

STRUKTURIERUNG EINER PHOTOEMPFLINDLICHEN
OBERFLÄCHE DURCH OPTISCHE NAHFELDER

DIPLOMARBEIT

zur Erlangung des Grades eines
Diplom-Chemikers
am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz

vorgelegt von
Karl-Heinz Dostert
geboren in Saarburg

Mainz, 30. Juni 2010

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 1. Oktober 2009 bis 30. Juni 2010 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz im Arbeitskreis von Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt, in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Dr. Aránzazu del Campo, erstellt.

Ich versichere, dass ich meine Diplomarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Mainz, 30. Juni 2010

Karl-Heinz Dostert

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation und Zielsetzung	1
1.1. Bedeutung der Nano-Optik	1
1.2. Bedeutung der Lithographie	3
1.3. Ziel der Arbeit	7
2. Einleitung	9
2.1. Grundlagen der Nano-Optik	9
2.1.1. Plasmonen	9
2.1.2. Drude-Sommerfeld-Modell	10
2.1.3. Oberflächenplasmonen	10
2.1.4. Partikelplasmonen	10
2.1.5. Elektromagnetische Nahfelder	12
2.1.6. Goldhörnchen	13
2.2. Grundlagen der photochemischen Lithographie	17
2.2.1. Photoschutzgruppen	17
2.2.2. Photochemische Lithographie	17
2.2.3. Ein- und Zwei-Photonen-Prozesse	19
2.2.4. Zwei-Photonen-Strukturierung	20
3. Methoden	21

3.1. Konfokale Laserrastermikroskopie	21
3.2. Rasterelektronenmikroskopie	23
4. Ergebnisse und Diskussion	25
4.1. Herstellung einer photoempfindlichen Oberfläche	25
4.1.1. Synthese des Silans	25
4.1.2. Funktionalisierung der Oberflächen	26
4.1.3. Photolyse der NVoc-Gruppen	29
4.2. Dekoration	32
4.2.1. Farbstoffdekoration	32
4.2.2. Dekoration mit Goldkolloiden	34
4.3. Zwei-Photonen-Strukturierung	42
4.3.1. Fernfeldstrukturierung	42
4.3.2. Nahfeldstrukturierung	46
5. Zusammenfassung und Ausblick	61
A. Experimenteller Teil	67
A.1. Materialien	67
A.2. Synthese des Silans	68
A.3. Funktionalisierung der Substrate	70
A.4. Dekoration	71
A.5. Herstellung von Gold-Hörnchen	72
A.6. Messmethoden	73
B. REM-Aufnahmen	75

Motivation und Zielsetzung

1.1. Bedeutung der Nano-Optik

Makroskopische Eigenschaften kleiner Teilchen

Lange bevor Wissenschaftler sich mit dem relativ modernen Forschungszweig der Nanotechnologie auseinandergesetzt haben, waren die Menschen von den optischen Eigenschaften kleiner Metallpartikel fasziniert. Bereits vor über 1600 Jahren haben römische Handwerker Gläser und Keramik mit Nanopartikeln gefärbt [3]. Das wahrscheinlich berühmteste Beispiel ist der Lycurgus-Kelch (Abb. 1.1), auf dem der Tod des thrakischen Königs Lycurgus (um 800 v. Chr.), dargestellt wird. Der Kelch wurde wahrscheinlich im 4. Jahrhundert n. Chr. in Rom angefertigt und ändert seine Farbe von grün (Abb. 1.1a) nach rot (Abb. 1.1b), wenn eine Lichtquelle in den Kelch gebracht wird [2]. Die intensiven Farben der Fensterscheiben alter Kirchen und Kathedralen sind ebenfalls auf Metallnanopartikel zurückzuführen. Michael Faraday versuchte 1857 den Zusammenhang zwischen Metallteilchen und den Farben von Kirchenfenstern zu beschreiben. Gustav Mie war jedoch 1908 der erste, der die Abhängigkeit der Farbe von der Größe der Partikel und der Art des Metalls erklären konnte [3].

Heute kann man die Farbe von Metallnanopartikeln genau erklären. Die Elektro-



(c) Lichtquelle außerhalb des Kelchs [1]



(d) Lichtquelle innerhalb Kelchs [1]

Abbildung 1.1.: Der Lycurgus-Kelch aus dem 4. Jahrhundert n. Chr. besteht aus Natronkalk, der Gold- und Silbernanopartikel enthält. Die Farbe ändert sich von grün nach rot, wenn eine Lichtquelle in den Kelch gebracht wird [2].

nen des Teilchens wechselwirken mit den Lichtwellen und werden zu Schwingungen um ihre Ruhelage angeregt. Bei bestimmten Wellenlängen treten Resonanzen auf, sie liegen typischerweise im sichtbaren oder nahen Infrarotbereich. Die genaue Lage hängt von der Größe des Teilchens und dem Material ab. Licht mit Wellen der Resonanzfrequenz wird absorbiert, die Elektronen des Teilchens werden zu Oszillationen angeregt und emittieren einen großen Teil der Energie als Lichtstrahlen in alle Raumrichtungen. Damit können die Farben des Lycurgus-Kelchs folgendermaßen erklärt werden: Liegt die Lichtquelle vom Betrachter aus gesehen hinter den Nanoteilchen, so sieht man vorwiegend das nicht absorbierte Licht, liegt die Lichtquelle jedoch woanders, so gelangt das von den Teilchen emittierte Licht zum Auge des Betrachters.

Nano-optische Eigenschaften kleiner Teilchen

Die optischen Eigenschaften von Metallnanopartikeln sind aus einer Entfernung, die deutlich größer ist als die Wellenlängen des Lichts, leicht zu beobachten, etwa anhand des oben beschriebenen Absorptionsverhaltens. Diese elektromagnetischen Felder unterscheiden sich jedoch deutlich von denen in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche

des Partikels. Was genau dort passiert, ist Gegenstand der aktuellen Forschung der Nano-Optik.

Werden die Elektronen eines Nanoteilchens durch Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen bei ihrer Resonanzfrequenz zu Oszillationen angeregt, so entstehen in unmittelbarer Nähe zur Partikeloberfläche starke Feldverstärkungen. Diese so genannten optischen Nahfelder haben typischerweise deutlich kleinere Ausdehnungen als die Wellenlänge des anregenden Lichts [4]. Da sie in das umgebende Dielektrikum reichen, hat umgekehrt eine Veränderung der Umgebung auch einen Einfluss auf das Nahfeld, das wiederum führt zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz der Elektronenschwingung. Dieses Phänomen kann ausgenutzt werden, um Nahfelder experimentell zu untersuchen [4, 5]. Allgemein jedoch ist die Beschreibung optischer Nahfelder bisher weitgehend der Theorie überlassen. Vor allem bei Nanoteilchen, deren Geometrie von der Form einer Kugel abweicht, geben fast ausschließlich theoretische Berechnungen die Informationen über die Feldverstärkungen. Eine wissenschaftlich interessante Herausforderung ist es, diese Nahfelder auf direktem Weg experimentell nachzuweisen um damit die Theorie zu überprüfen. Darüber hinaus würde dieser experimentelle Weg eventuell den Grundstein dafür legen, dieses auf kleinsten Raum konzentrierte optische Feld für verschiedenste Anwendungen nutzbar zu machen.

