gitterperiode von etwa $3 \mu\text{m}$.

Zur Erzeugung der großflächigen Gitter mit den Perioden $6 \mu\text{m}$, $8 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ (siehe Abschnitt 5.2) wurde der in Abb. 3.4 dargestellte Aufbau verwendet. Im Gegensatz zur Phasenmaskenprojektion wird hier das Gitter durch Bewegung der Probe Linie für Linie erzeugt, wobei die Linie über die Abbildung einer Spaltblende mit einer Zylinderlinse entsteht. Dabei ist die Achse ohne Brechkraft der Zylinderlinse parallel zum Spalt ausgerichtet.

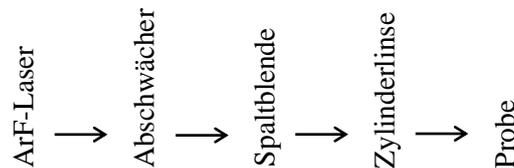


Abb. 3.4: Aufbau zur Erzeugung einer schmalen Linie, mit der durch Bewegung der Probe ein großflächiges Gitter generiert werden kann

3.6 Energiekalibrierung

Für die Experimente ist die Einstellung einer bestimmten Fluenz von großer Wichtigkeit, weil diese die Bildung von Nanopartikeln bzw. die Ablationsrate bei der Herstellung der Oberflächenreliefgitter maßgeblich beeinflusst. Daher muss vor der Laserbestrahlung der Glasproben der regelbare Abschwächer so eingestellt werden, dass in der Fokusebene, in der die Probenoberfläche platziert werden soll, die gewünschte Fluenz erzielt wird. Nachfolgend werden nun die Schritte beschrieben, die dafür erforderlich sind.

Die Fläche der Laserspots auf der Glasprobe entspricht der Querschnittsfläche des Laserstrahls in der Fokusebene, die im ersten Schritt bestimmt wird. Es sei darauf hingewiesen, dass die Angaben der Spotgrößen in Abschnitt 3.3 nur Näherungswerte sind. Im zweiten Schritt wird über die Größe des Laserspots berechnet, welche Pulsenergie in Höhe der Fokusebene erforderlich ist, damit die gewünschte Fluenz resultiert. Diese Pulsenergie ergibt sich aus dem Produkt der gewünschten Fluenz und der ermittelten Größe des Laserspots in der Fokusebene und wird mit dem Abschwächer eingestellt. Da die Abschwächerstellung keine Aussage über die Pulsenergie erlaubt, muss sie mit einem Messkopf gemessen werden, der in Höhe der Fokusebene platziert wird. Der Messkopf darf nicht direkt hinter den Abschwächer platziert werden, weil nicht vernachlässigbare Energieverluste auch über den Strahlengang durch die Luft und durch die Linsen entstehen, die sonst nicht berücksichtigt werden würden. Nachdem der Abschwächer eingestellt wurde, kann mit der Bestrahlung der Glasproben begonnen werden. Dazu wird der Messkopf entfernt und die Proben werden am Probenhalter befestigt.

Experimente, die mit derselben Fluenz und sonst gleichen Laserparametern wie Frequenz und Pulszahl durchgeführt werden, sollten theoretisch gleiche Ergebnisse liefern. Um eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu garantieren, muss jeder Laserpuls annähernd dieselbe Fluenz aufweisen. Aufgrund von Puls-zu-Puls-Schwankungen, die sich nicht vermeiden lassen, ist dies aber in der Praxis schwer zu realisieren. Deshalb spricht man auch immer von einer **mittleren Fluenz**, die nicht mit dem Mittelwert des periodischen Laserprofils in Abb. 3.3 verwechselt werden darf. Die mittlere Fluenz über mehrere Laserpulse lässt sich dennoch mit einer relativ guten Genauigkeit (einem relativen Fehler) von 2 % einstellen, denn am Messgerät kann die mittlere Energie über mehrere Laserpulse angezeigt werden.

Die zweite Fehlerquelle bei der Einstellung der gewünschten (mittleren) Fluenz ist die Messunsicherheit bei der Bestimmung der Größe des Laserspots. Für die Kantenlänge kann eine Unsicherheit von $\pm 0,3$ mm angenommen werden. Für die Laserspots mit einer Größe von 6 mm x 6 mm ergibt sich somit für die Kantenlänge ein relativer Fehler von 5 % und für die größeren Spots der Größe 1 cm x 1 cm ein relativer Fehler von 3 %. Nach der Fehlerfortpflanzung ergibt sich im Falle der kleineren Laserspots aus der Addition der relativen Fehler der Kantenlänge (5 %) und des Mittelwertes der Pulsenergien (2 %) ein relativer Fehler für die (mittlere) Fluenz von 7 %. Dieser Fehler verkleinert sich auf 5 %, wenn die Laserbestrahlung mit den größeren Spots (1 cm x 1 cm) erfolgt.

Mit der Durchführung der Experimente wurde festgestellt, dass die Puls-zu-Puls-Schwankungen für die Silberpartikelbildung bei der Bestrahlung des silberionenhaltigen Glases (Kapitel 6) keinen großen Einfluss auf das Endergebnis haben, insbesondere bei großen Pulszahlen. Anders ist das jedoch bei der Bestrahlung der Gläser, die mit einer 70 nm dicken Goldschicht besputtert wurden (Kapitel 7 und 8). Hier wurde unter anderem festgestellt, dass die Fluenz des ersten Laserpulses hinsichtlich der Goldimplantation das Ergebnis der Laserbestrahlung in hohem Maße beeinflusst (siehe Abschnitt 7.3). Somit haben die Puls-zu-Puls-Schwankungen die Experimente zur Goldimplantation erheblich erschwert. Zwei Laserspots, die zum Beispiel an zwei unterschiedlichen Orten auf einer goldbesputterten Probe mit derselben Pulszahl, Frequenz und mittleren Fluenz generiert wurden, sind nur dann miteinander vergleichbar, wenn diese hinsichtlich des ersten Laserpulses dieselbe Fluenz aufweisen. Um entscheiden zu können, welche Laserspots vergleichbar sind, muss zuvor die Energie der Einzelpulse, insbesondere die des ersten Laserpulses, während der Bestrahlung der Probe gemessen und protokolliert worden sein. Um dies zu realisieren, wurden folgende Maßnahmen ergriffen: Hinter dem Abschwächer wurde ein Strahlteiler eingebaut, der einen kleinen Teil des Laserstrahls auf einen Messkopf lenkt (siehe Abb. 3.5). Der Rest wird geradeaus weiter auf die Probe geleitet. Über eine Energiekalibrierung kann somit die Fluenz jedes einzelnen Laserpulses während der Bestrahlung einer Probe gemessen und protokolliert werden. Dennoch lässt sich die Fluenz der Einzelpulse mit dieser Maßnahme nicht kontrollieren. Deshalb ist es unumgänglich, auf der Probe zunächst mehrere Bereiche mit dem Laser zu bestrahlen und die Fluenzen der Einzelpulse, insbesondere des ersten Pulses, zu notieren. Anschließend können für nachfolgende Analysen (zum Beispiel Elektronenmikroskopie) solche Bereiche ausgewählt werden, die hinsichtlich des ersten Laserpulses die gewünschte Fluenz in einem bestimmten Fehlerintervall ($\pm 5 \text{ mJ/cm}^2$ für die vorliegenden Experimente) aufweisen. Eine Beeinflussung des Bestrahlungsergebnisses durch den zweiten Laserpuls wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtet.

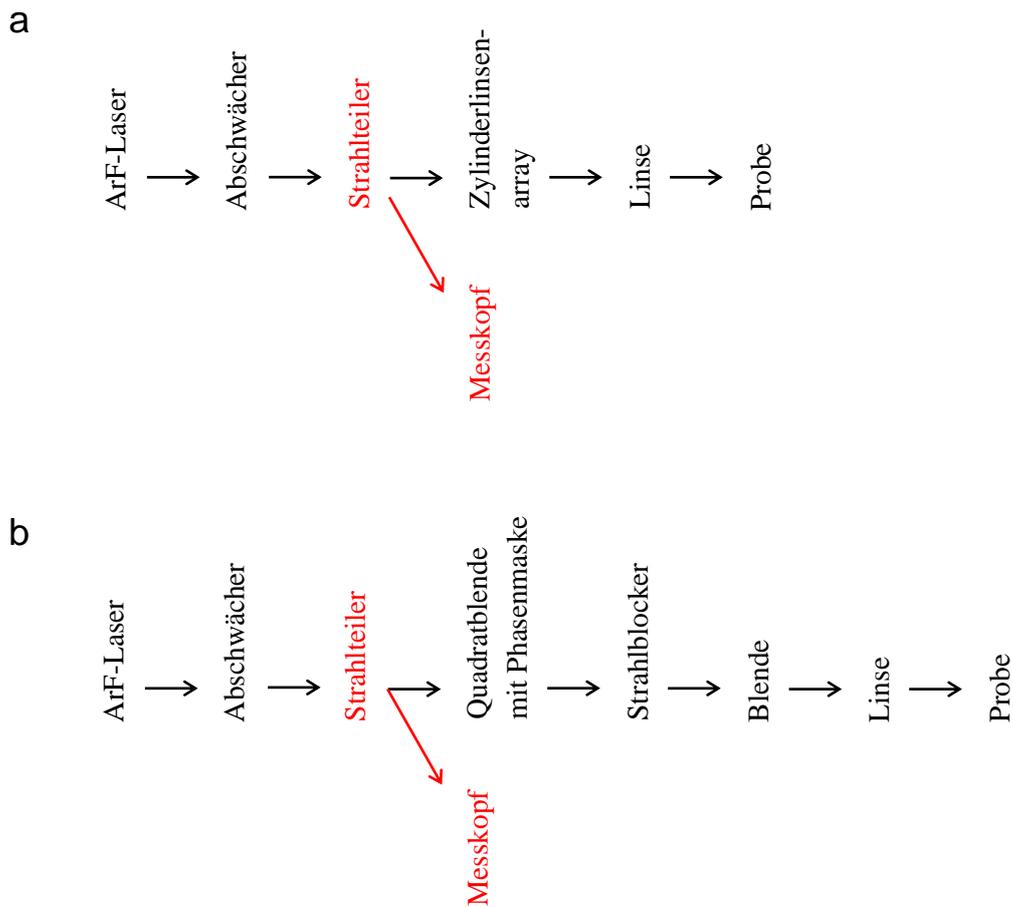


Abb. 3.5: Unternommene Modifikationen am Aufbau, um während der Laserbestrahlung der Probe eine gleichzeitige Energiemessung zu ermöglichen; die neuen Komponenten sind rot markiert; (a) – Aufbau für großflächige unstrukturierte Bestrahlung; (b) – Aufbau für strukturierte Bestrahlung zur Erzeugung von Liniengittern

Die eben beschriebene Modifikation des Aufbaus mit dem Strahlteiler wurde nur im Falle der Laserbestrahlung von goldbeschichteten Gläsern zur Erzeugung und Implantation von Goldpartikeln durchgeführt (Kapitel 7, 8 und 10), um die Energiemessung der Einzelpulse während der Bestrahlung der Probe zu ermöglichen. In allen anderen Fällen war dies nicht erforderlich.

4 Experimentelle Methoden zur Charakterisierung der Nanopartikel

4.1 Optische Spektroskopie

Mittels optischer Spektroskopie konnte die optische Dichte der Glasproben in Abhängigkeit von der eingestrahnten Wellenlänge gemessen werden. Das erfolgte mit einem UV/Vis/NIR-Spektrometer (*Lambda 900* von *Perkin Elmer*) und in manchen Fällen auch mit einem Mikroskop-Spektralphotometer (*Axiotron* von *Zeiss*). Letzteres wurde verwendet, um die optische Dichte in sehr kleinen Bereichen zu messen, deren Größe bis auf $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ reduziert werden konnte. Die Größe dieser Bereiche wird von der einstellbaren Messfeldblende vorgegeben. Um im Rahmen dieser Arbeit Linien-gitter zu messen, bot es sich an, mit einer länglichen Messfeldblende zu arbeiten, die längs zu den Linien ausgerichtet war. Die Breite der Messfeldblende wurde dabei so schmal wie möglich gehalten (ca. $1\ \mu\text{m}$). Der Nullabgleich vor Beginn der Messungen erfolgte immer in einem Bereich der Glasprobe, der nicht mit dem Laser modifiziert wurde, sodass die optischen Spektren nur Informationen über die Modifikationen enthalten, die mit der Laserbestrahlung erzielt wurden, zum Beispiel die Nanopartikel.

Am UV/Vis/NIR-Spektrometer wurde im Gegensatz zum Mikroskop-Spektral-photometer die optische Dichte in einem größeren Bereich gemessen, der mit Hilfe einer kreisförmigen Lochschablone auf eine Größe (einen Durchmesser) von 3 mm begrenzt wurde. Hier erfolgte der Nullabgleich gegen Luft. Dennoch wurde immer nachträglich das Grundglasspektrum von den Spektren der lasermodifizierten Bereiche subtrahiert (außer in Kapitel 5). Um Missverständnisse zu vermeiden, ist in den Bildunterschriften der Spektren immer angegeben, ob eine Grundglassubtraktion erfolgte oder nicht. Im Falle des Ag^+/Na^+ -ionenausgetauschten Glases wurde dieses einschließlich der Silberionen subtrahiert.

4.2 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) ist eine geeignete Methode, um Strukturen bzw. Inhomogenitäten im kolloidalen Größenbereich (1 bis 100 nm), zum Beispiel Nanopartikel in einer Glasmatrix, zu untersuchen. Die Probe wird hierbei mit einem monochromatischen Röntgenstrahl durchstrahlt. Die austretende Streuintensität wird mit einem Röntgendetektor orts aufgelöst gemessen. Der differenzielle Streuquerschnitt $d\Sigma/d\Omega$ kann mit Gleichung (4.1) beschrieben werden, was der lokal monodispersen Näherung entspricht [74, 75].

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = \int_0^\infty \sum_i N_i(r) |F_i(q, r)|^2 S_i(q) dr \quad (4.1)$$

Unter der Annahme eines Systems, das aus Nanopartikeln besteht, bezeichnet der Index i die Sorte von Nanopartikeln (zum Beispiel Goldpartikel, Silberpartikel oder Kern-Hülle-Partikel). $N_i(r)$ stellt die entsprechende Größenverteilungsfunktion mit dem Radius r der Partikel, $F_i(q, r)$ den Formfaktor, $S(q)$ den Strukturfaktor und q den Betrag des Streuvektors dar. Da in unserem Fall ein isotropes System ohne Vorzugsrichtung und ohne langreichweitige Ordnung vorliegt, genügt es, den Betrag $q = |\vec{q}|$ zu betrachten. Der Betrag des Streuvektors q hängt mit dem Streuwinkel θ und der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung über Gleichung (4.2) zusammen.

$$q = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (4.2)$$

Von großer Bedeutung für die Röntgenkleinwinkelstreuung ist die sogenannte Streulängendichte η . Unter der Annahme eines Systems, das aus einer Glasmatrix mit eingebetteten Nanopartikeln besteht, lassen sich nur dann Streusignale beobachten, wenn die Streulängendichten η_M und η_{NP} von Matrix und Nanopartikeln verschieden sind, sodass nach Gleichung (4.3) ein Streukontrast $\Delta\eta$ resultiert. Die Streulängendichte η_{NP} eines Nanopartikels hängt von der Röntgenenergie und von der Zusammensetzung des Partikels ab.

$$\Delta\eta = \eta_{NP} - \eta_M \quad (4.3)$$

Die Röntgenkleinwinkelstreuung wurde am *BESSY II* des Helmholtz-Zentrums Berlin an der *7T-MPW-SAXS*-Beamline mit einer Röntgenenergie von 3348 eV bei Raumtemperatur durchgeführt. Vor der Messung wurden die Proben mittels Schleifen auf eine Dicke von 60 μm reduziert. Die Auswertung der experimentellen Streukurven erfolgte mit der Software *Sasfit* unter der Annahme einer Log-Normal-Größenverteilungsfunktion, die mit Gleichung (4.4) beschrieben wird.

$$N(r) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cdot \frac{1}{r} \cdot e^{-\frac{\ln\left(\frac{r}{r_0}\right)^2}{2\sigma^2}} \quad (4.4)$$

Hierbei sind r_0 der Medianradius der größenverteilten Partikel, N_0 die Partikeldichte (Anzahl der Partikel pro Volumen) und σ der Breitenparameter der Verteilung. Da die Partikeldichte N_0 mit dem Streukontrast $\Delta\eta$ für eine gegebene Röntgenenergie über die Beziehung $N_0 \cdot \Delta\eta^2 = \text{konst.}$ zusammenhängt, kann N_0 nur bestimmt werden, wenn der Streukontrast $\Delta\eta$ bekannt ist. Für die verwendete Röntgenenergie von 3348 eV konnte mit dem in der Software *Sasfit* integrierten *SLD-Calculator* für die Silberpartikel ein Streukontrast von $\Delta\eta_{Ag} = 2,07 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ und für die Goldpartikel ein Streukontrast von $\Delta\eta_{Au} = 8,95 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ermittelt werden. Für diese Berechnung wurde der Einfachheit halber angenommen, dass die Glasmatrix aus der Komponente SiO_2 mit der Dichte $2,5 \text{ g/cm}^3$ besteht. Da die Partikel unmittelbar unter der Glasoberfläche eine sehr hohe Konzentration aufweisen und somit Wechselwirkungen zwischen den Partikeln nicht ausgeschlossen werden können, wurde ein Strukturfaktor nach Gleichung (4.1) berücksichtigt. Diese sogenannte lokal monodisperse Näherung legt die Annahme zugrunde, dass ein Partikel mit einer bestimmten Größe immer von Partikeln mit derselben Größe umgeben ist [75].

4.3 Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

Die *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS) ist eine Methode, bei der die Absorption von Röntgenstrahlung im Bereich einer Absorptionskante eines bestimmten Elements gemessen wird, woraus sich die Art, Anzahl und Entfernung von Nachbaratomen eines bestimmten Elements in Molekülen, Flüssigkeiten oder Festkörpern bestimmen lässt. Die Absorption eines Röntgenquants führt zur Ionisierung eines Atoms, wodurch ein Elektron freigesetzt wird, dessen kinetische Energie von der Energie der Röntgenstrahlung abhängt. Die freigesetzten Elektronen breiten sich als Materiewelle aus und werden von den benachbarten Atomen gestreut. Je nach Wellenlänge der Elektronen wird eine konstruktive oder destruktive Interferenz zwischen den auslaufenden Wellen und den zurückgestreuten Wellen herbeigeführt. Diese Interferenz beeinflusst wiederum die Absorption der Röntgenquanten.

Die EXAFS-Messungen wurden bei Raumtemperatur im Fluoreszenz-Modus an der *Structural Materials Science* Beamline an der *Kurchatov Synchrotron Radiation Source* in Moskau durchgeführt. Die Silberpartikel in Abschnitt 6.4 wurden an der Ag-K-Kante und die Goldpartikel in Abschnitt 7.2 an der Au-L₃-Kante gemessen.

In [76] wird ein Modell beschrieben, das für die Auswertung der EXAFS-Spektren herangezogen wurde. Es ist zu erwarten, dass die oberflächennahe Region der Partikel auf Grund der Wechselwirkung mit der Glasmatrix ein gestörtes *fcc*-Gitter aufweist, die Kernregion hingegen aber eine geordnete *fcc*-Struktur besitzt. Diese Kern-Hülle-Struktur ist in Abb. 4.1 für einen Goldpartikel skizziert.

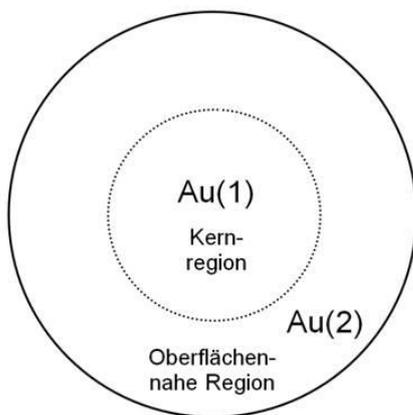


Abb. 4.1: Kern-Hülle-Struktur in einem Goldpartikel; die Au(1)-Atome befinden sich in der geordneten Kernregion und die Au(2)-Atome in der ungeordneten oberflächennahen Region des Partikels

Die Goldatome Au(1) befinden sich in der geordneten Kernregion und die Goldatome Au(2) in der gestörten oberflächennahen Region des Partikels. Die oszillierende Funktion $\chi(k)$ lässt sich in diesem Fall über Gleichung (4.5) berechnen [76].

$$\chi(k) = C_{Kern} \chi_{Au(1)}(k) + (1 - C_{Kern}) \chi_{Au(2)}(k) \quad (4.5)$$

Der Parameter C_{Kern} gibt den Prozentsatz der Au(1)-Atome bezogen auf die Gesamtzahl der Goldatome im Partikel an.

4.4 Röntgenbeugung (XRD)

Die Röntgenbeugung an den Proben mit den Silberpartikeln (Abschnitt 6.4) wurde in Debye-Scherrer-Geometrie an der *Swiss-Norwegian* Beamline (BMO1B) des *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) mit Röntgenstrahlung der Wellenlänge

0,50523 Å durchgeführt. Die Proben, die vor der Messung von der Rückseite her mittels Schleifen auf eine Dicke von ca. 300 µm reduziert wurden, waren senkrecht zum Röntgenstrahl ausgerichtet. Der Detektor war ein *CMOS-Dexela* 2D-Detektor, der mit einem Abstand von 244,4 mm von der Probe entfernt war.

Die Proben mit den implantierten Goldpartikeln (Abschnitt 7.2) wurden mit einem *Bruker D2 PHASER*-Diffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie gemessen, das mit einer Cu-K α -Quelle (Wellenlänge: 1,5418 Å) und einem *LynxEye*-Detektor ausgestattet war. Die Röntgenröhre wurde mit 30 kV und 10 mA betrieben.

4.5 Elektronenmikroskopie (REM, TEM, STEM und HRTEM)

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit Sekundärelektronenkontrast war es möglich, die Topografie von Probenoberflächen abzubilden. Das war sehr nützlich für die Untersuchung der Implantation der Goldpartikel in Abschnitt 7.1, aber auch für die Analyse der Größe und Anzahl der Goldpartikel, die unmittelbar aus der Goldschicht infolge der Laserbestrahlung entstanden sind und aufgrund niedriger Pulszahlen noch nicht in das Glas implantiert wurden, sodass sie auf der Glasoberfläche lokalisiert sind (siehe REM-Bilder in den Abschnitten 7.3 und 10.2). Dies ist ein wichtiges Kriterium, denn eine glatte Probenoberfläche liefert nur wenige Informationen. Aus diesem Grund können mit dieser Methode nur solche nicht-implantierten Goldpartikel abgebildet werden, denn implantierte Partikel, die in der Glasmatrix eingebettet sind, bleiben für REM-Untersuchungen verborgen. Deshalb ist es von großer Wichtigkeit, für die REM-Untersuchungen die Probenoberfläche nach der Laserbestrahlung nicht zu reinigen, damit alle nicht-implantierten Goldpartikel, die sich auf der Probenoberfläche befinden, erhalten bleiben. Die REM-Untersuchungen wurden im Laser-Laboratorium Göttingen durchgeführt. Das Rasterelektronenmikroskop von der Firma *Zeiss* hatte die Gerätebezeichnung *EVO MA 10*. Die Aufnahme der Bilder erfolgte mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV. Um elektrische Leitfähigkeit herzustellen, wurden die Proben unmittelbar vor den REM-Untersuchungen mit einer dünnen Goldschicht versehen.

In den Abschnitten 7.2 und 8.2 sind die Ergebnisse von analytischer (Raster)-Transmissionselektronenmikroskopie (TEM und STEM) mit integrierter energie-

dispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) an Proben mit implantierten Goldpartikeln dargestellt. Diese Untersuchungen erfolgten am Fraunhofer IMWS an einem *FEI Titan3 80-300* mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV. Die STEM-Bilder wurden mit einem Dunkelfelddetektor (*HAADF, Fischione 3000*) aufgenommen. Die EDX erfolgte mit einem *Super-X-EDX*-Detektor (*FEI*). Für die Probenpräparation wurde im ersten Schritt die mechanische Keilschliffmethode angewendet. Elektronentransparenz wurde schließlich im letzten Schritt mittels *Precision ion polishing system* (PIPS) mit einem Argonstrahl (Ar^+) niedriger Energie (2,5 keV) erzielt. Die Proben wurden mit einer dünnen Kohlenstoffschicht versehen, um elektrische Leitfähigkeit während der (S)TEM-Untersuchungen herzustellen.

Mit derselben Methode wurden die Proben mit den Silberpartikeln präpariert, die in Abschnitt 6.3 mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) im Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik untersucht wurden. Das Gerät war ein *FEI Titan 80-300*. Die Untersuchungen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV durchgeführt.

4.6 Elektronenspinresonanz (ESR)

Für die ESR-Untersuchung (Kapitel 9) wurde völlig unbehandeltes Grundglas ohne Laserbestrahlung und mit Laserbestrahlung, Ag^+/Na^+ -ionenausgetauschtes Glas ohne Laserbestrahlung und mit Laserbestrahlung sowie ein laserbestrahltes Glas, das vorher mit Gold besputtert wurde, verwendet. Das Ziel der ESR-Untersuchungen war die Analyse von Defektzentren in den laserbestrahlten Proben. Die nicht-laserbestrahlten Proben dienten als Referenz. Für die Messungen mussten die Proben in Form von Pulver in Mikropipetten vorliegen. Deshalb werden zunächst die vorgenommenen Schritte zur Herstellung des Pulvers beschrieben.

Da die Defektzentren infolge der Laserbestrahlung in einer sehr dünnen Schicht (nur ca. 2 μm) unmittelbar unter der Glasoberfläche entstehen, ist die Konzentration dieser Zentren in Bezug auf die gesamte Glasdicke (1 mm) sehr gering. Deshalb lässt es sich nicht vermeiden, dass nach der Herstellung des Pulvers die Defektzentren in den Mikropipetten aufgrund von sehr hohen Anteilen des Grundglases sehr stark „verdünnt“ vorliegen. Um die Konzentration der Defektzentren in den Pipetten dennoch etwas zu erhöhen, wurden die folgenden drei Maßnahmen in der

beschriebenen Reihenfolge unternommen: (1) Platzierung mehrerer Laserspots auf der Probe mit dichtem Abstand, um eine größtmögliche Fläche auf der Probe zu bestrahlen, (2) Entfernung der nicht-laserbestrahlten Ränder der Glasprobe mittels Sägen und (3) Entfernung der nicht-laserbestrahlten Rückseite des Glases mittels Schleifen, sodass das übrige Glas eine Dicke von ca. 30 μm aufweist. Bei geringeren Dicken ist keine gute Handhabung mehr gegeben. Die unbestrahlten Referenzproben wurden ebenfalls auf diese Dicke gebracht, um Vergleichbarkeit zu garantieren, denn die Zinnionen auf der Badseite und die Silberionen des Ag^+/Na^+ -ionenausgetauschten Glases stellen Oberflächenmodifikationen dar, die im Glasvolumen nicht vorhanden sind. Im nächsten Schritt wurden die dünnen Glasproben nacheinander im Mörser zu Pulver zerkleinert und in die Mikropipetten auf gleiche Füllhöhe gegeben. Diese wurden anschließend mit Flüssigkleber der Firma *Pattex* versiegelt.

Die Messungen erfolgten in der Arbeitsgruppe *Physikalische Chemie* der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg an einem Q-Band (33,9 GHz) *CW-ESR*-Spektrometer (*Bruker EMX-plus*) bei Raumtemperatur. Die Mikrowellenleistung betrug 1 mW (20 dB). Für die B-Feld-Korrektur wurde 1,3-Bis(Diphenyl)-2-Phenylallyl (BDPA) verwendet.

5 Erzeugung diffraktiver Oberflächenreliefgitter

In diesem Kapitel werden Oberflächenreliefgitter untersucht, die auf der Oberfläche von unbehandeltem Grundglas (das heißt ohne Silberionen und ohne Goldschicht) mittels ArF-Excimerlaserstrahlung mit Fluenzen oberhalb der Ablationsschwelle hergestellt wurden. Deren Entstehung basiert auf Ablationsprozessen. Der zugehörige Aufbau wurde in Abschnitt 3.5 beschrieben. In diesem Kapitel spielen Silberpartikel und Goldpartikel noch keine Rolle.

5.1 Bestimmung der Ablationsschwelle

Zur Bestimmung der Ablationsschwelle wurden auf der Probe nacheinander unstrukturierte Bereiche der Größe $210\ \mu\text{m} \times 210\ \mu\text{m}$ mit dem Laser bestrahlt, wobei von Bereich zu Bereich allmählich die Fluenz erhöht wurde. Pro Bereich wurden 100 Laserpulse mit einer Frequenz von 10 Hz angewendet. Bei Überschreitung der Ablationsschwelle wird die Glasoberfläche abgetragen und es bildet sich ein Ablationskrater aus. Somit kennzeichnet die Ablationsschwelle den Beginn der Ausbildung dieser Krater, die mittels Lichtmikroskopie und Profilometrie nachgewiesen werden konnten. Auf diese Weise wurde für die Luftseite des verwendeten Floatglases eine Ablationsschwelle von etwa $630\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ und für die Badseite eine Ablationsschwelle von etwa $430\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ ermittelt. Die Badseite weist eine niedrigere Ablationsschwelle auf, weil diese aufgrund der Zinnionen, die während des Herstellungsprozesses in die Glasoberfläche eingebaut werden, eine höhere UV-Absorption aufweist [59] als die Luftseite.

5.2 Untersuchung des diffraktiven Effektes an großflächigen Gittern

Es wurden zunächst diffraktive Markierungen in Form von flächigen Gittern mit verschiedenen Gitterperioden hergestellt. Hierbei erfolgte die Generierung der Linien über die Abbildung einer Spaltblende durch eine Zylinderlinse (siehe Abschnitt 3.5 und Abb. 3.4), sodass das Oberflächenreliefgitter durch Bewegung der Probe Linie für Linie entsteht. Phasenmasken wurden hierfür noch nicht verwendet. Die Topografie von Oberflächenreliefgittern ist in Abb. 5.1 dargestellt.

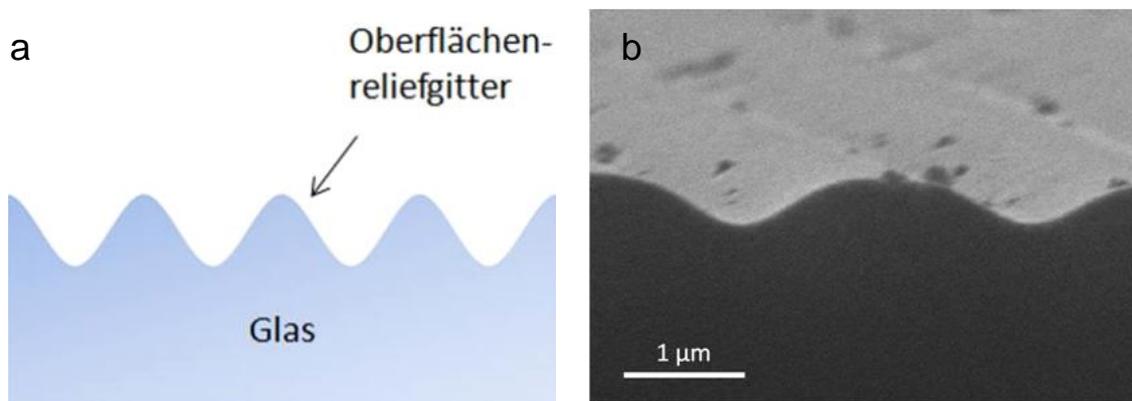


Abb. 5.1: (a) – Topografie eines Oberflächenreliefgitters; (b) – REM-Bild eines Oberflächenreliefgitters auf einer Glasoberfläche, das mittels Ablation durch ArF-Excimerlaserstrahlung erzeugt wurde

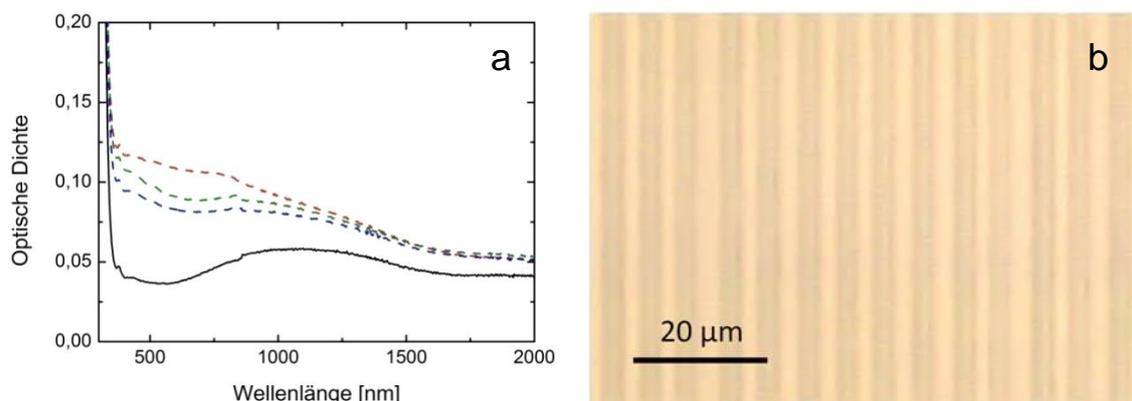


Abb. 5.2: (a) – Optische Spektroskopie (ohne Grundglasabzug) an großflächigen Oberflächenreliefgittern auf der Luftseite des Floatglases mit den Perioden 6 μm (rot gestrichelt), 8 μm (grün gestrichelt) und 10 μm (blau gestrichelt); das Spektrum des unbestrahlten Grundglases (Dicke: 1 mm) entspricht der schwarz durchgezogenen Kurve; (b) – Lichtmikroskopische Aufnahme des Gitters mit der Periode von 6 μm

Optische Messungen dieser Gitter mit dem UV/Vis/NIR-Spektrometer erfolgten mit einer Lochschablone mit einem Durchmesser von 3 mm, um den Lichtstrahl auf die Größe der Markierungen zu begrenzen. Abb. 5.2 (a) zeigt das Ergebnis solcher Messungen am Beispiel von großflächigen Gittern auf der Glasoberfläche der Luftseite des in dieser Arbeit verwendeten Floatglases. Die Perioden der erzeugten Gitter betragen 6 μm , 8 μm und 10 μm . In Abb. 5.2 (b) ist eine lichtmikroskopische Aufnahme des Gitters mit der Periode von 6 μm dargestellt. Mit abnehmender Gitterperiode nimmt die optische Dichte im Bereich des sichtbaren Lichtes zu, was durch eine Zunahme der Absorption und Streuung des Lichtes sowie durch Beugungseffekte begründet ist. Aus Abb. 5.2 (b) wird ersichtlich, dass mit der beschriebenen Weise eine Linienbreite von etwa 3 μm resultiert, was somit der minimal möglichen Gitterperiode für diesen Aufbau entspricht, da eine weitere Reduzierung der Gitterperiode zu einer Überlappung der Linien führen würde.

5.3 Untersuchung des diffraktiven Effektes an Data-Matrix-Codes

Im nächsten Schritt konnten durch Kombination einer Phasenmaske mit einer Quadratblende quadratische Pixel mit einem diffraktiven Oberflächenreliefgitter auf der Glasoberfläche erzeugt werden. Im Gegensatz zur Methode, die in Abschnitt 5.2 angewendet wurde, bietet diese Methode den Vorteil einer höheren Prozessgeschwindigkeit, weil nun mit Anwendung eines einzelnen Laserpulses ein komplettes Gitter generiert werden kann, was durch ein periodisches Laserintensitätsprofil ermöglicht wird (siehe Abb. 3.3). Durch Bewegung der Probe können diese Pixel so angeordnet werden, dass ein Data-Matrix-Code entsteht. Die Größe der in diesen Experimenten erzeugten Data-Matrix-Codes betrug etwa 5 mm x 5 mm. Die Kantenlänge eines quadratischen Pixels betrug etwa 300 μm . Abb. 5.3 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen eines solchen Data-Matrix-Codes mit verschiedenen Vergrößerungen. In Abb. 5.3 (c) ist das Liniengitter in einem Pixel zu erkennen.

In Abb. 5.4 ist das Ergebnis von optischen Messungen mit dem UV-Vis/NIR-Spektrometer an Data-Matrix-Codes dargestellt, wobei auch hier wieder die Lochschablone mit einem Durchmesser von 3 mm verwendet wurde. Die Data-Matrix-Codes wurden auf der Badseite des Floatglases mit einer Fluenz von 1,3 J/cm² aufgebracht. Die Spektren in Abb. 5.4 (a) zeigen die Entwicklung mit zunehmender Anzahl von

Laserpuls pro Pixel. Die Zunahme der optischen Dichte hängt mit der zunehmenden Modulationstiefe des Oberflächenreliefgitters in den Pixeln der Data-Matrix-Codes zusammen, wodurch die Streuung und die Absorption des Lichtes erhöht werden. Dies ergibt eine Verstärkung des diffraktiven Effektes. In Abb. 5.4 (b) sind optische Spektren von Data-Matrix-Codes dargestellt, die vergleichsweise mit denselben Laserparametern auf die Bad- und Luftseite aufgebracht wurden. Diese weisen im sichtbaren Wellenlängenbereich auf der Badseite eine höhere optische Dichte als auf der Luftseite auf, was durch die Zinnionen verursacht wird. Dies führt zu einer höheren Absorption des Glases [59], wodurch die Ablationsschwelle erniedrigt und die Ablationsrate erhöht wird. Somit entstehen Oberflächenreliefgitter mit größeren Modulationstiefen.

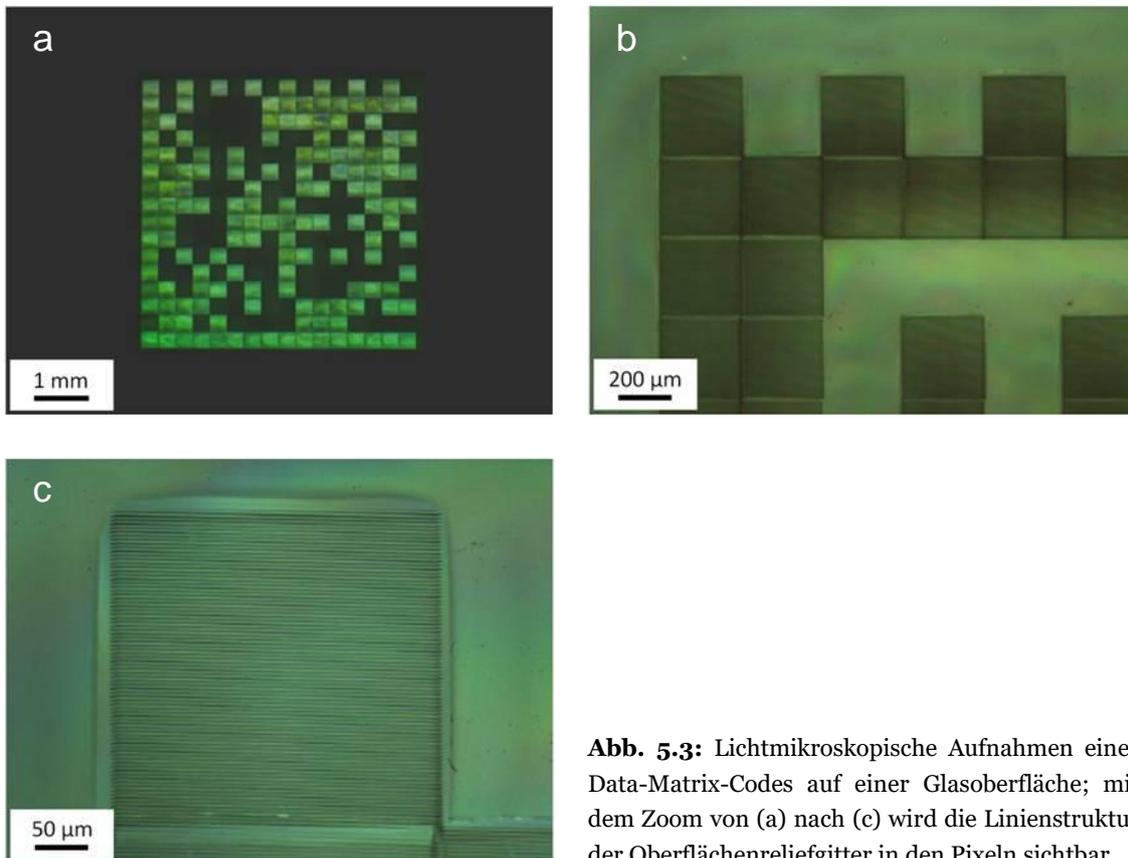


Abb. 5.3: Lichtmikroskopische Aufnahmen eines Data-Matrix-Codes auf einer Glasoberfläche; mit dem Zoom von (a) nach (c) wird die Linienstruktur der Oberflächenreliefgitter in den Pixeln sichtbar

Mit speziellen Readern können die Data-Matrix-Codes ausgelesen werden, was im Durchlicht oder im Auflicht erfolgen kann. In beiden Fällen wird der auszulesende Data-Matrix-Code auf der Glasprobe mit Ringlicht beleuchtet. Der Auslesekontrast wird durch die Beugungseffekte an den Oberflächenreliefgittern in den Pixeln hervorgerufen und nimmt mit der Anzahl der angewendeten Laserpulse und der Fluenz zu.

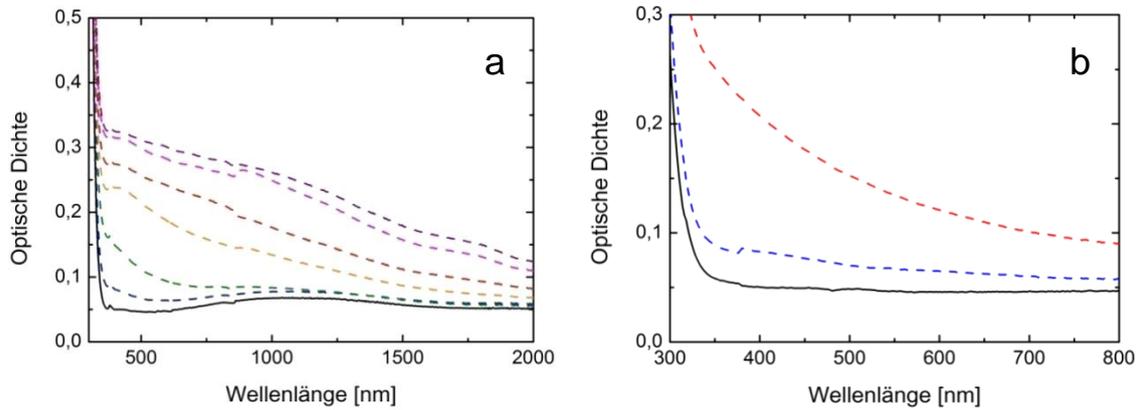


Abb. 5.4: (a) – Optische Spektroskopie (ohne Grundglasabzug) an Data-Matrix-Codes, die auf die Badseite aufgebracht wurden; die Laserparameter waren $1,3 \text{ J/cm}^2$ und 1 Puls (blau gestrichelt), 2 Pulse (grün gestrichelt), 4 Pulse (orange gestrichelt), 6 Pulse (rot gestrichelt), 8 Pulse (rosa gestrichelt) und 10 Pulse (violett gestrichelt); die Sprünge bei 860 nm werden durch einen Detektorwechsel verursacht; (b) – Optische Spektroskopie (ohne Grundglasabzug) an Data-Matrix-Codes auf der Badseite (rot gestrichelt) und Luftseite (blau gestrichelt); die Laserparameter waren 700 mJ/cm^2 und 2 Pulse; die schwarz durchgezogene Kurve in (a) und (b) entspricht dem Grundglas (Dicke: 1 mm)

5.4 Einfluss von Spannungen und Rissen auf die Bruchfestigkeit strukturierter Gläser

Mit einem Lichtmikroskop wurden außerdem spannungsoptische Untersuchungen an den Data-Matrix-Codes durchgeführt. Dazu wurden die Glasproben zwischen Polarisator und Analysator gebracht. Bei gekreuzter Stellung verdunkelte sich das Gesichtsfeld komplett. Für die Spannungsoptik typische Farbmuster (Isochromaten und Isoklinien) wurden nicht beobachtet, selbst im Falle solcher Data-Matrix-Codes, die mit den stärksten Laserparametern ($2,2 \text{ J/cm}^2$ und 10 Laserpulse pro Pixel) erzeugt wurden. Mit einem Berek-Kompensator, der für spannungsbehaftete Schichten mit einer Dicke von $2 \text{ }\mu\text{m}$ eine Nachweisgrenze von ca. 5 MPa besitzt, konnten ebenfalls keine Spannungen festgestellt werden.