1.2. Bedeutung der Lithographie

Strukturierungen von Oberflächen stehen im Mittelpunkt verschiedener Gebiete der Grundlagenforschung und der Industrie. Die Anwendungsbereiche reichen von der Herstellung von Chipkarten, Datenspeicherelementen, Display-Einheiten, mikrooptischen Elementen und mikroelektronischen Systemen bis hin zu miniaturisierten Sensoren und Kristallen mit photonischen Bandlücken. Besonders in der Halbleiterindustrie herrscht nach wie vor ein ständiger Bedarf an kleineren Bauelementen, um höhere Datendichten auf Chips, geringeren Energieverbrauch und niedrigere Produktionskosten zu erreichen [6]. Aber auch der Trend in der Entwicklung von mikroelektromechanischen Systemen, Sensoren oder Biochips geht immer weiter zu höherer Komplexibilität und Integrierung. In Abbildung 1.2 ist ein Überblick über Strukturen zwischen 0,1 nm und 1 mm dargestellt.

In den vergangenen zwei bis drei Jahrzehnten wurde ein breites Spektrum an li-

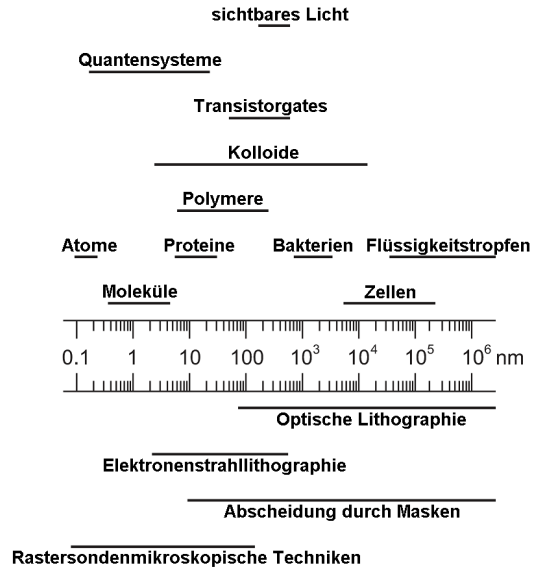


Abbildung 1.2.: Übersicht über die Auflösung verschiedener Strukturierungsmethoden (unten) im Vergleich zur typischen Ausdehnungen einiger Beispiele (oben) (editiert nach [6])

thographischen Methoden erforscht. Man kann sie in zwei Kategorien einteilen, auf der einen Seite Serien- und auf der anderen Seite Parallelprozesse. Im ersten Fall werden die Bildpunkte nacheinander erzeugt, damit können Strukturen beliebiger Geometrie erschaffen werden, dieses Vorgehen ist jedoch sehr zeitaufwändig. Umgesetzt wird die Serienlithographie zum Beispiel durch Zwei-Photonen-Polymerisation [7] oder die Elektronenstrahlithographie [8, 9]. So können zum Beispiel Masken oder Druckvorlagen für die zeitsparendere Parallellithographie hergestellt werden. Dabei werden deren Strukturen auf Oberflächen projiziert. Photolithographie ist wahrscheinlich die am besten erforschte Strukturierungsmethode [6] und kann sowohl für Parallel- [6, 10] als auch für Serienprozesse [10] verwendet werden.

Voraussetzungen für jede Art der Lithographie ist ein Mittler, der eine Struktur auf eine passende Oberfläche überträgt. In der Literatur werden verschiedene Kombinationen aus Oberfläche und Mittler beschrieben, sie haben verschiedene Vor- und Nachteile. Die Auswahl der Methode richtet sich oft in erster Linie nach der gewünschten Größe der Strukturen [6]. Wie beim Schreiben mit einem Stift (Mittler) auf Papier (Oberfläche), bei dem die Feinheit der Linien von der Art des Stifts

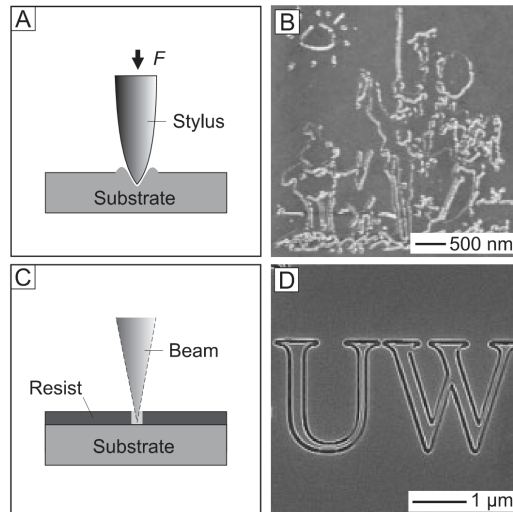


Abbildung 1.3.: Zwei Methoden der Lithographie: A) Eine Spitze wird dazu benutzt, eine Struktur in eine Oberfläche zu prägen; B) AFM-Aufnahme dieser Struktur; C) Prinzip der Strukturierung mit einem fokussierten Strahl (Photonen, Elektronen, etc.); D) REM-Aufnahme einer Struktur die mit einem Elektronenstrahl in einen PMMA-Film geschrieben wurde.

abhängt, hängt bei jedem lithographischen Prozess die Größe der Strukturen vor allem vom Mittler ab.

Lithographie mit hoher Auflösung

In Abbildung 1.3 sind zwei Möglichkeiten zur Strukturierung dargestellt. In Abbildung 1.3A wird das Prinzip des Schreibens mit einer feinen Spitze gezeigt. Dabei werden oft die Rasterkraftmikroskopie und die Rastertunnelmikroskopie kombiniert, um eine Struktur mechanisch in eine Oberfläche zu prägen, häufig in einen Polymerfilm [11]. Im Prinzip können so Linien mit einer minimalen Breite von 0,1 nm (Atomdurchmesser) erzeugt werden, da die Spitze im Idealfall aus einem Atom besteht. Die Spitze kann jedoch im Laufe der Strukturierung mechanisch abnutzen, so dass die Strukturen während des Schreibens an Feinheit verlieren. Vor allem bei dicken Filmen führt diese Methode häufig zu Löchern, Rissen und Ansammlungen des verdrängten Materials am Rand der Linien und damit zu ungenauen Strukturen

(Abb. 1.3B). Wegen dieser wenig kontrollierbaren Prozesse wird die mechanische Lithographie mit einer scharfen Spitze selten verwendet [6].