Ein wichtiger Punkt ist die Untersuchung des Einflusses der Laserstrukturierung auf die Bruchfestigkeit der Gläser. Nach einer Reihe von Vorversuchen (zum Beispiel mittels 3- und 4-Punkt-Biegeversuchen) wurden mechanische Ring-auf-Ring-Biegebruchversuche ausgewählt, weil dadurch alle Einflüsse von äußeren Kanten (zum Beispiel nach Schneiden oder Trennen von Glasscheiben) ausgeschlossen werden können, denn es soll nur der Einfluss der Laserstrahlung festgestellt werden. Diese Versuche wurden am Fraunhofer IMWS durchgeführt. Der Durchmesser des

Auflagering betrug 10 mm und der des Belastungsringes 4,5 mm. Neben dem Floatglas, das im Rahmen dieser Arbeit für alle Experimente verwendet wurde, wurden für die Biegeversuche zusätzlich ein eisenfreies Kalk-Natronglas (Dicke 1 mm) sowie ein Dünnglas (Borosilikatglas) der Dicke 180 μm verwendet. Von jeder Glassorte wurden drei Probenserien mit 15 bis 20 Proben hergestellt.

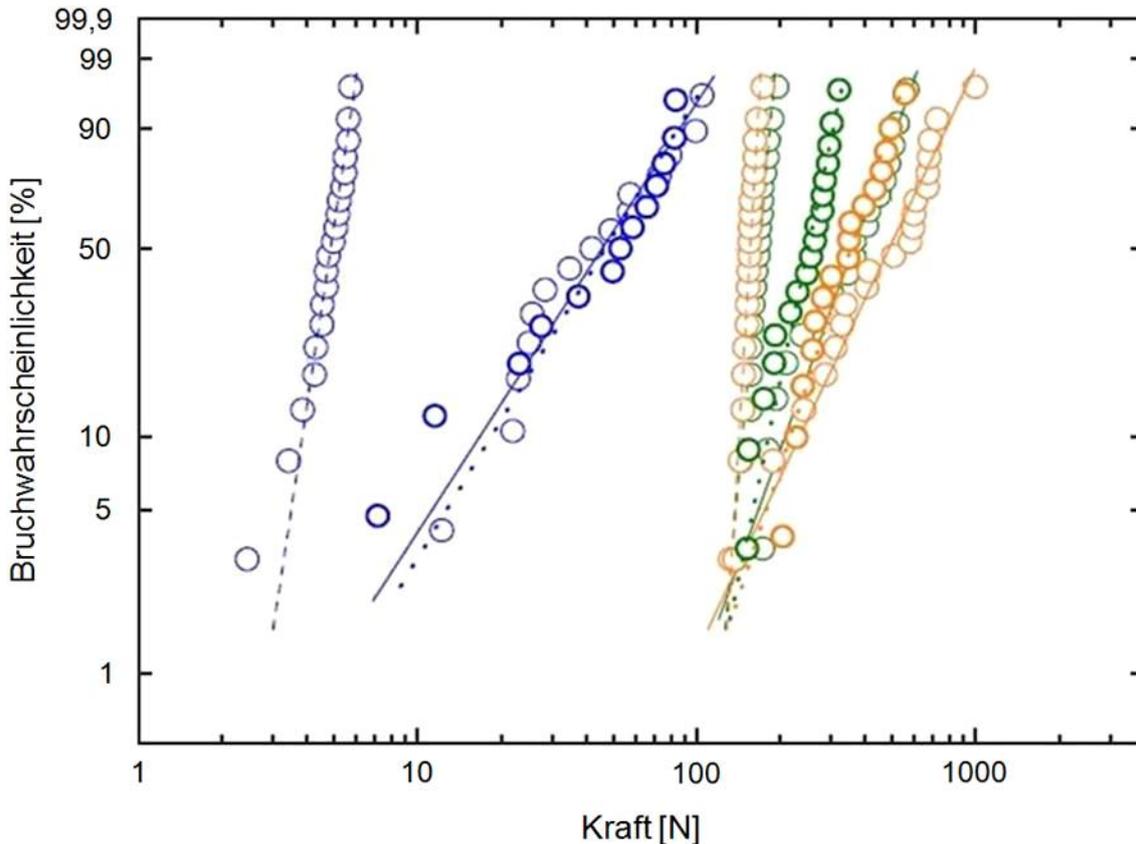


Abb. 5.5: Weibull-Plots als Ergebnis der Ring-auf-Ring-Biegeversuche mit dem Floatglas (grün), dem eisenfreien Kalk-Natronglas (orange) und dem Dünnglas (blau); die Glasproben waren unstrukturiert (durchgezogene Kurven) oder mit einem Data-Matrix-Code strukturiert, der mit den stärksten Laserparametern ($2,2 \text{ J/cm}^2$ und 10 Pulse; gestrichelte Kurven) oder mit reduzierten Laserparametern ($200 - 600 \text{ mJ/cm}^2$ und maximal 2 Pulse; gepunktete Kurven) erzeugt wurde

Die erste Probenserie umfasst Data-Matrix-Codes, die mit den stärksten Laserparametern ($2,2 \text{ J/cm}^2$ und 10 Laserpulse pro Pixel) hergestellt wurden. Die Data-Matrix-Codes der zweiten Probenserie hingegen wurden mit reduzierten Laserparametern hergestellt, mit denen die Auslesbarkeitsgrenze erreicht wird. Je nach Beleuchtung und Glassorte entspricht das einer Fluenz zwischen 200 und 600 mJ/cm^2 und maximal zwei Laserpulsen pro Pixel. Beim Floatglas wurde der Data-Matrix-Code

auf die Badseite aufgebracht. Die dritte Probenserie umfasst die unbestrahlten Referenzproben, die keine Data-Matrix-Codes enthalten.

Die Ergebnisse sind mit einem Weibull-Plot in Abb. 5.5 dargestellt. Die charakteristische Bruchkraft, die mittlere Bruchverformung und der Weibullmodul als Ergebnis dieser Untersuchungen sind in Tab. 5.1 aufgelistet. Die charakteristische Bruchkraft ist die Kraft, bei der 63 % aller Proben einer Probenserie brechen. Der Weibullmodul ist ein Maß für die Streuung der gemessenen Bruchkräfte einer Probenserie. Er entspricht dem Anstieg der jeweiligen Geraden im Weibull-Plot. Die mittlere Bruchverformung ist der Mittelwert der Bruchverformungen aller Proben einer Probenserie. Die Prüfungsgeschwindigkeit war 1 $\mu\text{m/s}$.

Tab. 5.1: Ergebnisse der Ring-auf-Ring-Biegeversuche

		charakteristische Bruchkraft [N]	mittlere Bruchverformung [mm]	Weibullmodul
Floatglas	unstrukturiert	404	0,17	3,34
	stärkste Parameter	172	0,08	13,5
	reduzierte Parameter	266	0,11	5,75
eisenfreies Kalk-Natronglas	unstrukturiert	562	0,20	2,54
	stärkste Parameter	158	0,07	20,1
	reduzierte Parameter	392	0,16	3,75
Dünnglas	unstrukturiert	55,4	0,25	1,86
	stärkste Parameter	5,1	0,05	8,07
	reduzierte Parameter	56,2	0,23	2,00

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die angewendeten Laserprozessparameter die Bruchfestigkeit reduzieren können. Die geringsten Beeinflussungen der Bruchfestigkeit werden im Bereich der Auslesbarkeitsgrenze (mit den reduzierten Parametern) erzielt. Für die Laserbestrahlung mit diesen Parametern ergeben sich für das Dünnglas annähernd dieselben Messergebnisse wie für das entsprechende unstrukturierte Ausgangsglas. Somit hat in diesem Fall die Laserstrahlung keinen Einfluss auf die Bruchfestigkeit. Beim Floatglas und beim eisenfreien Glas wurden jedoch trotz reduzierter Laserparameter deutliche Effekte festgestellt. Hier wurde die Bruchfestigkeit auf etwa 70 % reduziert, was aber dennoch für viele Anwendungen keine Einschränkung des Einsatzes darstellt.

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) konnte nachgewiesen werden, dass die Bereiche, die mit den stärksten Laserparametern strukturiert wurden, Mikrorisse in der Oberfläche enthalten. Solch ein Mikroriss ist in der Mitte des abgebildeten REM-Bildes (Abb. 5.6) zu sehen, das die Topografie eines solchen Oberflächenreliefgitters an einer Bruchkante zeigt. Das erklärt die geringe Festigkeit, aber auch die großen Weibullmoduli der entsprechenden Probenserien, weil durch diese eingebrachten „Sollbruchstellen“ die Ergebnisse weniger streuen. Laserparameter im Bereich der Auslesbarkeitsgrenze stellen somit ein Optimum zur Herstellung der Data-Matrix-Codes dar, weil unter diesen Bedingungen trotzdem eine gute Auslesbarkeit erreicht wird und darüber hinaus nur eine geringe oder sogar keine Reduzierung der Bruchfestigkeit erzielt wird. Die Anwendung von maximal zwei Laserpulsen pro Pixel erlaubt außerdem eine hohe Prozessgeschwindigkeit bei der Herstellung der Data-Matrix-Codes.

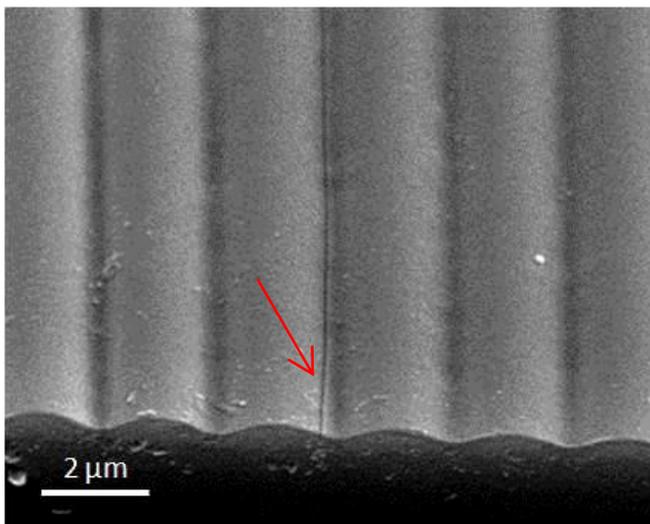


Abb. 5.6: REM-Bild eines Oberflächenreliefgitters, das mit den stärksten Laserparametern ($2,2 \text{ J/cm}^2$ und 10 Pulse) hergestellt wurde; in der Mitte ist ein Mikroriss zu erkennen

6 Erzeugung und Charakterisierung von Silberpartikeln

In diesem Kapitel steht die Erzeugung von Silberpartikeln mittels ArF-Excimerlaserstrahlung und die Diskussion der damit verbundenen Ergebnisse im Vordergrund. Vor der Laserbestrahlung wurde das verwendete Floatglas in einer $\text{AgNO}_3/\text{NaNO}_3$ -Salzschmelze bei $330\text{ }^\circ\text{C}$ für 20 Minuten mittels Ag^+/Na^+ -Ionenaustausch mit Silberionen dotiert. Der AgNO_3 -Gehalt in der Salzschmelze betrug immer 5 Masse-%. Um während der anschließenden Laserbestrahlung die Glasoberfläche nicht zu beschädigen, mussten Fluenzen unterhalb der Ablationsschwelle für die Erzeugung der Silberpartikel angewendet werden. Mit der in Abschnitt 5.1 beschriebenen Methode konnte für die silberhaltige Badseite des Floatglases eine Ablationsschwelle von etwa 220 mJ/cm^2 bestimmt werden. Die Ablationsschwelle der Luftseite wurde nicht bestimmt, weil diese aufgrund der fehlenden Zinnionen größer sein muss als auf der Badseite, wodurch der Fluenzbereich für eine ablationsfreie Laserbestrahlung nicht weiter einschränkt wird.

6.1 Einfluss von Bad- und Luftseite auf die Silberpartikelbildung

Das erste durchgeführte Experiment zur Silberpartikelbildung beinhaltet die Untersuchung des Einflusses der Badseite und der Luftseite des Floatglases. Dazu wurde eine Ag^+/Na^+ -ionenausgetauschte Probe auf der Luftseite und eine andere auf der Badseite mit 1000 Laserpulsen bei einer Frequenz von 10 Hz bestrahlt. Die mittlere Fluenz betrug 100 mJ/cm^2 . Das Ergebnis ist eine Gelbfärbung auf der Luftseite und eine etwas intensivere Gelb- bis Braunfärbung auf der Badseite, die beide durch die SPR von Silberpartikeln verursacht werden. Die optischen Spektren in Abb. 6.1 lassen erkennen, dass die Bildung von Silberpartikeln auf der Badseite aufgrund der Zinnionen

begünstigt wird. Einerseits wirken diese als zusätzliches Reduktionsmittel für die Silberionen als Grundlage für die Partikelbildung, andererseits wird aufgrund der Zinnionen die UV-Absorption erhöht [59], wodurch mit der Lasereinstrahlung eine größere Temperaturerhöhung herbeigeführt wird als auf der Luftseite, die keine Zinnionen enthält. Daraus folgt für die Badseite ein erhöhter Diffusionskoeffizient der Silberionen bzw. -atome, sodass die Reduktion der Silberionen und die Agglomeration der Silberatome beschleunigt wird. Aus diesem Grund werden nachfolgende Experimente zur Erzeugung von Silberpartikeln ausschließlich auf der Badseite durchgeführt.

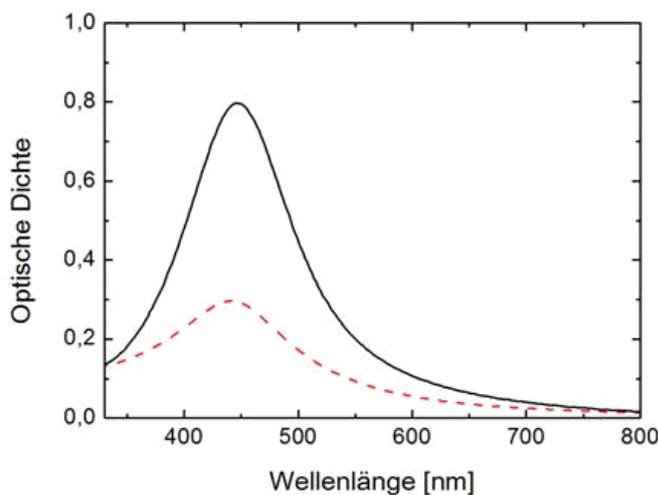


Abb. 6.1: Optische Spektroskopie (mit Abzug des ionenausgetauschten Grundglases) an laserbestrahlten Bereichen auf der Badseite (schwarz durchgezogen) und Luftseite (rot gestrichelt); die Laserparameter waren 100 mJ/cm^2 und 1000 Pulse

6.2 Einfluss von Pulszahl und Fluenz auf die Silberpartikelbildung

Weitere Experimente wurden durchgeführt, um den Einfluss von Pulszahl und Fluenz auf die Silberpartikelbildung zu untersuchen. Dazu wurde das Ag^+/Na^+ -ionenausgetauschte Glas auf der Badseite mit 10, 50, 100, 500, 1000, 2000, 5000 und 10000 Pulsen bei jeweils 60, 80, 100 und 120 mJ/cm^2 bestrahlt. Fotos von laserbestrahlten Bereichen sind in Abb. 6.2 und 6.3 zu sehen, wobei in Abb. 6.2 die Pulszahl und in Abb. 6.3 die Fluenz variiert wurden. In allen Fällen wurde durch die Laserbestrahlung eine Gelb- bis Braunfärbung erzielt. In Abb. 6.4 wird mittels optischer Spektroskopie bestätigt, dass diese Färbung durch die SPR von Silberpartikeln bei etwa 440 nm verursacht wird. In allen Fällen nimmt die optische Dichte an der Maximumposition der SPR mit der Pulszahl zu und die Fläche unter den Kurven vergrößert sich, was auf eine Zunahme der Volumenkonzentration der Silberpartikel hindeutet.

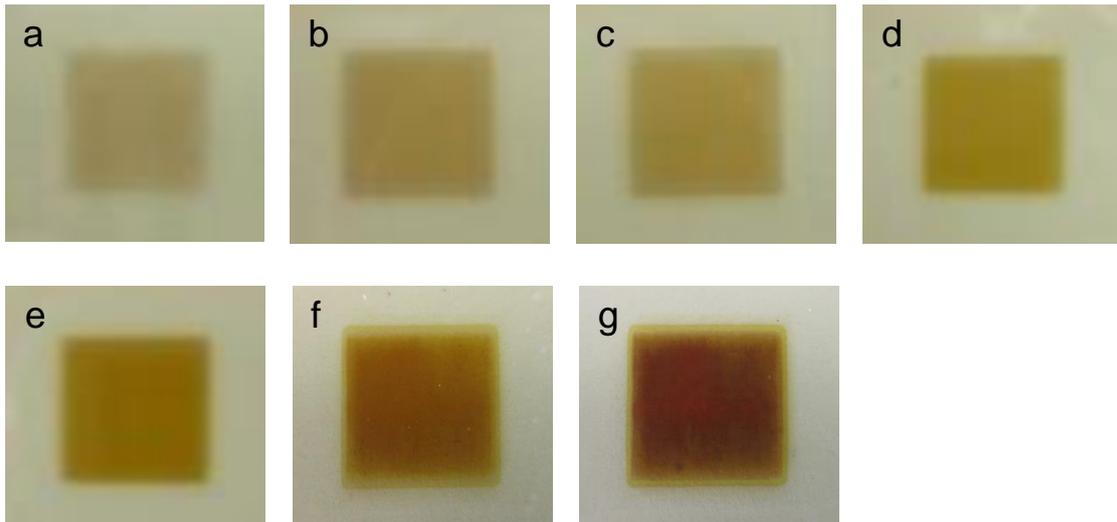


Abb. 6.2: Fotos von laserbestrahlten Bereichen auf der Badseite, die infolge von gebildeten Silberpartikeln eine Gelb- bzw. Braunfärbung hervorrufen; die Laserparameter waren 100 mJ/cm^2 und 10 Pulse (a), 50 Pulse (b), 100 Pulse (c), 500 Pulse (d), 1000 Pulse (e), 2000 Pulse (f) und 5000 Pulse (g)

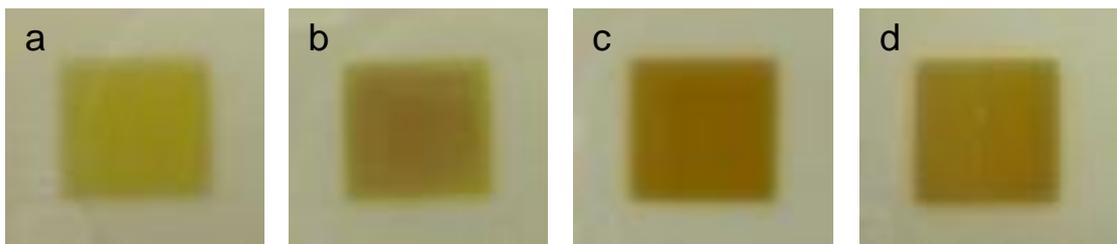


Abb. 6.3: Fotos von laserbestrahlten Bereichen auf der Badseite; die Laserparameter waren 1000 Pulse und 60 mJ/cm^2 (a), 80 mJ/cm^2 (b), 100 mJ/cm^2 (c) und 120 mJ/cm^2 (d)

Für einen besseren Überblick sind die Positionen der Maxima aus Abb. 6.4 in Abb. 6.5 dargestellt. Hierbei werden die Ortskurven der Maxima ersichtlich, wobei die gestrichelten Linien der Orientierung dienen. Aus dieser Darstellung erkennt man, dass sich mit den Fluenzen 80 und 100 mJ/cm^2 die größte Verschiebung der SPR in Richtung des langwelligen Bereiches bis etwa 450 nm realisieren lässt. Gleichzeitig werden mit der Fluenz von 100 mJ/cm^2 bei Anwendung von 1000 , 2000 und 5000 Laserpulsen relativ große Werte für die optische Dichte bis etwa $1,2$ erzielt, was diese Laserparameter für nachfolgende Untersuchungen interessant macht. Bei Anwendung von 10000 Laserpulsen ist bei den Fluenzen 80 und 100 mJ/cm^2 ein starker Rückgang der SPR in Richtung kürzerer Wellenlängen zu verzeichnen, was mit einem Zerfall der Silberpartikel erklärt werden kann. Mit den Fluenzen 60 und 120 mJ/cm^2 nimmt zwar die optische Dichte mit der Anzahl der Laserpulse zu, aber die Position des Maximums verschiebt sich kontinuierlich in Richtung kürzerer Wellenlängen, was auf einen stetigen Zerfall gebildeter Silberpartikel hindeutet.

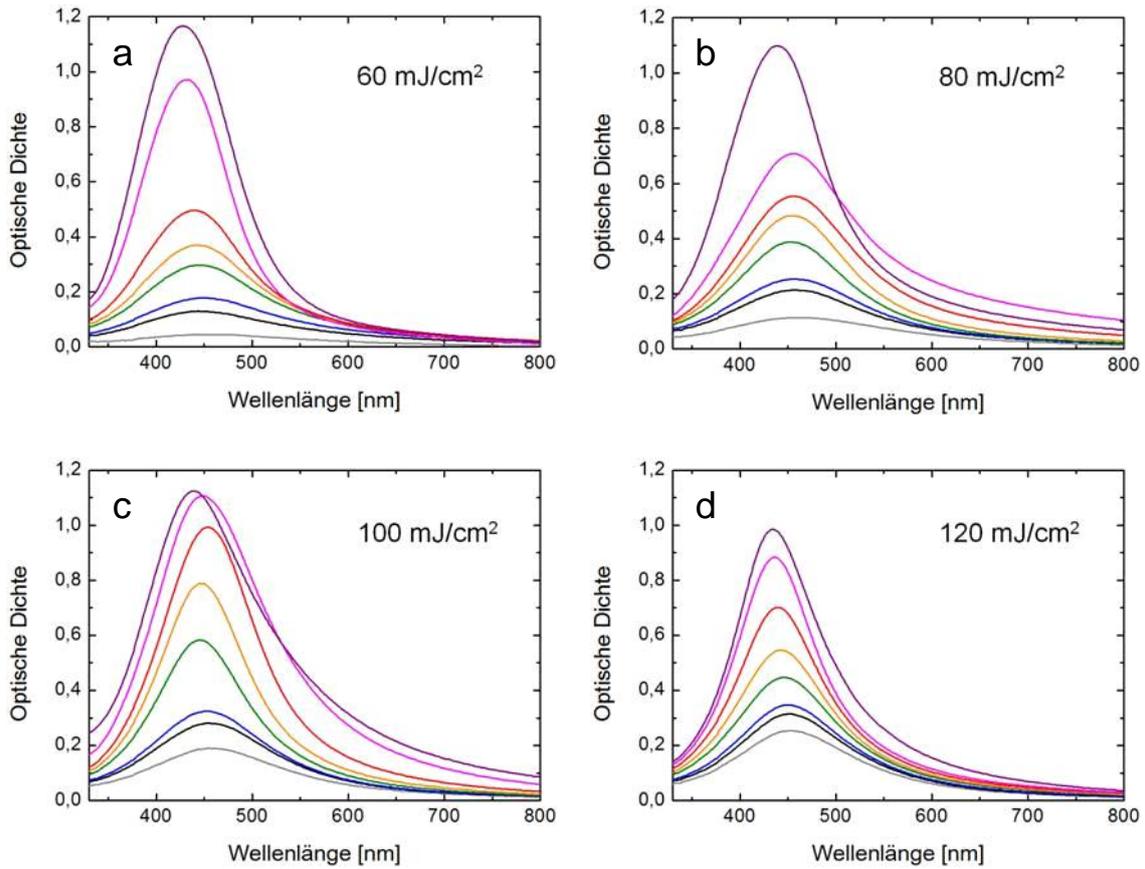


Abb. 6.4: Optische Spektroskopie (mit Abzug des ionenausgetauschten Grundglases) an laserbestrahlten Bereichen auf der Badseite; die Laserparameter waren 60 mJ/cm² (a), 80 mJ/cm² (b), 100 mJ/cm² (c) und 120 mJ/cm² (d) sowie 10 Pulse (grau), 50 Pulse (schwarz), 100 Pulse (blau), 500 Pulse (grün), 1000 Pulse (orange), 2000 Pulse (rot), 5000 Pulse (rosa) und 10000 Pulse (violett)

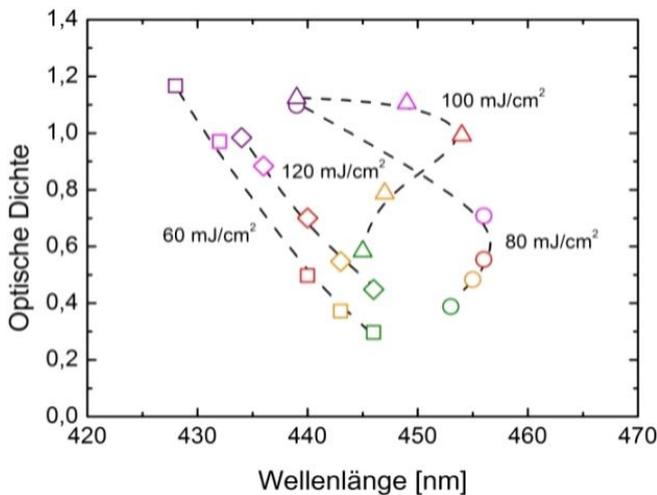


Abb. 6.5: Positionen der Maxima aus Abb. 6.4 als Ergebnis der Laserbestrahlung mit 60 mJ/cm² (Quadrate), 80 mJ/cm² (Kreise), 100 mJ/cm² (Dreiecke) und 120 mJ/cm² (Rauten) sowie 500 Pulsen (grün), 1000 Pulsen (orange), 2000 Pulsen (rot), 5000 Pulsen (rosa) und 10000 Pulsen (violett)

6.3 Optische Spektroskopie am Mikroskop-Spektralphotometer und Untersuchungen mittels HRTEM

Eine weitere Ag^+/Na^+ -ionenausgetauschte Probe wurde mit 200 Laserpulsen bei einer Fluenz von 100 mJ/cm^2 bestrahlt, die zur Anfertigung einer Querschnittsprobe mit einer Dicke von ca. $9 \text{ }\mu\text{m}$ diente. Diese wurde mit einem Mikroskop-Spektralphotometer untersucht, um die Eindringtiefe der Silberionen nach dem Ionenaustausch und die Region der Silberpartikelbildung zu bestimmen. Die vorliegenden Parameter – 200 Laserpulse und eine Probendicke von $9 \text{ }\mu\text{m}$ – ermöglichen dabei die Messung von optischen Absorptionsspektren in sehr kleinen Bereichen mit einer Breite von $1 \text{ }\mu\text{m}$ und einer Höhe von $40 \text{ }\mu\text{m}$, weil durch die geringe Probendicke und der relativ kleinen Pulszahl die Absorption der Probe, insbesondere in der Region, in der sich die Silberpartikel gebildet haben, gering gehalten wird. Außerdem kann davon ausgegangen werden, dass die Tiefe dieser Region nicht von der Pulszahl beeinflusst wird, weil während der Laserbestrahlung mit einer Frequenz von 10 Hz keine kumulative Erwärmung der Probe stattfindet [56]. Das bedeutet, dass die Oberflächentemperatur des Glases aufgrund von Wärmeleitung in tiefere oder benachbarte Regionen des Glases sowie durch Wärmeabgabe an die Umgebung nach Einwirkung eines Laserpulses wieder auf Raumtemperatur abkühlt, bevor der nächste Laserpuls einsetzt.

In Abb. 6.6 (a) ist eine lichtmikroskopische Aufnahme des Querschnittes dargestellt. Es lässt sich eine dunkelgelbe Zone erkennen (Region I), die sich unmittelbar unter der Glasoberfläche befindet, und eine hellgelbe Zone (Region II), die sich an die dunkelgelbe Zone anschließt. Die optischen Spektren in Abb. 6.6 (b), die mit dem Mikroskop-Spektralphotometer gemessen wurden, lassen erkennen, dass Region I durch die SPR von Silberpartikeln gekennzeichnet ist. Somit ist Region I die Zone, in der die Silberpartikel infolge der Laserbestrahlung entstanden sind. Aus Abb. 6.6 (a) wird ersichtlich, dass deren Eindringtiefe in das Glas etwa $2 \text{ }\mu\text{m}$ beträgt. Die hellgelbe Färbung von Region II wird durch Silberionen verursacht, die sich infolge von Diffusion während des Ionenaustauschs bis etwa $5 \text{ }\mu\text{m}$ unter der Glasoberfläche befinden. Region III wiederum ist Grundglas, das durch den Ionenaustausch und der Laserbestrahlung nicht beeinträchtigt wurde. Die optischen Spektren in Abb. 6.6 (b) stellen Differenzspektren hinsichtlich des Grundglases dar. Deshalb ergibt sich für Region III eine „Nulllinie“.

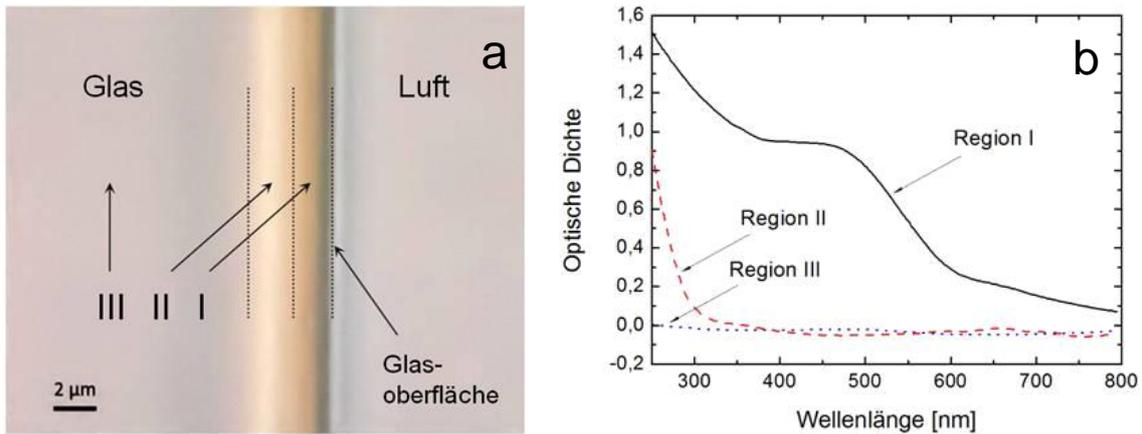


Abb. 6.6: (a) – Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschnittes (Querschliff; Dicke: 9 μm) einer Ag^+/Na^+ -ionenausgetauschten Glasprobe, die auf der Badseite mit 100 mJ/cm^2 und 200 Pulsen bestrahlt wurde; unterhalb der Glasoberfläche lassen sich hinsichtlich der Färbung drei Regionen feststellen, die in das Bild eingezeichnet wurden; (b) – Optische Spektroskopie am Mikroskop-Spektralphotometer (mit Abzug des ionenausgetauschten Grundglases) in den drei Regionen; der Messbereich hatte eine Breite von 1 μm und eine Höhe von 40 μm

In Abb. 6.7 ist ein HRTEM-Bild einer Ag^+/Na^+ -ionenausgetauschten Probe zu sehen, in der sich die Silberpartikel auf der Badseite nach einer Laserbestrahlung mit 5000 Laserpulsen gebildet haben. Die abgebildeten Silberpartikel befinden sich ca. 250 nm unter der Glasoberfläche. Es wird ersichtlich, dass die Probe vereinzelt kleine Silberpartikel mit einer Größe von etwa 1 bis 3 nm sowie Agglomerationen enthält, die eine Größe von 5 nm überschreiten. Letztere bestehen aus mehreren kleinen Partikeln, was in dem vergrößerten Ausschnitt in der oberen rechten Ecke in Abb. 6.7 gut zu erkennen ist.

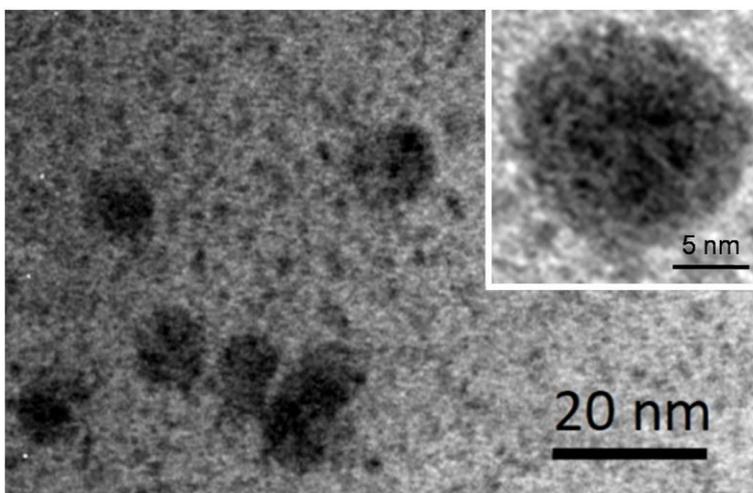


Abb. 6.7: HRTEM-Bild einer Probenregion unmittelbar unter der Glasoberfläche (Badseite), in der sich die Silberpartikel nach 5000 Laserpulsen mit einer Fluenz von 100 mJ/cm^2 gebildet haben; in der Ecke oben rechts ist eine Agglomeration von Silberpartikeln abgebildet

Die Größenverteilungen $N(r)$ der einzelnen kleinen Partikel (1 bis 3 nm Größe) und der größeren Agglomerationen (5 bis 16 nm Größe) sind in Abb. 6.8 (a) dargestellt. Es ist offensichtlich, dass die totale Partikeldichte N_0 (Anzahl der Partikel pro Volumen) der separierten kleinen Nanopartikel sehr viel größer ist als die der Agglomerationen. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass aufgrund der Einwirkung des Elektronenstrahls während der TEM-Untersuchungen eine Erhöhung der Partikeldichte der kleinen separierten Partikel beobachtet wurde. Die endgültige Partikeldichte der kleinen Partikel ist in der Größenordnung 10^{18} cm^{-3} , sodass die tatsächliche Dichte als Ergebnis der Laserbestrahlung kleiner sein muss. Abb. 6.8 (b) zeigt eine Anpassung der Größenverteilung der Agglomerationen unter der Annahme einer Log-Normal-Größenverteilungsfunktion nach Gleichung (4.4). Als Ergebnis erhält man einen Medianradius $r_0 = 5 \text{ nm}$, einen Breitenparameter $\sigma = 0,33$ und eine Partikeldichte $N_0 = 1,33 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Mit Gleichung (6.1), entnommen aus [74], kann eine Volumenkonzentration $c_V = 1,1 \cdot 10^{-2}$ berechnet werden. Hierbei beziehen sich die Werte für N_0 und c_V auf die oberflächennahe Schicht, in der die Silberpartikel konzentriert sind.

$$c_V = \frac{4\pi}{3} \cdot N_0 \cdot R_0^3 \cdot e^{\frac{9}{2}\sigma^2} \quad (6.1)$$

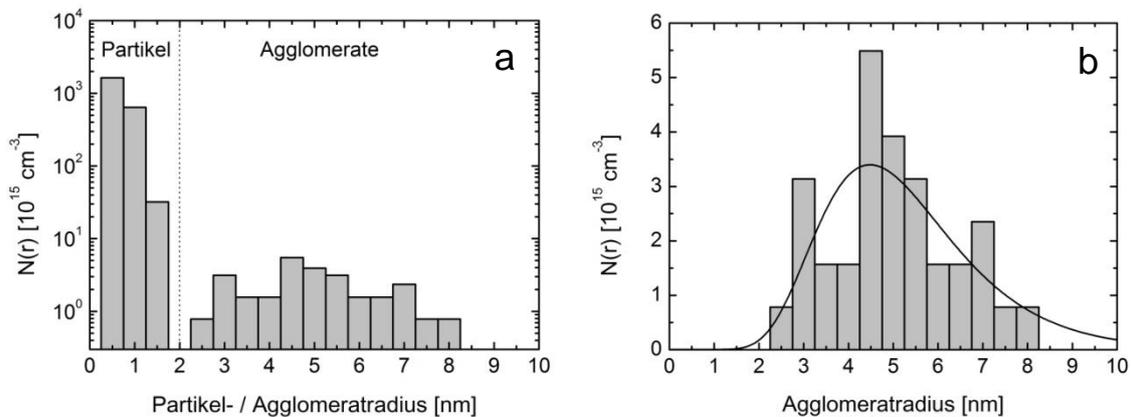


Abb. 6.8: Größenverteilung der Silberpartikel als Ergebnis von 5000 Laserpulsen (100 mJ/cm^2); (a) – Separierte Partikel sowie Agglomerate; (b) – Fit der Größenverteilung der Agglomerate unter der Annahme einer Log-Normal-Größenverteilungsfunktion

Eine Auswertung von HRTEM-Bildern als Ergebnis von 10 Laserpulsen zeigte für die Agglomerationen einen verminderten Medianradius $r_0 = 4,1 \text{ nm}$ und eine kleinere Volumenkonzentration $c_V = 0,6 \cdot 10^{-2}$. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Größe der Agglomerationen und deren Volumenkonzentration mit steigender Laserpulszahl zunehmen.

6.4 Röntgenbeugung (XRD) und Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

In Abb. 6.9 (a) sind Röntgendiffraktogramme von Ag^+/Na^+ -ionenausgetauschten Proben nach 2, 5, 10 und 5000 Laserpulsen dargestellt. Der dominante Peak in allen Diffraktogrammen bei $2\theta \approx 8^\circ$ wird von der Glasmatrix verursacht. Die schwachen Peaks bei 14° , 20° und 24° können kristallinem Silber mit einer *fcc*-Struktur zugeordnet werden. In Abb. 6.9 (b) wird die experimentelle Kurve als Ergebnis von 5000 Laserpulsen mit theoretisch berechneten Kurven von Silberkristalliten mit *fcc*-Struktur auf Grundlage der Debye-Scherrer-Gleichung verglichen. Die Größe der Kristallite in den Simulationen beträgt 1,5 nm (blau gestrichelte Kurve) und 3 nm (orange gepunktete Kurve), wodurch nach der Debye-Scherrer-Gleichung die Halbwertsbreite der Peaks mit Verringerung der Kristallitgröße zunimmt. Ein qualitativer Vergleich der simulierten Peakbreiten mit denen der gemessenen Streukurve verdeutlicht, dass nach 5000 Laserpulsen die in Abschnitt 4.3 beschriebene Kernregion mit kristalliner *fcc*-Struktur in den Partikeln eine Größe von 1,5 nm nicht überschreitet. Mit diesem Wert lässt sich nach [77] eine Partikelgröße von $D = 2,25 \text{ nm} \pm 0,25 \text{ nm}$ berechnen, wobei der angegebene Fehler nur die Berechnung von D mit dem in [77] beschriebenen Modell einschließt. Ferner stellt aber die berechnete Partikelgröße aufgrund des qualitativen Vergleichs der Peakbreiten in Abb. 6.9 (b) eine obere Grenze dar, die gut mit den Größen der separierten Silberpartikel in den TEM-Bildern (1 bis 3 nm in Abb. 6.7) verglichen werden kann.

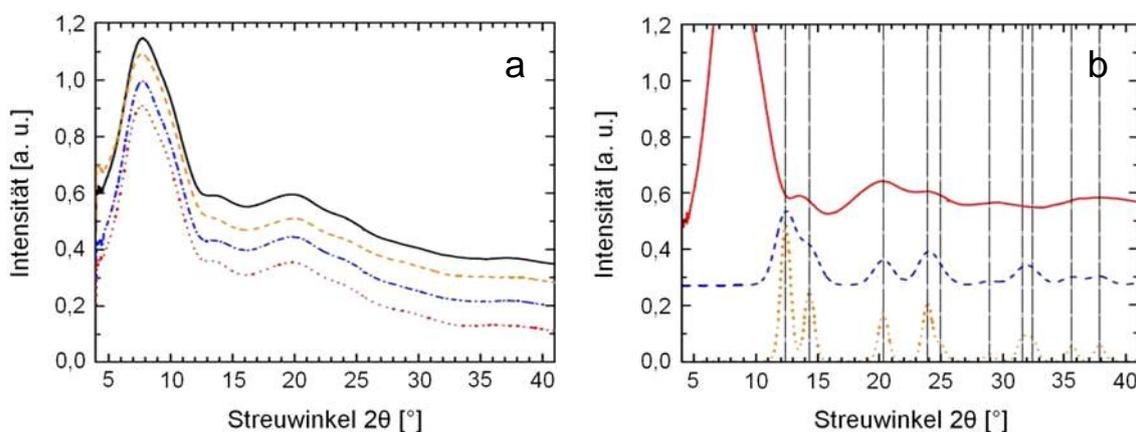


Abb. 6.9: (a) – Röntgendiffraktogramme als Ergebnis von 2 Pulsen (rot gepunktet), 5 Pulsen (blau Strich-Punkt), 10 Pulsen (orange gestrichelt) und 5000 Pulsen (schwarz durchgezogen); die Kurven wurden nachträglich für einen besseren Überblick verschoben; (b) – Vergleich der experimentellen Kurve nach 5000 Pulsen (rot durchgezogen) mit theoretisch berechneten Kurven unter der Annahme von Silberkristalliten mit *fcc*-Struktur und einer Größe von 1,5 nm (blau gestrichelt) und 3 nm (orange gepunktet)

EXAFS-Analysen wurden an Ag^+/Na^+ -ionenausgetauschten Proben durchgeführt, die mit 2, 10, 20, 50, 100, 500, 1000 und 5000 Laserpulsen bestrahlt wurden. In Abb. 6.10 (a) sind EXAFS-Spektren als Ergebnis von 20 (schwarz durchgezogene Kurve) und 5000 Laserpulsen (rot gestrichelte Kurve) dargestellt. Die in Abschnitt 4.3 beschriebene Kern-Hülle-Struktur der Partikel kann im Falle der hier betrachteten Silberpartikel vernachlässigt werden, weil aufgrund ihrer geringen Größe (1 bis 3 nm) die ungeordnete oberflächennahe Region gegenüber der geordneten Kernregion dominiert [77]. Zur Anpassung der EXAFS-Spektren wurden die Bindungen Ag-Ag und Ag-O berücksichtigt, sodass die oszillierende Funktion $\chi(k)$ nach Gleichung (6.2) beschrieben wird.

$$\chi(k) = A_{\text{Ag-Ag}} \cdot \chi_{\text{Ag-Ag}} + A_{\text{Ag-O}} \cdot \chi_{\text{Ag-O}} \quad (6.2)$$

Hierbei sind $\chi_{\text{Ag-Ag}}$ und $\chi_{\text{Ag-O}}$ die Beiträge einer Bindung Ag-Ag bzw. Ag-O. Die Amplituden $A_{\text{Ag-Ag}}$ und $A_{\text{Ag-O}}$ lassen sich mit Gleichungen (6.3) und (6.4) beschreiben.

$$A_{\text{Ag-Ag}} = C_{\text{Ag-Ag}} \cdot N_{\text{Ag-Ag}} \cdot S_0^2(\text{Ag-Ag}) \quad (6.3)$$

$$A_{\text{Ag-O}} = C_{\text{Ag-O}} \cdot N_{\text{Ag-O}} \cdot S_0^2(\text{Ag-O}) \quad (6.4)$$

Hier sind $C_{\text{Ag-Ag}}$ und $C_{\text{Ag-O}}$ die Anteile der Bindungen Ag-Ag bzw. Ag-O, $N_{\text{Ag-Ag}}$ und $N_{\text{Ag-O}}$ die Anzahl der benachbarten Silber- bzw. Sauerstoffatome des absorbierenden Silberatoms und $S_0^2(\text{Ag-Ag})$ und $S_0^2(\text{Ag-O})$ die Reduktionsfaktoren, die Vielteilcheneffekte berücksichtigen [78].