In Abbildung 1.3C ist das Prinzip der Lithographie mit einem Strahl energiereicher Teilchen, z.B. Photonen (Photolithographie), dargestellt. Dabei wird eine Oberfläche, die so funktionalisiert ist, dass sie auf die entsprechenden Teilchen reagiert, mit einem fokussierten Strahl abgerastert. Die Energie des Strahls kann zu verschiedenen physikalischen und chemischen Reaktionen führen. Meistens kommt es entweder zur Anlagerung oder zur Abspaltung bestimmter Komponenten [6]. Bei der Photolithographie wird in der Regel die maximale Auflösung durch das Brechungslimit des Lichts diktiert. Die einzige Ausnahme davon ist die Bestrahlung mit einem Rasternahfeldmikroskop [12, 13]. Deshalb ist die Photolithographie heutzutage hauptsächlich auf die Erzeugung von Strukturen mit mindestens Mikrometergröße beschränkt. Die Wellenlänge beschleunigter Elektronen ist wesentlich kleiner als die der Photonen. Deshalb kann mit einem solchen Strahl eine Oberfläche mit Nanometerauflösung abgerastert werden. Die tatsächlich erreichbare minimale Größe der Strukturen wird dabei jedoch durch andere Faktoren, wie die Größe der Moleküle und Sekundärelektronenstreuung und nicht durch die Optik des Elektronenstrahls begrenzt. Vor allem bei Polymeren, die sich für industrielle Zwecke meistens besser eignen als anorganische Materialien, spielen diese begrenzenden Faktoren eine große Rolle, so dass der minimale Abstand zweier Bildpunkte hierbei ca. 30 nm beträgt [14].

Weitere Wege zur Strukturierung von Oberflächen, wie zum Beispiel die Lithographie mit elektrischen und magnetischen Feldern [6] oder die Zwei-Photonen-Polymerisation [7] werden in der Literatur beschrieben, aber an dieser Stelle nicht weiter diskutiert.

Ausblick

Das Schaffen von immer kleineren Strukturen ist ein wichtiger Schlüsselschritt für die Weiterentwicklung vieler moderner Industriezweige. Die bisher angewendeten Methoden stoßen jedoch an ihre Grenzen. Mit einem Elektronenstrahl ist zwar aus Gründen der Optik der Weg zu Strukturen in atomarer Größe offen, wegen den genannten Wechselwirkungen der Elektronen mit der Oberfläche treten jedoch andere begrenzende Faktoren auf, die die minimale Auflösung deutlich erniedrigen. Dar-

über hinaus ist die Elektronenstrahlolithographie im Vergleich zur Photolithographie experimentell sehr viel aufwändiger. Der Elektronenstrahl muss in einem sehr hohen Vakuum in einem Rasterelektronenmikroskop über die Probe gerastert werden, während für die Photolithographie lediglich ein fokussierter Lichtstrahl unter Umgebungsatmosphäre ausreicht. Mit Photonen ist jedoch heutzutage die Lithographie nur mit einer deutlich geringeren Auflösung als mit Elektronen möglich. Wissenschaftlich und wirtschaftlich vielversprechend wäre es, Photonen auf einen Raum kleiner als das Brechungslimit zu konzentrieren, um so photolithographisch feinere Strukturen herstellen zu können.

1.3. Ziel der Arbeit

Wie bereits an den beiden vorherigen Abschnitten zu erkennen ist, werden in dieser Arbeit zwei zunächst unterschiedliche Herausforderungen zu einem gemeinsamen Ziel vereinigt.

Das Ziel dieser Arbeit ist, zu zeigen, dass sich Photolithographie prinzipiell auch zur Erzeugung von Strukturen eignet, die kleiner sind als das Brechungslimit des Lichts. Realisiert werden soll dies, indem die Photostrukturierung mit optischen Nahfeldern von Metallnanopartikeln durchgeführt wird. Gleichzeitig soll so ein Weg gefunden werden, diese Nahfelder experimentell zu untersuchen.

Nahfelder, deren Ausdehnung sehr viel kleiner ist als der durch das Brechungslimit gegebene minimale Durchmesser eines fokussierten Lichtstrahls, sollen dazu benutzt werden, um auf einer photoempfindlichen Oberfläche chemische Reaktionen auszulösen. Folglich sollten so photochemisch Strukturen erzeugt werden können, deren Größe durch die Ausdehnung des Nahfeldes diktiert wird und somit kleiner sind als das Brechungslimit des Lichts.

Dazu sollen hörnchenförmige Goldnanopartikel auf einer photoempfindlichen Oberfläche positioniert und zu Plasmonenresonanz angeregt werden. Dadurch sollen unmittelbar an der Hörnchenoberfläche starke optische Nahfelder entstehen, die chemische Reaktionen auslösen. Zum Nachweis der Photostrukturierung sollen diese Bereiche der Oberfläche anschließend selektiv dekoriert werden. Die Reichweite und die Verteilung des Nahfeldes um die Hörnchen sollte durch die Dekoration der bestrahlten Bereiche sichtbar werden. Diese Daten sollen anschließend mit den bekannten theoretischen Werten verglichen werden.

Einleitung

2.1. Grundlagen der Nano-Optik

2.1.1. Plasmonen

Ein Metall kann durch seine freien Leitungselektronen mit einem oszillierenden elektromagnetischen Feld wechselwirken. Nach dem Drude-Modell werden die Elektronen dabei zu 180° phasenverschobenen Schwingungen um ihre Ruhelage angeregt. Daraus folgen die typischen negativen Dielektrizitätskonstanten der Metalle, welche zum Beispiel zu einer hohen Reflektivität führen. Die Anregung betrifft nur die Elektronen an der Grenzfläche zwischen dem Metall und einem Dielektrikum und führt dort zu Ladungszosillationen. Man spricht von Oberflächenplasmonen. Geschieht dies bei der Resonanzfrequenz, entsteht ein starkes Nahfeld an der Grenzfläche. Handelt es sich bei dem Metall um einen Nanopartikel, dessen Ausdehnung deutlich kleiner ist als die Wellenlänge des angelegten Feldes, so schwingen die Elektronen über das gesamte Volumen des Teilchens. Diese dreidimensionale Schwingung der Elektronen ist abhängig von der Geometrie, es treten jedoch generell extreme Ladungsverschiebungen auf, die zu starken Nahfeldern führen. Entsprechend ihrer Eigenschaften spricht man im zuletzt genannten Fall von Partikelplasmonen [4].