Abb. 6.10 (b) zeigt die Amplituden $A_{\text{Ag-Ag}}$ und $A_{\text{Ag-O}}$ in Abhängigkeit von der Anzahl N_L der Laserpulse. Man erkennt, dass beide Kurven annähernd lineare Funktionen von $\lg(N_L)$ beschreiben. Die Amplitude $A_{\text{Ag-Ag}}$ nimmt mit N_L zu, während $A_{\text{Ag-O}}$ abnimmt. Die Ursache hierfür ist die Reduktion der Silberionen in der Glasmatrix zu Silberatomen und deren Agglomeration zu Silberpartikeln, wodurch sich die Anzahl der Ag-Ag-Bindungen erhöht, während gleichzeitig die Anzahl der Ag-O-Bindungen abnimmt. In Abb. 6.10 (c) sind die interatomaren Abstände $R_{\text{Ag-Ag}}$ und $R_{\text{Ag-O}}$ in Abhängigkeit von $\lg(N_L)$ dargestellt. Auch hier lassen sich annähernd lineare Funktionen von $\lg(N_L)$ feststellen, wobei $R_{\text{Ag-O}}$ zunimmt und $R_{\text{Ag-Ag}}$ abnimmt. Der Wert $R_{\text{Ag-O}} = 2,10 \text{ \AA}$ für eine kleine Anzahl an Laserpulsen (2, 10, 20) ist typisch für die Bindungen $\text{Ag}^+\text{-O}$ und $\text{Ag}^{3+}\text{-O}$ in verschiedenen Silberoxiden [79, 80]. Der Wert $R_{\text{Ag-O}} = 2,15 \text{ \AA}$ für eine große Anzahl an Laserpulsen (5000) hingegen kann $\text{Ag}^0\text{-O}$ -Bindungen zwischen Silberatomen an der Oberfläche der Partikel und Sauerstoff in der Glasmatrix zugeordnet werden [81]. Die Abnahme der interatomaren Abstände $R_{\text{Ag-Ag}}$ von etwa $2,86 \text{ \AA}$ auf etwa $2,82 \text{ \AA}$ lässt zunächst eine Abnahme der Größe der Silberpartikel vermuten. In kleinen

Clustern Ag^0_n , einer Vorstufe der Nanopartikel [69], nimmt der Abstand zwischen zwei Silberatomen von $R_{\text{Ag-Ag}} \approx 2,69 \text{ \AA}$ (für $n = 2$) [80] bis $R_{\text{Ag-Ag}} \approx 2,75 \text{ \AA}$ (für $n = 11$) [82] zu. Für kleine Silbernanopartikel mit einer Größe bis 5 nm ist $R_{\text{Ag-Ag}} \approx 2,87 \text{ \AA}$ [76] und für Partikelgrößen ab 10 nm ist $R_{\text{Ag-Ag}} = 2,89 \text{ \AA}$ [77], was dem interatomarem Abstand von kristallinem Silber mit *fcc*-Struktur entspricht. Nach wenigen Laserpulsen (2, 10, 20) muss aber neben vereinzelt kleinen Silberclustern auch eine überwiegende Anzahl an Konstruktionen aus Silberatomen und Silberionen, wie zum Beispiel Dimere Ag^+-Ag^+ oder Ag^+-Ag^0 , berücksichtigt werden, deren Bindungsabstände Werte zwischen etwa 2,9 und 3,3 \AA annehmen [83]. Daher kann davon ausgegangen werden, dass für eine kleine Anzahl an Laserpulsen (2, 10, 20) der ermittelte Wert $R_{\text{Ag-Ag}} = 2,86 \text{ \AA}$ das Ergebnis einer Mittelung über die Bindungsabstände von Dimeren Ag^+-Ag^+ und Ag^+-Ag^0 sowie von Ag^0-Ag^0 -Bindungen darstellt, die in kleinen Silberclustern vorliegen. Die Abnahme von $R_{\text{Ag-Ag}}$ mit zunehmender Anzahl an Laserpulsen kann dann mit einer Abnahme der Anzahl an Dimeren und einer Zunahme der Anzahl an kleinen Clustern und Nanopartikeln aus neutralen Silberatomen erklärt werden.

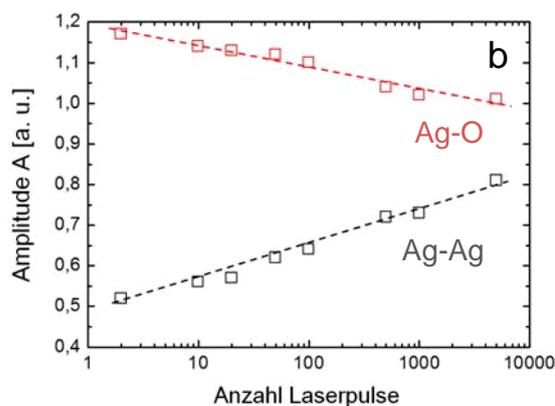
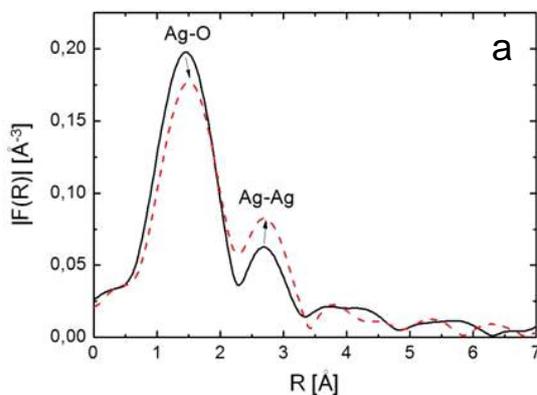
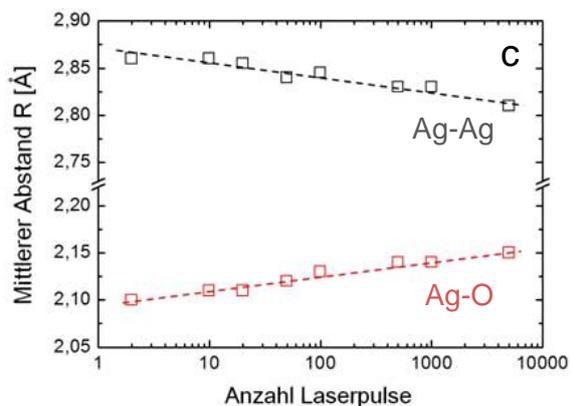


Abb. 6.10: Ergebnisse der EXAFS-Analyse; (a) – Betrag der Fouriertransformation der oszillierenden Funktion $\chi(k)$, die mit k^2 gewichtet wurde, als Ergebnis von 20 Pulsen (schwarz durchgezogen) und 5000 Pulsen (rot gestrichelt); (b) und (c) – Amplitude A und mittlerer Abstand R der Ag-O-Bindungen (rot) und Ag-Ag-Bindungen (schwarz) in Abhängigkeit von der Anzahl der Laserpulse; die gestrichelten Linien dienen der Orientierung



6.5 Wechselwirkung der Laserstrahlung mit der Glasoberfläche nach Silber/Natrium-Ionenaustausch

Die Ergebnisse in den vorhergehenden Abschnitten haben gezeigt, dass die Silberpartikel in der Glasoberfläche innerhalb sehr kurzer Zeitskalen (20 ns pro Laserpuls bzw. 20 μ s bei 1000 Laserpulsen) gebildet werden. In einer Arbeit von Miotello et al. [40] wurde geschlussfolgert, dass die Silberpartikel in einer flüssigen Glasmatrix entstehen müssen, denn die kurze Zeitskala, in der die Silberpartikelbildung erfolgt, setzt einen sehr hohen Interdiffusionskoeffizienten der Silberionen (10^{-5} bis 10^{-4} cm^2/s) voraus, der nach Miotello nur erreicht werden kann, wenn das Glas aufschmilzt. Vergleichsweise beträgt der Interdiffusionskoeffizient von Silberionen in einer „festen“ Glasmatrix bei 330 °C etwa $2,5 \cdot 10^{-11}$ cm^2/s (entnommen aus [66]).

Deshalb muss auch in der vorliegenden Arbeit die Temperatur der Glasoberfläche infolge der Absorption eines Laserpulses weit über T_g (etwa 530 °C) erhöht werden, damit die Viskosität der Glasoberfläche so stark reduziert wird, damit dort die Silberpartikel innerhalb weniger Mikrosekunden infolge von Diffusionsprozessen entstehen können. Dabei findet keine kumulative Erwärmung der Glasoberfläche statt [56], sondern jeder einzelne Laserpuls erwärmt die Glasoberfläche von Raumtemperatur bis weit über T_g . Mit jedem Laserpuls entsteht unterhalb der Glasoberfläche infolge von Wärmeleitung ein tiefenabhängiges Temperaturprofil, wobei unmittelbar an der Oberfläche die Maximaltemperatur erreicht wird. Die Temperatur nimmt dann mit zunehmender Glastiefe ab. Ebenso stellt sich entsprechend dem Temperaturverlauf ein tiefenabhängiges Profil für die Viskosität des Glases ein. Mit zunehmender Temperatur und abnehmender Viskosität erhöht sich der Interdiffusionskoeffizient der Silberionen um Größenordnungen. Es ist zu erwarten, dass mit Einwirkung der Laserpulse sogar die entstandenen Silberpartikel aufschmelzen müssen, denn ihre Schmelztemperatur (961 °C für Bulk-Silber) ist aufgrund ihrer geringen Größe stark reduziert. Für Silberpartikel mit einer Größe kleiner als 30 nm beträgt die Schmelztemperatur nur noch etwa 400 °C [84].

Die erforderliche Temperaturerhöhung der Glasoberfläche setzt eine starke Glasabsorption voraus. Miotello et al. [40] haben mit Hilfe von Wärmesimulationen festgestellt, dass mit einem für Kalk-Natronglas typischen Absorptionskoeffizienten von $\alpha \approx 5 \cdot 10^3$ m^{-1} für eine Laserwellenlänge von 248 nm und einer Fluenz von 2,3 J/cm² die maximal erreichte Temperaturerhöhung der Glasoberfläche etwa 20 bis 30 K beträgt, was auf keinen Fall ausreicht, um die Viskosität der Glasoberfläche zu

reduzieren. In der Praxis wird jedoch eine Erhöhung der Glasabsorption erzielt durch (1) laserinduzierte Defektzentren, die innerhalb der ersten Nanosekunden eines Laserpulses in der Glasmatrix entstehen und somit die verbleibende Pulsenergie effizient absorbieren [8,40], (2) Silberionen und Silberatome, die in silberdotierten Gläsern Absorptionsbanden im UV-Bereich bei etwa 240 nm [85,86] und 350 nm [87,88] verursachen, sowie (3) Zinnionen, die die Absorption auf der Badseite von Floatglas bei etwa 200 nm [59] weiterhin erhöhen. In der vorliegenden Arbeit wird auf der Luftseite des silberdotierten Floatglases die Glasabsorption durch die ersten zwei genannten Bestandteile erhöht (Defektzentren und Silberionen bzw. -atome), auf der Badseite zusätzlich durch die Zinnionen. Demzufolge wird auf der Badseite die Silberpartikelbildung im Vergleich zur Luftseite beschleunigt (siehe Abb. 6.1), weil die Zinnionen einerseits als zusätzliches Reduktionsmittel für die Silberionen wirken und andererseits eine erhöhte Absorption der Badseite im Vergleich zur Luftseite verursachen, sodass die Badseite infolge der Lasereinstrahlung stärker erwärmt wird als die Luftseite.

6.6 Erzeugung von Liniengittern mit Silberpartikeln

Die in diesem Abschnitt analysierten Liniengitter wurden mit dem in Abschnitt 3.4 beschriebenen Aufbau erzeugt. Mittels einer Phasenmaske konnte auf der Probenoberfläche ein periodisches Laserintensitätsprofil nach Abb. 3.3 erzeugt werden, sodass zu erwarten ist, dass die Silberpartikelbildung entlang der Intensitätsmaxima erfolgt. Es muss aber in Betracht gezogen werden, dass die Glasoberfläche infolge der Laserbestrahlung ein periodisches Temperaturprofil annimmt und in Abständen der Intensitätsmaxima sogar aufschmelzen kann, sodass unkontrollierte Prozesse wie zum Beispiel Materialtransport von Bereichen hoher Temperatur bzw. niedriger Viskosität in Bereiche niedriger Temperatur bzw. hoher Viskosität nicht ausgeschlossen werden können.

In den lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 6.11 haben sich die Silberpartikel entlang der dunklen Linien gebildet. Die Spitzenfluenz, deren Bedeutung in Abschnitt 3.4 sowie in Abb. 3.3 erklärt wird, betrug 100 mJ/cm^2 . Mit einer $40 \text{ }\mu\text{m}$ -Phasenmaske konnte auf der Probe eine Gitterperiode von etwa $2,5 \text{ }\mu\text{m}$ [Abb. 6.11 (a) bis (d)] und mit einer $20 \text{ }\mu\text{m}$ -Phasenmaske eine Gitterperiode von etwa $1,25 \text{ }\mu\text{m}$ erzielt werden [Abb. 6.11 (e)].

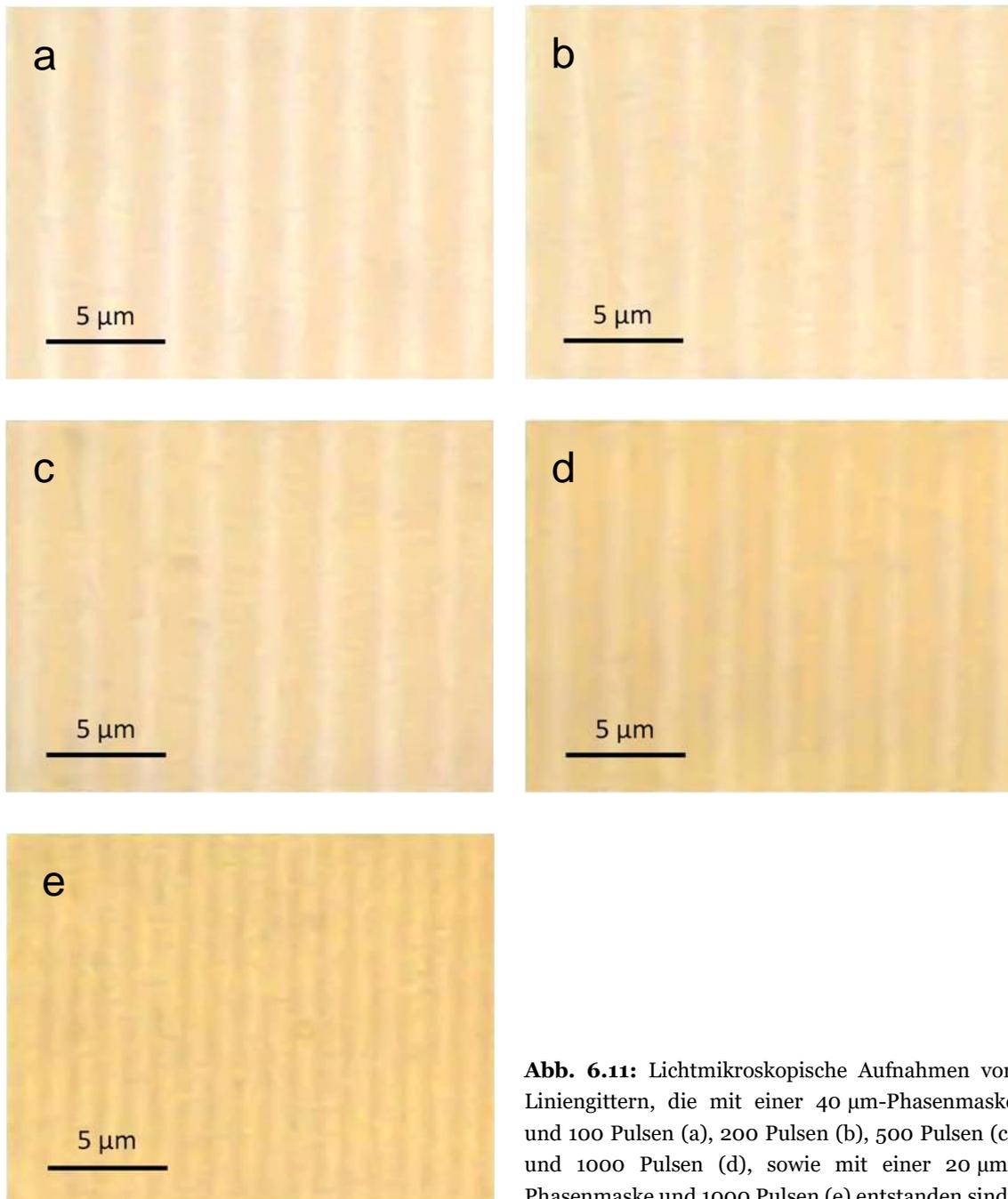


Abb. 6.11: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Liniengittern, die mit einer 40 μm-Phasenmaske und 100 Pulsen (a), 200 Pulsen (b), 500 Pulsen (c) und 1000 Pulsen (d), sowie mit einer 20 μm-Phasenmaske und 1000 Pulsen (e) entstanden sind

Die in Abb. 6.11 (a) bis (d) dargestellten Gitter mit einer Periode von 2,5 μm wurden mit 100, 200, 500 und 1000 Laserpulsen hergestellt und mit dem Mikroskop-Spektralphotometer untersucht. Die optischen Absorptionsspektren als Ergebnis dieser Untersuchung sind in Abb. 6.12 (a) bis (d) dargestellt, die in 0,5 μm-Schritten quer über die Linien in ca. 1 μm breiten Bereichen gemessen wurden. Der Übersichtlichkeit halber wurden nicht alle Spektren dargestellt, sondern nur diejenigen mit den Maximal- bzw. Minimalwerten. Somit entsprechen die roten Kurven der optischen Dichte entlang einer Linie und die blauen Kurven der optischen Dichte zwischen zwei Linien. In allen Fällen kann eine SPR bei etwa 440 nm festgestellt werden, sodass die

Bildung von Silberpartikeln bestätigt wird – sogar zwischen zwei Linien, wie die blauen Kurven zeigen. Unter der Annahme, dass die dunklen Linien entlang der Intensitätsmaxima entstanden sind, kann das folgende Ursachen haben: Zum einen ist die Fluenz in den Intensitätsminima nicht exakt null, zum anderen findet in der Glasoberfläche Wärmediffusion von den Regionen der Intensitätsmaxima in die Regionen der Intensitätsminima statt, wodurch auch dort Silberpartikel entstehen können. Dennoch lässt sich aber auch nach 1000 Laserpulsen eine periodische Änderung der optischen Dichte quer zu den Linien erzielen, was in Abb. 6.12 (e) mit einer festen Wellenlänge von 440 nm dargestellt ist.

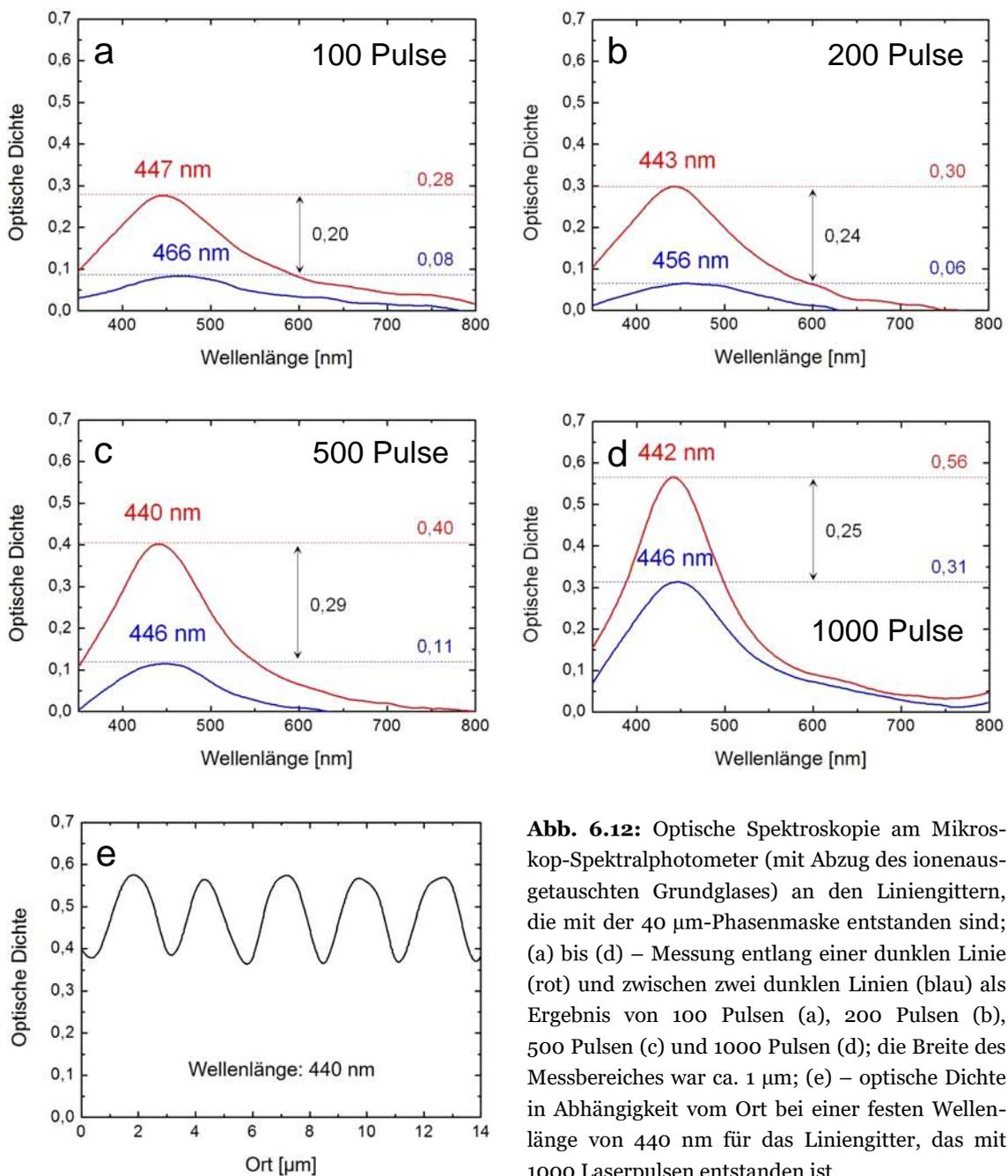


Abb. 6.12: Optische Spektroskopie am Mikroskop-Spektralphotometer (mit Abzug des ionenaustauschten Grundglases) an den Liniengittern, die mit der 40 μ m-Phasenmaske entstanden sind; (a) bis (d) – Messung entlang einer dunklen Linie (rot) und zwischen zwei dunklen Linien (blau) als Ergebnis von 100 Pulsen (a), 200 Pulsen (b), 500 Pulsen (c) und 1000 Pulsen (d); die Breite des Messbereiches war ca. 1 μ m; (e) – optische Dichte in Abhängigkeit vom Ort bei einer festen Wellenlänge von 440 nm für das Liniengitter, das mit 1000 Laserpulsen entstanden ist

In Abb. 6.13 (a) sind die Werte der optischen Dichte an den Maximumpositionen der roten und blauen Kurven aus Abb. 6.12 (a) bis (d) in Abhängigkeit von der Anzahl der Laserpulse dargestellt. Sowohl die optische Dichte entlang der Linien (rote Vierecke) als auch die optische Dichte zwischen zwei Linien (blaue Vierecke) nimmt mit steigender Pulszahl zu. Die Differenz aus den Maximalwerten (rote Vierecke) und den Minimalwerten (blaue Vierecke), die als Kontrast aufgefasst werden kann, ist in Abb. 6.13 (b) dargestellt. Bis zu 500 Laserpulsen ist eine Erhöhung des Kontrastes zu verzeichnen. Eine weitere Kontrasterhöhung wird darüber hinaus mit 1000 Laserpulsen nicht erzielt.

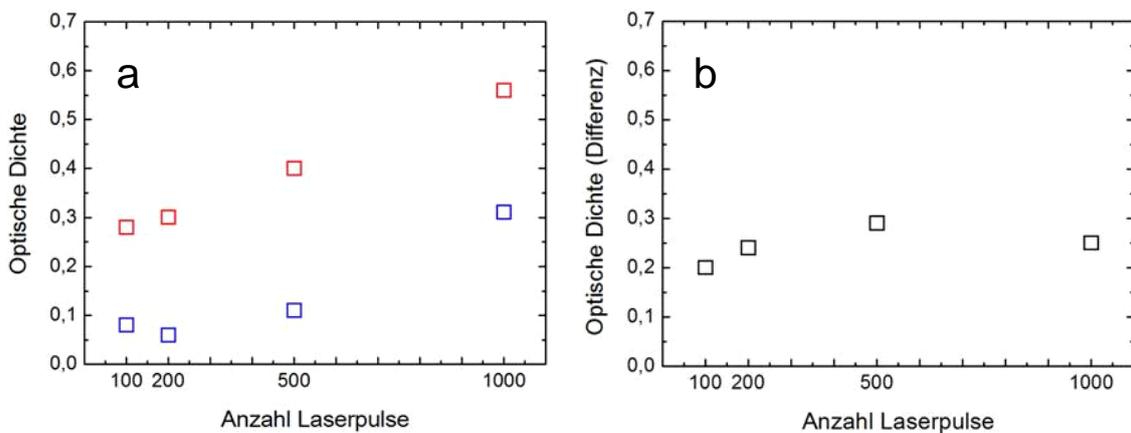


Abb. 6.13: Werte der optischen Dichte an der Maximumposition der in Abb. 6.12 (a) bis (d) dargestellten Kurven (a) sowie deren Differenz (b) in Abhängigkeit von der Anzahl der Laserpulse

Die lichtmikroskopische Aufnahme in Abb. 6.11 (e) verdeutlicht, dass mit einer 20 μm -Phasenmaske die Gitterperiode auf der Probe weiter verringert werden kann, in diesem Fall bis auf etwa 1,25 μm mit einer Linienbreite kleiner als 1 μm . Eine Untersuchung mit dem Mikroskop-Spektralphotometer ist allerdings nicht mehr möglich, weil die Breite des Messbereiches nicht weiter reduziert werden kann und somit eine ausreichende Auflösung nicht mehr gegeben ist.

Die minimal mögliche Gitterperiode, die mit dieser Methode auf der Probe generiert werden kann, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt. Die Auflösung des Liniengitters wird in erster Linie durch die Wellenlänge des Lasers begrenzt. Unter der Voraussetzung, dass UV-Optiken verwendet werden, die eine numerische Apertur von etwa 1 aufweisen, entspricht die Auflösung der halben Wellenlänge des verwendeten Laserlichtes und somit ca. 100 nm. Solche spezielle Optiken sind in der Praxis aber selten vorhanden und in der Anschaffung sehr schwierig. Die für UV-Laser-

strukturierung typischerweise verwendeten Optiken weisen eine numerische Apertur von bis zu 0,5 auf (in dieser Arbeit noch geringer), sodass die theoretisch erreichbare minimale Strukturgröße um den Faktor 2, also auf etwa 200 nm, vergrößert wird. Diese untere Grenze wird weiterhin erhöht zum Beispiel durch Abbildungsfehler der Linsen, wie zum Beispiel sphärische Aberration, und durch den experimentellen Aufbau selbst, der in der Regel keine 100 %-ige Feinjustage der Linsen und der Phasenmaske erlaubt. Aber auch stattfindende Prozesse an und unter der Probenoberfläche während der Laserbestrahlung dürfen nicht vernachlässigt werden, wie zum Beispiel Wärmediffusion, wodurch Silbernanopartikel auch in Bereichen der Intensitätsminima entstehen und somit die Auflösung reduzieren können.

7 Erzeugung und Charakterisierung von Goldpartikeln

In diesem Kapitel werden Ergebnisse diskutiert, die mittels ArF-Excimerlaserbestrahlung von goldbesputtertem Glas, das keine Silberionen enthält, erzielt wurden. Hierbei war die Dicke der Goldschicht etwa 70 nm.

7.1 Laserimplantation von Goldpartikeln auf der Bad- und Luftseite von Floatglas

Zunächst wurde der Einfluss der Bad- und der Luftseite des Floatglases auf die Erzeugung der Goldpartikel und deren Implantation in die Glasoberfläche untersucht. Die Fotos in Abb. 7.1 zeigen laserbestrahlte Bereiche der goldbesputterten Glasoberfläche. In Abb. 7.1 (a) wurde die goldbesputterte Badseite und in Abb. 7.1 (b) die goldbesputterte Luftseite des Floatglases bestrahlt. In beiden Fällen wurden 10 Laserpulse mit einer mittleren Fluenz von 140 mJ/cm^2 angewendet. Die Rotfärbung auf der linken Seite der laserbestrahlten Bereiche, die durch die SPR bei etwa 550 nm verursacht wird [siehe Abb. 7.2 (a) und (b)], verdeutlicht, dass infolge der Laserbestrahlung Goldpartikel entstanden sind, die auf der Badseite teilweise, auf der Luftseite jedoch vollständig mit einem trockenen Tuch entfernt werden konnten, was auf der rechten Seite der laserbestrahlten Bereiche durchgeführt wurde. Folglich waren im letzten Fall die Goldpartikel nur auf der Probenoberfläche lokalisiert. Diese nicht-implantierten Goldpartikel sind für viele Anwendungen bedeutungslos. In vielen Fällen müssen die Metallnanopartikel in die Glasmatrix eingebaut werden, um zum Beispiel abriebfeste und korrosionsresistente Markierungen zu erzielen, sodass eine Veränderung der Goldpartikel erst bei hohen Temperaturen in der Nähe von T_g stattfindet. Deshalb ist die Implantation der Goldpartikel in das Glas von großer Wichtigkeit. Abb. 7.1 verdeutlicht, dass dies auf der Luftseite nicht realisiert werden

konnte, jedoch aber auf der Badseite des Floatglases. Hier wurde ein Teil der erzeugten Goldpartikel in die Glasoberfläche eingebaut, was in einer Blaufärbung aufgrund des erhöhten Brechungsindex der Glasmatrix ($n \approx 1,5$) im Vergleich zur Luft ($n = 1$) resultiert. Der Einfluss der Bad- und der Luftseite auf die Laserimplantation der Goldpartikel wird unter anderem auch noch einmal mit den optischen Spektren in Abb. 7.2 (a) und (b) gezeigt. Die schwarz durchgezogenen Kurven verdeutlichen, dass in beiden Fällen Goldpartikel mit einer SPR bei etwa 550 nm entstehen. Nach einer Reinigung der laserbestrahlten Bereiche mit Aceton resultieren die rot gestrichelten Kurven. Im Falle der Luftseite [Abb. 7.2 (b)] ergibt sich nahezu eine „Nulllinie“, das heißt, dass keine Goldpartikel in das Glas implantiert wurden.

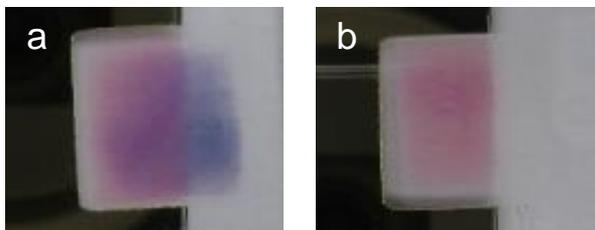


Abb. 7.1: Fotos von laserbestrahlten Bereichen (140 mJ/cm^2 und 10 Pulse) auf der Badseite (a) und Luftseite (b); auf der rechten Seite erfolgte eine Beseitigung von nicht-implantierten Goldpartikeln und oberflächlichen Goldrückständen mit einem trockenen Tuch

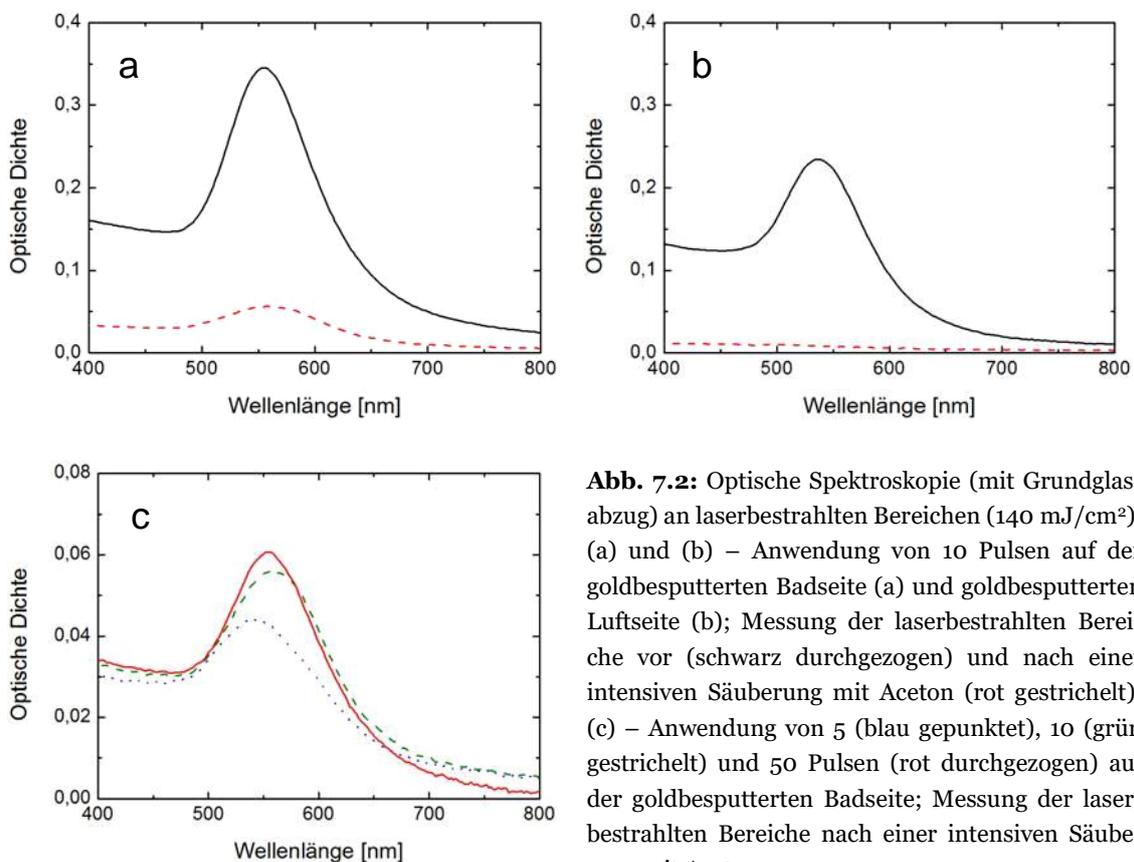


Abb. 7.2: Optische Spektroskopie (mit Grundglasabzug) an laserbestrahlten Bereichen (140 mJ/cm^2); (a) und (b) – Anwendung von 10 Pulsen auf der goldbesputterten Badseite (a) und goldbesputterten Luftseite (b); Messung der laserbestrahlten Bereiche vor (schwarz durchgezogen) und nach einer intensiven Säuberung mit Aceton (rot gestrichelt); (c) – Anwendung von 5 (blau gepunktet), 10 (grün gestrichelt) und 50 Pulsen (rot durchgezogen) auf der goldbesputterten Badseite; Messung der laserbestrahlten Bereiche nach einer intensiven Säuberung mit Aceton

Die optischen Spektren in Abb. 7.2 (c) beziehen sich auf drei Bereiche, die auf der goldbesputterten Badseite mit derselben mittleren Fluenz (140 mJ/cm^2), aber mit unterschiedlichen Pulszahlen – 5, 10 und 50 Laserpulsen – bestrahlt wurden. Vor der optischen Messung wurden die laserbestrahlten Bereiche mit Aceton gesäubert, sodass in Abb. 7.2 (c) nur Goldpartikel berücksichtigt werden, die in das Glas infolge der Laserbestrahlung implantiert wurden. Man erkennt, dass bis zu einer Anzahl von 10 Laserpulsen die Konzentration implantierter Goldpartikel stark zunimmt und ab 10 Laserpulsen nur noch sehr wenig Goldpartikel in das Glas implantiert werden, was das Einsetzen einer Sättigung andeutet, weil aus der aufgesputterten Goldschicht nur eine endliche Anzahl an Goldpartikeln gebildet wird.

Die REM-Bilder in Abb. 7.3 illustrieren die Erzeugung und Implantation von Goldpartikeln bei Laserbestrahlung der goldbesputterten Badseite. Abgebildet ist die Glasoberfläche vor der Laserbestrahlung (a), nach einem Laserpuls (b), nach zwei Laserpulsen (c) und nach 50 Laserpulsen (d). Während der Aufnahme der Bilder war die Probe um 80° geneigt. Es ist zu erkennen, dass mit dem zweiten Laserpuls sphärische Goldpartikel entstanden sind, die sich zunächst auf der Probenoberfläche befinden. Der mittlere Durchmesser dieser Partikel beträgt etwa 50 nm . Nach Anwendung von 50 Laserpulsen wurden diese Goldpartikel in das Glas implantiert.

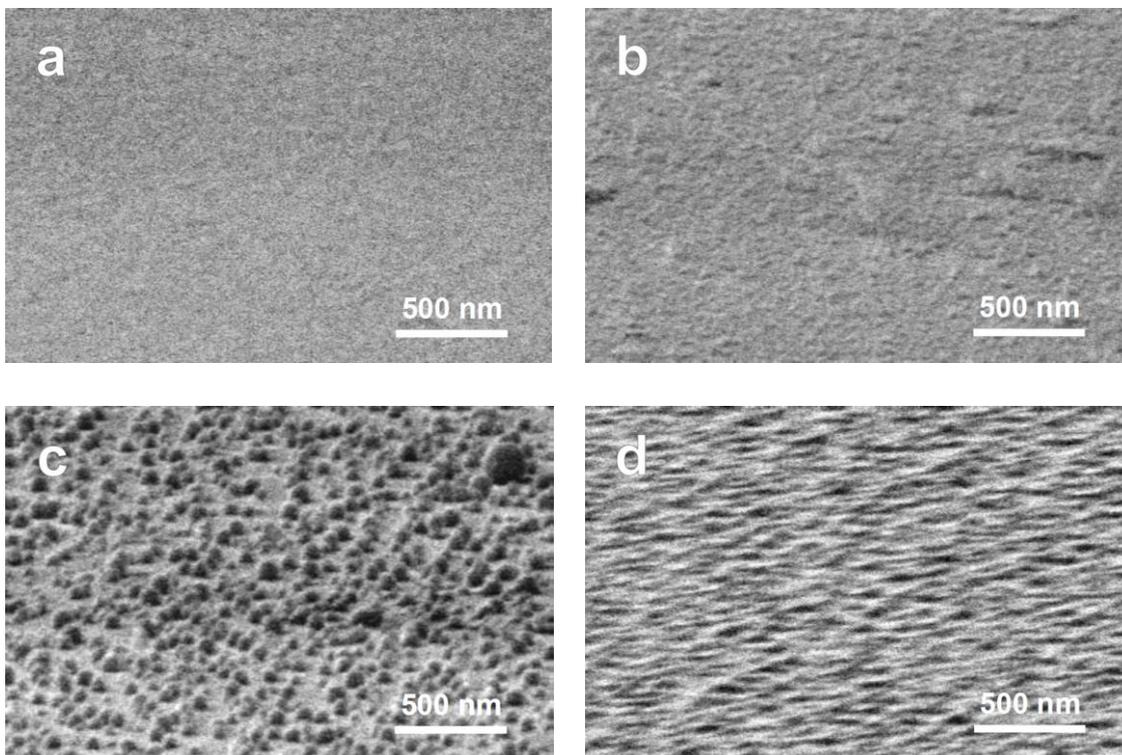


Abb. 7.3: REM-Bilder (Neigungswinkel 80°) der goldbesputterten Badseite vor (a) und nach der Laserbestrahlung (140 mJ/cm^2) mit 1 Puls (b), 2 Pulsen (c) und 50 Pulsen (d); die Probenoberfläche wurde nach der Laserbestrahlung nicht gereinigt

Die Implantation der Goldpartikel kann auf der Badseite des Floatglases wie folgt beschrieben werden: (1) Temperaturerhöhung der Glasoberfläche infolge der Absorption der Laserstrahlung, (2) Reduzierung der Viskosität der Glasoberfläche und (3) Einsinken der Goldpartikel in die „weich“ gewordene Glasoberfläche. Dabei findet keine kumulative Erwärmung der Glasoberfläche statt, sondern jeder einzelne Laserpuls erwärmt die Glasoberfläche von Raumtemperatur [56]. Da die Luftseite aufgrund des Fehlens der Zinnionen eine geringere Absorption als die Badseite aufweist, ist es mit einer Fluenz von 140 mJ/cm^2 nicht möglich, Goldpartikel in die Luftseite des verwendeten Floatglases zu implantieren. Hierfür müsste eine höhere Fluenz angewendet werden. Der Eintrag der Laserenergie in das Glas während der Implantation der Goldpartikel wird in Abschnitt 7.4 diskutiert.