2.1.2. Drude-Sommerfeld-Modell

Das Drude-Sommerfeld-Modell beschreibt die Wechselwirkung der freien Elektronen eines Metalls mit einem oszillierenden elektromagnetischen Feld vom Infrarot- bis in den sichtbaren Bereich [15]. Es sagt das Verhalten des Metalls bis zu der Frequenz vorher, bei der Interbandübergänge der Bindungselektronen eine Rolle zu spielen beginnen. Diese liegt meistens im UV oder sichtbaren Bereich, für Gold beispielsweise unterhalb von ca. 550 nm [4]. Nach der Drude-Sommerfeld-Theorie wird die dielektrische Funktion $\epsilon_{Drude}(\omega)$ folgendermaßen beschrieben:

$$\epsilon_{Drude}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma} \quad (2.1)$$

Dabei ist $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_e\epsilon_0}}$ die Plasmaresonanzfrequenz, n die Ladungsträgerdichte, e die Elementarladung, m_e die effektive Elektronenmasse und ω ist die Frequenz des angelegten Feldes. Γ ist der Dämpfungsfaktor, für diesen gilt: $\Gamma = \frac{v_F}{l}$ mit v_F der Fermi-Geschwindigkeit und l der mittleren freien Weglänge zwischen zwei Streuzentren.

2.1.3. Oberflächenplasmonen

Das Oberflächenplasmon ist zwar per Definition das zur Oberflächenladungsdichteoszillation gehörende Quasiteilchen, der Begriff wird jedoch auch für die Beschreibung der kollektiven Oszillation der Elektronendichte an Metalloberflächen verwendet. Die Oberflächenplasmonen breiten sich entlang einer Grenzfläche aus, sind senkrecht dazu allerdings bis auf einige Hundert Nanometer ortsgebunden. Das heißt, entlang der Oberfläche sind das elektromagnetische Feld, die Ladung und die Energie hochgradig lokalisiert. Da die Resonanzfrequenz empfindlich vom unmittelbar an die Metalloberfläche angrenzenden Dielektrikum abhängt, wird dieser Effekt für Messungen auf Nanometerskala ausgenutzt [16].

2.1.4. Partikelplasmonen

In Abschnitt 2.1.3 wurde der hohe Grad der Lokalisierung des elektromagnetischen Feldes in einer Dimension, senkrecht zur Oberfläche, diskutiert. Im Interesse der Nano-Optik liegt es allerdings auch, hochgradig ortsgebundene Felder in zwei oder drei Dimensionen zu betrachten. Dreidimensional lokalisierte Leitungselek-

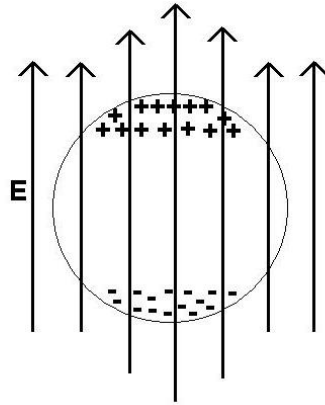


Abbildung 2.1.: Darstellung der Polarisation eines Nanopartikels in einem elektromagnetischen Feld und der daraus resultierenden Feldverstärkung

tronen sind in Nanopartikeln zu finden. Sie zeigen spezifische Partikel-Plasmonen-Resonanzen, die von der Form und dem Material des Teilchens sowie dem umgebenden Dielektrikum abhängen. Die Resonanz kann zu starken Ladungsakkumulationen und hoch lokalisierten starken Nahfeldern führen. Dabei wird näherungsweise angenommen, dass alle Bereiche des Partikels simultan auf das angelegte Feld reagieren. Damit diese Bedingung erfüllt ist, muss das Teilchen deutlich kleiner als die anregende Wellenlänge sein. Das einfachste Modell eines Nanopartikels ist eine Kugel. Befindet sich diese Kugel in einem externen Feld E_0 , so wird ein Dipol

$$\mu = \epsilon\alpha(\omega)E_0 \quad (2.2)$$

induziert. Dabei ist

$$\alpha(\omega) = 4\pi\epsilon_0 a^3 \frac{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_2}{\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_2} \quad (2.3)$$

die Polarisierbarkeit. a steht für den Radius der Kugel, $\epsilon_1(\omega)$ und ϵ_2 für die dielektrischen Funktionen des Metalls und der Umgebung.

Die Extinktion eines Partikels stammt entweder aus Streuung oder Absorption. Der Wirkungsquerschnitt der Streuung σ_{scatt} wird erhalten, indem die gesamte abgestrahlte Leistung durch die Leistung des einfallenden Strahls (k =Wellenvektor im umgebenden Dielektrikum) dividiert wird.

$$\sigma_{scatt} = \frac{k^4}{6\pi\epsilon_0^2} |\alpha(\omega)|^4 \quad (2.4)$$

Um die Absorption zu bestimmen, kann mittels des Poynting-Theorems die Energie, die innerhalb des Partikels dissipiert, zu $P_{abs} = \frac{\omega}{2} \text{Im}[\mu \cdot E_0^2]$ berechnet werden. Mit Gleichung 2.2 folgt für den Wirkungsquerschnitt der Absorption σ_{abs} :

$$\sigma_{abs} = \frac{k}{\epsilon_0} \text{Im}[\alpha(\omega)] \quad (2.5)$$

Setzt man in die beiden Gleichungen 2.4 und 2.5 $\alpha(\omega)$ aus Gleichung 2.3 ein, so erkennt man, dass die Streuung mit a^6 zunimmt, die Absorption jedoch lediglich mit a^3 . Das zeigt, dass für große Teilchen die Streuung dominiert, während das optische Verhalten kleiner Partikel durch die Absorption bestimmt wird [4].

Einfluss der Geometrie auf die Resonanzfrequenz

Die Resonanzfrequenz eines Nanopartikels hängt empfindlich vom umgebenden Dielektrikum (siehe Abschnitt 2.1.3), von der Form, der Größe und dem Material ab. Für sphärische Gold- und Silberpartikel liegen die Resonanzfrequenzen typischerweise im sichtbaren Bereich. Für abweichende Geometrien werden Rotverschiebungen durch die Maxwellsche Gleichung vorhergesagt und durch Haes et. al. experimentell bestätigt [5]. In Abbildung 2.2 sind die Extinktionsspektren von Nanopartikeln des gleichen Volumens, aber mit unterschiedlichen Geometrien dargestellt. Ausgehend von kugelförmigen Teilchen ist eine zunehmende Verschiebung der Resonanzen zu größeren Wellenlängen in der Reihe Zylinder, Würfel, Prisma und Pyramide zu sehen.

2.1.5. Elektromagnetische Nahfelder

Der Reiz der Nanopartikel liegt darin, dass durch Anregung mit einem äußeren Feld ein Resonanzphänomen auf sehr kleinem Raum hervorgerufen werden kann. Bei Gold- und Silberpartikeln führt dies zu einer Verstärkung der Intensität des angelegten Feldes um den Faktor 100 bis 10.000 - innerhalb der Grenzen des Nanoteilchens. Im angrenzenden Dielektrikum fällt die Intensität stark ab, in diesem Bereich spricht man von einem Nahfeld. Seine Ausdehnung reicht ca. 10 bis 50 nm von der Oberfläche [5].