7.2 (S)TEM-, EXAFS- und XRD-Analysen an implantierten Goldpartikeln

Die Größe und Anordnung implantierter Goldpartikel nach Anwendung von 10 Laserpulsen auf der goldbesputterten Badseite wird in Abb. 7.4 mit einem TEM-Bild (a) und einem STEM-Bild (b) dargestellt. In beiden Fällen sind nicht-implantierte Partikel aufgrund der Säuberung der laserbestrahlten Proben mit Aceton nicht mehr vorhanden. Man erkennt, dass sich die Goldpartikel nach der Laserimplantation unmittelbar unter der Glasoberfläche befinden, die in Abb. 7.4 (a) und (b) durch die grün gestrichelte Linie hervorgehoben wird. Neben den größeren Goldpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 50 nm, die unter anderem auch in dem REM-Bild in Abb. 7.3 (c) beobachtet wurden, sind zusätzlich viele kleinere Goldpartikel mit einem mittleren Durchmesser von ca. 15 nm vorhanden. Abb. 7.4 (c) zeigt jeweils einen EDX-Au- $L\alpha$ -Linescan über die kleineren Partikel (Linescan 1) und über einen großen Partikel (Linescan 2). Zum einen wird bestätigt, dass es sich tatsächlich um Goldpartikel handelt, zum anderen erkennt man, dass die kleineren Partikel in einer Schicht mit einer Dicke von etwa 20 nm konzentriert sind und die größeren Partikel eine Ausdehnung von etwa 50 nm aufweisen.

Auf Grundlage der in den TEM-Bildern beobachteten Partikelgrößen wurde mit der Software *MQMie 3.2* ein optisches Spektrum mittels Mie-Theorie berechnet und dieses mit dem gemessenen Spektrum als Ergebnis von 10 Laserpulsen aus Abb. 7.2 (c) verglichen (siehe Abb. 7.5). Für die Berechnung wurden große monodisperse Gold-

partikel mit Radius 30 nm und einer relativ geringen Volumenkonzentration ($7 \cdot 10^{-3}$) sowie kleine monodisperse Goldpartikel mit Radius 10 nm und einer erhöhten Volumenkonzentration ($2 \cdot 10^{-2}$) angenommen, sodass im letzten Fall ein effektives Medium nach Maxwell-Garnett berücksichtigt wurde, wodurch eine Verschiebung der SPR-Peakposition in Richtung größerer Wellenlängen erzielt wird. Aufgrund der dichten Abstände der kleineren Goldpartikel (siehe TEM-Bilder) kann dieser Effekt wegen möglichen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln nicht vernachlässigt werden. Durch Überlagerung dieser beiden Kurven ergibt sich die rot gestrichelte Kurve in Abb. 7.5, die hinsichtlich der Peakposition gut mit der gemessenen Kurve verglichen werden kann. Somit wird dargelegt, dass die gemessene Kurve als eine Überlagerung der Anteile aus kleinen Partikeln mit erhöhter Volumenkonzentration $> 0,01$ und großen Partikeln mit geringerer Volumenkonzentration $< 0,01$ verstanden werden kann. Abweichungen zur gemessenen Kurve werden dadurch begründet, dass die Goldpartikel in der Probe eine Größenverteilung aufweisen, die für die theoretische Berechnung nicht berücksichtigt wurde.

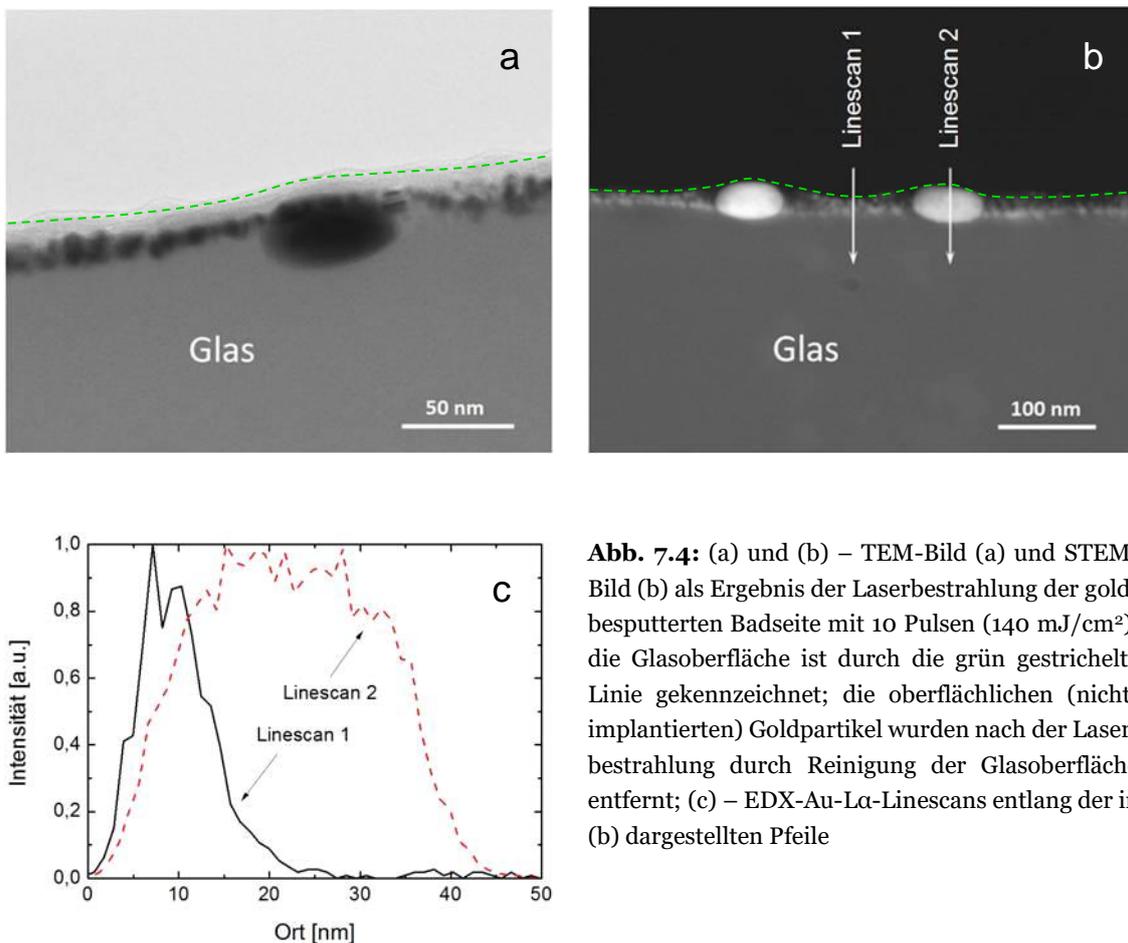


Abb. 7.4: (a) und (b) – TEM-Bild (a) und STEM-Bild (b) als Ergebnis der Laserbestrahlung der goldbesputterten Badseite mit 10 Pulsen (140 mJ/cm^2); die Glasoberfläche ist durch die grün gestrichelte Linie gekennzeichnet; die oberflächlichen (nicht-implantierten) Goldpartikel wurden nach der Laserbestrahlung durch Reinigung der Glasoberfläche entfernt; (c) – EDX-Au- $L\alpha$ -Linescans entlang der in (b) dargestellten Pfeile

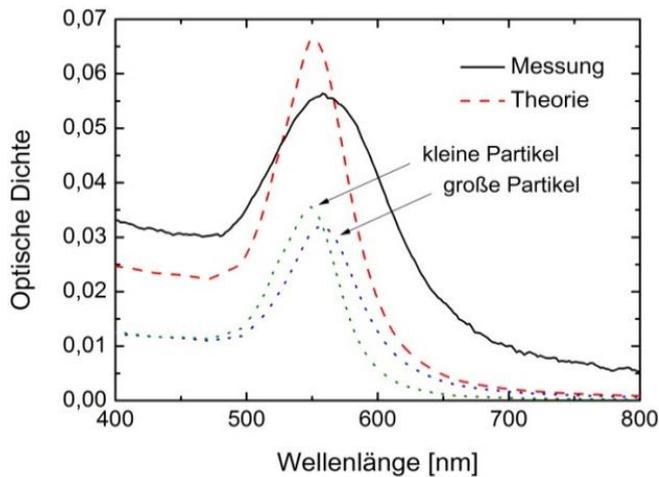


Abb. 7.5: Gemessenes optisches Spektrum als Ergebnis von 10 Laserpulsen (schwarz durchgezogen) und theoretische Spektren, die mit der Software *MQMie 3.2* auf der Grundlage der Mie-Theorie berechnet wurden; Annahme von großen monodispersen Goldpartikeln mit Radius 30 nm und einer Volumenkonzentration von $7 \cdot 10^{-3}$ (blau gepunktet) sowie kleinen monodispersen Goldpartikeln mit Radius 10 nm und einer Volumenkonzentration von $2 \cdot 10^{-2}$ (grün gepunktet); im letzten Fall wurde ein effektives Medium nach Maxwell-Garnett angenommen; die Summe der beiden Beiträge entspricht der rot gestrichelten Kurve

In Abb. 7.6 ist das EXAFS-Spektrum an der Au- L_3 -Kante von implantierten Goldpartikeln nach 50 Laserpulsen zu sehen. Dargestellt ist die Fourier-Transformation $|F(R)|$ des experimentellen EXAFS-Signals in Abhängigkeit vom Atomabstand R . Im Gegensatz zu den in Kapitel 6 erzeugten Silberpartikeln weisen die Goldpartikel nun im Mittel einen größeren Durchmesser von etwa 15 nm, vereinzelte Partikel sogar 50 nm, auf. Einerseits bedeutet das für die EXAFS-Analyse, dass die Wechselwirkung Au-O der oberflächlichen Goldatome mit Sauerstoff in der Glasmatrix gegenüber der Wechselwirkung Au-Au zwischen zwei Goldatomen in einem Partikel vernachlässigt werden kann. Andererseits muss aber in die Analyse die geordnete Kernregion der Partikel einbezogen werden, denn diese kann aufgrund der Größe der Goldpartikel nicht mehr vernachlässigt werden [77]. Für die Auswertung wurde demnach das mit Gleichung (4.5) beschriebene Modell für die oszillierende Funktion $\chi(k)$ herangezogen (siehe Abschnitt 4.3).

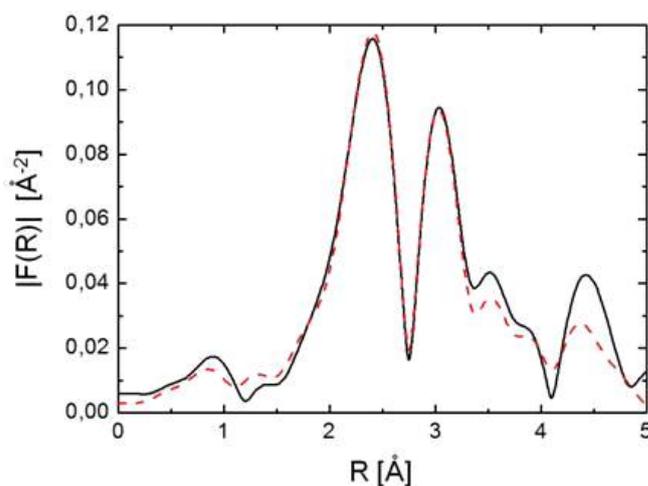


Abb. 7.6: EXAFS-Analyse an implantierten Goldpartikeln; Betrag der Fouriertransformation der oszillierenden Funktion $\chi(k)$, die mit k gewichtet wurde, als Ergebnis von 50 Pulsen (140 mJ/cm^2), die auf der goldbesputterten Badseite angewendet wurden; experimentelle Kurve (schwarz durchgezogen) und theoretische Kurve, die nach dem in Gleichung (4.5) beschriebenen Modell an die experimentelle Kurve angepasst wurde (rot gestrichelt)

Der Parameter C_{Kern} in Gleichung (4.5) wurde durch Anpassung an die experimentelle Kurve mit dem Wert 68 % bestimmt. Das heißt, dass sich durchschnittlich 68 % der Goldatome eines Partikels in der geordneten Kernregion und 32 % in der gestörten oberflächennahen Region des Partikels befinden. Mit Hilfe der in [77] beschriebenen Abhängigkeit $C(D)$ kann die mittlere Größe D (Durchmesser) der Partikel zu $D = 14 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$ bestimmt werden, was sehr gut mit der Größe der kleineren Goldpartikel in Abb. 7.4 übereinstimmt.

Eine XRD-Analyse als Ergebnis von 50 Laserpulsen ist in Abb. 7.7 zu sehen. Die Probe wurde vor der Messung mit Aceton gereinigt, sodass nur die implantierten Goldpartikel berücksichtigt werden. In Abb. 7.7 (a) wurde die Badseite, in die die Goldpartikel implantiert wurden (schwarz durchgezogene Kurve), und die Rückseite des Glases gemessen, die keine Goldpartikel enthält (rot gestrichelte Kurve). Somit konnte durch Differenzbildung das Signal der implantierten Goldpartikel extrahiert werden. Allerdings sind die Peaks sehr schwach und das Signal-Rausch-Verhältnis sehr klein, sodass nur die Au(111)-Reflexion bei $2\theta \approx 38^\circ$ identifiziert werden konnte. Dennoch kann aufgrund des Vorhandenseins der Au(111)-Reflexion geschlossen werden, dass die Probe Goldpartikel mit einer *fcc*-Struktur in ihrer Kernregion enthält. In Abb. 7.7 (b) wurde die Au(111)-Reflexion mit einer Pseudo-Voight-Funktion angepasst. Mit Hilfe der ermittelten Halbwertsbreite konnte die Größe der Goldpartikel mit der Debye-Scherrer-Gleichung zu $D = 20 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ bestimmt werden. Zwar bezieht sich dieser Wert in erster Linie auf die geordnete Kernregion der Partikel, kann aber auf die Größe des gesamten Partikels übertragen werden, weil die Dicke der ungeordneten Hülle (mit $C_{Kern} = 0,68$ etwa 1 nm) im Vergleich zur Größe der geordneten Kernregion und des Fehlerintervalls vernachlässigt werden kann.

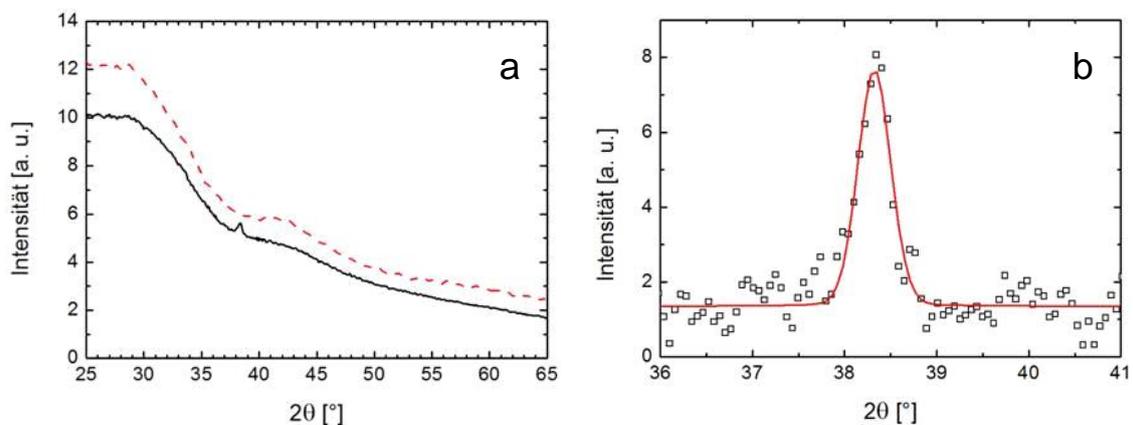


Abb. 7.7: XRD-Analyse an Goldpartikeln, die als Ergebnis von 50 Pulsen (140 mJ/cm^2) in die Badseite implantiert wurden; (a) – experimentelle Kurve der Badseite, die die Goldpartikel enthält (schwarz durchgezogen), und der Rückseite, die keine Goldpartikel enthält (rot gestrichelt); (b) – Anpassung der gemessenen Au(111)-Reflexion (schwarze Punkte) mit einer Pseudo-Voight-Funktion (rot durchgezogen)

7.3 Der Einfluss des ersten Laserpulses auf das Implantationsergebnis

Weitere Experimente, die ausschließlich mit der goldbesputterten Badseite des Floatglases durchgeführt wurden, haben gezeigt, dass das Implantationsergebnis maßgeblich von der Fluenz des ersten Laserpulses bestimmt wird. Da diese Fluenz für die nachfolgenden Untersuchungen von großer Wichtigkeit ist, wird diese der Einfachheit halber als **Initialfluenz** bezeichnet. Dies ist ein in dieser Arbeit eingeführter Begriff, der gleichbedeutend mit der Fluenz des ersten Laserpulses einer Laserbestrahlung ist. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass in den vorhergehenden Abschnitten 7.1 und 7.2 die Initialfluenz immer $140 \text{ mJ/cm}^2 \pm 5 \text{ mJ/cm}^2$ betrug. In Abschnitt 3.6 wurde die Auswahl der Laserspots hinsichtlich der geforderten Initialfluenz aus einer Serie mehrerer Spots beschrieben, denn die Fluenz der Einzelpulse und somit die des ersten Pulses kann aufgrund der Puls-zu-Puls-Schwankungen des Lasers nicht kontrolliert werden.

Der Einfluss der Initialfluenz auf das Implantationsergebnis bei gleicher mittlerer Fluenz von 140 mJ/cm^2 und jeweils 10 Laserpulsen ist auf den Fotos in Abb. 7.8 zu erkennen. Die Initialfluenz betrug 120 mJ/cm^2 (a), 130 mJ/cm^2 (b) und 140 mJ/cm^2 (c). Nachdem nicht-implantierte Goldpartikel auf der rechten Seite der laserbestrahlten Bereiche mit einem trockenen Tuch entfernt wurden, wird ersichtlich, dass umso mehr Goldpartikel in das Glas implantiert werden, je höher die Initialfluenz ist. Ein Einfluss der Fluenz des zweiten Laserpulses auf das Implantationsergebnis wurde im Rahmen der Experimente nicht beobachtet.

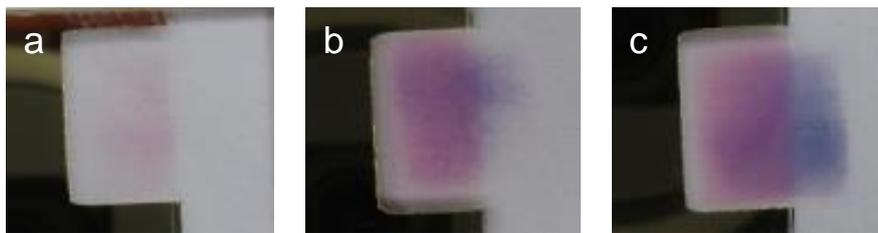


Abb. 7.8: Fotos von laserbestrahlten Bereichen auf der Badseite (mittlere Fluenz 140 mJ/cm^2 und 10 Pulse); die Initialfluenz war 120 mJ/cm^2 (a), 130 mJ/cm^2 (b) und 140 mJ/cm^2 (c); auf der rechten Seite erfolgte eine Beseitigung der nicht-implantierten Goldpartikel mit einem trockenen Tuch

Aus dem REM-Bild in Abb. 7.3 (b), das die goldbesputterte Badseite nach einem Laserpuls zeigt, ist der Ursprung dieses Phänomens nicht ersichtlich. Daher wurden weitere Proben untersucht, die auf der goldbesputterten Badseite zunächst nur mit einem Laserpuls bestrahlt wurden. Das Ergebnis ist in Abb. 7.9 zu sehen. Hier wurden

die Probenoberflächen nach Anwendung des Laserpulses nicht gesäubert. Man erkennt, dass mit einer Fluenz von 140 mJ/cm^2 eine Graufärbung erzielt wird [Abb. 7.9 (b)], während mit 100 mJ/cm^2 keine sichtbaren Goldrückstände innerhalb des laserbestrahlten Bereiches vorhanden sind [Abb. 7.9 (a)]. Die Graufärbung in Abb. 7.9 (b) wird ab einer Schwellfluenz von etwa 120 mJ/cm^2 beobachtet. Bei weiterer Erhöhung der Fluenz nimmt die Intensität der Graufärbung zu.

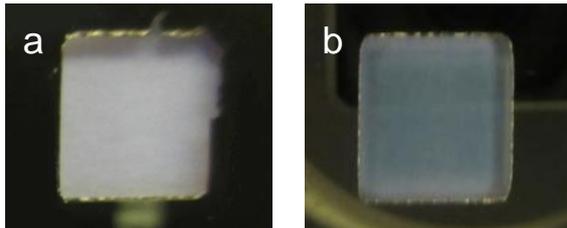


Abb. 7.9: Fotos von laserbestrahlten Bereichen auf der Badseite als Ergebnis eines einzelnen Laserpulses mit einer Fluenz von 100 mJ/cm^2 (a) und 140 mJ/cm^2 (b); sowohl in (a) als auch in (b) wurde die Probenoberfläche nach der Laserbestrahlung nicht gereinigt

Bei Betrachtung der zugehörigen optischen Spektren in Abb. 7.10 (b) wird ersichtlich, dass im Falle von 100 mJ/cm^2 nahezu eine „Nulllinie“ resultiert, während im anderen Fall von 140 mJ/cm^2 das Spektrum dem einer Goldschicht entspricht. Dieses lässt sich hinsichtlich der Form gut mit dem Spektrum der aufgesputterten, unbestrahlten Goldschicht in Abb. 7.10 (a) vergleichen. Somit lässt sich schlussfolgern, dass die Graufärbung in Abb. 7.9 (b) von einer Goldschicht verursacht wird. Diese mit dem ersten Laserpuls entstandene Goldschicht wird im weiteren Verlauf der Arbeit als **Sekundärgoldschicht** bezeichnet, um Verwechslungen mit der ursprünglichen, aufgesputterten Goldschicht zu vermeiden. Vergleicht man die optische Dichte der ursprünglichen Goldschicht in Abb. 7.10 (a) mit der optischen Dichte der Sekundärgoldschicht in Abb. 7.10 (b), lässt sich weiterhin schlussfolgern, dass die Dicke der Sekundärgoldschicht geringer ist als die der ursprünglichen Goldschicht. Im Falle von 100 mJ/cm^2 ist keine Sekundärgoldschicht vorhanden. Das heißt, dass die ursprüngliche Goldschicht infolge des Laserpulses vollständig abgetragen wurde. Allerdings wird nach Matthias et al. [71] der Abtrag mit dem Sieden des Goldfilmes bei Überschreitung der Siedetemperatur ($2970 \text{ }^\circ\text{C}$) gleichgesetzt, was jedoch erst mit einer höheren Fluenz ab ca. 250 mJ/cm^2 (siehe Abschnitt 10.1) erreicht werden sollte.

Für die Ausbildung der Sekundärgoldschicht gibt es zwei Möglichkeiten. Die erste Möglichkeit könnte man als partiellen Abtrag bezeichnen, bei dem nur ein Teil der ursprünglichen Goldschicht abgetragen wird. Die zweite Möglichkeit umfasst eine Neubildung der Schicht, bei der nach vollständigem Abtrag der ursprünglichen Goldschicht ein Teil des verdampften Goldes auf die Glasoberfläche zurückkondensiert. Diese Re-Kondensation kann natürlich auch nach partiellem Abtrag erfolgen. Die Ausbildung einer Sekundärgoldschicht wurde unter anderem auch von Sánchez-Aké

et al. [58] beobachtet. Hier wurden 40 bis 80 nm dicke Goldschichten mit einem gepulsten UV-Laser der Wellenlänge 355 nm bestrahlt.

Zwei weitere Proben wurden auf der goldbesputterten Badseite mit einem Laserpuls bestrahlt, wobei die Fluenz bei einer Probe 150 mJ/cm² und bei der anderen 160 mJ/cm² betrug. Das Resultat ist zusammen mit der bereits diskutierten Probe, die mit 140 mJ/cm² bestrahlt wurde, in Abb. 7.10 (c) dargestellt. Man erkennt, dass die optische Dichte und damit die Dicke der Sekundärgoldschicht mit steigender Fluenz des Laserpulses zunimmt. Dieses Phänomen könnte folgendermaßen erklärt werden: Während der Laserbestrahlung bildet sich in der Nähe der Glasoberfläche aufgrund des vollständigen oder teilweisen Verdampfens der Goldschicht ein Plasma aus [6, 70, 89]. Einerseits kann ein Teil der Laserenergie durch das Plasma, dessen Dichte mit der Fluenz zunimmt, absorbiert werden [70]. Dadurch erhöht sich mit steigender Fluenz die Absorption der Laserstrahlung durch das Plasma, was die Zunahme der Dicke der Sekundärgoldschicht erklären könnte, wenn der Fall der partiellen Ablation eintritt. Andererseits bildet sich infolge des Plasmas ein Plasmadruck aus [6, 89], der mit der Dichte und der Temperatur des Plasmas, also mit der Fluenz des Laserpulses, zunimmt. Dadurch kann verdampftes Gold auf die Glasoberfläche zurückkondensiert werden, und zwar umso mehr, je höher der Plasmadruck, also die Fluenz des Laserpulses, ist. Dies würde eine Neubildung der Goldschicht bewirken, die in beiden Fällen eintreten kann, sowohl bei partiellem Abtrag als auch bei vollständigem Abtrag der Goldschicht.

Anhand der Spektren in Abb. 7.10 (c) wurde die Dicke der Sekundärgoldschicht bestimmt, indem jeweils die optische Dichte der Sekundärgoldschicht mit der optischen Dichte der ursprünglichen, aufgesputterten Goldschicht in Abb. 7.10 (a) ins Verhältnis gesetzt wurde. Dies erfolgte an dem Minimum bei 500 nm (siehe Tab. 7.1). Die ursprüngliche Goldschicht, deren Dicke mit 70 nm bekannt ist, diente dabei als Referenz. Auf diese Weise wurde die Dicke der Sekundärgoldschicht zu 6 nm (140 mJ/cm²), 11 nm (150 mJ/cm²) und 14 nm (160 mJ/cm²) bestimmt.

Wendet man einen weiteren Laserpuls auf die Bereiche an, die bereits mit einem Laserpuls bestrahlt wurden, ändert sich die Graufärbung der Sekundärgoldschicht in eine Rotfärbung, die durch die SPR von Goldpartikeln verursacht wird. Während mit dem ersten Laserpuls ein beachtlicher Teil der ursprünglichen Goldschicht abgetragen wird, schmilzt die daraus entstandene Sekundärgoldschicht mit dem zweiten Laserpuls auf [57, 71], was zur Bildung von Goldtröpfchen (den Goldpartikeln) auf Grund von Perforation und Rayleigh-Instabilität des flüssigen Goldfilmes führt [57]. Während dieses Prozesses können geringfügige Verluste an Gold durch Verdampfung nicht ausgeschlossen werden.

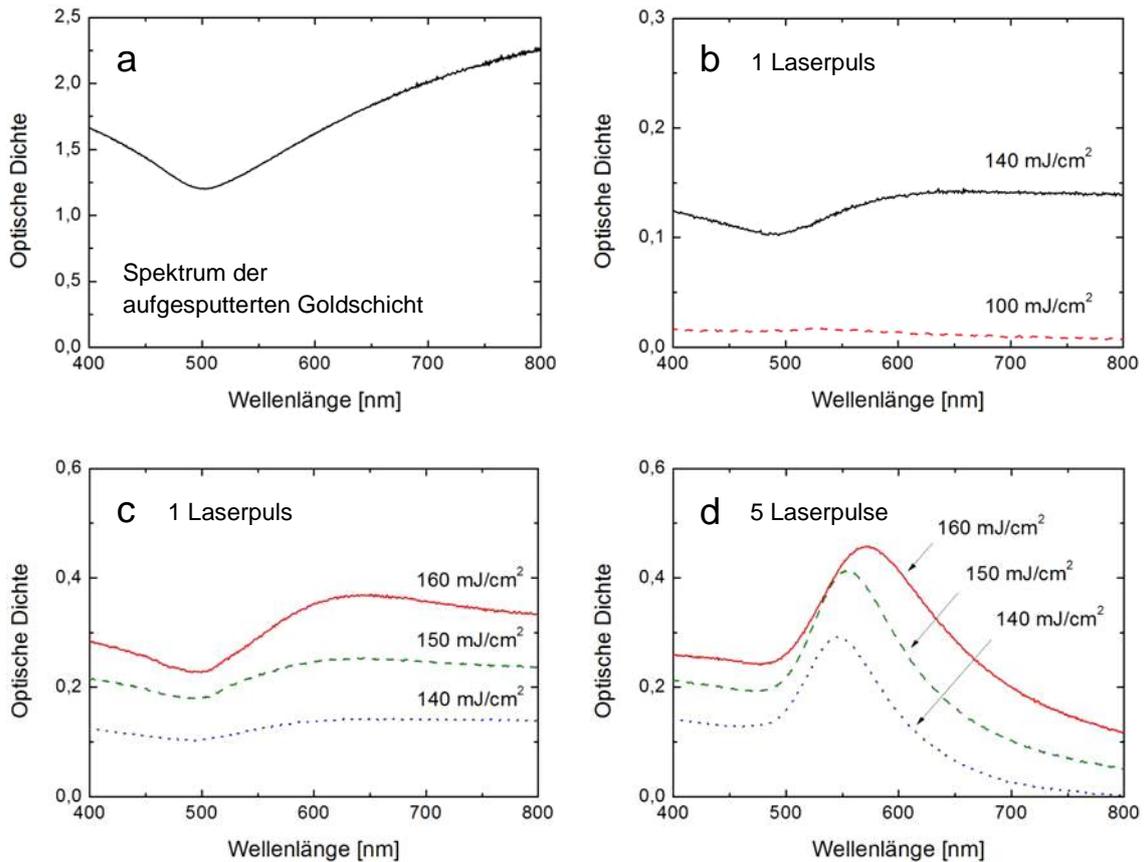


Abb. 7.10: Optische Spektroskopie (mit Grundglasabzug) als Ergebnis der Laserbestrahlung der goldbeschichteten Badseite; (a) – Spektrum der Goldschicht vor der Laserbestrahlung; (b) – Ergebnis nach Anwendung eines Laserpulses mit einer Fluenz von 100 mJ/cm² (rot gestrichelt) und 140 mJ/cm² (schwarz durchgezogen); (c) – Ergebnis nach Anwendung eines Laserpulses mit einer Fluenz von 140 mJ/cm² (blau gepunktet), 150 mJ/cm² (grün gestrichelt) und 160 mJ/cm² (rot durchgezogen); (d) – Ergebnis nach Anwendung von 5 Pulsen mit einer mittleren Fluenz von 140 mJ/cm² und einer Initialfluenz von 140 mJ/cm² (blau gepunktet), 150 mJ/cm² (grün gestrichelt) und 160 mJ/cm² (rot durchgezogen); in (b) bis (d) wurde die Probenoberfläche nach der Laserbestrahlung nicht gereinigt

In Abb. 7.10 (d) sind die optischen Spektren als Ergebnis von insgesamt fünf Laserpulsen dargestellt, wobei auch hier die Probenoberflächen nach der Laserbestrahlung nicht gesäubert wurden, sodass nicht-implantierte Goldpartikel in den Spektren enthalten sind. Man erkennt, dass mit zunehmender Initialfluenz die SPR-Position der Goldpartikel in Richtung größerer Wellenlängen – von etwa 540 nm (140 mJ/cm²) auf etwa 570 nm (160 mJ/cm²) – verschoben wird. Mit steigender Initialfluenz erhöht sich außerdem die Volumenkonzentration der Goldpartikel, was durch die Vergrößerung des Flächeninhalts unter den Kurven ersichtlich wird. Das wird damit begründet, dass mit steigender Initialfluenz die Dicke der Sekundärgoldschicht zunimmt, sodass mehr Gold für die Partikelbildung zur Verfügung steht. Desweiteren deutet die Verschiebung der SPR zu größeren Wellenlängen auf eine Zunahme der Partikelgröße hin. Dies wird in Abb. 7.11 mit REM-Bildern dieser Proben bestätigt. Hier sind die Goldpartikel auf

der Probenoberfläche abgebildet, wobei die Probe hier nicht geneigt ist. Zusätzlich wurde mit der Software *ImageJ* für jedes REM-Bild die zugehörige Größenverteilung ermittelt. Diese Ergebnisse zeigen, dass die mittlere Größe der Partikel mit der Dicke der Sekundärgoldschicht, die von der Initialfluenz bestimmt wird, zunimmt. Somit wird ein Zusammenhang zwischen der mittleren Größe der Goldpartikel und der Dicke der Goldschicht ersichtlich, wenn die Partikel mittels Perforation und Rayleigh-Instabilität infolge des Aufschmelzens des Goldfilmes entstanden sind. Dieser Zusammenhang wird in Abschnitt 10.2 genauer untersucht.

Tab. 7.1: Bestimmung der Dicke der Sekundärgoldschicht aus optischer Spektroskopie

	Optische Dichte bei 500 nm	Dicke der Sekundärgoldschicht aus optischer Spektroskopie [nm]
unbestrahlte Goldschicht (Dicke 70 nm)	1,19	
1 Puls 140 mJ/cm ²	0,10	6
1 Puls 150 mJ/cm ²	0,18	11
1 Puls 160 mJ/cm ²	0,23	14

Mit Hilfe der ermittelten Werte für die Dicke der Sekundärgoldschicht in Tab. 7.1 und den Größenverteilungen in Abb. 7.11 kann nun sogar untersucht werden, ob die Bildung der Goldpartikel infolge des Aufschmelzens der Sekundärgoldschicht mit Materialverlust an Gold verbunden ist oder nicht. Dazu müssen anschaulich gesehen die Goldpartikel in den REM-Bildern „ausgewalzt“ werden, sodass die daraus resultierende Schichtdicke mit den Werten in Tab. 7.1 verglichen werden kann. Mathematisch gesehen muss also aus den Größenverteilungen das Gesamtvolumen der Goldpartikel in einem Bildausschnitt ermittelt und dieses durch die Fläche des Bildausschnittes ($2,4 \cdot 10^7 \text{ nm}^2$) dividiert werden. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Tab. 7.2 dargestellt. Die resultierenden Schichtdicken betragen 8 nm (140 mJ/cm²), 12 nm (150 mJ/cm²) und 15 nm (160 mJ/cm²) und stimmen somit sehr gut mit den Werten für die Dicke der Sekundärgoldschicht in Tab. 7.1 überein (6 nm, 11 nm, 14 nm). Aus diesem Vergleich kann geschlussfolgert werden, dass die Sekundärgoldschicht infolge der Laserbestrahlung nahezu ohne Materialverlust in Goldpartikel umgeformt wird.

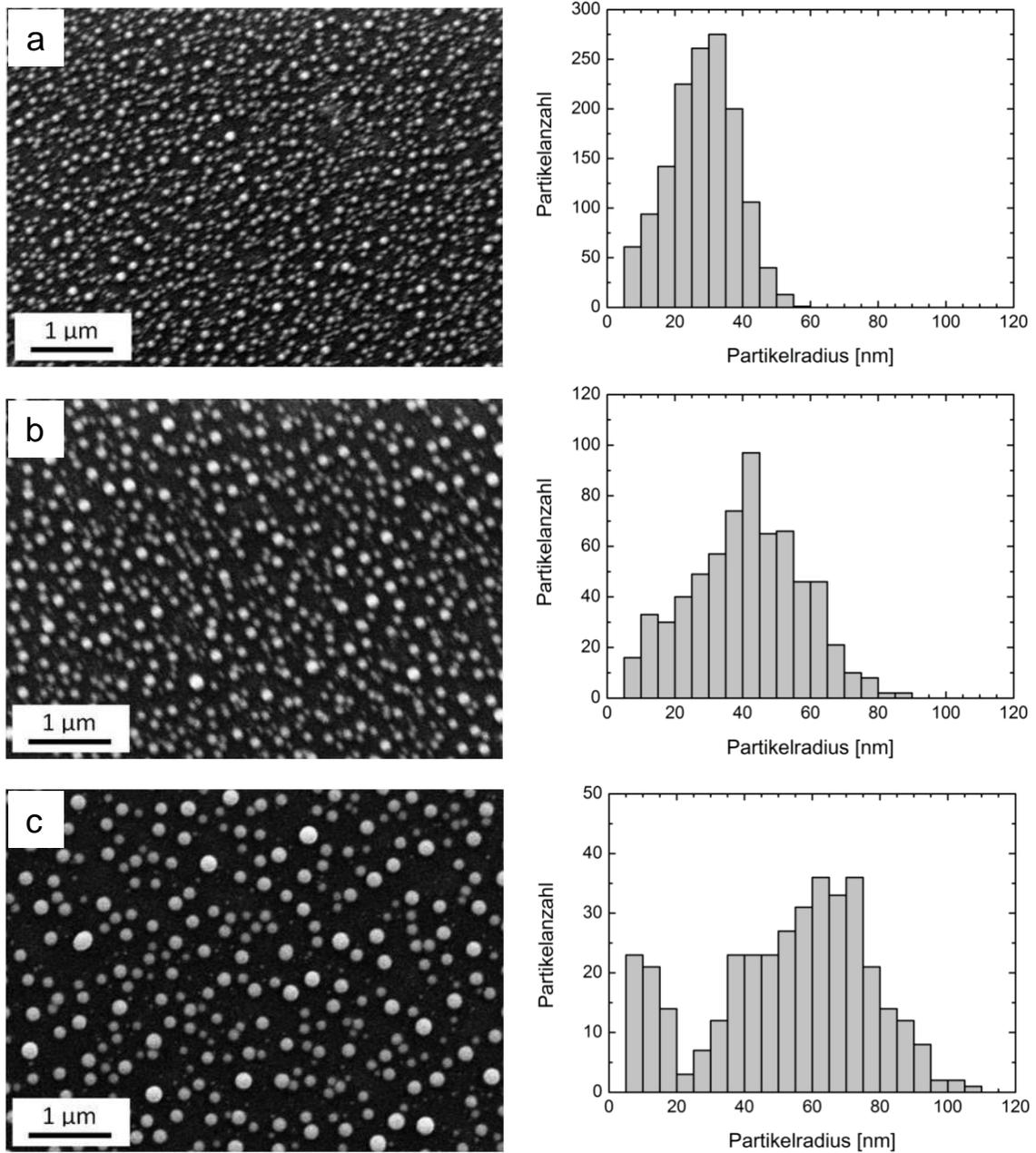


Abb. 7.11: REM-Bilder (Neigungswinkel 0°) und zugehörige Größenverteilungen der Partikel als Ergebnis der Laserbestrahlung der goldbesputterten Badseite mit 5 Pulsen (mittlere Fluenz: 140 mJ/cm²); die Initialfluenz war 140 mJ/cm² (a), 150 mJ/cm² (b) und 160 mJ/cm² (c); die Probenoberfläche wurde nach der Laserbestrahlung nicht gereinigt

Tab. 7.2: Gesamtvolumen der Goldpartikel aus den Größenverteilungen und daraus resultierende Schichtdicke bei Division des Volumens durch die Fläche eines Bildausschnittes ($2,4 \cdot 10^7 \text{ nm}^2$)

Initialfluenz [mJ/cm²]	Gesamtvolumen der Partikel [10 ⁸ nm³]	resultierende Schichtdicke [nm]
140	1,82	8
150	2,85	12
160	3,60	15

Zusammenfassend werden mit einer Illustration in Abb. 7.12 die stattfindenden Prozesse bei Laserbestrahlung einer 70 nm dicken Goldschicht auf der Badseite von Floatglas einschließlich Partikelbildung und Implantation veranschaulicht. Dabei wird zugrunde gelegt, dass die Initialfluenz größer als 120 mJ/cm^2 ist, sodass mit dem ersten Laserpuls eine Sekundärgoldschicht entsteht, die mit dem zweiten Laserpuls aufschmilzt, sodass infolge der „Entnetzung“ des flüssigen Goldfilmes durch Perforation und Rayleigh-Instabilität die Goldpartikel entstehen.

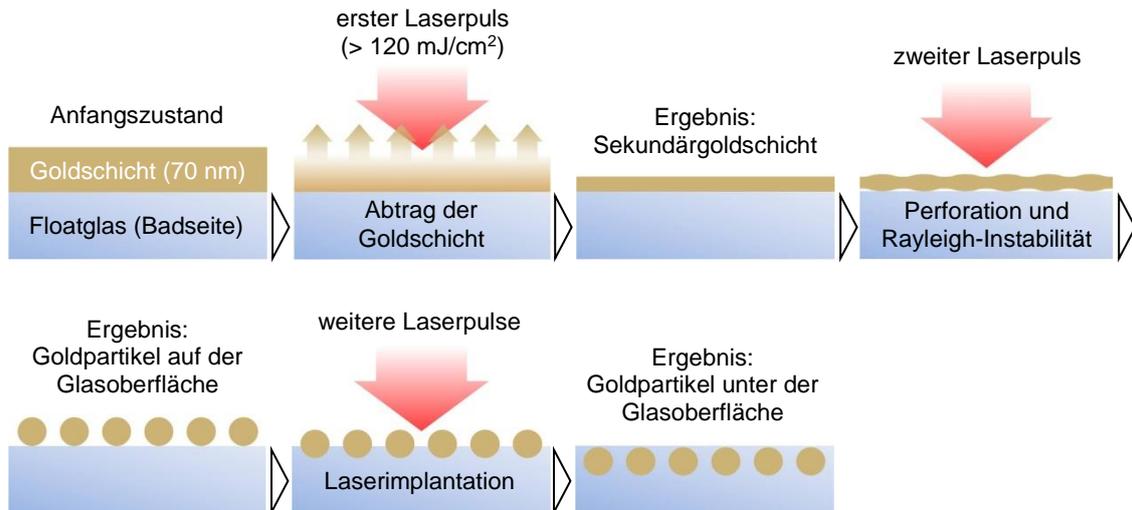


Abb. 7.12: Darstellung der ablaufenden Prozesse bei Laserbestrahlung einer 70 nm dicken Goldschicht auf der Badseite von Floatglas einschließlich Partikelbildung und Implantation unter der Voraussetzung, dass die Initialfluenz größer als 120 mJ/cm^2 ist

7.4 Eintrag der Laserenergie in das Glas während der Implantation der Goldpartikel

Um die Implantation der Goldpartikel in das Glas mit der Verringerung der Viskosität der Glasoberfläche beschreiben zu können, muss grundsätzlich der Energieeintrag der Laserpulse in das Glas diskutiert werden. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass keine kumulative Erwärmung der Glasoberfläche stattfindet [56], sondern jeder einzelne Laserpuls die Glasoberfläche erneut von Raumtemperatur erwärmt. Bereits in Abschnitt 6.5 wurde geschlussfolgert, dass mit jedem Laserpuls infolge der Temperaturerhöhung die Viskosität der Glasoberfläche stark reduziert wird, was einen hohen Absorptionskoeffizienten des Glases voraussetzt. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass das Floatglas im aktuellen Kapitel nicht mit Silberionen dotiert ist, sodass im Vergleich zu Kapitel 6 die Absorption der Glasoberfläche um den Beitrag der

Silberionen reduziert ist. Im Falle eines nicht-silberdotierten Floatglases setzt sich die wirksame Absorption während der Laserbestrahlung auf der Luftseite zusammen aus (1) der Grundglasabsorption und (2) der Absorption durch laserinduzierte Defektzentren. Auf der Badseite wird die Absorption zusätzlich durch die Zinnionen erhöht. Die aus optischen Spektren berechnete Grundglasabsorption auf der Luftseite des in dieser Arbeit verwendeten Floatglases beträgt bei einer Wellenlänge von 193 nm etwa $8,7 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$ [siehe Abb. 7.13 (a)]. Auf der Badseite beträgt der mittlere Absorptionskoeffizient über eine Glasdicke von 20 μm etwa $1,9 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$ (Grundglasabsorption und Absorption durch Zinnionen). Die optischen Spektren, die für die Berechnung herangezogen wurden, sind hier nicht abgebildet. Für die Messung der Spektren wurde ein Stück des Floatglases einseitig auf der Luftseite und ein anderes Stück einseitig auf der Badseite auf eine Dicke von 20 μm geschliffen und poliert. Auf der Badseite wird der mittlere Absorptionskoeffizient angegeben, weil die Eindringtiefe der Zinnionen, die die Absorption erhöhen, nur etwa 1 μm beträgt [90]. Maßgeblich für die Absorption der Laserstrahlung durch das Glas ist jedoch der Absorptionskoeffizient an der Glasoberfläche. Mit Hilfe des mittleren Absorptionskoeffizienten auf der Badseite ($1,9 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$) und der Grundglasabsorption von $8,7 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$ lässt sich der Absorptionskoeffizient an der Oberfläche der Badseite unter der Annahme eines linear abfallenden Zinnkonzentrationsprofils [siehe rote Kurve in Abb. 7.13 (b)] zu $4,2 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ berechnen (Grundglasabsorption und Absorption durch Zinnionen). Dabei wurde zugrunde gelegt, dass die Absorption der Laserstrahlung durch die Zinnionen direkt proportional zu deren Konzentration ist und dass die Absorption für eine Glastiefe $> 1 \mu\text{m}$ der Grundglasabsorption ($8,7 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$) entspricht.

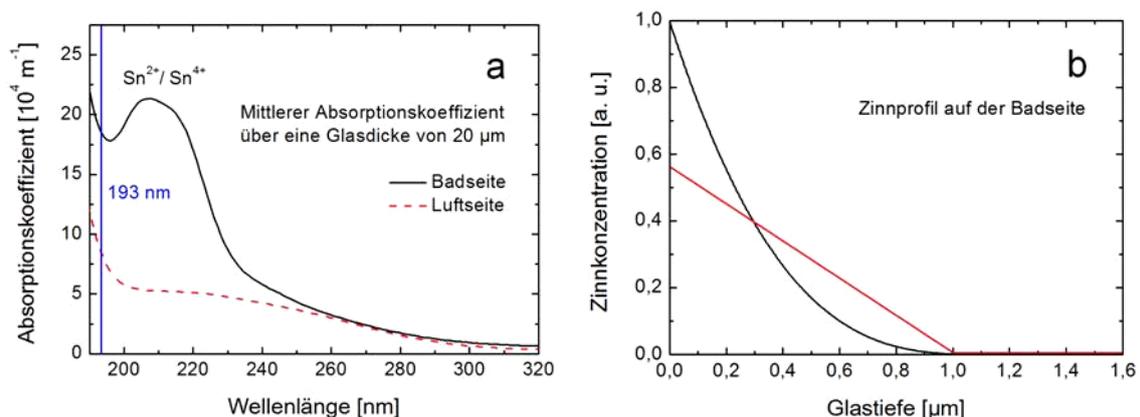


Abb. 7.13: (a) – Mittlerer Absorptionskoeffizient über eine Glasdicke von 20 μm auf der Luftseite (rot gestrichelt) und auf der Badseite (schwarz durchgezogen) in Abhängigkeit von der Wellenlänge; (b) – Konzentrationsprofile der Zinnionen (Eindringtiefe 1 μm) in der Badseite von Floatglas; prinzipieller Verlauf des realen Profils (schwarz) sowie theoretischer Verlauf eines Dreieckprofils (rot); die Flächen unter den Profilen sind gleich groß

Ein vom Laser-Laboratorium Göttingen e. V. zur Verfügung gestelltes Script, das mit *Scilab* geschrieben wurde, bietet unter anderem die Möglichkeit, über die eindimensionale Wärmeleitungsgleichung [Gleichung (7.1)] die maximale Temperaturerhöhung der Glasoberfläche zu berechnen.

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = I(z, t) \alpha + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_{th} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (7.1)$$

Hierbei sind c_p die spezifische Wärmekapazität, ρ die Dichte, α der Absorptionskoeffizient und k_{th} die thermische Leitfähigkeit des Glases, I die Intensität der Laserstrahlung und T die Glastemperatur in der Glastiefe z zur Zeit t . Die Glasoberfläche wird mit $z = 0$ definiert. Die für die Wärmesimulationen benötigten Werte hinsichtlich der Glaseigenschaften sind in Tab. 7.3 zusammengefasst. Um den Energiebeitrag zu berücksichtigen, der zur Erweichung des Glases oberhalb von T_g benötigt wird, werden ab einer Temperatur von 500 °C erhöhte Werte für die spezifische Wärmekapazität (entnommen aus [91]) verwendet.

Tab. 7.3: Für die Wärmesimulationen verwendete Werte für die Reflektivität β , Dichte ρ , thermische Leitfähigkeit k_{th} und Wärmekapazität c_p des Glases

β	ρ [kg/m ³]	k_{th} [W/(m·K)]	c_p (25 – 500 °C) [J/(kg·K)]	c_p (500 – 1000 °C) [J/(kg·K)]	c_p (ab 1000 °C) [J/(kg·K)]
0,04	$2,5 \cdot 10^3$	1,0	860	$1,12 \cdot 10^3$	$1,21 \cdot 10^3$

Die Simulationen haben gezeigt, dass mit einer Fluenz von 140 mJ/cm², einer Laserpulsdauer von 20 ns und den oben berechneten Absorptionskoeffizienten ($8,7 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$ auf der Luftseite und $4,2 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ auf der Badseite) die Luftseite eine maximale Oberflächentemperatur von etwa 80 °C erreicht, was keinesfalls ausreicht, um die Viskosität der Glasoberfläche so stark zu reduzieren, dass die Implantation von Goldpartikeln ermöglicht wird. Im Gegensatz dazu beträgt die maximale Oberflächentemperatur auf der Badseite etwa 1700 °C. Ein Vergleich des Dreieckprofils mit dem realen Profil der Zinnionen [Abb. 7.13 (b)] zeigt, dass der tatsächliche Absorptionskoeffizient an der Oberfläche der Badseite sogar noch höher sein muss als der berechnete, dementsprechend auch die maximale Oberflächentemperatur. Sowohl auf der Luftseite als auch auf der Badseite wird die Absorption der Laserstrahlung und somit die maximale Oberflächentemperatur zusätzlich durch laserinduzierte Defektzentren erhöht, die in den Wärmesimulationen nicht berücksichtigt wurden.

Die thermische Diffusionslänge L_{th} eines Materials gibt die Tiefe an, in der die Temperatur im Vergleich zur Oberflächentemperatur um $e^{-1/2}$ reduziert ist [71]. Sie ist über Gleichung (7.2) definiert.

$$L_{th} = (2 \kappa \tau_L)^{1/2} \quad (7.2)$$

$$\kappa = \frac{k_{th}}{\rho \cdot c_p}$$

Hierbei stellen κ den thermischen Diffusionskoeffizienten, τ_L die Laserpulsdauer, k_{th} die thermische Leitfähigkeit, ρ die Dichte und c_p die spezifische Wärmekapazität des Materials dar. Mit einer Laserpulsdauer $\tau_L = 20$ ns ergibt sich für das verwendete Floatglas eine thermische Diffusionslänge von $L_{th} \approx 140$ nm. In Abb. 7.14 ist ein tiefenabhängiges Temperaturprofil mit exponentiellem Abfall dargestellt, das nach $T(z) = T_o \exp(-\delta z)$ mit der Oberflächentemperatur $T_o = 1700$ °C berechnet wurde. Der Abklingkoeffizient δ ergibt sich aus der Bedingung $T(L_{th}) = T_o \exp(-1/2)$. In einer Tiefe von 50 nm, was der Eindringtiefe der größeren Goldpartikel mit Durchmesser 50 nm entspricht (siehe Abb. 7.4), beträgt dann die Temperatur etwa 1400 °C und in einer Tiefe von 140 nm (thermische Diffusionslänge) etwa 1000 °C. Folglich ist zu diesem Zeitpunkt die Viskosität des Glases an der Glasoberfläche minimal und erhöht sich mit zunehmender Glastiefe.

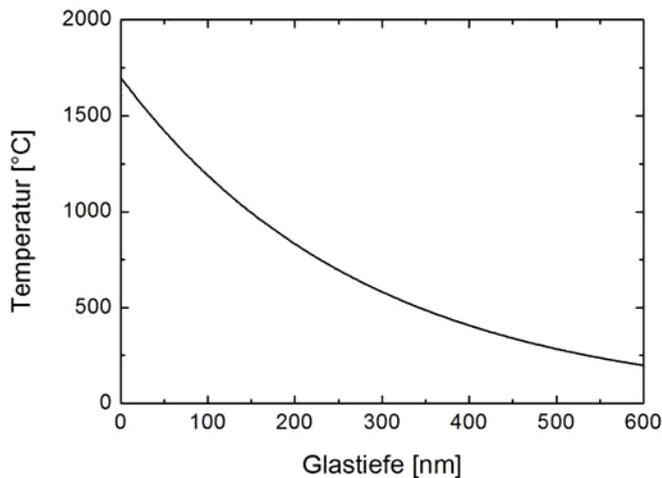


Abb. 7.14: Glastemperatur in Abhängigkeit von der Glastiefe zum Zeitpunkt der maximalen Oberflächentemperatur (1700 °C) auf der Badseite des Floatglases

Die Implantation der Goldpartikel kann nur erfolgen, wenn die Viskosität μ der Glasoberfläche einen bestimmten Schwellwert μ_s unterschreitet, damit die Goldpartikel in die „weich“ gewordene Glasoberfläche „einsinken“ können. Die maximal mögliche Implantationstiefe (maximal mögliche Eindringtiefe) z_{max} der Goldpartikel in das Glas entspricht dann der Glastiefe, in der die Viskosität entsprechend dem Temperaturprofil

in Abb. 7.14 den Schwellwert μ_s erreicht. Diese Modellvorstellung trifft allerdings nur zu, wenn die Absorption der Laserstrahlung durch die Goldpartikel und die Wärmeübertragung von den Goldpartikeln in das Glas vernachlässigt wird. Bei einer Laserpulsdauer von 20 ns beträgt die thermische Diffusionslänge von Gold $2,25 \mu\text{m}$ und ist somit viel größer als die des Glases (140 nm), weil Gold eine viel höhere Wärmeleitfähigkeit besitzt [$320 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]. Somit erfolgt die Wärmeausbreitung innerhalb der Goldpartikel schneller als im Glas. Da die Goldpartikel außerdem einen viel höheren Absorptionskoeffizienten ($1,2 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$) aufweisen als das Glas, ist zu erwarten, dass diese sich stärker aufheizen als die Glasoberfläche ohne Goldpartikel, und dass das Glas in unmittelbarer Umgebung der Goldpartikel infolge der Wärmeübertragung höhere Temperaturen erreicht als die Glasoberfläche ohne Goldpartikel. Folglich wird die Schmelztemperatur der Goldpartikel überschritten ($1063 \text{ }^\circ\text{C}$ für Bulk-Gold und für Goldnanopartikel weiter reduziert), aber nicht deren Siedetemperatur ($2970 \text{ }^\circ\text{C}$ für Bulk-Gold), weil sonst die Goldpartikel verdampfen würden. Im Vergleich zum berechneten Temperaturprofil in Abb. 7.14 stellt sich in Abhängigkeit von der Temperatur und Eindringtiefe der Goldpartikel ein verändertes Temperaturprofil ein, was unter anderem zu einer Erhöhung der maximal möglichen Implantationstiefe z_{max} führt. Deshalb muss auch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass die Implantation der Goldpartikel eine Folge des Erweichens des Glases in unmittelbarer Umgebung der Partikel ist. Die Absorption der Laserstrahlung durch die Goldpartikel und die anschließende Wärmeübertragung in das Glas ist aber nicht allein für den Implantationsprozess verantwortlich, weil sich sonst das Implantationsergebnis auf der Luftseite und auf der Badseite des Floatglases nicht unterscheiden würde. In Abschnitt 7.1 wurde jedoch gezeigt, dass mit einer Fluenz von $140 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ und 10 Laserpulsen Goldpartikel in die Badseite implantiert werden können, mit den selben Parametern aber nicht in die Luftseite des Floatglases. Das heißt, dass die Absorption der Laserstrahlung durch die Glasoberfläche, die auf der Badseite im Vergleich zur Luftseite erhöht ist, dennoch eine entscheidende Rolle für die Implantation der Goldpartikel spielt und nicht vernachlässigt werden darf. Demnach wird die Glas-temperatur und somit die Viskosität in unmittelbarer Umgebung der Goldpartikel neben der Wärmeübertragung von den Goldpartikeln in das Glas auch von der Absorption der Laserstrahlung durch das Glas und der daraus resultierenden Wärmeleitung in tiefere Regionen des Glases bestimmt.

Eine wichtige Rolle für den Implantationsprozess spielt neben der Erweichung der Glasoberfläche auch die Kraft, die die gerichtete Bewegung der Goldpartikel in Richtung Glas verursacht. Da die Glasoberfläche während der Laserbestrahlung senkrecht ausgerichtet war, kann die Gewichtskraft der Goldpartikel ausgeschlossen

werden. Ebenso kann der Strahlungsdruck der Laserpulse vernachlässigt werden, denn dieser beträgt bei einer Fluenz von 140 mJ/cm^2 und einer Laserpulsdauer von 20 ns etwa 200 Pa und ist somit viel kleiner als der Umgebungsdruck der Luft (ca. 10^5 Pa). Es muss eher der Plasmadruck als Folge eines teilweisen Verdampfens der Materialoberfläche und sehr hoher Temperaturen in Betracht gezogen werden, aber auch andere Kräfte, die die Goldpartikel in das Glas „ziehen“, können eine Rolle spielen, wie zum Beispiel die Minimierung der Grenzflächenenergien. Die Implantation eines Goldpartikels kommt zum Erliegen, sobald (1) der Goldpartikel vollständig vom Glas umgeben ist oder (2) aufgrund der Größe des Goldpartikels die maximal mögliche Eindringtiefe z_{max} erreicht ist, bei der die Viskosität des Glases den Schwellwert μ_s überschreitet. Im ersten Fall können einerseits die Grenzflächenenergien nicht weiter minimiert werden und andererseits hat der Plasmadruck aufgrund der fehlenden „Angriffsfläche“ des Goldpartikels keine Wirkung mehr. Außerdem ist die Laserenergie, die durch den Goldpartikel absorbiert wird, aufgrund des umgebenden Glases reduziert, was zur Folge hat, dass die maximale Glastemperatur in der Umgebung des Partikels verringert und die Viskosität erhöht wird.

7.5 Erzeugung von Liniengittern mit Goldpartikeln

Mit Hilfe von Phasenmasken konnten, ähnlich wie in Abschnitt 6.6, Liniengitter mit Perioden im μm -Bereich erzeugt werden. Der verwendete Aufbau am Laser wird in Abschnitt 3.4 beschrieben. Zusätzlich wurde zwischen Abschwächer und Phasenmaske ein Strahlteiler platziert, um einen kleinen Teil der Laserstrahlung auf einen Messkopf zu lenken, sodass auch hier während der Laserbestrahlung der Probe die Fluenz der Laserpulse gemessen werden konnte (siehe Abb. 3.5 und Erläuterungen in Abschnitt 3.6). Die Experimente erfolgten auf der Badseite des Floatglases, die mit 70 nm Gold besputtert wurde. Bei Verwendung einer $60 \mu\text{m}$ -Phasenmaske entsteht ein Gitter mit einer Periode von $3 \mu\text{m}$ und mit einer $40 \mu\text{m}$ -Phasenmaske wird ein Gitter mit einer Periode von $2 \mu\text{m}$ erzeugt. Pro Gitter wurden 50 Laserpulse mit einer Frequenz von 1 Hz angewendet. Die Spitzenfluenz hinsichtlich des zeitlichen Mittelwertes betrug entweder 160 , 260 oder 400 mJ/cm^2 . Diese Werte entsprechen auch der Initialfluenz, die das Implantationsergebnis maßgeblich beeinflusst (siehe Abschnitt 7.3). Nach Reinigung der Proben konnten allerdings je nach verwendeter Phasenmaske und Spitzenfluenz nur in manchen Fällen Liniengitter unter dem

Lichtmikroskop beobachtet werden (siehe Tab. 7.4). Insbesondere fällt auf, dass mit Verkleinerung der Gitterperiode eine größere Fluenz notwendig ist, um sichtbare Liniengitter herstellen zu können, die resistent gegen Reinigung der Probenoberfläche sind. Mit Rückblick auf die Abschnitte 7.1 bis 7.3 konnten Goldnanopartikel bei einer großflächigen, unstrukturierten Laserbestrahlung bereits mit einer Fluenz von 140 mJ/cm^2 in die Glasoberfläche implantiert werden. Bei Verwendung einer $60 \text{ }\mu\text{m}$ -Phasenmaske ist dies noch nicht einmal mit einer Fluenz von 160 mJ/cm^2 möglich.

Tab. 7.4: Ergebnis der Laserbestrahlung der goldbesputterten Badseite mit 50 Laserpulsen und den angegebenen experimentellen Parametern; die Werte für die Spitzenfluenz entsprechen sowohl der Initialfluenz als auch der zeitlich mittleren Fluenz

Periode der Phasenmaske [μm]	resultierende Gitterperiode auf der Probe [μm]	Spitzenfluenz [mJ/cm^2]	unter dem Lichtmikroskop sichtbare Liniengitter nach Reinigung der Probe
60	3	160	nein
60	3	260	ja
40	2	160	nein
40	2	260	kaum
40	2	400	ja

Für die lichtmikroskopischen Untersuchungen in Abb. 7.15 sowie Abb. 7.16 wurden die Probenoberflächen nach der Laserbestrahlung mit Aceton gereinigt, sodass nur implantierte Goldpartikel analysiert werden. In Abb. 7.15 sind lichtmikroskopische Aufnahmen der Liniengitter zu sehen, die mit einer $60 \text{ }\mu\text{m}$ -Phasenmaske und einer Spitzenfluenz von 260 mJ/cm^2 (a) sowie mit einer $40 \text{ }\mu\text{m}$ -Phasenmaske und einer Spitzenfluenz von 400 mJ/cm^2 (b) hergestellt wurden. Wie bereits erwähnt, beträgt die erzielte Gitterperiode im ersten Fall $3 \text{ }\mu\text{m}$ und im letzten Fall $2 \text{ }\mu\text{m}$. Optische Spektren in Abb. 7.16 (a) und (c), die mit dem Mikroskop-Spektralphotometer auf dieselbe Weise wie in Abschnitt 6.6 gemessen wurden, bestätigen, dass entlang der dunklen Linien Goldpartikel in das Glas implantiert wurden (rote Kurven). Die Position der SPR variiert zwischen 552 nm [rote Kurve in Abb. 7.16 (a)] und 582 nm [rote Kurve in Abb. 7.16 (c)]. Ein geringer Anteil an implantierten Goldpartikeln kann aber auch in den hellen Bereichen zwischen den Linien nachgewiesen werden (SPR der blauen Kurven). Ähnlich wie bei den Gittern, die in Abschnitt 6.6 mit Silberpartikeln erzeugt wurden, kann auch hier für eine feste Wellenlänge eine periodische Änderung der optischen Dichte in Abhängigkeit vom Ort aufgezeigt werden [Abb. 7.16 (b) und (d)].

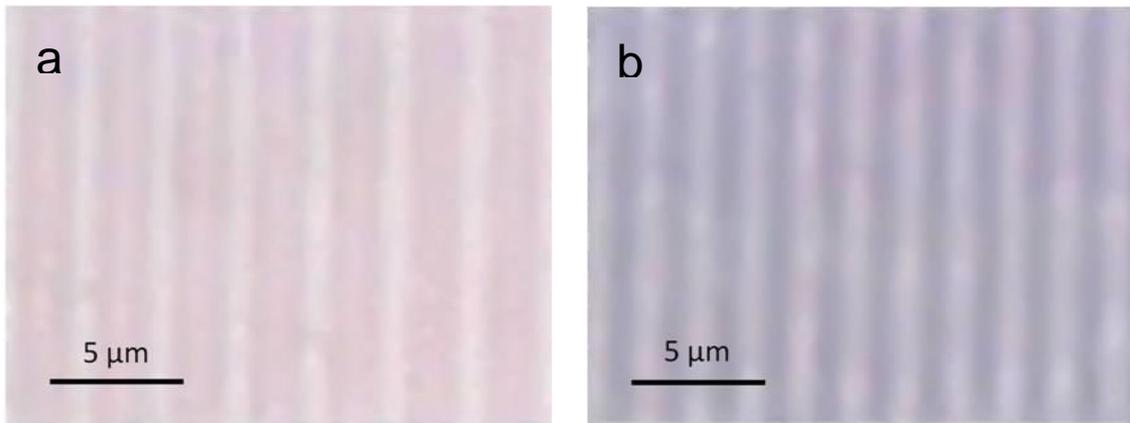


Abb. 7.15: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Liniengittern als Ergebnis der Laserbestrahlung der Badseite mit 50 Pulsen; (a) – Verwendung einer 60 µm-Phasenmaske und einer Spitzenfluenz (Initialfluenz als auch zeitlich mittlere Fluenz) von 260 mJ/cm²; (b) – Verwendung einer 40 µm-Phasenmaske und einer Spitzenfluenz (Initialfluenz als auch zeitlich mittlere Fluenz) von 400 mJ/cm²; in (a) und (b) wurde die Probenoberfläche nach der Laserbestrahlung mit Aceton gereinigt

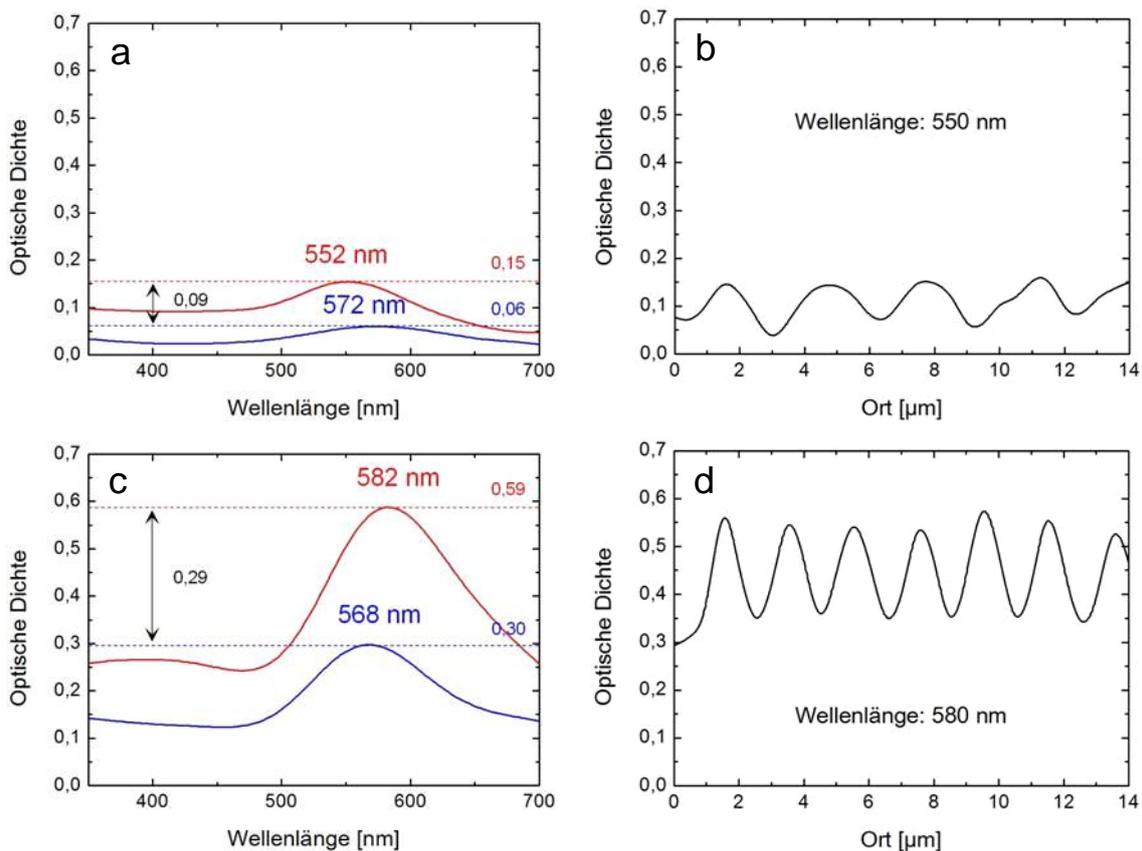


Abb. 7.16: Optische Spektroskopie am Mikroskop-Spektralphotometer (mit Grundglasabzug) an den Liniengittern; (a) und (b) – 60 µm-Phasenmaske und Spitzenfluenz von 260 mJ/cm² (Initialfluenz als auch zeitlich mittlere Fluenz); (c) und (d) – 40 µm-Phasenmaske und Spitzenfluenz von 400 mJ/cm² (Initialfluenz als auch zeitlich mittlere Fluenz); (a) und (c) – Messung entlang einer dunklen Linie (rot) und zwischen zwei dunklen Linien (blau); die Breite des Messbereiches war ca. 1 µm; (b) und (d) – optische Dichte in Abhängigkeit vom Ort bei einer festen Wellenlänge von 550 nm bzw. 580 nm

Bei Betrachtung des mit der höheren Fluenz von 400 mJ/cm^2 hergestellten Liniengitters im REM unter einem Neigungswinkel von 80° (Abb. 7.17) stellt man fest, dass mit der Laserbestrahlung neben der Implantation der Goldpartikel auch ein Oberflächenreliefgitter auf der Glasoberfläche erzeugt wurde. Abb. 7.17 (a) und (b) zeigen die Probenoberfläche vor der Säuberung mit Aceton. Auffällig sind die parallel zueinander ausgerichteten Vertiefungen und die großen Goldpartikel mit einer Größe bis 200 nm , die zwischen den Vertiefungen konzentriert sind. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Vertiefungen durch die Intensitätsmaxima des periodischen Laserprofils verursacht wurden – entweder durch Ablation, da durch die Puls-zu-Puls-Schwankungen des Lasers die Ablationsschwelle der Badseite (430 mJ/cm^2) mit manchen Laserpulsen durchaus überschritten werden könnte, oder durch Materialtransport oder Verdampfung von aufgeschmolzenem Glas in den Bereichen der Intensitätsmaxima. Mit dem Mikroskop-Spektralphotometer konnten allerdings implantierte Goldpartikel sowohl entlang der Linien als auch zwischen zwei Linien nachgewiesen werden. Im Falle einer Ablation hätte es aber Bereiche geben müssen, die aufgrund des Materialabtrages keine implantierten Goldpartikel enthalten. Daher ist eine Ablation eher unwahrscheinlich und es kann der zweite Fall, Materialtransport oder Verdampfung von aufgeschmolzenem Glas, in Betracht gezogen werden.

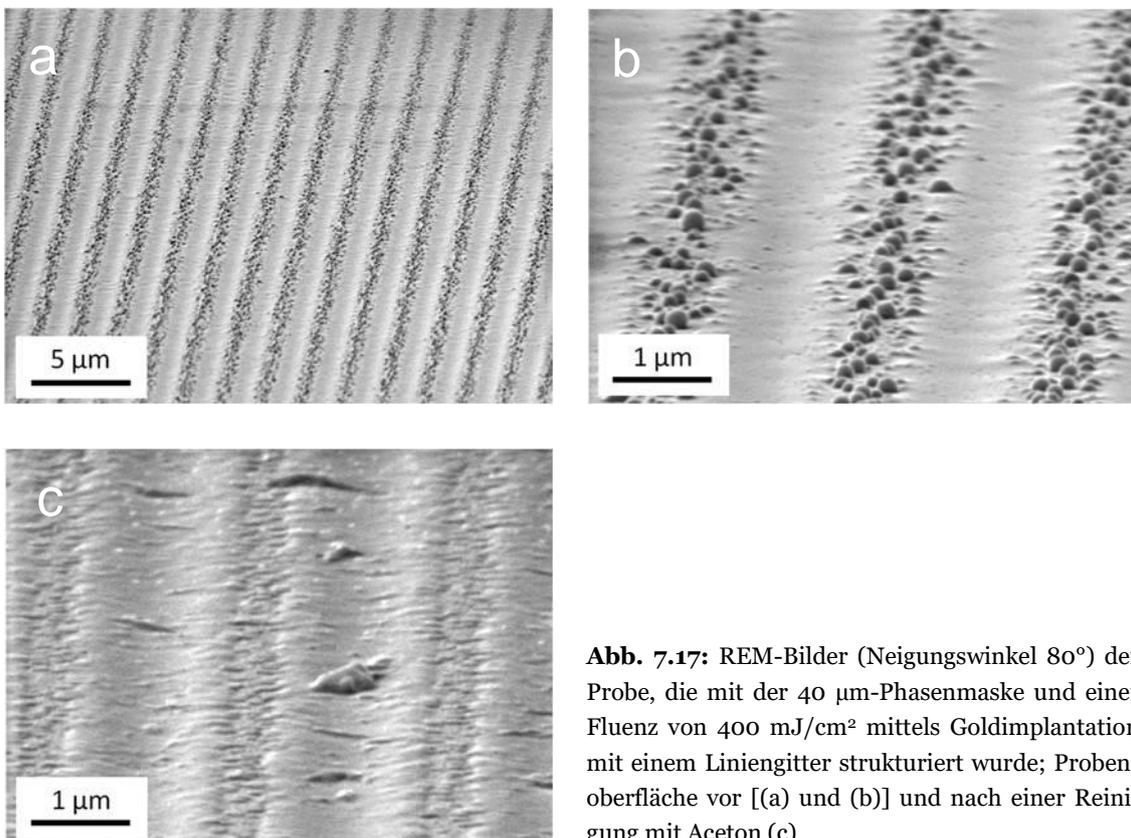


Abb. 7.17: REM-Bilder (Neigungswinkel 80°) der Probe, die mit der $40 \mu\text{m}$ -Phasenmaske und einer Fluenz von 400 mJ/cm^2 mittels Goldimplantation mit einem Liniengitter strukturiert wurde; Probenoberfläche vor [(a) und (b)] und nach einer Reinigung mit Aceton (c)

In Abb. 7.17 (c) erkennt man, dass die oberflächlichen Goldpartikel nach einer Reinigung der Probenoberfläche mit Aceton verschwunden sind. Die Bereiche, die die implantierten Goldpartikel enthalten und somit die dunklen Linien in Abb. 7.15 (b) verursachen, können mit den REM-Bildern nicht identifiziert werden, da nur die Oberflächentopografie abgebildet wird. Deshalb kann keine Aussage getroffen werden, ob die Linien, die nach Reinigung der Probenoberfläche unter dem Lichtmikroskop beobachtet werden, an den Stellen der Intensitätsmaxima oder -minima entstanden sind. Aufschluss könnten TEM-Bilder von einer Querschnittsfläche quer zu den Linien geben, denn auf diese Weise ist es möglich, die implantierten Goldpartikel abzubilden. Bereiche mit hoher Partikelkonzentration kennzeichnen dann die dunklen Linien, die unter dem Lichtmikroskop beobachtet wurden.

In Abschnitt 6.6 wurde auf Grundlage der Liniengitter, deren Kontrast auf der SPR von Silberpartikeln basiert, bereits dargelegt, welche Faktoren die untere Grenze der Gitterperiode auf der Probenoberfläche beeinflussen können. Eine wichtige Rolle spielt unter anderem die numerische Apertur der verwendeten UV-Optiken, die in unserem Fall die theoretisch kleinstmögliche Strukturgröße auf mindestens 200 nm begrenzt. Andere Faktoren, die diese Grenze weiterhin erhöhen, sind Abbildungsfehler der Linsen und der experimentelle Aufbau, der in der Regel keine 100 %-ige Feinjustage der Linsen und der Phasenmaske erlaubt. Aber auch die Wärmeleitung auf und unter der Probenoberfläche während der Laserbestrahlung spielt eine wichtige Rolle. Die Glasoberfläche sollte idealerweise nur entlang der Intensitätsmaxima aufschmelzen, damit die Implantation der Goldpartikel nur auf diese Bereiche eingeschränkt wird. Aufgrund von Wärmeleitung kann aber unter Umständen auch die Viskosität der Glasoberfläche in Bereichen der Intensitätsminima so stark reduziert werden, dass eine Implantation von Goldpartikeln auch dort ermöglicht wird, was zu einer weiteren Verringerung der Auflösung des Liniengitters führt.

8 Erzeugung und Charakterisierung von bimetallicen Partikeln

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von Glasproben diskutiert, die im ersten Schritt in der Oberfläche mittels Ag^+/Na^+ -Ionenaustausch mit Silberionen dotiert, anschließend mit Gold besputtert und schließlich auf derselben Seite mit dem ArF-Excimerlaser bestrahlt wurden. Die Goldbesputterung und die Laserbestrahlung erfolgte hier immer auf der Badseite. Der Ionenaustausch wurde analog zu Kapitel 6 durchgeführt, das heißt, dass auch hier eine Salzsäure mit 5 Masse-% AgNO_3 verwendet wurde. Die Dicke der aufgesputterten Goldschicht betrug wie in Kapitel 7 ca. 70 nm.

8.1 Optische Spektroskopie

Fotos von laserbestrahlten Bereichen nach deren Säuberung mit Aceton sind in Abb. 8.1 dargestellt. Die Initialfluenz betrug 140 mJ/cm^2 , was auch der mittleren Fluenz entsprach. Bereits nach Anwendung von zwei Laserpulsen ist eine schwache Blaufärbung zu erkennen, die auf implantierte Goldpartikel hindeutet. Das zugehörige optische Spektrum in Abb. 8.2 (a) weist eine SPR bei etwa 600 nm auf. Bei Anwendung weiterer Laserpulse verändert sich die Farbe der laserbestrahlten Bereiche von blau (2 Pulse) zu violett (5 Pulse), dunkelrot (10 Pulse) und schließlich zu braun (50, 100 und 200 Pulse). Die SPR-Peakposition der implantierten Goldpartikel verschiebt sich dabei von 600 nm (2 Pulse) auf etwa 560 nm (10 Pulse) und verändert sich mit weiteren Laserpulsen nicht signifikant [siehe Abb. 8.2 (a)]. Währenddessen bilden sich im Bereich zwischen 400 und 500 nm zwei neue SPR-Maxima aus, die sich mit dem SPR-Peak der Goldpartikel überlagern. Diese können aufgrund von Diffusionsprozessen von Silberatomen auf die Bildung von Silberpartikeln sowie bimetallicen Nanopartikeln zurückgeführt werden.

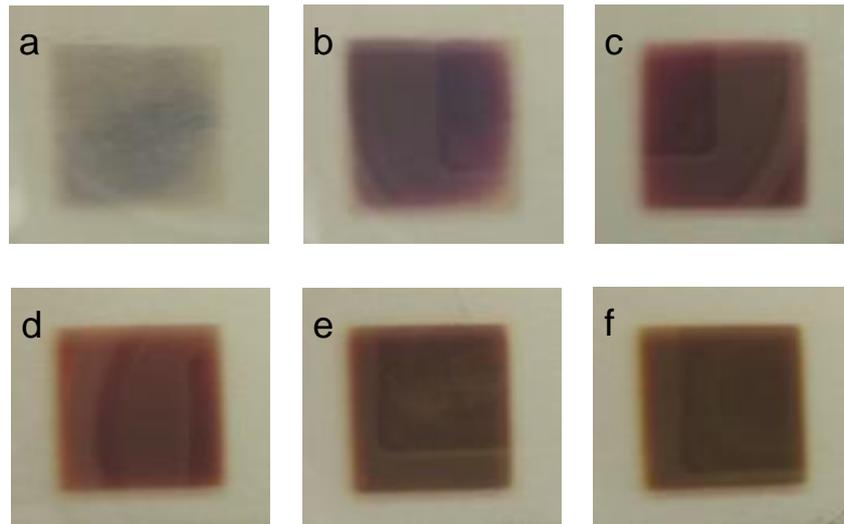


Abb. 8.1: Fotos von laserbestrahlten Bereichen auf der Badseite als Ergebnis von 2 (a), 5 (b), 10 (c), 50 (d), 100 (e) und 200 Laserpulsen (f) mit einer Initialfluenz von 140 mJ/cm^2 , was auch der mittleren Fluenz entspricht; nach der Laserbestrahlung erfolgte eine Reinigung mit Aceton

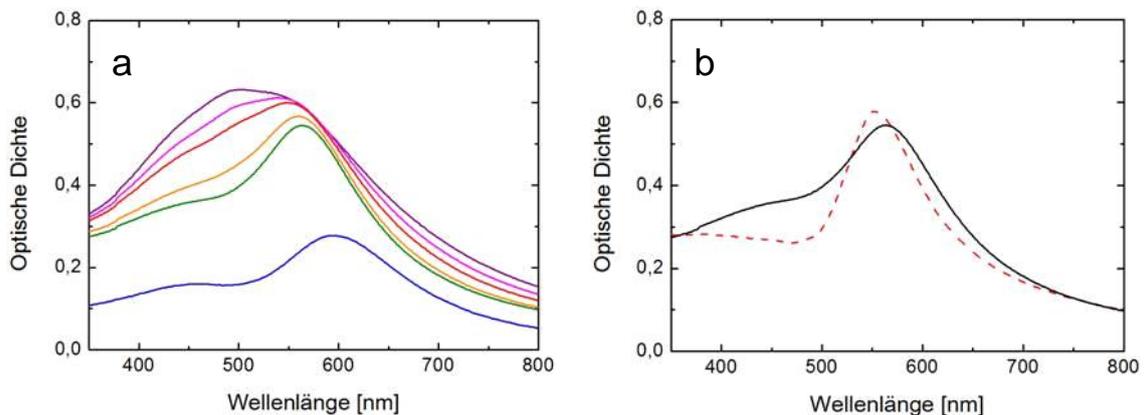


Abb. 8.2: (a) – optische Spektren der in Abb. 8.1 dargestellten Proben (mit Abzug des ionenausgetauschten Grundglases) nach 2 Pulsen (blau), 5 Pulsen (grün), 10 Pulsen (orange), 50 Pulsen (rot), 100 Pulsen (rosa) und 200 Pulsen (violett) nach Reinigung der Proben mit Aceton; (b) – Anpassung des Spektrums als Ergebnis von 5 Laserpulsen mit der Software *MQMie 3.2* unter der Annahme von kugelförmigen, log-normal-größenverteilten Goldpartikeln in einer Glasmatrix mit Brechungsindex 1,5

In Abb. 8.2 (b) wurde der SPR-Peak der Goldpartikel als Ergebnis von 5 Laserpulsen mit Hilfe der Software *MQMie 3.2* angepasst. Dabei wurde eine Log-Normal-Größenverteilung der Goldpartikel nach Gleichung (4.4) angenommen. Als Ergebnis erhält man einen Medianradius der Goldpartikel von 50 nm. Die Abweichung der angepassten Kurve von der gemessenen im Bereich von 400 bis 500 nm ist auf die SPR von Silberpartikeln zurückzuführen, die in der Anpassung nicht berücksichtigt wurden. Außerdem muss beachtet werden, dass die Peakposition des gemessenen Spektrums in

Richtung größerer Wellenlängen verschoben sein könnte, weil einerseits aufgrund einer hohen Volumenkonzentration der Goldpartikel in der oberflächennahen Schicht Wechselwirkungen zwischen den Partikeln auftreten können und andererseits der Brechungsindex des oberflächennahen Glases aufgrund der Silberionen etwas erhöht sein könnte, was in der Anpassung nicht berücksichtigt wurde.

8.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM und STEM)

In Abb. 8.3 (a) ist ein STEM-Bild und in Abb. 8.3 (c) ein TEM-Bild der Probe zu sehen, die mit 5 Laserpulsen bestrahlt wurde. Die Goldpartikel wurden mittels EDX in Abb. 8.3 (b) nachgewiesen und befinden sich unmittelbar unter der Probenoberfläche. In Abb. 8.3 (a) ist ersichtlich, dass vereinzelt sehr große Goldpartikel als auch viele kleinere vorhanden sind. Die großen Goldpartikel weisen eine Größe von etwa 100 nm auf, was gut mit dem mittels optischer Spektroskopie ermittelten Medianradius von 50 nm [siehe Abb. 8.2 (b)] übereinstimmt. Die Größe der kleineren Goldpartikel beträgt etwa 5 bis 20 nm [siehe Abb. 8.3 (c)]. Die Größe der Silberpartikel, die im unteren Bildausschnitt von Abb. 8.3 (c) zu erkennen sind, beträgt etwa 2 bis 5 nm.

In Abb. 8.4 sind TEM- und STEM-Bilder der Probe zu sehen, die mit 200 Laserpulsen bestrahlt wurde. Auch hier wurden die Goldpartikel mittels EDX nachgewiesen [siehe Abb. 8.4 (d)] und befinden sich unmittelbar unter der Probenoberfläche. Die Größe der vereinzelt großen Partikel beträgt auch hier etwa 100 nm [Abb. 8.4 (a)] und die der kleineren Partikel 5 bis 20 nm [Abb. 8.4 (b) und (c)]. Eine Änderung der Partikelgrößen im Vergleich zur Probe, die mit 5 Laserpulsen bestrahlt wurde (Abb. 8.3) kann nicht festgestellt werden. Allerdings können in der Probe, die mit 200 Laserpulsen bestrahlt wurde, neben homogenen Partikeln auch Kern-Hülle-Partikel beobachtet werden, was in Abb. 8.4 (c) gut zu erkennen ist. Mit Hilfe der EDX-Analyse in Abb. 8.4 (d) wird nachgewiesen, dass die Kern-Hülle-Partikel aus einem Goldkern und einer Silberhülle bestehen und somit für die Ausbildung des SPR-Peaks bei etwa 500 nm [Abb. 8.2 (a)] verantwortlich sind.