Haes et. al. haben eine Methode entwickelt, um die Intensität des Nahfeldes in Abhängigkeit vom Abstand zum Partikel zu bestimmen. Dabei nutzen sie den empfindlichen Einfluss des umgebenden Dielektrikums auf das Absorptionsmaximum,

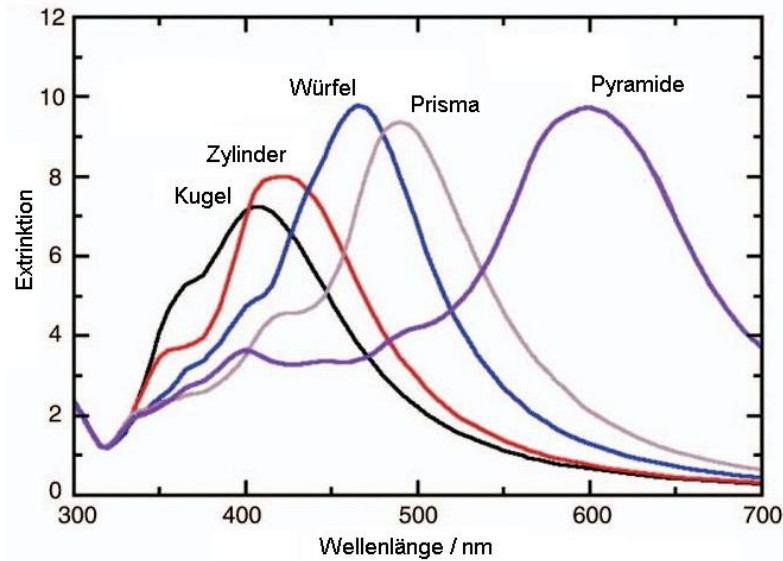


Abbildung 2.2.: Resonanzfrequenz von Partikeln mit gleichem Volumen aber unterschiedlicher Geometrie [5]

um über Chemisorption dünner Filme die Ortsabhängigkeit des Nahfeldes zu messen. Sie konnten bei Nahfeldern von Silber-Dreiecken (Seitenlängen: 100 nm und 200 nm) eine charakteristische elektromagnetische Zerfallslänge von 5 bis 6 nm feststellen.

2.1.6. Goldhörnchen

Nach der allgemeinen Betrachtung im vorangegangenen Abschnitt wird hier auf eine spezielle Geometrie von Nanoteilchen, auf hörnchenförmige Partikel, eingegangen. In dieser Arbeit werden Hörnchen aus Gold verwendet. Wie bereits erwähnt, ist die Lage der Resonanzen von der Geometrie abhängig, sie liegen bei Hörnchen bei größeren Wellenlängen als bei Kugeln des gleichen Volumens (Abschnitt 2.1.4). Darüber hinaus haben sie kein Symmetriezentrum und verhalten sich somit in einem elektromagnetischen Feld anisotrop. Das heißt, sie zeigen für unterschiedliche Orientierungen zur Feldrichtung (von Spitze zu Spitz oder senkrecht dazu) unterschiedliche Resonanzmoden. Daraus ergibt sich ein interessantes Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten der Hörnchen als Sensor auf Nanometerskala [16].

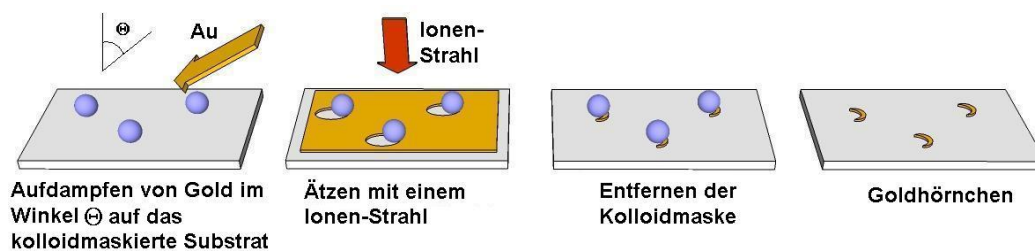


Abbildung 2.3.: Herstellung von Goldhörnern

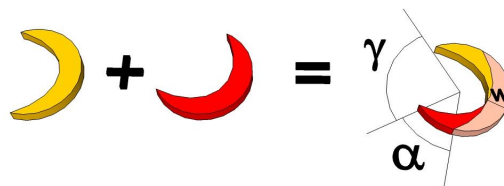


Abbildung 2.4.: Geometrisches Design der Goldhörner

Herstellung

Die Herstellung von Goldnanohörnern wurde von Rochholz et. al. 2007 publiziert [17]. Dabei wird eine Kolloidmaske auf einem Substrat aufgebracht und anschließend mit Gold im Winkel Θ bedampft. Danach wird mit einem Argon-Ionen-Strahl senkrecht zur Oberfläche geätzt und die Kolloidmaske mechanisch durch Aufbringen und Abziehen eines Klebebandes entfernt (Abb. 2.3). Das Aufdampfen kann mehrmals hintereinander wiederholt werden, wird die Probe zwischenzeitlich um den Winkel α rotiert, erhält man Hörner mit verschiedenen Öffnungswinkeln zwischen den Spitzen (Abb. 2.4). So ist es auch möglich, die Lücke zu schließen um Ringe zu erzeugen. Als Maske können einzeln auf der Oberfläche verteilte Kolloide [16, 17], aber auch geordnete Monolagen [18] verwendet werden.

Eigenschaften

Die Eigenschaften der Partikel hängen stark von ihrer Geometrie ab, die sich aus den experimentellen Bedingungen ergibt. Dabei sind die Kolloidgröße d_{Koll} , Aufdampfwinkel Θ und Ätzwinkel ϵ , Dicke des Metalls und Winkel α , um den die Probe bei mehrmaligem Aufdampfen rotiert wird, von entscheidender Bedeutung. Die maximale Breite w sowie der Öffnungswinkel γ können aus geometrischen Betrachtungen

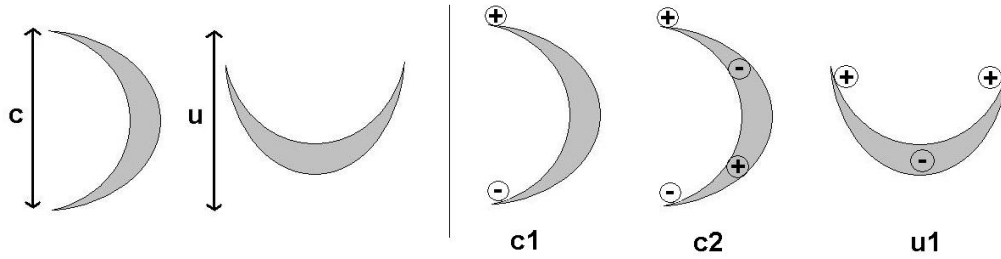


Abbildung 2.5.: Orientierungsrichtungen u und c der Hörnchen zur anregenden Welle (links) und Resonanzmoden $c1$, $c2$ und $u1$ (rechts)

erhalten werden [16]. Rochholz und Bocchio unterscheiden bei ihren Auswertungen zwischen Teilchen mit großem ($\gamma < 120^\circ$) und solchem mit kleinem Öffnungswinkel ($\gamma > 120^\circ$). In der weiteren Diskussion werden nur Hörnchen mit großem γ näher betrachtet, da ausschließlich solche Partikel in dieser Arbeit verwendet wurden.