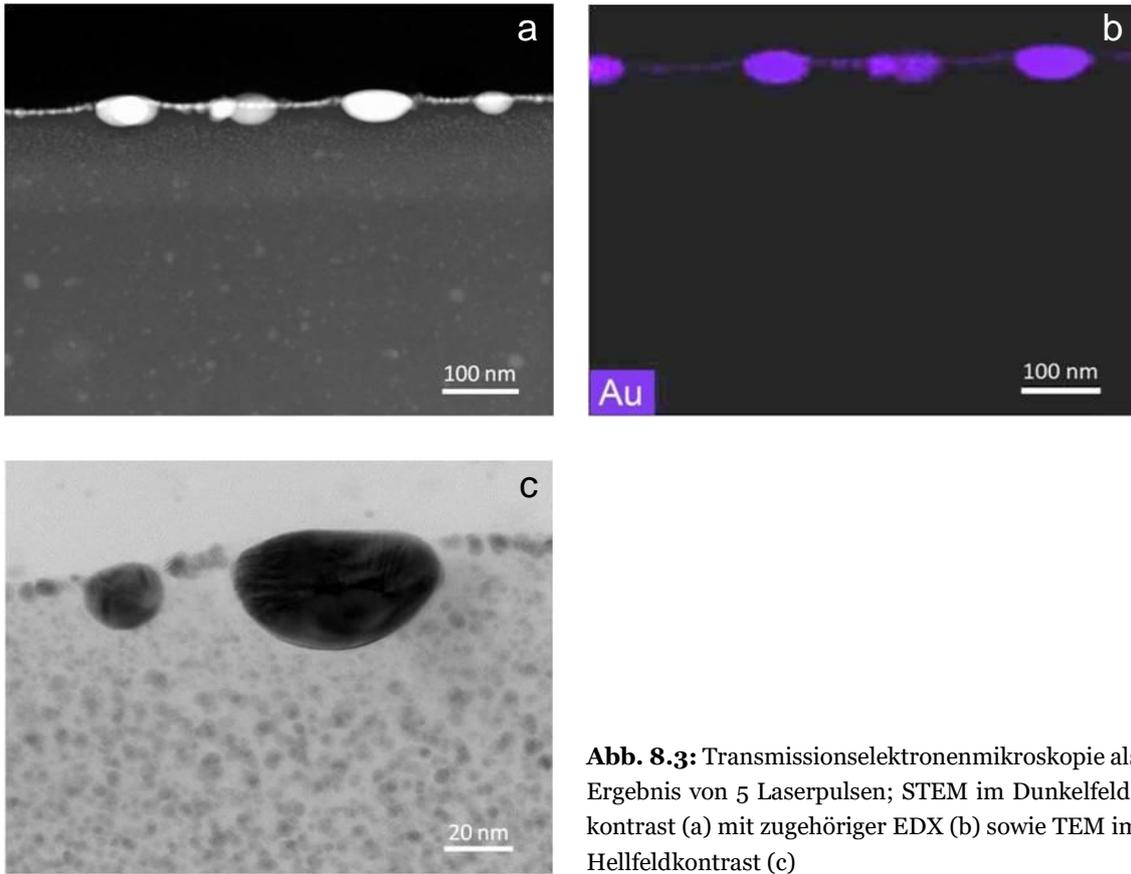


Abb. 8.3: Transmissionselektronenmikroskopie als Ergebnis von 5 Laserpulsen; STEM im Dunkelfeldkontrast (a) mit zugehöriger EDX (b) sowie TEM im Hellfeldkontrast (c)

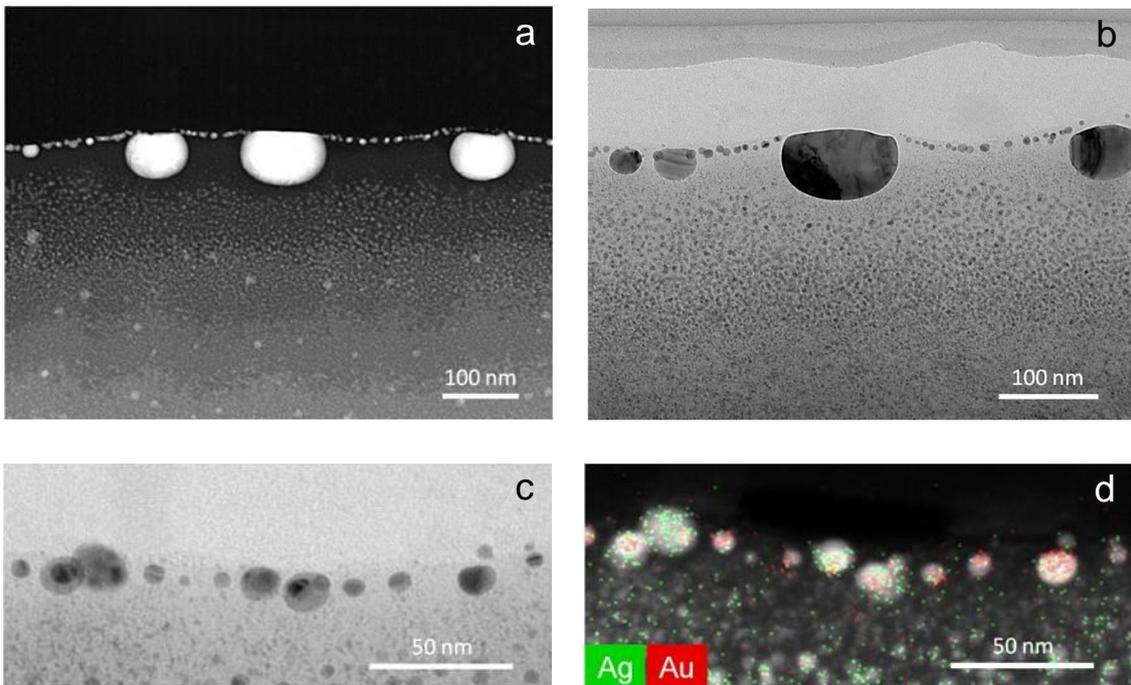


Abb. 8.4: Transmissionselektronenmikroskopie als Ergebnis von 200 Laserpulsen; STEM im Dunkelfeldkontrast (a), TEM im Hellfeldkontrast (b) sowie Bildaufnahmen von Kern-Hülle-Partikeln im Hellfeldkontrast (c) und zugehöriger EDX im Dunkelfeldkontrast (d)

8.3 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) ermöglichte eine Analyse der Partikelgrößen und -konzentration für die in diesem Kapitel diskutierten silberhaltigen goldbeschichteten Proben nach 2, 5, 10, 50, 100 und 200 Laserpulsen und anschließender Reinigung der Probenoberflächen mit Aceton, sodass ausschließlich Partikel analysiert werden, die in der Glasmatrix eingebettet sind. In Abb. 8.5 sind beispielhaft die gemessenen Streukurven (schwarze Punkte) als Ergebnis von 2, 5 und 200 Laserpulsen und deren Anpassung mit der Software *Sasfit* (rote Kurven) dargestellt. Die Anpassungen der restlichen Proben sind hier nicht gezeigt.

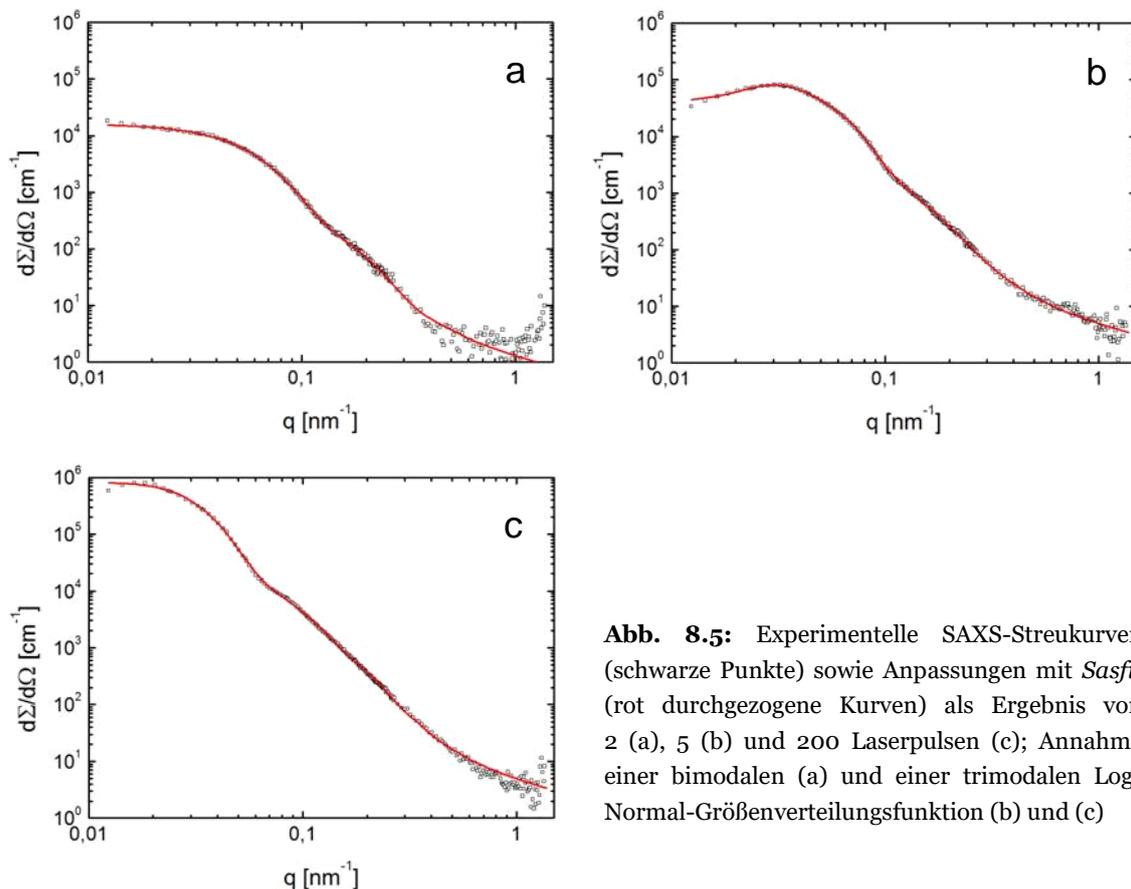


Abb. 8.5: Experimentelle SAXS-Streukurven (schwarze Punkte) sowie Anpassungen mit *Sasfit* (rot durchgezogene Kurven) als Ergebnis von 2 (a), 5 (b) und 200 Laserpulsen (c); Annahme einer bimodalen (a) und einer trimodalen Log-Normal-Größenverteilungsfunktion (b) und (c)

Alle Anpassungen basieren auf der Annahme von homogenen kugelförmigen Goldpartikeln, die durch eine Log-Normal-Größenverteilung nach Gleichung (4.4) beschrieben werden. In den TEM-Bildern (Abb. 8.3 und 8.4) sieht man, dass neben großen Goldpartikeln mit einer Größe von bis zu 100 nm auch viele kleinere Goldpartikel mit einer Größe von bis zu 20 nm vorhanden sind, sodass für die Anpassung der Streukurven zunächst eine bimodale Größenverteilung angenommen wurde. Die Streukurve als Ergebnis von 2 Laserpulsen [Abb. 8.5 (a)] wird durch dieses

Modell sehr gut beschrieben. Für die restlichen Streukurven stellte sich jedoch heraus, dass eine trimodale Größenverteilung angewendet werden muss, um ein zufriedenstellendes Ergebnis zu erzielen [Abb. 8.5 (b) und (c)]. Zudem wurde festgestellt, dass die in den TEM-Bildern (Abb. 8.3 und 8.4) beobachteten Silberpartikel und Kern-Hülle-Partikel mit Goldkern und Silberhülle die Streukurven nicht beeinflussen, was in Abb. 8.6 am Beispiel der angepassten Streukurve als Ergebnis von 200 Laserpulsen verdeutlicht wird. In Abb. 8.6 (a) wird gezeigt, dass sehr kleine Silberpartikel mit den Größenparametern $r_o = 2$ nm und $\sigma = 0,2$ für $N_o < 10^{17}$ cm $^{-3}$ die Streukurve nicht verändern (schwarze und blaue Kurven überlappen sich). Auch für eine Partikeldichte $N_o = 10^{18}$ cm $^{-3}$ ist eine Veränderung kaum wahrzunehmen. In Abb. 8.6 (b) wird der Einfluss der Kern-Hülle-Partikel mit Goldkern und Silberhülle simuliert. Der Kernradius wird, basierend auf Abb. 8.4 (c), mit 5 nm, der äußere Radius (das heißt Kernradius plus Hüllendicke) mit 10 nm (entspricht r_o) und der Parameter σ mit 0,2 angenommen. Für eine Partikeldichte $N_o < 10^{16}$ cm $^{-3}$ wird die Streukurve nicht beeinflusst (schwarze und blaue Kurven überlappen sich). Die Werte für N_o basieren auf der Annahme, dass die Silberpartikel in einer Schicht der Dicke 2 μ m und die Kern-Hülle-Partikel in einer Schicht der Dicke 100 nm lokalisiert sind. Die Werte für N_o entsprechen somit den Partikeldichten in diesen Schichten. Die Simulationen zeigen also, dass die Partikeldichte der Silberpartikel in der Probe nach 200 Laserpulsen, bezogen auf die Partikelschicht, kleiner als 10^{18} cm $^{-3}$, und die der Kern-Hülle-Partikel kleiner als 10^{16} cm $^{-3}$ sein muss und die gemessenen Streukurven nur Informationen über die homogenen Goldpartikel bereitstellen.

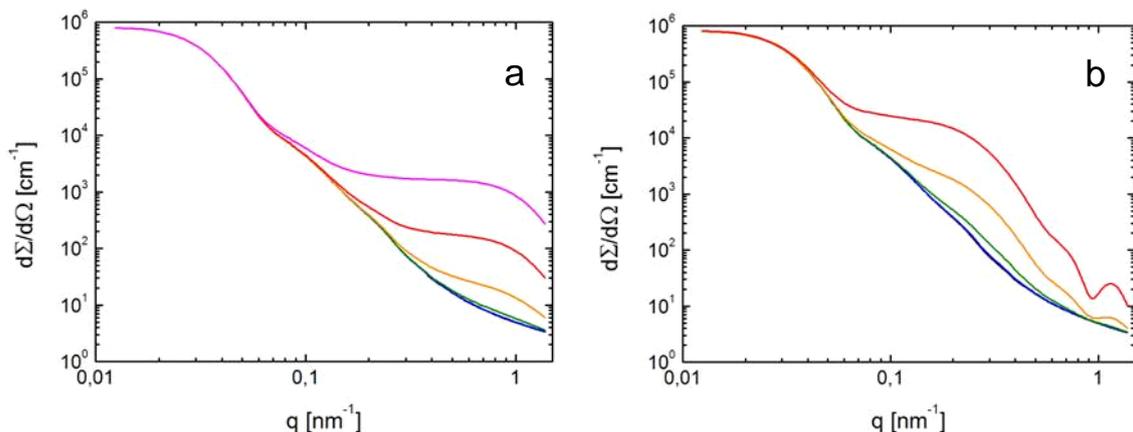


Abb. 8.6: Einfluss von kleinen Silberpartikeln (a) sowie Kern-Hülle-Partikeln mit Goldkern und Silberhülle (b) auf die angepasste Kurve als Ergebnis von 200 Laserpulsen aus Abb. 8.5 (c); (a) – Parameter der Silberpartikel: $r_o = 2$ nm, $\sigma = 0,2$ und $N_o = 1 \cdot 10^{16}$ cm $^{-3}$ (schwarz), $1 \cdot 10^{17}$ cm $^{-3}$ (blau), $1 \cdot 10^{18}$ cm $^{-3}$ (grün), $1 \cdot 10^{19}$ cm $^{-3}$ (orange), $1 \cdot 10^{20}$ cm $^{-3}$ (rot) und $1 \cdot 10^{21}$ cm $^{-3}$ (rosa) bezogen auf eine Partikelschicht der Dicke 2 μ m; (b) – Parameter der Kern-Hülle-Partikel: Kernradius 5 nm, äußerer Radius 10 nm (entspricht r_o), $\sigma = 0,2$ und $N_o = 1 \cdot 10^{15}$ cm $^{-3}$ (schwarz), $1 \cdot 10^{16}$ cm $^{-3}$ (blau), $1 \cdot 10^{17}$ cm $^{-3}$ (grün), $1 \cdot 10^{18}$ cm $^{-3}$ (orange) und $1 \cdot 10^{19}$ cm $^{-3}$ (rot) bezogen auf eine Partikelschicht der Dicke 100 nm

Die Goldpartikel können hinsichtlich der trimodalen Größenverteilung, die für eine Pulszahl ≥ 5 festgestellt wurde, in drei Klassen eingeteilt werden, und zwar kleine Partikel ($r_0 \approx 12$ nm), mittlere Partikel (26 nm $\leq r_0 \leq 50$ nm) und große Partikel (53 nm $\leq r_0 \leq 64$ nm). Die Ergebnisse der Anpassungen sind in Tab. 8.1 und 8.2 dargestellt. Die Volumenkonzentration c_V wurde aus den Größenparametern r_0 , σ und N_0 nach Gleichung (6.1) berechnet.

Tab. 8.1: Mit *Sasfit* ermittelte Größenparameter; N_0 und c_V legen eine Partikelschicht der Dicke 100 nm zugrunde

Anzahl Laserpulse	Verteilung	kleine Partikel	mittlere Partikel	große Partikel
2	bimodal	$r_0 = 11$ nm $\sigma = 0,21$ $N_0 = 23,1 \cdot 10^{14}$ cm $^{-3}$ $c_V = 0,016$	$r_0 = 28$ nm $\sigma = 0,26$ $N_0 = 4,42 \cdot 10^{14}$ cm $^{-3}$ $c_V = 0,055$	nicht vorhanden
5	trimodal	$r_0 = 13$ nm $\sigma = 0,23$ $N_0 = 32,1 \cdot 10^{14}$ cm $^{-3}$ $c_V = 0,037$	$r_0 = 39$ nm $\sigma = 0,21$ $N_0 = 7,55 \cdot 10^{14}$ cm $^{-3}$ $c_V = 0,23$	$r_0 = 53$ nm $\sigma = 0,29$ $N_0 = 3,47 \cdot 10^{14}$ cm $^{-3}$ $c_V = 0,32$
10	trimodal	$r_0 = 12$ nm $\sigma = 0,21$ $N_0 = 51,5 \cdot 10^{14}$ cm $^{-3}$ $c_V = 0,045$	$r_0 = 42$ nm $\sigma = 0,21$ $N_0 = 7,5 \cdot 10^{14}$ cm $^{-3}$ $c_V = 0,28$	$r_0 = 55$ nm $\sigma = 0,32$ $N_0 = 3,53 \cdot 10^{14}$ cm $^{-3}$ $c_V = 0,39$
50	trimodal	$r_0 = 12$ nm $\sigma = 0,28$ $N_0 = 95,0 \cdot 10^{14}$ cm $^{-3}$ $c_V = 0,098$	$r_0 = 43$ nm $\sigma = 0,20$ $N_0 = 8,90 \cdot 10^{14}$ cm $^{-3}$ $c_V = 0,35$	$r_0 = 57$ nm $\sigma = 0,30$ $N_0 = 2,58 \cdot 10^{14}$ cm $^{-3}$ $c_V = 0,30$
100	trimodal	$r_0 = 11$ nm $\sigma = 0,36$ $N_0 = 129 \cdot 10^{14}$ cm $^{-3}$ $c_V = 0,13$	$r_0 = 50$ nm $\sigma = 0,19$ $N_0 = 4,75 \cdot 10^{14}$ cm $^{-3}$ $c_V = 0,29$	$r_0 = 64$ nm $\sigma = 0,29$ $N_0 = 2,17 \cdot 10^{14}$ cm $^{-3}$ $c_V = 0,35$
200	trimodal	$r_0 = 10$ nm $\sigma = 0,34$ $N_0 = 133 \cdot 10^{14}$ cm $^{-3}$ $c_V = 0,094$	$r_0 = 26$ nm $\sigma = 0,08$ $N_0 = 4,69 \cdot 10^{14}$ cm $^{-3}$ $c_V = 0,036$	$r_0 = 60$ nm $\sigma = 0,25$ $N_0 = 5,00 \cdot 10^{14}$ cm $^{-3}$ $c_V = 0,60$

Die ermittelten Werte für die Medianradien r_0 stimmen gut mit den beobachteten Partikelgrößen in den TEM-Bildern (Abb. 8.3 und 8.4) überein, allerdings lassen sich in Abb. 8.3 (c) unmittelbar unter der Probenoberfläche zusätzlich noch kleinere Partikel mit Radien kleiner als 10 nm beobachten. Man kann davon ausgehen, dass neben den Silberpartikeln und Core-Shell-Partikeln auch diese die Streukurve nicht beeinflussen. Der mittels Mie-Theorie erhaltene Wert von 50 nm [Abb. 8.2 (b)] nach 5 Laserpulsen lässt sich gut mit dem der großen Partikel nach entsprechender Pulszahl (53 nm)

vergleichen. Es kann davon ausgegangen werden, dass auch hier die SPR-Peaks der kleineren Partikel und der großen Partikel wie in Abb. 7.5 überlagert werden.

Tab. 8.2: Totale Partikeldichte N_0 und Volumenkonzentration c_V als Summe der Partikeldichten bzw. Volumenkonzentrationen der kleinen, mittleren und großen Partikel

Anzahl Laserpulse	N_0 [10^{14} cm^{-3}]	c_V
2	27,5	0,071
5	43,1	0,58
10	62,5	0,72
50	106	0,75
100	136	0,77
200	143	0,73

Es ist zu beachten, dass die Partikeldichte N_0 und somit auch die Volumenkonzentration c_V unter anderem davon abhängen, welcher Wert für die Dicke der Partikelschicht (bzw. welche Eindringtiefe der Partikel in das Glas) angenommen wird. Es ist klar, dass sich die Dichte von Partikeln erhöht, wenn das Volumen, in dem sie sich befinden, verkleinert wird, und umgekehrt. Die Eindringtiefe der Silberpartikel in das Glas lässt sich mit Hilfe von Abb. 6.6 ohne Probleme zu ca. 2 μm ermitteln. Die Bestimmung der Eindringtiefe der Goldpartikel stellt sich jedoch als schwierig heraus, weil in den TEM-Bildern (Abb. 8.3 und 8.4) zu erkennen ist, dass die Goldpartikel unmittelbar unter der Probenoberfläche nahezu in einer Monolage angeordnet sind. Dennoch wurde für die Goldpartikel hinsichtlich der TEM-Bilder eine Eindringtiefe von 100 nm angenommen, um einen Wert für die Partikeldichte N_0 zu bestimmen und daraus einen Wert für die Volumenkonzentration c_V nach Gleichung (6.1) zu berechnen (siehe die Werte für N_0 und c_V in Tab. 8.1 und 8.2). Alle ermittelten Größenparameter für die kleinen, mittleren und großen Goldpartikel sind in Abhängigkeit von der Laserpulszahl in Abb. 8.7 grafisch dargestellt. Eingezeichnete Orientierungskurven zeigen Tendenzen auf. Es ist die logarithmische Einteilung der x-Achse zu beachten.

Unter anderem ist zu erkennen, dass die Partikeldichte N_0 der kleinen Goldpartikel stetig von etwa $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ auf etwa $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ansteigt [Abb. 8.7 (a)], was entweder mit einer fortschreitenden Implantation dieser Partikel in die Glasmatrix oder mit einem Zerfall größerer Partikel in kleinere erklärt werden kann. Zwar bleibt die Partikeldichte der mittleren und großen Partikel mit etwa $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ nahezu unverändert, andererseits würde sich aber bei einem Zerfall die Abnahme der Partikeldichte der großen Partikel im Vergleich zur Zunahme der Partikeldichte der kleinen Partikel kaum bemerkbar machen, wenn man bedenkt, dass aus einem großen

Partikel sehr viele kleine entstehen können. Ebenfalls unverändert bleiben die Medianradien r_0 [Abb. 8.7 (b)] der kleinen (12 nm), mittleren (etwa 40 nm) und großen Partikel (etwa 55 nm). Der Breitenparameter σ [Abb. 8.7 (c)] der kleinen Goldpartikel nimmt von etwa 0,2 auf 0,35 zu. Für die mittleren Partikel nimmt er von etwa 0,25 auf 0,1 ab und für die großen Partikel bleibt er bei etwa 0,3 nahezu unverändert.

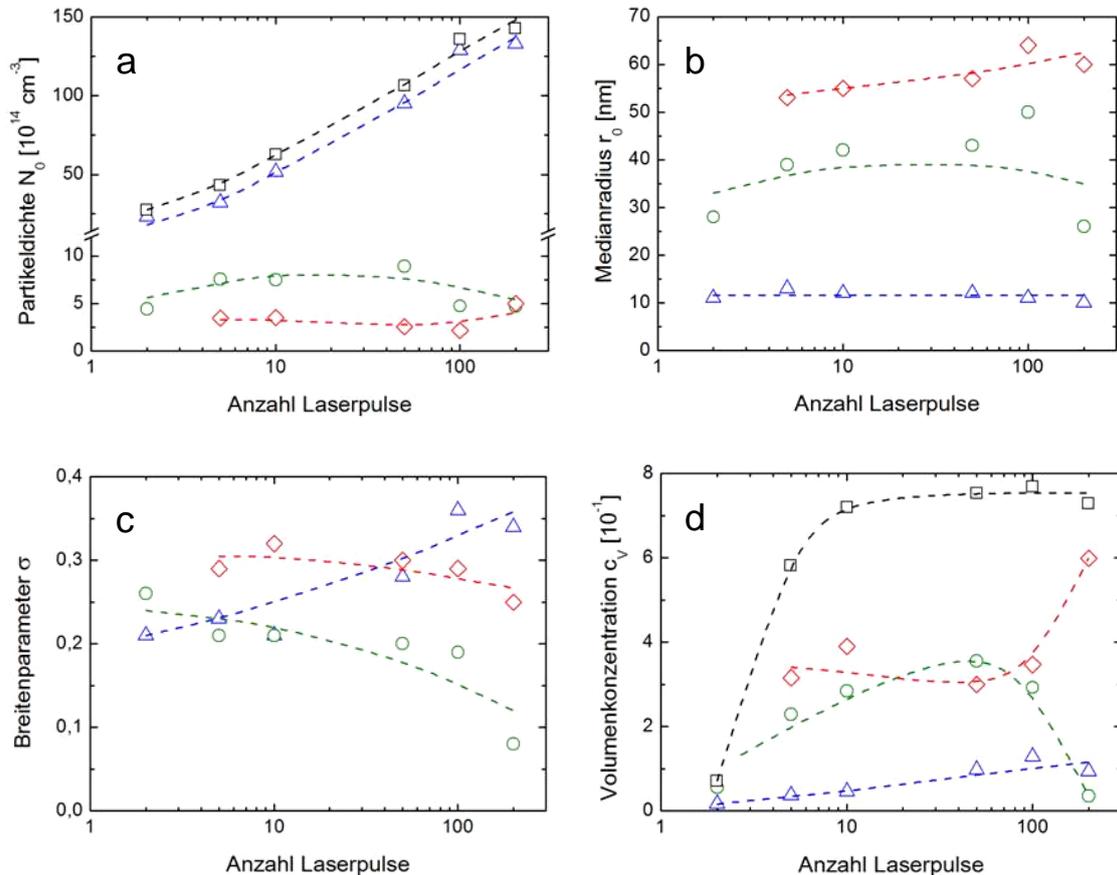


Abb. 8.7: Partikeldichte (a), Medianradius (b), Breitenparameter (c) und Volumenkonzentration (d) in Abhängigkeit von der Anzahl der Laserpulse der kleinen Partikel (blaue Dreiecke), mittleren Partikel (grüne Kreise) und großen Partikel (rote Rauten); in (a) und (d) sind die schwarzen Vierecke als Summe der drei Beiträge eingezeichnet

Die Volumenkonzentration c_v , speziell die totale Volumenkonzentration als Summe der Volumenkonzentrationen der kleinen, mittleren und großen Goldpartikel [schwarze Vierecke mit schwarz gestrichelter Kurve in Abb. 8.7 (d)] ist ein Maß für die Menge an Gold, die in das Glas infolge der Laserbestrahlung implantiert wurde, wenn man annimmt, dass das implantierte Gold ausschließlich in Partikeln gebunden ist und nicht in ionischer oder atomarer Form in der Glasmatrix vorliegt. Anhand des Verlaufes der schwarzen gestrichelten Kurve in Abb. 8.7 (d) ist sehr gut zu erkennen, dass mit den ersten zehn Laserpulsen der größte Teil des Goldes in das Glas implantiert wird und ab zehn Laserpulsen eine Sättigung bei einer Volumenkonzentration von etwa

0,7 in der Partikelschicht einsetzt. Es ist zu beachten, dass die berechneten Volumenkonzentrationen auf der Annahme basieren, dass die Partikel gleichmäßig in einer Schicht der Dicke 100 nm verteilt sind. Bei Betrachtung der TEM-Bilder in Abb. 8.3 und 8.4 ist allerdings zu erkennen, dass das insbesondere für die kleinen Partikel nicht der Fall ist. Diese sind unmittelbar unter der Probenoberfläche lokalisiert und deren Eindringtiefe entspricht etwa deren Durchmesser (etwa 20 nm), sodass die reale Volumenkonzentration der kleinen Partikel höher ist als die berechnete.

8.4 Bildung von Kern-Hülle-Partikeln

Die Bildung von Kern-Hülle-Partikeln mit Goldkern und Silberhülle konnte als Ergebnis von 200 Laserpulsen in Abb. 8.4 (c) und (d) mittels TEM nachgewiesen werden. Deren Bildung wird mit der in Abb. 8.8 dargestellten Illustration veranschaulicht und kann folgendermaßen verstanden werden: Die Goldpartikel entstehen innerhalb der ersten zwei Laserpulse durch Desintegration der Goldschicht und befinden sich nach Beendigung dieses Prozesses zunächst auf der Probenoberfläche. Bereits nach insgesamt 5 Laserpulsen werden diese in die Glasoberfläche implantiert [siehe Abb. 8.1 (b), 8.2 und 8.3], die infolge des vorangegangenen Silber/Natrium-Ionenaustauschs Silberionen enthält. Die Diffusion der Silberatome in der Glasmatrix, die infolge der Reduktion der Silberionen entstanden sind, führt nun einerseits zur Bildung von Silberpartikeln durch die Agglomeration von Silberatomen, und andererseits zur Anlagerung von Silberatomen an Goldpartikel. Somit entstehen Goldpartikel mit einer Silberhülle, deren Dicke durch die weitere Anlagerung von Silberatomen zunimmt.

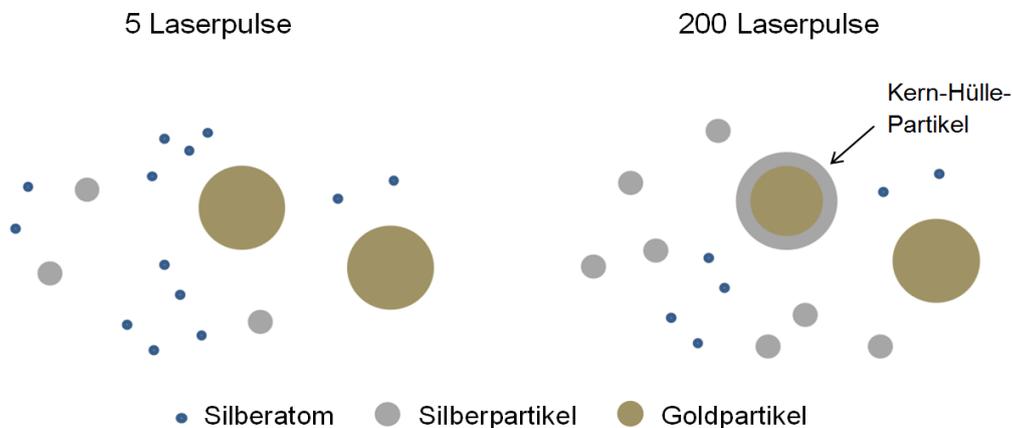
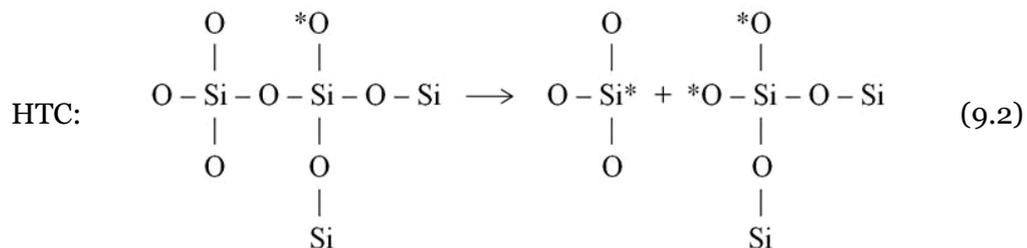


Abb. 8.8: Entstehung eines Kern-Hülle-Partikels mit Goldkern und Silberhülle durch Anlagerung von Silberatomen an einen Goldpartikel

9 Analyse von Defektzentren

In Gläsern können durch UV-Laserstrahlung eine Vielzahl von Defektzentren induziert werden. Die verwendete Laserwellenlänge spielt dabei eine wichtige Rolle. Beispielsweise können Elektronenzentren (sogenannte E'-Zentren) unter anderem mit ArF- (193 nm) oder KrF-Excimerlaserstrahlung (248 nm) erzeugt werden, mit XeCl-Excimerlaserstrahlung (308 nm) aber nicht [92]. Außerdem ist die Art der gebildeten Defektzentren meistens von der Zusammensetzung des Glases abhängig [93-95]. In Borosilikatgläsern entstehen beispielsweise überwiegend boratgebundene Defekte, zum Beispiel *boron-oxygen hole centers* (BOHC) [94]. Die am häufigsten anzutreffenden laserinduzierten Defekte in Kalk-Natron-Silikatgläsern sind die *hole-trap centers* (HTC) [68,96,97] und die *non-bridging oxygen hole centers* (NBOHC: $\equiv\text{Si}-\text{O}^*$) [42,98,99]. Die Entstehung dieser beiden Zentren ist auf das Aufbrechen von Si-O-Bindungen durch die Laserstrahlung zurückzuführen [97-99], wodurch auch immer ein Elektronenzentrum (E'-Zentrum: $^*\text{Si}\equiv$) entsteht. Die Bildung von HTC und NBOHC wird in den Gleichungen (9.1) und (9.2) dargestellt.



HTC-Zentren können entweder durch zwei (HTC_1) oder durch drei Trennstellen-sauerstoffe (HTC_2) gebildet werden. Die Konzentration der HTC_2 -Zentren ist umso größer, je mehr Trennstellensauerstoffe im Glasnetzwerk vorhanden sind [97], was über den Gehalt der Netzwerk-wandler kontrolliert wird. In Gleichung (9.2) handelt es

sich um ein HTC_1 -Zentrum, weil dieses von zwei Trennstellensauerstoffen gebildet wird.

In der vorliegenden Arbeit werden laserinduzierte Defektzentren mittels optischer Spektroskopie und ESR untersucht. Dazu wurde im ersten Schritt unbehandeltes Glas (das heißt ohne Silberionen und ohne Goldschicht) auf der Badseite mit dem Laser bestrahlt, wodurch eine schwache Graufärbung erzielt wurde. Die Laserparameter waren 100 mJ/cm^2 , 10 Hz und 10000 Pulse. Das optische Spektrum dieser Probe nach Abzug des Grundglases ist in Abb. 9.1 dargestellt. Die beiden Absorptionen bei etwa 400 nm und 600 nm können auf NBOHC-Zentren zurückgeführt werden, denn nach [42, 88] weisen diese Defektzentren Absorptionsbanden bei 420 und 627 nm auf. Die Absorption bei etwa 300 nm kann auf *trapped electrons* (TE) zurückgeführt werden. Diese weisen nach [42, 88] ein Absorptionsmaximum bei 305 nm auf.

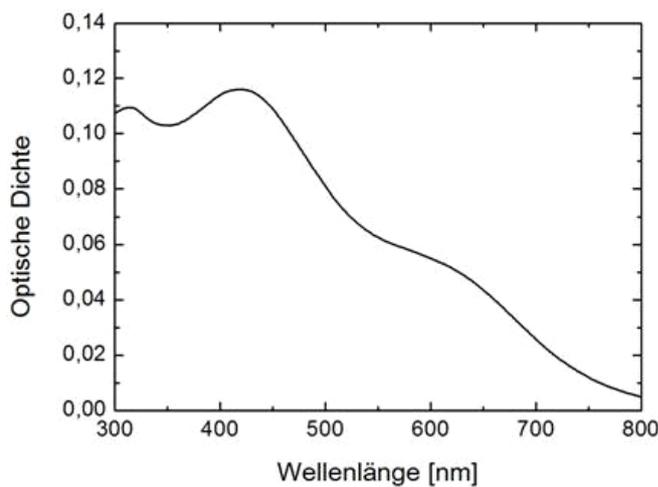


Abb. 9.1: Optische Spektroskopie (mit Grundglasabzug) als Ergebnis der Laserbestrahlung (100 mJ/cm^2 , 10 Hz und 10000 Pulse) von unbehandeltem Glas, das heißt ohne Silberionen und ohne aufgesputterte Goldschicht

Es ist zu erwarten, dass im Falle der Laserbestrahlung von silberionenhaltigem Glas aufgrund der Reduktion der Silberionen diese Defektzentren verbraucht werden, da die Silberionen mit den freigewordenen Elektronen reagieren können [68]. Die ESR stellt eine geeignete Methode dar, um dies zu untersuchen. Hierfür wurden weitere Proben hergestellt: (1) ein unbehandeltes Grundglas ohne Laserbestrahlung, (2) ein Grundglas, das mit dem Laser mit 140 mJ/cm^2 , 10 Hz und 100 Laserpulsen bestrahlt wurde, (3) ein goldbeschichtetes Grundglas (Schichtdicke 70 nm), das auf der Badseite mit dem Laser mit 140 mJ/cm^2 (Initialfluenz und mittlere Fluenz), 1 Hz und 100 Laserpulsen bestrahlt wurde, sodass Goldpartikel in die Glasoberfläche implantiert werden, (4) ein Ag^+/Na^+ -ionenausgetauschtes Glas ohne Laserbestrahlung und (5) ein Ag^+/Na^+ -ionenausgetauschtes Glas, das mit dem Laser mit 100 mJ/cm^2 , 10 Hz und 100 Laser-

pulsen bestrahlt wurde, sodass Silberpartikel gebildet werden. Die Probenpräparation bis hin zur Herstellung des Pulvers, das für die ESR-Messungen in Mikropipetten gefüllt wurde, wird in Abschnitt 4.6 erläutert. Die Ergebnisse der ESR-Messungen sind in Abb. 9.2 dargestellt.

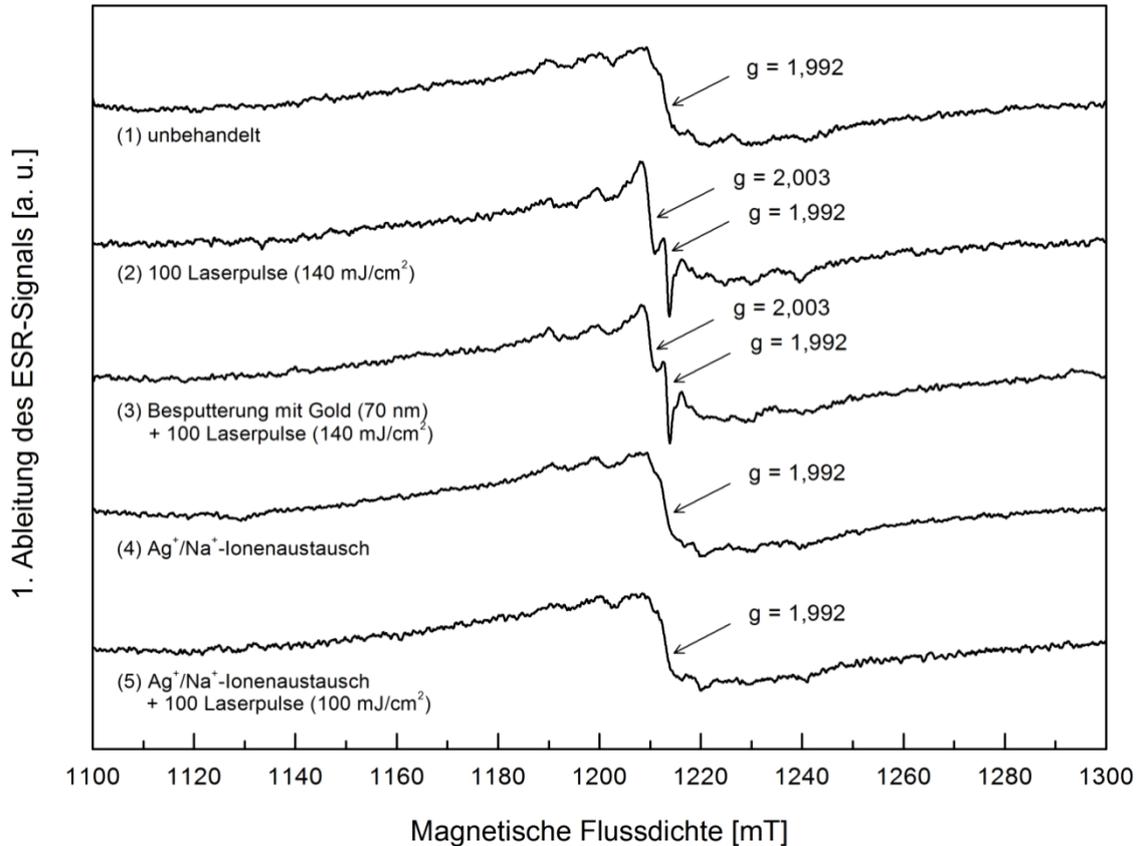


Abb. 9.2: Ergebnis der ESR-Analyse an den beschriebenen Proben

Bei allen Proben wird eine Resonanz bei einem g -Faktor von 1,992 festgestellt, was auf E' -Zentren zurückgeführt werden kann [88]. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass der überwiegende Teil dieser Zentren während der Pulverherstellung im Mörser erzeugt wurde und somit kein Ergebnis der Laserbestrahlung ist. Zwischen dem unbestrahlten Grundglas (1) und dem unbestrahlten silberionenhaltigen Glas (4) lassen sich keine Unterschiede feststellen. Eine weitere Resonanz bei $g = 2,003$ wird beobachtet, wenn das Grundglas, das keine Silberionen enthält, mit dem Laser bestrahlt wird. Dabei spielt es keine Rolle, ob das Glas vorher mit Gold besputtert wurde (3) oder nicht (2). Dieser g -Faktor kann auf die NBOHC-Zentren zurückgeführt werden [100], deren Entstehung infolge der Laserstrahlung somit bestätigt wird. Es

wird außerdem deutlich, dass diese Defektzentren mit der Implantation von Goldpartikeln nicht verbraucht werden, denn während des Implantationsprozesses wird das Gold nicht in ionischer Form in die Glasmatrix eingebracht. Im Gegensatz dazu wird das Signal der NBOHC-Zentren im Falle des Glases, das mit Silberionen dotiert wurde, nach der Laserbestrahlung nicht beobachtet (5). Es wird hiermit nachgewiesen, dass die Silberionen während der Laserbestrahlung mit den generierten NBOHC-Zentren reagieren. Diese Defektzentren stellen also neben glasinternen Reduktionsmitteln wie polyvalenten Ionen ein zusätzliches Reduktionsmittel dar und tragen somit wesentlich zur Silberpartikelbildung bei. Die TE-Zentren, die in Abb. 9.1 mittels optischer Spektroskopie identifiziert wurden, können mittels ESR-Analyse nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. TE-Zentren haben einen g-Faktor von 1,95 [88,100], was in unserem Fall einer magnetischen Flussdichte von 1239 mT entsprechen würde. Im Falle des laserbestrahlten Grundglases (2) lässt sich an dieser Stelle ein sehr schwaches Signal beobachten, was somit auf diese Defektzentren zurückgeführt werden könnte. Für die anderen Proben ist diesbezüglich keine Aussage möglich, da das Signal-Rausch-Verhältnis zu klein ist.