Systematische Untersuchungen zwischen Geometrie und Resonanzfrequenzen wurden von Rochholz [17] und in der Doktorarbeit von Bocchio [16] vorgenommen. Die Extinktionen liegen dabei typischerweise im nahen Infrarot-Bereich und hängen stark von der Konturlänge ab. Bestimmt werden können die Resonanzen durch Messung des UV/VIS/NIR-Absorptionsspektrums, dabei kann zwischen den beiden Polarisationsrichtungen u und c (Abb. 2.5) differenziert werden.

In der Polarisationsrichtung u (senkrecht zur Öffnung) wird ein Hauptpeak $u1$ festgestellt, dieser verschiebt sich mit kleiner werdendem Öffnungswinkel γ von ca. 800 nm weiter in den Infrarotbereich. In c -Orientierung (von Spitze zu Spitze) ist eine deutliche Resonanz $c1$ und eine weniger stark ausgeprägtes Signal $c2$ messbar, sie zeigen ebenfalls Rotverschiebungen mit kleiner werdendem γ . Allgemein kann die Extinktion $E(\delta)$ für beliebig polarisiertes Licht in Abhängigkeit vom Winkel zwischen einfallendem Strahl und c -Richtung δ durch folgende Gleichung beschrieben werden [16]:

$$E(\delta) = E_u \sin^2(\delta) + E_c \cos^2(\delta) \quad (2.6)$$

Dabei sind E_u bzw. E_c die Werte für die Extinktionen in u - bzw. c -Orientierung.

Während Rochholz keinen signifikanten Einfluss der Dicke des Metalls auf die Resonanz feststellen konnte, stellte sich jedoch ein weitgehend linearer Zusammenhang zwischen der Kolloidgröße d_{Koll} und der Lage der Resonanzen heraus. Je kleiner die Kolloide der Maske sind, desto niedriger liegen die Resonanzfrequenzen (Abb. 2.6).

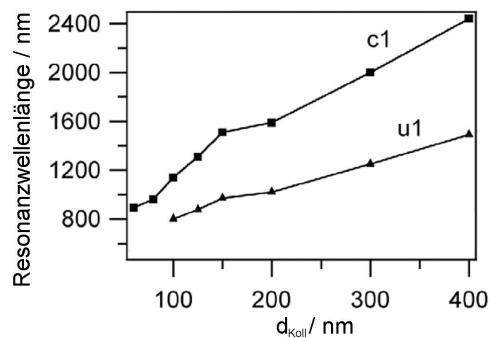


Abbildung 2.6.: Wellenlänge der Resonanz in Abhängigkeit von der Kolloidgröße d_{Koll} [17]

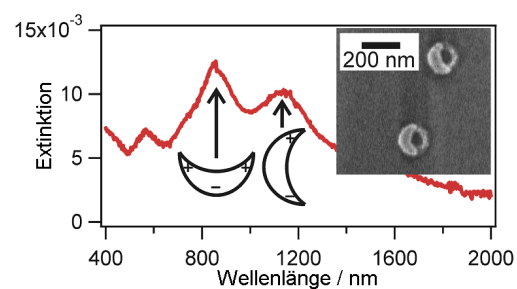


Abbildung 2.7.: Extinktionsspektrum eines Goldhörnchen ($\alpha = 0^\circ$ und $d_{Koll} = 150 \text{ nm}$) [10]

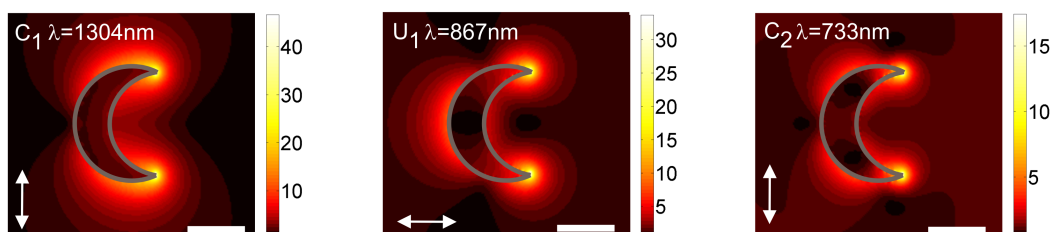


Abbildung 2.8.: Ortsabhängigkeit des Nahfeldes bei unterschiedlichen Resonanzmoden. [19]

Der Aufdampfwinkel Θ spielt nach diesen Ergebnissen im Bereich zwischen 20° und 50° eine untergeordnete Rolle.

Das Wissen über die Abhängigkeit der Resonanzfrequenzen von der Geometrie der Hörnchen ist für diese Arbeit sehr wichtig, denn sie ermöglicht die gezielte Herstellung von Teilchen mit den gewünschten optischen Eigenschaften.

Unger [19] untersuchte in seiner Doktorarbeit die Ortsabhängigkeit des Nahfeldes am Hörnchen. Er stellte fest, dass das Nahfeld vor allem an den Orten der höchsten Polarisation auftritt. In Abbildung 2.8 sind die Verteilungen der Nahfelder für die c_1 -, die u_1 - und die c_2 -Polarisation dargestellt.

2.2. Grundlagen der photochemischen Lithographie

2.2.1. Photoschutzgruppen

Organische Moleküle besitzen häufig mehrere funktionelle Gruppen, an denen Reaktionen ablaufen können. Dies kann verhindert werden, indem sie mit Schutzgruppen selektiv deaktiviert und zu einem kontrollierten Zeitpunkt wieder aktiviert werden. Das wird oft bei organischen Synthesen ausgenutzt, wenn die Reaktion bestimmter Gruppen verhindert werden soll. Aber auch in biologischen Systemen spielt das reversible Deaktivieren einer reaktiven Komponente häufig eine wichtige Rolle [20]. Vor allem bei Synthesen werden in der Regel Gruppen verwendet, die sich chemisch abspalten lassen. In dieser Arbeit wird jedoch eine photospaltbare Schutzgruppe verwendet.