10 Fortführende Betrachtungen zur Goldimplantation

10.1 Wechselwirkung des ersten Laserpulses mit der Goldschicht

Matthias et al. [71] haben ein Modell entwickelt, das die Schwellfluenzen für sichtbare Schädigung und Ablation von Metallfilmen auf Substraten in Abhängigkeit von der Dicke des Metallfilmes beschreibt. Die Schwelle für sichtbare Schädigung, die auch als **sichtbare Schwelle** bezeichnet wird, kennzeichnet nach Matthias den Beginn des Aufschmelzens des Metallfilmes, wodurch dieser modifiziert wird, zum Beispiel durch Änderung der Rauigkeit bzw. der atomaren Struktur oder durch „Entnetzung“ infolge der Instabilität des dünnen Flüssigkeitsfilmes, was zur Bildung von Tröpfchen führt. Diese Prozesse sind mit einer Veränderung des visuellen Eindrucks verbunden. Unterhalb dieser Schwellfluenz findet keine Modifikation statt. Die Schwelle für Ablation (Ablationsschwelle) wird mit dem Beginn des Verdampfens des Metallfilmes durch Überschreitung der Siedetemperatur in Zusammenhang gebracht. Entscheidende Parameter sind hierbei die Reflektivität β der Metalloberfläche sowie die thermische Diffusionslänge L_{th} des Metalls [siehe Gleichung (7.2) in Abschnitt 7.4]. Mit einer Laserpulsdauer $\tau_L = 20$ ns ergibt sich für Gold eine thermische Diffusionslänge $L_{th} = 2,25$ μm . Das heißt, dass in den bisherigen Experimenten zur Goldimplantation (Kapitel 7 und 8) die Dicke d der Goldschicht (70 nm) sehr viel kleiner war als die thermische Diffusionslänge.

Für den Fall, dass das Substrat ein schlechter Wärmeleiter ist, nimmt nach Matthias [71] für $d < L_{th}$ die Schwellfluenz F_T linear mit der Schichtdicke d zu. Das betrifft sowohl die sichtbare Schwelle als auch die Ablationsschwelle. Für $d \geq L_{th}$ ist die Schwellfluenz F_T konstant und unabhängig von der Dicke d des Metallfilmes. Das von Matthias et al. [71] entwickelte Modell umfasst Gleichung (10.1) zur Berechnung der Schwellfluenz für

sichtbare Schädigung $F_{T,m}$ des Metallfilmes. Der Index f steht für den Metallfilm und s steht für das Substrat.

$$F_{T,m} = \frac{\Delta T_m}{(1-e^{-\alpha d})(1-\beta)} \cdot \left\{ \left[\rho_f c_{p,f} - \left(\frac{L_{th,s}}{L_{th,f}} \right) \rho_s c_{p,s} \right] l_f + L_{th,s} \rho_s c_{p,s} \right\} \quad (10.1)$$

Hierbei sind ΔT_m die Temperaturdifferenz zwischen der Anfangstemperatur, die für die nachfolgenden Berechnungen mit 25 °C (Raumtemperatur) angenommen wurde, und der Schmelztemperatur des Metallfilmes, α der Absorptionskoeffizient des Metallfilmes bei der Laserwellenlänge, β die Reflektivität der Metalloberfläche, ρ_f und ρ_s die makroskopische Dichte des Metallfilmes bzw. des Substrates und $c_{p,f}$ und $c_{p,s}$ die spezifische Wärmekapazität des Metallfilmes bzw. des Substrates. Für $d < L_{th,f}$ ist $l_f = d$ und für $d \geq L_{th,f}$ ist $l_f = L_{th,f}$. Um nach Gleichung (10.1) die Ablationsschwelle zu berechnen, ersetzt man nach Matthias [71] ΔT_m durch $\Delta T_v + \Delta H_m / (\rho_f \cdot c_{p,f})$. Dabei sind ΔT_v die Temperaturdifferenz zwischen der Anfangstemperatur (25 °C) und der Siedetemperatur des Metallfilmes und ΔH_m die Schmelzwärme des Metalls.

Für den Fall einer Goldschicht auf einem Glassubstrat wurde in Abb. 10.1 der in Gleichung (10.1) beschriebene Zusammenhang zwischen Schwellfluenz und Goldschichtdicke für eine Dicke bis 100 nm graphisch dargestellt. Die für die Berechnung benötigten Werte sind in Tab. 10.1 zusammengefasst. Die thermischen Diffusionslängen von Gold und Glas legen eine Laserpulsdauer von 20 ns zugrunde.

Tab. 10.1: Benötigte Werte zur graphischen Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Schwellfluenz und der Goldschichtdicke

	L_{th}	ΔT_m	ΔT_v	ΔH_m	β	α	ρ	c_p
	[m]	[K]	[K]	[J/m ³]		[m ⁻¹]	[kg/m ³]	[J/(kg·K)]
Gold	$2,25 \cdot 10^{-6}$	1040	2945	$1,23 \cdot 10^9$	0,33	$1,2 \cdot 10^8$	$1,9 \cdot 10^4$	128
Glas	$1,36 \cdot 10^{-7}$	nicht benötigt	nicht benötigt	nicht benötigt	nicht benötigt	nicht benötigt	$2,5 \cdot 10^3$	860

Abb. 10.1 verdeutlicht, dass ab einer Schichtdicke von etwa 20 nm der bereits erwähnte lineare Zusammenhang zwischen der Schwellfluenz und der Schichtdicke besteht, denn in diesem Bereich ist der Term $e^{-\alpha d}$ in Gleichung (10.1) nahezu null. Dessen Einfluss wird für Schichtdicken kleiner als 20 nm bedeutsam. Für eine Goldschicht der Dicke 70 nm beträgt die berechnete sichtbare Schwelle etwa 70 mJ/cm² und die Ablationsschwelle etwa 240 mJ/cm².

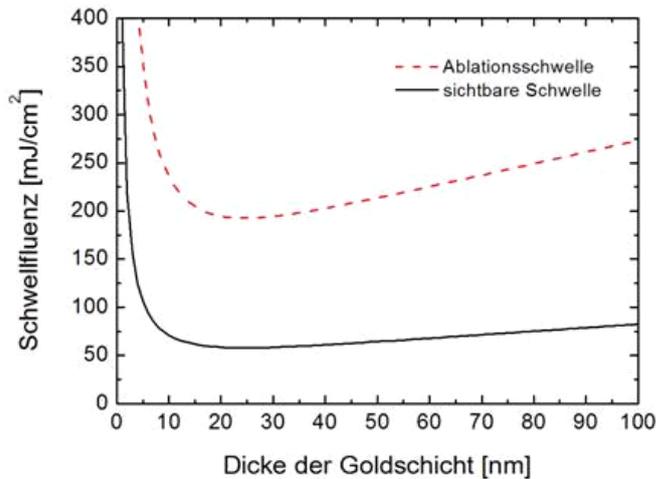


Abb. 10.1: Berechnete sichtbare Schwelle (schwarz durchgezogen) und Ablationsschwelle (rot gestrichelt) für einen Goldfilm auf einem Glassubstrat in Abhängigkeit von der Dicke des Goldfilmes; dieser Zusammenhang gilt für eine Laserwellenlänge von 193 nm und einer Laserpulsdauer von 20 ns

Auf Grundlage des in Abb. 10.1 dargestellten Zusammenhangs wurden weitere Experimente durchgeführt, um die sichtbare Schwelle der bisher verwendeten 70 nm dicken Goldschicht sowie einer 4 nm dicken Goldschicht zu ermitteln. Die Goldschichten wurden auf der Badseite des in dieser Arbeit verwendeten Floatglases aufgesputtert. Anschließend wurden mehrere Bereiche mit nur einem Laserpuls bestrahlt, wobei die Fluenz variiert und gemessen wurde. Für die 70 nm dicke Schicht wurde eine sichtbare Modifikation des Goldfilmes ab ca. 50 mJ/cm² festgestellt, für die 4 nm dicke Schicht ab ca. 100 mJ/cm². Diese Fluenzen stimmen gut mit der theoretisch berechneten sichtbaren Schwelle in Abb. 10.1 (schwarz durchgezogene Kurve) überein (ca. 70 mJ/cm² für eine Schichtdicke von 70 nm und ca. 120 mJ/cm² für eine Schichtdicke von 4 nm). In beiden Fällen wurde unterhalb der experimentell ermittelten Schwellfluenz keine Modifikation der Goldschicht beobachtet. Knapp oberhalb der Schwellfluenz resultiert im Falle der 4 nm dicken Goldschicht eine Rotfärbung, während im Falle der 70 nm dicken Goldschicht keine sichtbaren Goldrückstände auf der Probenoberfläche vorhanden sind. In diesem Fall wird eine Transparenz erzielt, die mit der des Glases vor der Goldbesputterung verglichen werden kann – ähnlich dem Ergebnis, das mit einer Fluenz von 100 mJ/cm² in Abb. 7.9 (a) erzielt wurde. Es stellt sich die Frage, welcher Prozess hierfür verantwortlich ist, denn eine Ablation der Goldschicht sollte nach dem Modell von Matthias erst ab einer Fluenz von etwa 240 mJ/cm² stattfinden. Die Rotfärbung, die mit einer 4 nm dicken Goldschicht erzielt wird, kann auf Goldpartikel zurückgeführt werden (SPR-Peak in Abb. 10.2), die infolge des Aufschmelzens der Goldschicht durch Perforation und Rayleigh-Instabilität des flüssigen Goldfilmes entstanden sind. Somit wird in diesem Fall das Aufschmelzen des Goldfilmes bei Überschreiten der sichtbaren Schwelle indirekt bewiesen.

Die beschriebenen Beobachtungen als Ergebnis eines einzelnen Laserpulses werden in Abb. 10.3 illustriert. Aus dieser Darstellung geht hervor, dass im Falle der 70 nm dicken Goldschicht neben der sichtbaren Schwelle (etwa 50 mJ/cm²) und der Ablationschwelle (experimentell nicht ermittelt) eine weitere Schwellfluenz bei etwa 120 mJ/cm² existiert, die den Übergang von der beobachteten Transparenz zur Graufärbung kennzeichnet, die durch die Sekundärgoldschicht hervorgerufen wird (siehe Abschnitt 7.3). Desweiteren wird klar, dass es auch eine „Schwellschichtdicke“ zwischen 4 nm und 70 nm geben muss, die das unterschiedliche Verhalten der 4 nm dicken und 70 nm dicken Goldschicht abgrenzt, das knapp oberhalb der sichtbaren Schwelle beobachtet wird (Rotfärbung und Transparenz).

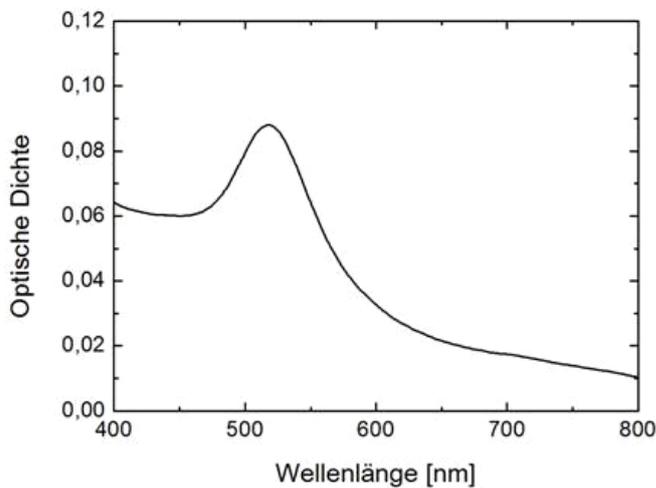


Abb. 10.2: Optisches Spektrum (mit Grundglasabzug) als Ergebnis der Laserbestrahlung einer 4 nm dicken Goldschicht auf der Badseite des Glases mit einem Laserpuls der Fluenz 100 mJ/cm²; nach der Laserbestrahlung wurde die Probenoberfläche nicht gesäubert

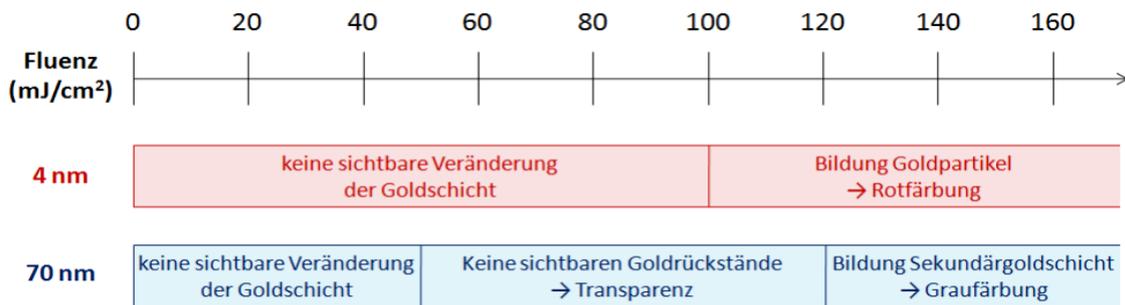


Abb. 10.3: Schematische Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit erzielten Beobachtungen bei Anwendung eines einzelnen Laserpulses auf Goldfilme mit einer Dicke von 4 nm (rot) und 70 nm (blau), die auf die Badseite des Glases aufgesputtert wurden

10.2 Zusammenhang zwischen Goldschichtdicke und Größe / Konzentration entstandener Goldpartikel

In Abb. 7.11 ist sehr gut zu erkennen, dass die Größe der nach Laserbestrahlung entstandenen Goldpartikel mit der Dicke der Sekundärgoldschicht zunimmt, was vermuten lässt, dass es einen Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und der Größe der entstandenen Partikel geben muss. Voraussetzung ist natürlich, dass die Schichtdicke so dünn ist, dass infolge des Laserpulses Perforation und Rayleigh-Instabilität einsetzt und kein Abtrag (siehe Abschnitt 10.1), sodass die Goldpartikel infolge der Instabilität des flüssigen Goldfilmes entstehen. Ein Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Partikelgröße wurde unter anderem auch von Henley et al. [57] beobachtet. Hier wurden neben anderen Experimenten dünne Nickelfilme mit einer Dicke bis 15 nm auf Quarzglassubstraten mit einem KrF-Excimerlaser (248 nm) bestrahlt. Die aufgeschmolzenen Nickelfilme sind infolge von Perforation und Rayleigh-Instabilität in kleine Tröpfchen (den Partikeln) aufgebrochen, wobei beobachtet wurde, dass die Größe der Tröpfchen mit der ursprünglichen Dicke der Nickelfilme zunimmt. Desweiteren haben Henley et al. in [57] versucht, über die Perforationsdichte und das Volumen der Filamente, die infolge der Perforation entstehen, eine Beziehung zwischen der ursprünglichen Schichtdicke und der mittleren Größe der Tröpfchen (Partikel) herzustellen, was jedoch nur ansatzweise gelungen ist.

Mit dem Ziel, einen Zusammenhang zwischen der Goldschichtdicke und der Größe bzw. Konzentration der entstandenen Goldpartikel herzustellen, wurden in der vorliegenden Arbeit weitere Experimente durchgeführt. Um Missverständnisse zu vermeiden, muss an dieser Stelle noch einmal ausdrücklich erwähnt werden, dass die Goldpartikel aus einem flüssigen Goldfilm infolge von Perforation und Rayleigh-Instabilität entstehen müssen. In Abschnitt 10.1 wurde dargestellt, dass die Anwendung eines einzelnen Laserpulses auf die Goldschicht in Abhängigkeit von deren Dicke in zwei völlig verschiedenen Prozessen resultieren kann. Für dicke Schichten (etwa 70 nm) findet ein Abtrag der Goldschicht statt. Bei Verwendung von dünnen Schichten mit einer Dicke bis 15 nm wiederum schmilzt der Goldfilm auf, wobei dessen Instabilität zur Bildung von Goldtröpfchen, den Goldpartikeln, führt. Für die nachfolgenden Untersuchungen und Schlussfolgerungen muss der zuletzt genannte Prozess stattfinden, weshalb auf der Badseite des Floatglases Goldschichten der Dicke 6 nm, 8 nm, 10 nm und 12 nm hergestellt und mit einem Laserpuls mit einer Fluenz von etwa 100 mJ/cm², also knapp oberhalb der sichtbaren Schwelle (siehe Abb. 10.1), bestrahlt wurden. Die Goldfilme sind infolge des Laserpulses aufgeschmolzen, sodass

in allen Fällen Goldtröpfchen (die Goldpartikel) entstanden sind, was in einer Rotfärbung resultierte. Aufschluss über die Größe und Konzentration der entstandenen Partikel geben die REM-Bilder, die in Abb. 10.4 dargestellt sind. Hier sind die Goldpartikel als Ergebnis von einem einzelnen Laserpuls auf der Probenoberfläche lokalisiert. Die Proben waren während der REM-Untersuchungen nicht geneigt. Die Proben waren während der REM-Untersuchungen nicht geneigt.

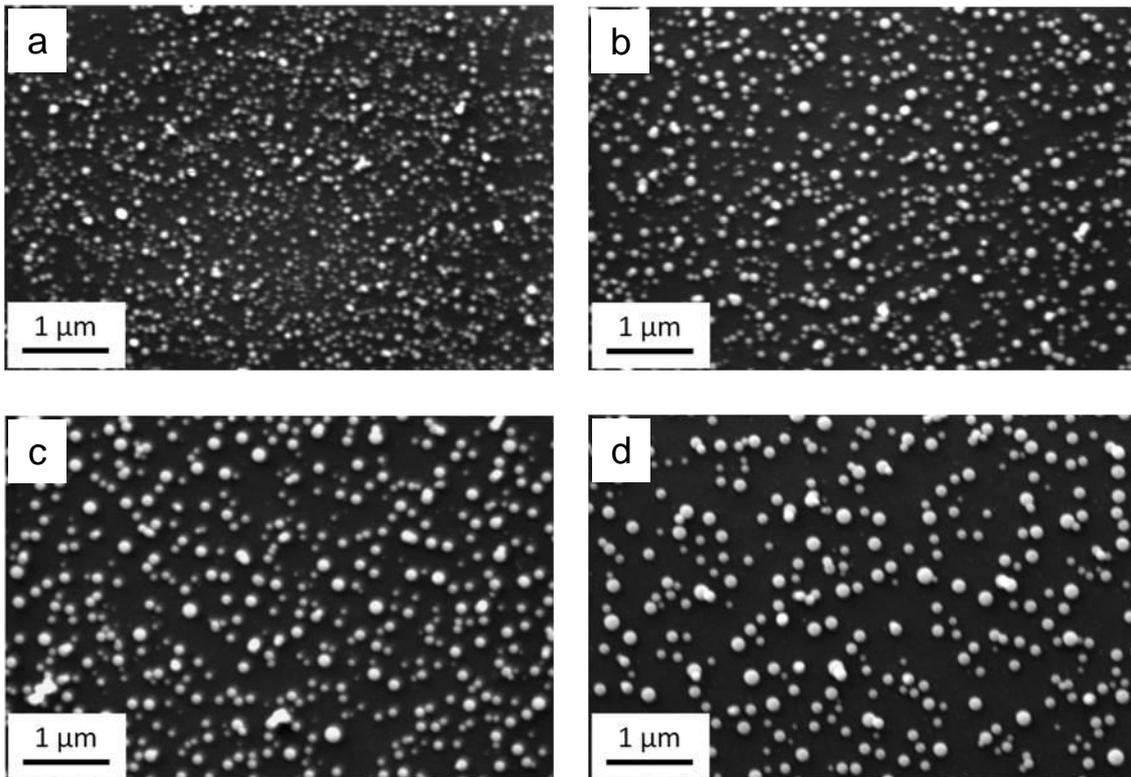


Abb. 10.4: REM-Bilder (Neigungswinkel 0°) von Goldpartikeln auf der Badseite des Floatglases, die infolge der Laserbestrahlung einer Goldschicht mit einer Dicke von 6 nm (a), 8 nm (b), 10 nm (c) und 12 nm (d) entstanden sind; in allen Fällen wurde ein einzelner Laserpuls mit einer Fluenz von etwa 100 mJ/cm^2 angewendet

Mit der Software *Image J* wurde die Anzahl N_P der Partikel in jedem Bildausschnitt ermittelt und in Tab. 10.2 zusammengefasst. Das schließt auch die Partikel unter dem Maßbalken ein, denn dieser wurde erst nachträglich in die Bilder eingefügt. Alle Bildausschnitte sind gleich groß und haben eine Fläche von $A = 2,4 \cdot 10^7 \text{ nm}^2$. Weiterhin in Tab. 10.2 enthalten ist das Gesamtvolumen V_{ges} aller Partikel in einem Bildausschnitt, das mittlere Volumen V_P eines Partikels sowie die dritte Wurzel des mittleren Volumens $V_P^{1/3}$. Das Gesamtvolumen V_{ges} wurde nach Gleichung (10.2) berechnet.

$$V_{ges} = A \cdot d \quad (10.2)$$

Hierbei sind d die Dicke der Goldschicht vor der Einwirkung des Laserpulses und A die Fläche eines Bildausschnittes. Somit legt Gleichung (10.2) zugrunde, dass mit Einwirkung des Laserpulses die Goldschicht ohne Materialverlust in Goldpartikel umgeformt wird, sodass vor und nach der Lasereinstrahlung das gleiche Volumen an Gold vorliegt. Dies wurde am Ende von Abschnitt 7.3 bestätigt. Mit der Anzahl N_P der entstandenen Partikel berechnet sich das mittlere Volumen V_P eines Partikels nach Gleichung (10.3).

$$V_P = \frac{V_{ges}}{N_P} \quad (10.3)$$

Tab. 10.2: Dicke d der Goldschicht vor Einwirkung des Laserpulses und Anzahl der entstandenen Goldpartikel N_P in einem Bildausschnitt nach Einwirkung des Laserpulses sowie daraus berechnete Größen wie das Gesamtvolumen aller Partikel V_{ges} in einem Bildausschnitt, das mittlere Volumen V_P eines Partikels, die dritte Wurzel $V_P^{1/3}$ des mittleren Volumens und der zugehörige Fehler $\Delta(V_P^{1/3})$

d [nm]	N_P	V_{ges} [10^8 nm^3]	V_P [10^5 nm^3]	$V_P^{1/3}$ [nm]	$\Delta(V_P^{1/3})$ [nm]
6	1345	1,44	1,07	47,5	4,1
8	735	1,92	2,61	63,9	4,8
10	509	2,40	4,72	77,9	5,2
12	304	2,88	9,47	98,2	6,0

Der Fehler $\Delta(V_P^{1/3})$ wurde nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet. Hierzu wurde für die Schichtdicke ein Fehler $\Delta d = 1 \text{ nm}$ und für die Anzahl der Partikel ein relativer Fehler $\Delta N_P/N_P = 0,1$ angenommen. Letzteres ist dadurch begründet, dass kleine Partikel mit einer Größe $< 10 \text{ nm}$ unter Umständen nicht identifiziert wurden und dass mehrere zusammenhängende Partikel durch die verwendete Software als ein Partikel aufgefasst werden können. Stellt man die dritte Wurzel des mittleren Volumens eines Partikels $V_P^{1/3}$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke d grafisch dar, lässt sich ein linearer Zusammenhang aufzeigen, der mit einer Ursprungsgeraden beschrieben werden kann (Abb. 10.5). Deren Anstieg wurde mittels linearer Regression zu $m = 7,98$ ermittelt. Somit gilt $V_P^{1/3} \sim d$ und es kann der in Gleichung (10.4) beschriebene Zusammenhang abgeleitet werden.

$$V_P = C \cdot d^3 \quad (10.4)$$

Hierbei ist C eine Konstante, deren Wert sich für die vorliegenden Experimente aus dem Anstieg zu $C = m^3 \approx 508$ ergibt. Diese Konstante hängt von den physikalischen Eigenschaften der Schicht und des Substrates ab, wie zum Beispiel der Oberflächenspannung, möglicherweise aber auch von der Fluenz und der Wellenlänge des Laserpulses.

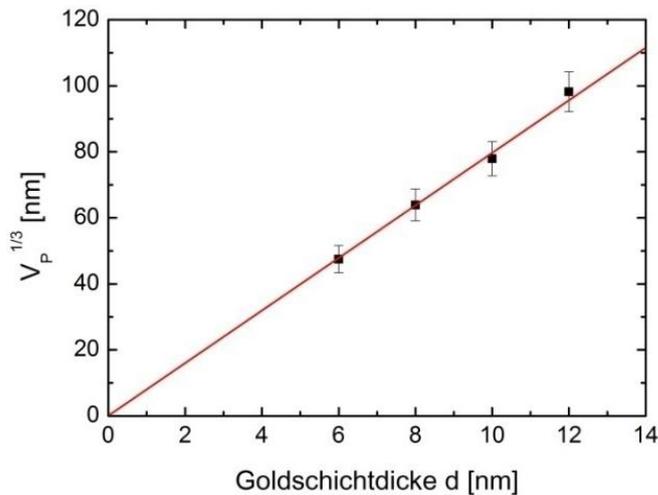


Abb. 10.5: Grafische Darstellung der dritten Wurzel $V_P^{1/3}$ des mittleren Volumens eines Partikels in Abhängigkeit von der Dicke d der Goldschicht, aus der die Partikel infolge der Laserbestrahlung entstanden sind; die rote Kurve ist das Ergebnis einer linearen Regression

Durch Kombination der Gleichungen (10.2), (10.3) und (10.4) erhält man Gleichung (10.5), mit der sich die Anzahl der Partikel pro Fläche N_P / A in Abhängigkeit von der Schichtdicke d berechnen lässt. Hierbei wird eine indirekte Proportionalität zwischen N_P / A und d^2 dargelegt.

$$\frac{N_P}{A} = \frac{1}{c} \cdot \frac{1}{d^2} \quad (10.5)$$

Mit den in Tab. 10.2 dargestellten Werten für das mittlere Volumen eines Partikels V_P ergeben sich unter der Annahme kugelförmiger Partikel folgende Werte für den mittleren Radius eines Partikels: 29 nm ($d = 6$ nm), 40 nm ($d = 8$ nm), 48 nm ($d = 10$ nm) und 61 nm ($d = 12$ nm), was gut mit den in Abb. 10.4 beobachteten Partikelgrößen übereinstimmt. Es ist aber zu beachten, dass die Goldtropfen die Glasoberfläche benetzen können, denn unmittelbar nach der Einwirkung des Laserpulses können sie sich noch im flüssigen Zustand befinden, sodass die entstandenen Goldpartikel auf der Probenoberfläche nicht zwingend kugelförmig sein müssen, sondern die Form von Kugelkappen besitzen können. Deswegen ist es sinnvoller, nicht den mittleren Radius, sondern das mittlere Volumen V_P der Partikel nach Gleichung (10.4) zu berechnen, weil dann die Form der Partikel auf der Probenoberfläche nicht festgelegt wird.

11 Zusammenfassung

Im ersten Teil der Experimente wurden mittels ArF-Excimerlaserstrahlung diffraktive Oberflächenreliefgitter auf der Grundlage von Ablationsprozessen, das heißt mit Fluenzen oberhalb der Ablationsschwelle des Glases, erzeugt. Durch Kombination einer Phasenmaske mit einer Quadratblende konnten auf der Glasoberfläche quadratische Pixel mit einer Kantenlänge von 300 μm erzeugt werden, die ein internes Liniengitter mit einer Periode von 3 μm aufweisen. Durch Bewegung der Probe konnten die Pixel zu einem Data-Matrix-Code zusammengefügt werden. Diese können mit speziellen Readern ausgelesen werden, wobei der Auslesekontrast durch den diffraktiven Effekt der Pixel verstärkt wird.

Mit Fluenzen unterhalb der Ablationsschwelle des Glases war es möglich, in Ag^+/Na^+ -ionenausgetauschten Gläsern Silbernanopartikel zu erzeugen. Diese sind als Ergebnis der Laserbestrahlung in einer Schicht mit einer Dicke von etwa 2 μm unmittelbar unter der bestrahlten Probenoberfläche konzentriert. Im Gegensatz zur Luftseite wird bei Laserbestrahlung der Badseite die Silberpartikelbildung aufgrund von Zinnionen beschleunigt, weil diese (1) als zusätzliches Reduktionsmittel für die Silberionen wirken und (2) eine erhöhte Absorption verursachen, wodurch die Glasoberfläche eine höhere Temperatur bzw. eine niedrigere Viskosität erreicht, was zur Erhöhung des Interdiffusionskoeffizienten der Silberionen führt. Neben Zinnionen tragen aber auch laserinduzierte Defektzentren, wie zum Beispiel *non-bridging oxygen hole centers* (NBOHC), wesentlich zur Reduktion der Silberionen bei, was mittels ESR-Analyse nachgewiesen werden konnte. Auf der Badseite wurde in Abhängigkeit von der Pulszahl und der Fluenz die SPR-Peakposition der erzeugten Silbernanopartikel in einem Wellenlängenbereich zwischen etwa 420 und 460 nm variiert. In allen Fällen setzt ab etwa 5000 Laserpulsen ein Zerfall gebildeter Silberpartikel ein, wodurch sich die SPR-Peakposition in Richtung kürzerer Wellenlängen verschiebt. Untersuchungen mittels HRTEM haben gezeigt, dass neben sehr vielen kleinen Silberpartikeln mit einer Größe von etwa 2 nm auch vereinzelte größere Partikelagglomerate mit einem Durchmesser bis 16 nm vorhanden sind. Eine strukturelle Untersuchung mittels EXAFS hat gezeigt,

dass der interatomare Abstand der Ag-O-Bindungen von 2,10 Å (2 Pulse) auf 2,15 Å (5000 Pulse) zunimmt, was mit der Reduktion von Silberionen zu neutralen Silberatomen erklärt werden kann. Der interatomare Abstand der Ag-Ag-Bindungen nimmt von 2,86 Å (2 Pulse) auf 2,82 Å (5000 Pulse) ab. Der Wert 2,86 Å für eine kleine Anzahl an Laserpulsen kann mit einer Mittelung der Bindungsabstände von Dimeren (2,9 bis 3,3 Å) und von Ag⁰-Ag⁰-Bindungen (2,69 bis 2,87 Å) erklärt werden. Die Abnahme auf 2,82 Å mit zunehmender Anzahl an Laserpulsen kann dann mit einer Abnahme der Anzahl an Dimeren und einer Zunahme der Anzahl an kleinen Clustern und Nanopartikeln aus neutralen Silberatomen erklärt werden.

Im weiteren Verlauf der Experimente wurden auf der Grundlage von Silberpartikeln mittels Phasenmaskenprojektion Liniengitter erzeugt, deren Kontrast durch die SPR der Silberpartikel hervorgerufen wird. Je nach Phasenmaske wurde auf der Probe eine Gitterperiode von 2,5 µm oder 1,25 µm mit entsprechend kleinerer Linienbreite von etwa 1 µm erzielt.

Ein weiterer wichtiger Bestandteil dieser Arbeit war die Untersuchung der Prozesse bei Laserbestrahlung von goldbesputtertem Glas unterhalb der Ablationsschwelle des Glases, insbesondere die Desintegration der Goldschicht und die damit verbundene Erzeugung von Goldpartikeln sowie deren Laserimplantation in die Glasmatrix, was zunächst mit reinem Glas, das heißt ohne Silberionen, erfolgte. Mit einer Goldschicht der Dicke 70 nm auf der Badseite des Glases lassen sich folgende Ergebnisse zusammenfassen: Bei Anwendung eines einzelnen Laserpulses lässt sich eine Schwellfluenz bei etwa 120 mJ/cm² beobachten, unterhalb der ein vollständiger Abtrag der Goldschicht ohne sichtbare Goldrückstände auf dem Glas erfolgt. Oberhalb dieser Schwellfluenz wird eine Graufärbung beobachtet, die durch eine Goldschicht verursacht wird, deren Dicke nur noch etwa 10 nm beträgt. Diese wird im Rahmen dieser Arbeit als *Sekundärgoldschicht* bezeichnet. Mittels optischer Spektroskopie wurde festgestellt, dass die Dicke der entstandenen Sekundärgoldschicht mit der Fluenz des Laserpulses zunimmt. Bei Anwendung eines weiteren Laserpulses schmilzt die Sekundärgoldschicht auf, sodass infolge von Perforation und Rayleigh-Instabilität des flüssigen Goldfilmes Goldtröpfchen (die Goldpartikel) auf der Glasoberfläche entstehen, die eine SPR-Absorptionsbande verursachen, die hinsichtlich der Form und der Resonanzfrequenz mit der von Goldpartikeln verglichen werden kann. Die Größe der Goldtröpfchen nimmt mit der Dicke der Sekundärgoldschicht zu, was mit einer systematischen Verschiebung der SPR-Peakposition in Richtung größerer Wellenlängen verbunden ist. Da die Dicke der Sekundärgoldschicht wiederum durch die Fluenz des ersten Laserpulses (Initialfluenz) bestimmt wurde, kann folglich die SPR-

Frequenz der Goldpartikel mit der Initialfluenz kontrolliert werden. Auf diese Weise war es möglich, eine Verschiebung von etwa 540 nm (140 mJ/cm^2) auf etwa 570 nm (160 mJ/cm^2) zu erzielen.

Die entstandenen Goldpartikel sind zunächst auf der Glasoberfläche lokalisiert und können mit einem Tuch leicht entfernt werden. Um für nanoplasmonische Anwendungen brauchbare Bauelemente herstellen zu können, müssen die Goldpartikel unter die Glasoberfläche gebracht werden, um abriebfeste sowie korrosionsresistente Markierungen zu erzielen. Das konnte auf der Badseite des Floatglases mit einer Fluenz von 140 mJ/cm^2 und 10 Laserpulsen mittels Laserimplantation realisiert werden, auf der Luftseite jedoch nicht. Hierfür müssten höhere Fluenzen angewendet werden. Der Implantationsprozess kann mit einer Verringerung der Viskosität der Glasoberfläche durch deren Temperaturerhöhung bis weit oberhalb von T_g infolge der Laserbestrahlung und dem „Einsinken“ der Goldpartikel in die „weich“ gewordene Glasoberfläche erklärt werden. Hierfür ist in erster Linie die Glaskontemperatur in unmittelbarer Umgebung der Goldpartikel entscheidend, die bestimmt wird durch (1) die Absorption der Laserstrahlung durch die Glasoberfläche und die damit verbundene Wärmeleitung in tiefere Regionen des Glases sowie durch (2) die viel stärkere Absorption der Laserstrahlung durch die Goldpartikel und den damit verbundenen Wärmetransport von den Goldpartikeln in das Glas. Die Zinnionen in der Badseite des Floatglases erhöhen im Vergleich zur Luftseite die Glasabsorption, wodurch das Glas in unmittelbarer Umgebung der Goldpartikel höhere Temperaturen als auf der Luftseite erreicht und die Viskosität des Glases so stark verringert wird, dass die Implantation der Goldpartikel im Gegensatz zur Luftseite ermöglicht wird. Die gerichtete Bewegung der Goldpartikel in Richtung Glas kann unter anderem als eine Folge des Plasmadruckes sowie der wirkenden Kraft während der Minimierung der Grenzflächenenergien verstanden werden. Mittels ESR-Analyse konnte gezeigt werden, dass die laserinduzierten NBOHC-Zentren während des Implantationsprozesses nicht verbraucht werden, weil das Gold nicht in ionischer Form in die Glasmatrix eingebracht wird.

TEM-Untersuchungen haben gezeigt, dass die implantierten Goldpartikel als Ergebnis der Laserbestrahlung der Badseite mit einer Fluenz von 140 mJ/cm^2 und 10 Laserpulsen unmittelbar unter der Glasoberfläche konzentriert sind. Neben vereinzelt größeren Partikeln mit einem Durchmesser von 50 nm sind zusätzlich viele kleinere Partikel mit einem mittleren Durchmesser von etwa 15 nm vorhanden.

Bei Verwendung einer Phasenmaske konnten mittels eines periodischen Laserintensitätsprofils auf der Grundlage der Laserimplantation von Goldpartikeln Linien-

gitter in Glasoberflächen hergestellt werden, deren Kontrast auf der SPR von Goldpartikeln basiert. Dabei wurde festgestellt, dass mit abnehmender Periode der Phasenmaske und somit des Gitters auf der Glasoberfläche eine höhere Fluenz benötigt wird, um ein abriebfestes Liniengitter aus implantierten Goldpartikeln zu erzeugen. Während solche Gitter bei Verwendung einer 60 μm -Phasenmaske mit einer resultierenden Gitterperiode von 3 μm bereits mit einer Fluenz von 260 mJ/cm^2 erzeugt werden konnten, musste bei Verwendung einer 40 μm -Phasenmaske eine Fluenz von 400 mJ/cm^2 angewendet werden, um ein abriebfestes Gitter mit einer Periode von 2 μm herstellen zu können.

Im weiteren Verlauf der Arbeit konnten mittels großflächiger, unstrukturierter Laserbestrahlung bimetallische Kern-Hülle-Partikel erzeugt werden. Das erfolgte mittels Laserimplantation von Goldpartikeln in Glasoberflächen, die im ersten Schritt mittels Ag^+/Na^+ -Ionenaustausch mit Silberionen dotiert wurden. Mit einer kleinen Anzahl an Laserpulsen (2, 5, 10) liegen in der Glasmatrix neben vereinzelt kleinen Silberpartikeln zunächst reine Goldpartikel vor, die eine SPR-Absorptionsbande zwischen 570 und 600 nm verursachen. Durch die Diffusion von Silberatomen, die durch die Laserbestrahlung des Glases mit weiteren Laserpulsen bewirkt wird, entstehen durch deren Anlagerung an bereits vorhandene Goldpartikel bimetallische Kern-Hülle-Partikel mit einem Goldkern und einer Silberhülle, wodurch nach etwa 200 Laserpulsen eine SPR-Absorptionsbande bei etwa 500 nm entsteht. Auf diese Weise ist es möglich, die SPR-Peakposition mit der Anzahl der Laserpulse zu variieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Nanopartikel mittels ArF-Excimerlaserstrahlung unmittelbar unter der Oberfläche von Floatgläsern erzeugt. Dabei sind die Entstehungsprozesse der Silberpartikel und der Goldpartikel grundlegend verschieden. Die Silberpartikel haben sich in der Glasmatrix durch Diffusion und Agglomeration von Silberatomen gebildet, während die Goldpartikel außerhalb der Glasmatrix durch die Desintegration der aufgesputterten Goldschicht entstanden sind. Mittels Laserimplantation müssen diese durch nachfolgende Laserpulse in die Glasmatrix eingebettet werden. Sowohl die Bildung der Silberpartikel als auch die Implantation der Goldpartikel wird auf der Badseite von Floatglas aufgrund der erhöhten UV-Absorption durch die Zinnionen begünstigt. Hinsichtlich der Implantation von Goldpartikeln schließt das aber nicht die Möglichkeit aus, auch andere Glassorten, speziell Gläser mit einer niedrigeren UV-Absorption, oder andere Excimerlaser mit einer größeren Wellenlänge, zu verwenden. In diesen Fällen muss mit einer höheren Fluenz gearbeitet werden, um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen. Henley et al. haben in ihrer Arbeit [56] mittels KrF-Excimerlaserstrahlung (248 nm) Goldpartikel in die

Oberfläche von Corning-Glas implantiert. In diesem Fall liegt im Vergleich zur vorliegenden Arbeit eine geringere Glasabsorption vor, weil einerseits die verwendete Laserwellenlänge (248 nm) größer ist und andererseits das Glas keine Zinnionen oder andere Komponenten enthält, die eine erhöhte Absorption im UV-Bereich bewirken. Deshalb musste hierfür eine Fluenz von mindestens 300 mJ/cm² angewendet werden, um die Implantation der Goldpartikel in die Glasoberfläche zu ermöglichen, was allerdings auch mit einer Verdampfung des Goldfilmes verbunden ist und die Goldpartikel infolge des Plasmadruckes durch die Rückkondensation des verdampften Goldes auf die Glasoberfläche entstehen. Eine kontrollierte Einstellung der Partikelgröße ist auf diese Weise schwierig, weil der stattfindende Prozess sehr komplex ist. In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass bei Verwendung eines ArF-Excimerlasers (193 nm) die Implantation von Goldpartikeln auf der Badseite von Floatglas bereits mit einer Fluenz von 140 mJ/cm² ermöglicht wird. Bei Verwendung solch einer niedrigen Fluenz schmelzen Goldfilme mit einer Dicke bis etwa 15 nm auf, sodass die Goldpartikel infolge der Instabilität des flüssigen Goldfilmes entstehen. In diesem Fall konnte gezeigt werden, dass einerseits die Verluste an Gold durch Verdampfung vernachlässigbar klein sind und andererseits die Größe der entstehenden Goldpartikel mit der Dicke des Goldfilmes kontrolliert werden kann.

Durch Variation der experimentellen Parameter wie Pulszahl und Fluenz sowie durch Kombination der angewendeten experimentellen Methoden zur Herstellung der Nanopartikel ist es in der vorliegenden Arbeit gelungen, die SPR-Frequenz in einem weiten Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes – von etwa 410 bis 600 nm – zu verschieben. Der Einsatz von Phasenmasken ermöglicht zudem die Herstellung von abriebfesten Liniengittern mit Perioden von etwa 1 bis 3 µm und entsprechend kleinerer Linienbreiten. Neben Liniengittern können aber auch durch Modifikation des experimentellen Aufbaus andere Mikro- bzw. Nanostrukturen wie zum Beispiel Arrays aus Pixeln oder „Nanodots“ ermöglicht werden, für deren Herstellung in dieser Arbeit die Grundlagen geschaffen wurden. Die Charakterisierung der erzeugten Nanopartikel wurde durch die Kombination von mehreren experimentellen Methoden, wie zum Beispiel optische Spektroskopie, TEM, REM, EXAFS, XRD und SAXS, ermöglicht. Eine weitere Verschiebung der SPR-Frequenz über 600 nm hinaus könnte beispielsweise mit Hohlraumpartikeln realisiert werden. Um solche Partikel herzustellen, müssten im ersten Schritt Kern-Hülle-Partikel mit einem Silberkern und einer Goldhülle erzeugt werden. Da Silberatome einen höheren Interdiffusionskoeffizienten als Goldatome aufweisen, würden erstere nach Energiezufuhr aus dem Kern in die Hülle diffundieren. Nach Abschluss dieses Prozesses liegt ein Hohlraumpartikel vor, dessen Hülle aus einer Gold/Silber-Legierung besteht.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Endert, R. Paetzel, D. Basting: „Excimer laser: a new tool for precision micromachining“, *Opt. Quantum Electron.* 27 (1995) 1319-1335.
- [2] P. E. Dyer: „Excimer laser polymer ablation: twenty years on“, *Appl. Phys. A* 77 (2003) 167-173.
- [3] M. Mendes, R. Vilar: „Influence of the working atmosphere on the excimer laser ablation of Al₂O₃-TiC ceramics“, *Appl. Surf. Sci.* 206 (2003) 196-208.
- [4] M. C. Gower: „Industrial applications of laser micromachining“, *Opt. Express* 7 (2000) 56-67.
- [5] D. Basting, G. Marowsky: „Excimer Laser Technology“, Springer, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [6] M. von Allmen, A. Blatter: „Laser-Beam Interactions with Materials - Physical Principles and Applications“, Second Edition, Springer, Berlin, Heidelberg, 1995.
- [7] P. E. Dyer, R. J. Farley, R. Giedl, D. M. Karnakis: „Excimer laser ablation of polymers and glasses for grating fabrication“, *Appl. Surf. Sci.* 96-98 (1996) 537-549.
- [8] J. Ihlemann: „Excimer laser ablation of fused silica“, *Appl. Surf. Sci.* 54 (1992) 193-200.
- [9] J. Ihlemann, M. Schulz-Ruhtenberg, T. Fricke-Begemann: „Micro patterning of fused silica by ArF- and F₂-laser ablation“, *J. Phys.: Conf. Ser.* 59 (2007) 206-209.
- [10] M. I. Stockman: „Nanoplasmonics: past, present and glimpse into future“, *Opt. Express* 19 (2011) 22029-22106.
- [11] V. Torres, M. Popa, D. Crespo, J. M. C. Moreno: „Silver nanoprism coatings on optical glass substrates“, *Microelectron. Eng.* 84 (2007) 1665-1668.
- [12] R. M. Mohamed, I. A. Mkhallid: „Characterization and catalytic properties of nano-sized Ag metal catalyst on TiO₂-SiO₂ synthesized by photo-assisted deposition and impregnation methods“, *J. Alloys Compd.* 501 (2010) 301-306.
- [13] O. Véron, J.-P. Blondeau, M. Grabiec, A. Wolak, K. Dzierzega, N. Ollier, F. Goutaland, M. C. Sow, S. Pellerin, N. Pellerin: „On-Line Optical and Morphological Studies of Silver Nanoparticles Growth Formed by Nanosecond Laser Irradiation of Silver-Exchanged Silicate Glass“, *Plasmonics* 8 (2012) 93-103.