Die geschützten Komponenten sind Chromophore, die durch gezielte Bestrahlung in die reaktive Form überführt werden können. Sie werden häufig für Amine [21, 22, 23, 24], Carboxygruppen [22], Ether, Ester oder Carbamate verwendet [21]. Sie spielen u.a. in biologischen Systemen eine wichtige Rolle, zum Beispiel um geschützte Verbindungen in eine Zelle einzuführen und zu einem gewünschten Zeitpunkt durch Belichtung zu aktivieren [20]. Grundbaustein einer solchen Schutzgruppe ist oft die *o*-Nitrobenzyl-Gruppe, sie ist auch der zentrale Baustein der in dieser Arbeit verwendeten 6-Nitroveratryloxycarbonyl (NVoc)-Schutzgruppe.

Der Mechanismus der Abspaltung der NVoc-Gruppe ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Das Absorptionsmaximum der geschützten Verbindung liegt bei einer Wellenlänge von 350 nm. Die Absorption elektromagnetischer Strahlung führt zur Erzeugung eines Biradiakls an der Nitro-Gruppe, es folgt eine protonenkatalysierte intramolekulare Redoxreaktion unter Freisetzung von Kohlendioxid, 6-Nitrosoveratrumaldehyd **8** und dem Amin **7**.

2.2.2. Photochemische Lithographie

Das Ziel jeder lithographischen Methode ist, Strukturen auf Materialien zu schaffen. Die wahrscheinlich alltäglichste Art davon ist das Schreiben mit einem Stift auf Papier. Im speziellen Fall der photochemischen Lithographie wird ein Muster durch Belichtung einer photoempfindlichen Oberfläche erzeugt. Die gewünschte Struktur wird dabei zum Beispiel durch eine Maske oder mit einem fokussierten Lichtstrahl

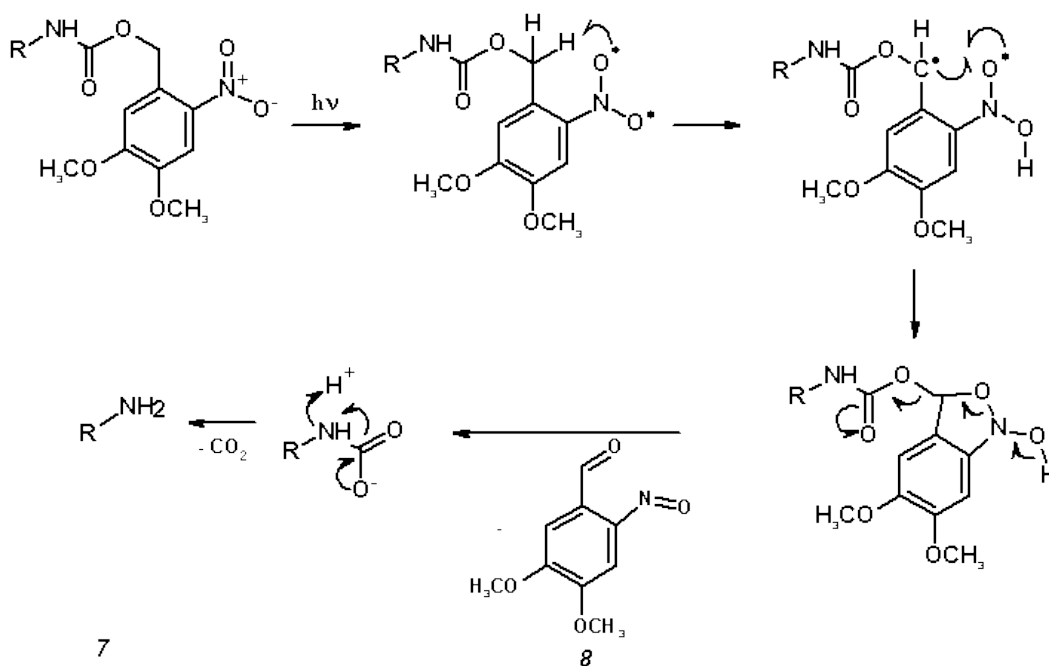


Abbildung 2.9.: Photochemische Abspaltung der NVoc-Schutzgruppe

auf die Oberfläche gestrahlt. Dadurch werden in den belichteten Bereichen photochemische Reaktionen ausgelöst. Anschließend zeigt die Oberfläche das gewünschte Muster in Form unterschiedlicher chemischer Eigenschaften.

Die Grundlage für die Photolithographie liegt in der Schaffung einer photochemisch reaktiven Oberfläche durch Funktionalisierung eines Substrats. In der Literatur werden verschiedene Möglichkeiten beschrieben. Eine mögliche Variante ist die Adsorption eines bifunktionellen Moleküls, das einerseits eine Ankergruppe, zur Fixierung an einem Substrat und andererseits eine photoempfindliche funktionelle Gruppe trägt [22, 23].

Fodor et. al. [23] erzeugten mit der Photolithographie gezielt reaktive Regionen auf Oberflächen, um darauf aufbauend weitere chemische Reaktionen an genau diesen Stellen durchzuführen. Nach diesem Prinzip gingen auch del Campo et. al. [25] vor, sie verwendeten dazu Verbindungen, die neben einer Ankergruppe, um sie an einem Substrat zu fixieren, die photochemisch entfernbare NVoc-Schutzgruppe tragen, die bei Bestrahlung eine reaktive funktionelle Gruppe freisetzt. In diesem Zusammenhang wurde N-Nvoc-Tetraethylenglycolcarbammat-(3-Triethoxysilyl)propyl Ether

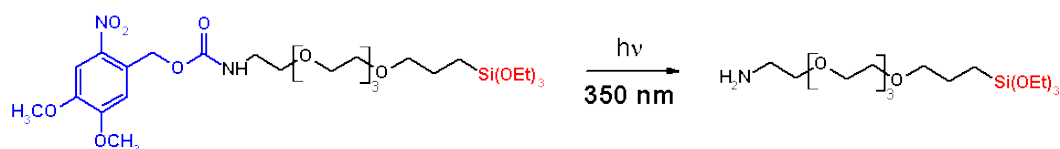


Abbildung 2.10.: Photolyse einer NVoc-Gruppe (blau) durch Belichtung bei 350 nm unter Freisetzung eines primären Amins. Durch die Triethoxysilyl-Gruppe (rot) kann die Verbindung an einem Substrat fixiert werden.

als vielversprechendes Molekül zur Funktionalisierung beschrieben [24]. Die Verbindung ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Sie besteht aus einer Triethoxysilyl-Ankergruppe (rot), die über eine Tetraethylglycolkette mit einem Amin verbunden ist, das durch die NVoc-Gruppe (blau) deaktiviert ist. Durch Bestrahlung bei 350 nm wird die NVoc-Gruppe unter Freisetzung des primären Amins abgespalten [24, 25]. Anschließend durchgeführte Reaktionen an diesem Amin werden durch die Abschirmung des Substrats durch die Tetraethylglycolkette erleichtert [10].