- [14] V. Amendola, O. M. Bakr, F. Stellacci: „A study of the surface plasmon resonance of silver nanoparticles by the discrete dipole approximation method: effect of shape, size, structure and assembly“, *Plasmonics* 5 (2010) 85-97.
- [15] S. Eustis, M. A. El-Sayed: „Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes“, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 209-217.
- [16] O. A. Yeshchenko, I. M. Dmitruk, A. A. Alexeenko, M. Y. Losytskyy, A. V. Kotko, A. O. Pinchuk: „Size-dependent surface-plasmon-enhanced photoluminescence from silver nanoparticles embedded in silica“, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 235438.
- [17] M. A. Garcia: „Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 283001.
- [18] O. A. Yeshchenko, I. S. Bondarchuk, V. S. Gurin, I. M. Dmitruk, A. V. Kotko: „Temperature dependence of the surface plasmon resonance in gold nanoparticles“, *Surf. Sci.* 608 (2013) 275-281.
- [19] E. S. Sazali, M. R. Sahar, S. K. Ghoshal, R. Arifin, M. S. Rohani, A. Awang: „Optical properties of gold nanoparticles embedded Er³⁺ doped lead-tellurite glasses“, *J. Alloys Compd.* 607 (2014) 85-90.
- [20] R. Philip, G. R. Kumar: „Picosecond optical nonlinearity in monolayer-protected gold, silver and gold-silver alloy nanoclusters“, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 13160-13166.
- [21] S. Qu, Y. Gao, X. Jiang, H. Zeng, Y. Song, J. Qiu, C. Zhu, K. Hirao: „Nonlinear absorption and optical limiting in gold-precipitated glasses induced by a femtosecond laser“, *Opt. Commun.* 224 (2003) 321-327.
- [22] J. Wilcoxon: „Optical Absorption Properties of Dispersed Gold and Silver Alloy Nanoparticles“, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 2647-2656.
- [23] S. K. Ghosh, T. Pal: „Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications“, *Chem. Rev.* 107 (2007) 4797-4862.
- [24] E. Hao, G. C. Schatz: „Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers“, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 357-366.
- [25] S. J. Henley, S. R. P. Silva: „Laser direct write of silver nanoparticles from solution onto glass substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy“, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 023107.
- [26] W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard, D. G. Fernig: „Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis Spectra“, *Anal. Chem.* 79 (2007) 4215-4221.
- [27] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz: „The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape and dielectric environment“, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 668-677.
- [28] S. Link, M. A. El-Sayed: „Size and Temperature Dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles“, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4212-4217.

- [29] M. Dubiel, J. Haug, H. Kruth, H. Hofmeister, K.-D. Schicke: „Ag/Na ion exchange in soda-lime glasses and the formation of small Ag nanoparticles“, *Mater. Sci. Eng. B* 149 (2008) 146-151.
- [30] M. Dubiel, S. Brunsch, U. Kolb, D. Gutwerk, H. Bertagnolli: „Experimental studies investigating the structure of soda-lime glasses after silver-sodium ion exchange“, *J. Non-Cryst. Solids* 220 (1997) 30-44.
- [31] M. Dubiel, R. Schmitz, U. Kolb, D. Gutwerk, H. Bertagnolli: „X-ray diffraction and absorption studies of ion exchanged glasses“, *Physica B: Condens. Matter* 208-209 (1995) 349-350.
- [32] S. Mohapatra: „Tunable surface plasmon resonance of silver nanoclusters in ion exchanged soda lime glass“, *J. Alloys Compd.* 598 (2014) 11-15.
- [33] M. Dubiel, M. Heinz, M. Stiebing, J. Meinertz, J. Ihlemann, T. Rainer: „Generation and characterization of plasmonic nanostructures in glass surfaces by means of excimer and solid state laser irradiation“, *Proc. SPIE* 9163 (2014) 91631M.
- [34] M. Heinz, V. V. Srabionyan, A. L. Bugaev, V. V. Pryadchenko, E. V. Ishenko, L. A. Avakyan, Y. V. Zubavichus, J. Ihlemann, J. Meinertz, E. Pippel, M. Dubiel, L. A. Bugaev: „Formation of silver nanoparticles in silicate glass using excimer laser radiation: Structural characterization by HRTEM, XRD, EXAFS and optical absorption spectra“, *J. Alloys Compd.* 681 (2016) 307-315.
- [35] R. A. Wood, P. D. Townsend, N. D. Skelland, D. E. Hole, J. Barton: „Annealing of ion implanted silver colloids in glass“, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 5754-5756.
- [36] F. Goutaland, E. Marin, H. Gagnaire, J. Y. Michalon, A. Boukenter: „Efficient and Controllable Silver Nanoparticles Generation in Ion-exchanged Soda-lime Glasses by Simultaneous Heat Treatment and UV Exposure“, 7th symposium SiO₂ Advanced Dielectrics and Related Devices, France (2008) pp. 91.
- [37] F. Goutaland, M. C. Sow, N. Ollier, F. Vocanson: „Growth of highly concentrated silver nanoparticles and nanoholes in silver-exchanged glass by ultraviolet continuous wave laser exposure“, *Opt. Mater. Express* 2 (2012) 350-357.
- [38] F. Goutaland, J.-P. Colombier, M. C. Sow, N. Ollier, F. Vocanson: „Laser-induced periodic alignment of Ag nanoparticles in soda-lime glass“, *Opt. Express* 21 (2013) 31789-31799.
- [39] A. L. Stepanov, V. F. Valeev, V. I. Nuzhdin, V. V. Bazarov, I. A. Faizrakhmanov: „Excimer Laser-Assisted Annealing of Silicate Glass with Ion-Synthesized Silver Nanoparticles“, *Tech. Phys.* 54 (2009) 1504-1510.
- [40] A. Miotello, M. Bonelli, G. De Marchi, G. Mattei, P. Mazzoldi, C. Sada, F. Gonella: „Formation of silver nanoclusters by excimer-laser interaction in silver-exchanged soda-lime glass“, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 2456-2458.
- [41] E. Cattaruzza, M. Mardegan, E. Trave, G. Battaglin, P. Calvelli, F. Enrichi, F. Gonella: „Modifications in silver-doped silicate glasses induced by ns laser beams“, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 5434-5438.
- [42] J. Zhang, W. Dong, J. Sheng, J. Zheng, J. Li, L. Qiao, L. Jiang: „Silver nanoclusters formation in ion-exchanged glasses by thermal annealing, UV-laser and X-ray irradiation“, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 234-239.

- [43] J. Sheng, J. Zheng, J. Zhang, C. Zhou, L. Jiang: „UV-laser-induced nanoclusters in silver ion-exchanged soda-lime silicate glass“, *Physica B* 387 (2007) 32-35.
- [44] Q.-Z. Zhao, J.-R. Qiu, X.-W. Jiang, C.-J. Zhao, C.-S. Zhu: „Controllable precipitation and dissolution of silver nanoparticles in ultrafast laser pulses irradiated Ag⁺-doped phosphate glass“, *Opt. Express* 12 (2004) 4035-4040.
- [45] E. Trave, F. Gonella, P. Calvelli, E. Cattaruzza, P. Canton, D. Cristofori, A. Quaranta, G. Pellegrini: „Laser beam irradiation of silver doped silicate glasses“, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 268 (2010) 3177-3182.
- [46] A. L. Stepanov, D. E. Hole, P. D. Townsend: „Modification of size distribution of ion implanted silver nanoparticles in sodium silicate glass using laser and thermal annealing“, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 149 (1999) 89-98.
- [47] A. L. Stepanov, D. E. Hole, A. A. Bukharaev: „Interaction of high-power excimer-laser pulses with soda-lime silicate glass containing ion-implanted metal nanoparticles“, *Vacuum* 64 (2001) 169-177.
- [48] A. L. Stepanov, D. E. Hole, A. A. Bukharaev, P. D. Townsend, N. I. Nurgazizov: „Reduction of the size of the implanted silver nanoparticles in float glass during excimer laser annealing“, *Appl. Surf. Sci.* 136 (1998) 298-305.
- [49] Tanvi, A. Mahajan, R. K. Bedi, S. Kumar, V. Saxena, D. K. Aswal: „Effect of the crystallinity of silver nanoparticles on surface plasmon resonance induced enhancement of effective absorption cross-section of dyes“, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 083111.
- [50] Y. Battie, N. Destouches, L. Bois, F. Chassagneux, A. Tishchenko, S. Parola, A. Boukenter: „Growth mechanisms and kinetics of photoinduced silver nanoparticles in mesostructured hybrid silica films under UV and visible illumination“, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 8679-8687.
- [51] N. Kumar, F. Alam, V. Dutta: „Deposition of Ag and Au-Ag alloy nanoparticle films by spray pyrolysis technique with tuned plasmonic properties“, *J. Alloys Compd.* 585 (2014) 312-317.
- [52] C. Zhang, B. Chen, Z. Li: „Surface Plasmon Resonance in Bimetallic Core-Shell Nanoparticles“, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 16836-16845.
- [53] D. Tatchev, A. Hoell, M. Eichelbaum, K. Rademann: „X-Ray-Assisted Formation of Gold Nanoparticles in Soda Lime Silicate Glass: Suppressed Ostwald Ripening“, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 085702.
- [54] J. Sheng, K. Kadono, T. Yazawa: „Nanosized gold clusters formation in selected areas of soda-lime silicate glass“, *J. Non-Cryst. Solids* 324 (2003) 295-299.
- [55] M. Mäder, S. Perlt, T. Höche, H. Hilmer, M. Grundmann, B. Rauschenbach: „Gold nanostructure matrices by diffraction mask-projection laser ablation: extension to previously inaccessible substrates“, *Nanotechnol.* 21 (2010) 175304.
- [56] S. J. Henley, M. J. Beliatis, V. Stolojan, S. R. P. Silva: „Laser implantation of plasmonic nanostructures into glass“, *Nanoscale* 5 (2013) 1054-1059.
- [57] S. J. Henley, J. D. Carey, S. R. P. Silva: „Pulsed-laser-induced nanoscale island formation in thin metal-on-oxide films“, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 195408.

- [58] C. Sánchez-Aké, A. Canales-Ramos, T. García-Fernández, M. Villagrán-Muniz: „Nanosecond pulsed laser nanostructuring of Au thin films: Comparison between irradiation at low and atmospheric pressure“, *Appl. Surf. Sci.* 403 (2017) 448-454.
- [59] D. Ehrhart: „Review – Phosphate and fluoride phosphate optical glasses - properties, structure and applications“, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* 56 (2015) 217-234.
- [60] W. Vogel: „Glaschemie“, Springer, Berlin, Heidelberg, 1992.
- [61] P. C. Schultz: „Optical Absorption of the Transition Elements in Vitreous Silica“, *J. Am. Ceram. Soc.* 57 (1974) 309-313.
- [62] C. F. Bohren, D. R. Huffman: „Absorption and Scattering of Light by Small Particles“, John Wiley & Sons Inc., 1983.
- [63] U. Kreibitz, M. Vollmer: „Optical Properties of Metal Clusters“, Springer Series in Materials Science 25, Berlin, Heidelberg, New York, 1995.
- [64] P. B. Johnson, R. W. Christy: „Optical Constants of Noble Metals“, *Phys. Rev. B* 6 (1972) 4370-4379.
- [65] H. M. Garfinkel: „Ion-Exchange Equilibria between Glass and Molten Salts“, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 4175-4181.
- [66] K.-D. Schicke: „Untersuchungen zur Bildung von Silbernanopartikeln in Natronkalk-Silikatgläsern durch Ionenaustausch“, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2007.
- [67] R. Araujo: „Colorless glasses containing ion-exchanged silver“, *J. Appl. Opt.* 31 (1992) 5221-5224.
- [68] W. Zheng, T. Kurobori: „Assignments and optical properties of X-ray-induced colour centres in blue and orange radiophotoluminescent silver-activated glasses“, *J. Lumin.* 131 (2011) 36-40.
- [69] P. A. Obraztsov, A. V. Nashchekin, N. V. Nikonorov, A. I. Sidorov, A. V. Panfilova, P. N. Brunkov: „Formation of Silver Nanoparticles on the Silicate Glass Surface after Ion Exchange“, *Phys. Solid State* 55 (2013) 1272-1278.
- [70] S. Amoroso, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta: „Characterization of laser-ablation plasmas“, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 32 (1999) R131-R172.
- [71] E. Matthias, M. Reichling, J. Siegel, O. W. Käding, S. Petzoldt, H. Skurk, P. Bizenberger, E. Neske: „The Influence of Thermal Diffusion on Laser Ablation of Metal Films“, *Appl. Phys. A* 58 (1994) 129-136.
- [72] J. Ihlemann, B. Wolff, P. Simon: „Nanosecond and Femtosecond Excimer Laser Ablation of Fused Silica“, *Appl. Phys. A* 54 (1992) 363-368.
- [73] Waldemar Knittel Glasbearbeitungs-GmbH: „Microscope Slides – Data Sheet, European Technical Centre, Chemical and Physical Properties of Knittel Microscope Slides“, 2012
- [74] J. Kohlbrecher: „User guide for the SASfit software package“, Paul Scherrer Institut, Villigen (Schweiz), 2011.

- [75] J. Haug, H. Kruth, M. Dubiel, H. Hofmeister, S. Haas, D. Tatchev, A. Hoell: „ASAXS study on the formation of core-shell Ag/Au nanoparticles in glass“, *Nanotechnol.* 20 (2009) 505705.
- [76] V. V. Srabionyan, A. L. Bugaev, V. V. Pryadchenko, A. V. Makhboroda, E. B. Rusakova, L. A. Avakyan, R. Schneider, M. Dubiel, L. A. Bugaev: „EXAFS study of changes in atomic structure of silver nanoparticles in soda-lime-glass caused by annealing“, *J. Non-Cryst. Solids* 382 (2013) 24-31.
- [77] V. V. Srabionyan, A. L. Bugaev, V. V. Pryadchenko, L. A. Avakyan, J. A. van Bokhoven, L. A. Bugaev: „EXAFS study of size dependence of atomic structure in palladium nanoparticles“, *J. Phys. Chem. Solids* 75 (2014) 470-476.
- [78] D. C. Koningsberger, B. L. Mojet, G. E. van Dorssen, D. E. Ramaker: „XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis“, *Top. Catal.* 10 (2000) 143-155.
- [79] J. A. McMillan: „Magnetic Properties and crystalline Structure of AgO“, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 13 (1960) 28-31.
- [80] J. P. Allen, D. O. Scanlon, G. W. Watson: „Electronic structures of silver oxides“, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 115141.
- [81] Y. Wang, L. Jia, W. Wang, K. Fan: „O/Ag(100) Surface: A Density Functional Study with Slab Model“, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 3662-3667.
- [82] P. Weis, T. Bierweiler, S. Gilb, M. M. Kappes: „Structures of small silver cluster cations (Ag_n^+ , $n < 12$): ion mobility measurements versus density functional and MP2 calculations“, *Chem. Phys. Lett.* 355 (2002) 355-364.
- [83] Y. I. Tarasov, Z. G. Bazhanova, D. M. Kovtun, A. I. Boltalin, B. K. Novosadov, I. V. Kochikov: „Quantum-chemical study of the silver trifluoroacetate dimer“, *J. Struct. Chem.* 49 (2008) 207-215.
- [84] T. Castro, R. Reifenberger, E. Choi, R. P. Andres: „Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters“, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 8548-8557.
- [85] H. Bach, F. G. K. Baucke: „Ultraviolet absorption spectra of the Ag^+ ion in glass“, *Phys. Chem. Glasses* 27 (1986) 215-217.
- [86] E. Borsella, G. Battaglin, M. A. García, F. Gonella, P. Mazzoldi, R. Polloni, A. Quaranta: „Structural incorporation of silver in soda-lime glass by the ion-exchange process: a photoluminescence spectroscopy study“, *Appl. Phys. A* 71 (2000) 125-132.
- [87] U. Kreibig: „Small silver particles in photosensitive glass: their nucleation and growth“, *Appl. Phys.* 10 (1976) 255-264.
- [88] L. Jiang, J. Sheng: „Solarization of silver-doped soda-lime silicate glass containing X-ray induced color centers“, *J. Mater. Sci.* 39 (2005) 5177-5180.
- [89] D. Hülsenberg, A. Harnisch, A. Bismarck: „Microstructuring of Glasses“, *Springer Series in Materials Science*, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [90] Tätigkeitsbericht 2000 für das 80. Geschäftsjahr der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie, S. 64-65.

- [91] N. P. Bansal, R. H. Doremus: „Handbook of Glass Properties“, Academic Press Inc., Orlando, 1986.
- [92] K. Arai, H. Imai, H. Hosono, Y. Abe, H. Imagawa: „Two-photon processes in defect formation by excimer lasers in synthetic silica glass“, *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988) 1891-1893.
- [93] D. Ehrt, P. Ebeling, U. Natura: „UV Transmission and radiation-induced defects in phosphate and fluoride-phosphate glasses“, *J. Non-Cryst. Solids* 263&264 (2000) 240-250.
- [94] D. L. Griscom, G. H. Sigel, Jr., R. J. Ginther: „Defect centers in a pure-silica-core borosilicate-clad optical fiber: ESR studies“, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 960-967.
- [95] D. Möncke, D. Ehrt: „UV light induced photoreduction in phosphate and fluoride-phosphate glasses doped with Ni²⁺, Ta⁵⁺, Pb²⁺ and Ag⁺ compounds“, *Glass Sci. Technol.* 77 (2004) 239-248.
- [96] Y. Shimotsuma, K. Hirao, P. G. Kazansky, J. Qiu: „Three-Dimensional Micro- and Nano-Fabrication in Transparent Materials by Femtosecond Laser“, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 4735-4748.
- [97] J. W. H. Schreurs: „Study of some trapped hole centers in X-irradiated alkali silicate glasses“, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 818-830.
- [98] H. Hosono, K. Kajihara, T. Suzuki, Y. Ikuta, L. Skuja, M. Hirano: „Vacuum ultraviolet optical absorption band of non-bridging oxygen hole centers in SiO₂ glass“, *Solid State Commun.* 122 (2002) 117-120.
- [99] K. Kajihara, L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono: „Formation and decay of nonbridging oxygen hole centers in SiO₂ glasses induced by F₂ laser irradiation: In situ observation using a pump and probe technique“, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 1757-1759.
- [100] M. Eichelbaum, K. Rademann, A. Hoell, D. M. Tatchev, W. Weigel, R. Stößer, G. Pacchioni: „Photoluminescence of atomic gold and silver particles in soda-lime silicate glasses“, *Nanotechnol.* 19 (2008) 135701.

Abkürzungen, Formelzeichen und Definitionen

Abkürzungen

Abb.	Abbildung
a. u.	arbitrary unit
E'	Elektronenzentrum
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ESR	Elektronenspinresonanz
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
et al.	und andere
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
HTC	Hole trap center
NBOHC	Non-bridging oxygen hole center
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung
SPR	Oberflächenplasmonenresonanz
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie
Tab.	Tabelle
TE	Trapped electron
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
XRD	Röntgenbeugung

Formelzeichen

Kleine griechische Buchstaben

α	Absorptionskoeffizient
β	Reflektivität
γ	Extinktionskoeffizient
ε	Dielektrische Funktion des Partikelmaterials
ε_m	Dielektrische Funktion des Mediums
ε_{eff}	Dielektrische Funktion des effektiven Mediums
η	Streulängendichte (\rightarrow SAXS)
η_M	Streulängendichte der Matrix (\rightarrow SAXS)
η_{NP}	Streulängendichte der Nanopartikel (\rightarrow SAXS)
κ	Thermischer Diffusionskoeffizient
λ	Wellenlänge
μ	Viskosität
ρ	Makroskopische Dichte
σ	Breitenparameter einer Verteilung
τ_L	Laserpulsdauer
$\chi(k)$	Oszillierende Funktion (\rightarrow EXAFS)
χ_{Ag-Ag}	Beitrag einer Ag-Ag-Bindung zur oszillierenden Funktion (\rightarrow EXAFS)
χ_{Ag-O}	Beitrag einer Ag-O-Bindung zur oszillierenden Funktion (\rightarrow EXAFS)
ω	Kreisfrequenz

Große griechische Buchstaben

$\Delta\eta$	Streukontrast (\rightarrow SAXS)
ΔH_m	Schmelzwärme
ΔT_m	Differenz zwischen Raumtemperatur und Schmelztemperatur
ΔT_v	Differenz zwischen Raumtemperatur und Siedetemperatur
$\Xi_{Na^+}^{Ag^+}$	Austauschrate (\rightarrow Silber/Natrium-Ionenaustausch)

Kleine lateinische Buchstaben

c_{Ag^0}	Konzentration von Silberatomen
$c_{Ag^0}^L$	Löslichkeitskonzentration von Silberatomen
c_p	Spezifische Wärmekapazität
c_V	Volumenkonzentration
d	Dicke
$d\Sigma/d\Omega$	Differenzieller Streuquerschnitt (\rightarrow SAXS)
f	Brennweite einer Linse
k	Wellenzahl
k_{th}	Thermische Leitfähigkeit
n_0	Brechungsindex des Partikelmaterials (bei homogenen Partikeln)
n_1	Brechungsindex des Kerns (bei Kern-Hülle-Partikeln)
n_2	Brechungsindex der Hülle (bei Kern-Hülle-Partikeln)
n_M	Brechungsindex des Mediums
q	Betrag des Streuvektors (\rightarrow SAXS)
r	Radius
r_0	Medianradius
r_1	Kernradius (bei Kern-Hülle-Partikeln)
r_2	Dicke der Hülle (bei Kern-Hülle-Partikeln)
r_k	Kritischer Keimradius
t	Zeit
z	Glastiefe

Große lateinische Buchstaben

A	Fläche
A_{Ag-Ag}	Amplitude als Beitrag der Ag-Ag-Bindungen (\rightarrow EXAFS)
A_{Ag-O}	Amplitude als Beitrag der Ag-O-Bindungen (\rightarrow EXAFS)
C_{Ag-Ag}	Anteil der Ag-Ag-Bindungen (\rightarrow EXAFS)
C_{Ag-O}	Anteil der Ag-O-Bindungen (\rightarrow EXAFS)

C_{Kern}	Anteil von Atomen in der geordneten Kernregion eines Partikels
C_{ext}	Extinktionsquerschnitt
D	Durchmesser
F	Formfaktor (\rightarrow SAXS)
F_T	Schwellfluenz
$F_{T,m}$	Schwellfluenz für sichtbare Schädigung
$F(R)$	Fouriertransformation des EXAFS-Signals
HW	Halbwertsbreite
I	Intensität
I_0	Anfangsintensität
I_t	Transmittierte Intensität
L_{th}	Thermische Diffusionslänge
N_0	Partikeldichte (Anzahl der Partikel pro Volumen)
N_{Ag-Ag}	Anzahl der benachbarten Silberatome des absorbierenden Silberatoms (\rightarrow EXAFS)
N_{Ag-O}	Anzahl der benachbarten Sauerstoffatome des absorbierenden Silberatoms (\rightarrow EXAFS)
N_L	Anzahl der Laserpulse
N_P	Anzahl der Partikel (zum Beispiel in einem Ausschnitt eines REM-Bildes)
$N(r)$	Größenverteilungsfunktion
OD	Optische Dichte
R	Atomabstand bzw. Bindungslänge
S	Strukturfaktor (\rightarrow SAXS)
S_0^2	Reduktionsfaktor (\rightarrow EXAFS)
V_P	(Mittleres) Volumen eines Partikels
T	Temperatur
T_g	Glastransformationstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
T_v	Siedetemperatur

Definitionen einiger spezieller Begriffe

Ablationsschwelle

Fluenz, oberhalb der Ablation (das heißt Abtrag) des Materials einsetzt (auch bezeichnet als *Schwellfluenz für Ablation*); bei Fluenzen unterhalb der Ablationsschwelle findet keine Ablation statt

Fluenz

Energie pro Fläche pro Laserpuls

Implantationsergebnis

Eigenschaften implantierter Goldpartikel (zum Beispiel Größe und Konzentration), aber auch der phänomenologische Eindruck des laserbestrahlten Bereiches auf der Probe als Ergebnis der Laserimplantation von Goldpartikeln nach Entfernung aller nicht-implantierten Goldpartikel (zum Beispiel mit einem Tuch)

Implantierte Goldpartikel

Goldpartikel, die infolge der Laserimplantation in die Glasmatrix implantiert wurden, das heißt in der Glasmatrix eingebettet sind und somit mit einem Tuch nicht mehr entfernt werden können

Initialfluenz

Fluenz des ersten Laserpulses einer Laserbestrahlung

Laserbestrahlung

Anwendung einer bestimmten Anzahl an Laserpulsen auf die Probenoberfläche

Laserimplantation

Implantation von beispielsweise metallischen Nanopartikeln in eine Materialoberfläche durch Laserstrahlung

Laserspot

Bereich auf der Probe, der mit dem Laser bestrahlt und dadurch in der Regel verfärbt bzw. modifiziert wurde

Mittlere Fluenz

Mittelwert aus den Fluenzen der Einzelpulse einer Laserbestrahlung

Nicht-implantierte Goldpartikel

Goldpartikel, die trotz Laserbestrahlung nicht in die Glasmatrix implantiert wurden, das heißt auf der Glasoberfläche lokalisiert sind und somit mit einem Tuch leicht entfernt werden können

Sekundärgoldschicht

Goldschicht, die unter bestimmten Bedingungen nach Anwendung eines einzelnen Laserpulses auf die aufgesputterte Goldschicht auf dem Substrat verbleibt oder neu gebildet wird; die Dicke der Sekundärgoldschicht ist im Vergleich zu der der aufgesputterten Goldschicht stark reduziert

Sichtbare Schwelle

Fluenz, oberhalb der eine sichtbare Modifikation der Materialoberfläche beobachtet wird (auch bezeichnet als *Schwellfluenz für sichtbare Schädigung*); diese Modifikation wird in der Regel durch das Aufschmelzen der Materialoberfläche hervorgerufen und äußert sich zum Beispiel in einer Veränderung der Farbe oder der Rauigkeit der Materialoberfläche; bei Fluenzen unterhalb der sichtbaren Schwelle wird keine Modifikation beobachtet

Angaben zur Person und zum Bildungsgang

Zur Person

Name	Heinz, Maximilian
Geburtsdatum	21. 05. 1988
Geburtsort	Halle (Saale)

Schulausbildung

Aug. 1998 – Juli 2000	Sekundarschule
Aug. 2000 – Juli 2007	Gymnasium Abschluss: Abitur

Studium

Okt. 2007 – Sept. 2010	Bachelorstudiengang Physik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Abschluss: Bachelor of Science Thema Bachelorarbeit: „Thermoanalytische Untersuchungen an phasenseparierten Gläsern“ in der Fachgruppe „Anorganisch nichtmetallische Materialien“
Okt. 2010 – Sept. 2012	Masterstudiengang Physik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Abschluss: Master of Science Thema Masterarbeit: „Bildung und Charakterisierung von metallischen Nanopartikeln in Gläsern mit einstellbarer Plasmonenresonanz“ in der Fachgruppe „Anorganisch nichtmetallische Materialien“

Praktika

- Feb. / März 2011 Orientierungspraktikum mit dem Thema „Herstellung und Charakterisierung dünner Metallschichten“ am Interdisziplinären Zentrum für Materialwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- März 2011 Orientierungspraktikum mit dem Thema „Charakterisierung und Modifizierung von Wärmeschutzgläsern“ in der Fachgruppe „Anorganisch nichtmetallische Materialien“ der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Forschungstätigkeit

- Okt. 2012 Hilfswissenschaftler in der Fachgruppe „Anorganisch nichtmetallische Materialien“ der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- Nov. 2012 – Okt. 2014 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Fachgruppe „Anorganisch nichtmetallische Materialien“ der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg im Rahmen eines Projektes zur diffraktiven Markierung von Glasoberflächen mittels ArF-Excimerlaserstrahlung
- Dez. 2014 – Jan. 2015 Hilfswissenschaftler in der Fachgruppe „Anorganisch nichtmetallische Materialien“ der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- seit März 2015 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Fachgruppe „Anorganisch nichtmetallische Materialien“ der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg im Rahmen eines deutsch-russischen Kooperationsprojektes zur Erzeugung und Charakterisierung von Metallnanopartikeln in Glasoberflächen mittels ArF-Excimerlaserstrahlung

Publikationen

M. Dubiel, M. Heinz, M. Stiebing, J. Meinertz, J. Ihlemann, T. Rainer: „Generation and characterization of plasmonic nanostructures in glass surfaces by means of excimer and solid state laser irradiation“, Proc. SPIE 9163 (2014) 91631M

M. Dubiel, M. Heinz, V. V. Srabionyan, V. V. Pryadchenko, L. A. Avakyan, Y. V. Zubavichus, J. Meinertz, J. Ihlemann, L. A. Bugaev: „Silver nanoparticles in silicate glass prepared by UV laser irradiation: dependences of size and atomic structure of particles upon irradiation parameters“, J. Phys.: Conf. Ser. 712 (2016) 012110

M. Heinz, V. V. Srabionyan, A. L. Bugaev, V. V. Pryadchenko, E. V. Ishenko, L. A. Avakyan, Y. V. Zubavichus, J. Ihlemann, J. Meinertz, E. Pippel, M. Dubiel, L. A. Bugaev: „Formation of silver nanoparticles in silicate glass using excimer laser radiation: Structural characterization by HRTEM, XRD, EXAFS and optical absorption spectra“, J. Alloys Compd. 681 (2016) 307-315

M. Heinz, M. Dubiel, J. Meinertz, J. Ihlemann, A. Hoell: „Investigation of gold and bimetallic gold/silver nanoparticles in soda-lime-silicate glasses formed by means of excimer laser irradiation“, Proc. SPIE 10093 (2017) 100930I-1

Vorträge

29. Mai 2013 „Modellierung der Nanopartikelbildung in Gläsern durch Kombination von optischer Spektroskopie und Röntgenkleinwinkelstreuung“ zur 87. Glastechnischen Tagung der DGG in Bremen
18. März 2014 „Erzeugung von diffraktiven Strukturen und Metallnanopartikeln mittels ArF-Excimerlaserstrahlung in Glasoberflächen“ zu einer Sitzung des Fachausschusses I der DGG in Halle (Saale)
19. Mai 2015 „Implantation of gold into pure and silver containing glass by means of ArF-excimer laser irradiation“ zum „GOMD-DGG Joint Annual Meeting“ in Miami
01. Feb. 2017 „Investigation of gold and bimetallic gold/silver nanoparticles in soda-lime-silicate glasses formed by means of ArF-excimer laser irradiation“ zur „SPIE Photonics West Conference“ in San Francisco

Posterpräsentationen

02. April 2014 „Investigation of metal nanoparticles formed by means of excimer laser irradiation of ion-exchanged glasses“ zur DPG-Frühjahrstagung in Dresden
26. – 30. Mai 2014 „Investigation of metal nanoparticles formed by means of excimer laser irradiation of ion-exchanged glasses“ zum „1st Joint Meeting of DGG – AcerS GOMD“ in Aachen
18. März 2015 „Implantation of gold into pure and silver doped float glass by means of ArF-excimer laser irradiation“ zur DPG-Frühjahrstagung in Berlin
23. – 28. Aug 2015 „Silver nanoparticles in silicate glass prepared by UV laser: dependences of size and atomic structure of particles upon irradiation parameters“ zur „16th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS 16)“ in Karlsruhe
06. – 08. Juni 2016 „Silver nanoparticles in silicate glass prepared by UV laser: correlations between the optical properties and the atomic structure of the nanoparticles“ zur 90. Glastechnischen Tagung der DGG in Goslar
20. März 2017 „ArF-excimer laser irradiation of gold coated float glass – formation and implantation of gold nanoparticles“ zur DPG-Frühjahrstagung in Dresden

Halle (Saale), den

Unterschrift

Danksagung

Herrn Dr. Manfred Dubiel gilt mein ganz besonderer Dank für die Möglichkeit, unter hervorragenden Bedingungen diese Dissertation anfertigen zu können. Ohne seine umfassende Betreuung sowie die hilfreichen Diskussionen und Hinweise würde diese Arbeit nicht in dieser Form vorliegen. Auch danke ich ihm sehr für sein Engagement, mein Beschäftigungsverhältnis in der Fachgruppe „Anorganisch nichtmetallische Materialien“ mit Projektverlängerungen und neuen Projektanträgen aufrecht zu erhalten.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Hans Roggendorf als Leiter der Fachgruppe „Anorganisch nichtmetallische Materialien“, erneut eine wissenschaftliche Arbeit in seiner Fachgruppe anfertigen zu dürfen, sowie für die Bereitschaft als zweiter Gutachter.

Zudem danke ich meinem dritten Gutachter, Herrn Prof. Klaus Rademann aus der Humboldt-Universität Berlin.

Weiterhin möchte ich Herrn Dr. Jürgen Ihlemann und Herrn Dr. Jörg Meinertz aus dem Laser-Laboratorium Göttingen e. V. für die Ablationsexperimente, die im Rahmen des Projektes zur diffraktiven Markierung von Glasoberflächen von ihrer Seite durchgeführt wurden, für das *Scilab*-Skript zur Durchführung der Wärmesimulationen und für die hervorragende Betreuung während der Arbeit am Laser und anderen Geräten sowie für die wertvollen Diskussionen und das Interesse an meiner Arbeit danken. Sie standen mir stets mit Rat und Tat zur Seite.

Ich danke Herrn Prof. Lusegen A. Bugaev und seiner Arbeitsgruppe, insbesondere Dr. Vasilij V. Pryadchenko, Dr. Vasilij V. Srabionyan, Dr. Leon A. Avakyan und Dr. Aram L. Bugaev aus der Southern Federal University in Rostov-on-Don für die Röntgenabsorptions- und -streuexperimente, die im Rahmen des gemeinsamen Kooperationsprojektes von ihrer Seite durchgeführt und ausgewertet wurden. Auch möchte ich mich bei ihnen für die ausführliche und unermüdliche Beantwortung meiner vielen Fragen zu diesem Thema und die kooperative Zusammenarbeit während der gemeinsamen Messzeit am BESSY II in Berlin und am ESRF in Grenoble bedanken.

Christine Seidel danke ich für die Präparation der Querschnittsproben und für die Messungen am Mikroskop-Spektralphotometer. Bereits während meiner Masterarbeit habe ich von ihr sehr viele praktische Dinge im Labor gelernt, unter anderem die Durchführung der Ionenaustausche, die auch während meiner Dissertation eine wichtige Rolle gespielt haben.

Herrn Dr. Armin Hoell aus dem Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie danke ich für die Messungen zur Röntgenkleinwinkelstreuung, die er am BESSY II an meinen Proben durchgeführt hat.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dariush Hinderberger für die Möglichkeit der Messungen zur Elektronenspinresonanz in seiner Fachgruppe „Physikalische Chemie“ sowie Heike Schimm und Frau Dr. Haleh H. Haeri für deren Durchführung.

Herrn Dr. Eckhard Pippel aus dem Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik möchte ich für die HRTEM-Untersuchungen danken. Mein Dank gebührt auch allen, die an der Präparation der Proben beteiligt waren. Ohne diese aufwendige Vorarbeit wäre die Elektronenmikroskopie nicht möglich gewesen.

Die ersten unternommenen Messungen zur Elektronenspinresonanz von Herrn Dr. Hendrik Metz im Institut für Pharmazie sowie Messungen zur Fluoreszenzspektroskopie von Herrn Dr. Andreas Kerth in der Fachgruppe „Physikalische Chemie“ blieben zwar ohne Erfolg, aber dennoch möchte ich mich auch bei ihnen für ihre Bemühungen und ihr Engagement bedanken, die Messungen zu einem zufriedenstellenden Ergebnis zu führen.

Mein Dank gebührt auch allen Kollegen der Fachgruppe „Anorganisch nichtmetallische Materialien“ für die angenehme Atmosphäre und die kooperative Zusammenarbeit in den letzten fünf Jahren.

Am Abend eines langen Arbeitstages im Laser-Laboratorium Göttingen e. V. bin ich immer wieder gerne im Hotel „Weender Hof“ eingekehrt, weshalb ich mich auch bei dessen Team für die Gastfreundlichkeit bedanken möchte.

Ich möchte mich auch bei meinen Eltern, Silke und Raymont Heinz, sowie meinen Großeltern, Hannelore und Lothar Lubjuhn, bedanken, die durch ihre Liebe, Zuversicht und moralische und finanzielle Unterstützung diesen Bildungsweg ermöglicht haben.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Freundin Frieda bedanken, die immer für mich da ist und mir durch ihre Liebe und Unterstützung auch in schweren Zeiten Kraft und Zuversicht gibt.

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter verfasst habe und keine anderen als die angegebene Literatur und Hilfsmittel verwendet habe. Zitierte Textstellen und Abbildungen sowie übernommene Daten und Konzepte habe ich als solche kenntlich gemacht und ausgewiesen. Es fand eine Zusammenarbeit mit den nachstehend aufgeführten Personen in der beschriebenen Weise statt:

- Arbeitsgruppe von Prof. Lusegen A. Bugaev (Southern Federal University Rostov-on-Don): Durchführung der Messungen zur EXAFS und XRD sowie deren Auswertung im Rahmen des gemeinsamen deutsch-russischen Kooperationsprojektes
- Heike Schimm und Dr. Haleh H. Haeri (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg): Durchführung der Messungen zur Elektronenspinresonanz
- Dr. Armin Hoell (Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie): Durchführung der Experimente zur Röntgenkleinwinkelstreuung am BESSY II des Helmholtz-Zentrum Berlin
- Dr. Christian Patzig und Arbeitsgruppe (Fraunhofer IMWS): TEM-Präparation der Proben mit den Goldpartikeln und den bimetallischen Partikeln sowie Durchführung der (S)TEM-Untersuchungen (entgeltlich im Rahmen des deutsch-russischen Kooperationsprojektes)
- Dr. Eckhard Pippel und Arbeitsgruppe (Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik): TEM-Präparation der Proben mit den Silberpartikeln sowie Durchführung der HRTEM-Untersuchungen
- Christine Seidel (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg): Präparation von Querschnittsproben für optische Messungen am Mikroskop-Spektralphotometer sowie teilweise Durchführung der Messungen

- Dr. Jürgen Ihlemann und Dr. Jörg Meinertz (Laser-Laboratorium Göttingen e. V.): Strukturierung der Glasproben mittels Ablationsverfahren (großflächige Gitter und Data-Matrix-Codes) im Rahmen des Projektes zur diffraktiven Markierung von Glasoberflächen; Bereitstellung eines mit *Scilab* geschriebenen Skriptes, mit dessen Hilfe die Wärmeleitung im Glas simuliert werden konnte
- Michael Bernasch und Falk Naumann (Fraunhofer IMWS): Durchführung und Auswertung der Ring-auf-Ring-Biegeversuche an den Proben mit den Data-Matrix-Codes (entgeltlich im Rahmen des Projektes zur diffraktiven Markierung von Glasoberflächen)

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form weder im Aus- noch Inland bei einer anderen Prüfungsbehörde eingereicht. Es sind aber bereits Teile der Arbeit in folgenden Quellen veröffentlicht:

- J. Meinertz, T. Fricke-Begemann, J. Ihlemann: „Micron and sub-micron gratings on glass by UV laser ablation“, *Phys. Procedia* 41 (2013) 701-705
- [33] M. Dubiel, M. Heinz, M. Stiebing, J. Meinertz, J. Ihlemann, T. Rainer: „Generation and characterization of plasmonic nanostructures in glass surfaces by means of excimer and solid state laser irradiation“, *Proc. SPIE* 9163 (2014) 91631M
- M. Dubiel, M. Heinz, V. V. Srabionyan, V. V. Pryadchenko, L. A. Avakyan, Y. V. Zubavichus, J. Meinertz, J. Ihlemann, L. A. Bugaev: „Silver nanoparticles in silicate glass prepared by UV laser irradiation: dependences of size and atomic structure of particles upon irradiation parameters“, *J. Phys.: Conf. Ser.* 712 (2016) 012110
- [34] M. Heinz, V. V. Srabionyan, A. L. Bugaev, V. V. Pryadchenko, E. V. Ishenko, L. A. Avakyan, Y. V. Zubavichus, J. Ihlemann, J. Meinertz, E. Pippel, M. Dubiel, L. A. Bugaev: „Formation of silver nanoparticles in silicate glass using excimer laser radiation: Structural characterization by HRTEM, XRD, EXAFS and optical absorption spectra“, *J. Alloys Compd.* 681 (2016) 307-315
- M. Heinz, M. Dubiel, J. Meinertz, J. Ihlemann, A. Hoell: „Investigation of gold and bimetallic gold/silver nanoparticles in soda-lime-silicate glasses formed by means of excimer laser irradiation“, *Proc. SPIE* 10093 (2017) 100930I-1

Teile der Arbeit sind zum Zeitpunkt der Fertigstellung der Dissertation in folgender Quelle zur Veröffentlichung eingereicht:

M. Heinz, V. V. Srabionyan, L. A. Avakyan, A. L. Bugaev, A. V. Skidanenko, V. V. Pryadchenko, J. Ihlemann, J. Meinertz, C. Patzig, M. Dubiel, L. A. Bugaev: „Formation and implantation of gold nanoparticles by ArF-excimer laser irradiation of gold coated float glass“, J. Alloys Compd. (eingereicht am 28.07.2017)

L. A. Avakyan, M. Heinz, A. V. Skidanenko, K. A. Yablunovskiy, J. Ihlemann, J. Meinertz, C. Patzig, M. Dubiel, L. A. Bugaev: „Insight on Agglomerates of Gold Nanoparticles in Glass Based on Surface Plasmon Resonance Spectrum: Study by Multi-Spheres T-Matrix Method“, J. Phys.: Condens. Matter (eingereicht am 21.09.2017)

Halle (Saale), den

Unterschrift