2.2.3. Ein- und Zwei-Photonen-Prozesse

Um eine photochemische Reaktion auszulösen, muss die dafür notwendige Aktivierungsenergie durch die absorbierten Photonen aufgebracht werden. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn das Chromophor mit Wellen dieser Energie bestrahlt wird, so dass die Energie eines Photonen genügt, um ein Molekül reagieren zu lassen. Möglich ist die Reaktion aber auch, wenn zwei Photonen, deren Energie in der Summe ausreicht, um die Reaktion auszulösen, gleichzeitig absorbiert werden. Im zuerst genannten Fall spricht man von einem Ein-Photonen-Prozess, im zuletzt genannten von einem Zwei-Photonen-Prozess. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zwei-Photonen-Prozess abläuft, ist sehr viel kleiner als die eines Ein-Photonen-Prozesses. Sie hängt, da zwei Photonen gleichzeitig absorbiert werden müssen, quadratisch von der angelegten Feldstärke ab. Deshalb benötigt man für Zwei-Photonen-Reaktionen generell sehr viel höhere Intensitäten.

2.2.4. Zwei-Photonen-Strukturierung

Die Intensität eines fokussierten Feldes lässt sich als Gaußverteilung um den fokussierten Punkt beschreiben. Die Breite der Verteilungskurve wird dabei vom Brechungslimit des Lichts bestimmt. Da die Wahrscheinlichkeit eines Ein-Photonen-Prozesses linear von der Feldstärke abhängt, die eines Zwei-Photonen-Prozesses jedoch quadratisch, ergibt sich für die Rate eines Zwei-Photonen-Prozesses eine schmalere Gaußverteilung um den fokussierten Punkt als für einen Ein-Photonen-Prozess. Deshalb können durch Zwei-Photonen-Strukturierungen feinere und genauer definierte Bildpunkte geschaffen werden als durch Ein-Photonen-Strukturierungen.

Methoden

3.1. Konfokale Laserrastermikroskopie

Im Gegensatz zur gewöhnlichen Lichtmikroskopie, bei der alle Punkte eines Sichtfeldes gleichzeitig bestrahlt und detektiert werden, wird bei der konfokalen Laserrastermikroskopie (LRM) nur ein Punkt mit einem möglichst stark fokussierten Strahl beleuchtet. Der Detektor ist ebenfalls nur auf diesen Punkt ausgerichtet und misst das von dort ausgesandte Signal (Reflektion oder Fluoreszenz). Durch Abrastern der Probe wird aus den vielen einzeln aufgenommenen Punkten ein Bild gewonnen.

Das Licht eines Lasers wird über Sammellinsen, einen farbteilenden Spiegel und einen galvanometrischen Spiegel, wie in Abbildung 3.1 gezeigt, auf die Probe fokussiert. Durch den galvanometrischen Spiegel kann der Strahl über die Probe gerastert werden. Der Strahl wird dort teilweise reflektiert und kann außerdem, wenn ein Farbstoff vorhanden ist, zur Fluoreszenz anregen. Das emittierte Licht wird gemeinsam mit den reflektierten Strahlen durch dieselbe Optik zurück bis zum Hauptfarbteiler geleitet. Dieser ist ein Langpassfilter, der Licht mit Anregungswellenlänge fast vollständig reflektiert und das langwelligere Fluoreszenzlicht passieren lässt. Da die Intensität der Reflektion aber in der Regel weitaus größer ist als die der Fluoreszenz, ist auch hinter dem Hauptfarbteiler noch eine relativ große Menge des Anre-

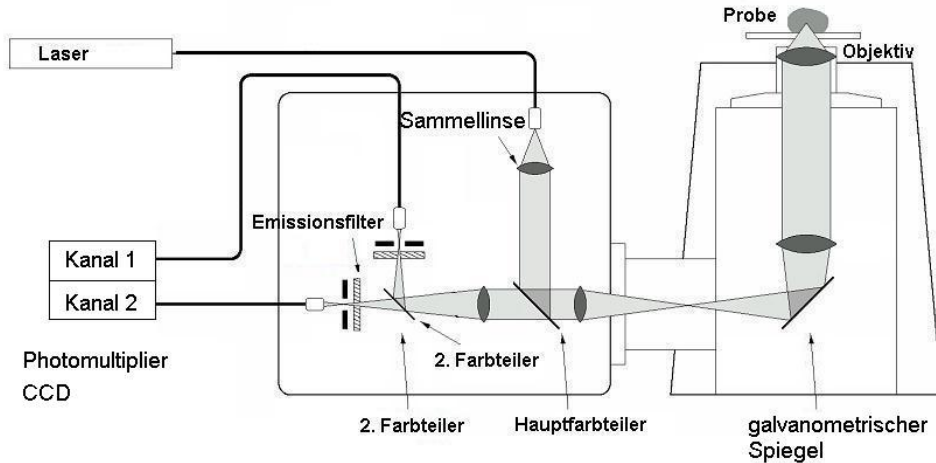


Abbildung 3.1.: Aufbau eines Laserrastermikroskops (LRM)

gungslichts vorhanden. Durch einen zweiten farbteilenden Spiegel kann jedoch fast die gesamte Reflexion abgetrennt und bei Bedarf in einen eigenen Detektorkanal (Kanal 1 in Abbildung 3.1) geleitet werden. Durch einen Emissionsfilter wird die Fluoreszenz von dem dann noch übrig gebliebenen reflektierten Licht befreit und mit einem CCD-Chip detektiert (Kanal 2 in Abbildung 3.1). Mit dem dargestellten Aufbau ist es möglich, parallel ein Fluoreszenz- und ein Reflektionsbild von der Oberfläche aufzunehmen. Darüber hinaus kann ein konfokales LRM dazu benutzt werden, Proben selektiv zu bestrahlen um photochemische Reaktionen auszulösen.

Das Ziel der Konfokalmikroskopie ist, hoch aufgelöste Bilder zu erhalten. Dazu muss ein Lichtstrahl wie in Abbildung 3.2 beschrieben, möglichst stark fokussiert werden. Die Grenzen dieses Vorhabens werden jedoch durch das Brechungslimit des Lichts diktiert. Der laterale Durchmesser der Strahltaile w des fokussierten Strahls hängt von dessen Wellenlänge λ , dem Brechungsindex n des Mediums, das der Strahl passiert (Immersionsmedium) und dem Öffnungswinkel des Lichtkegels 2α ab. Die radiale Ortsabhängigkeit der Intensität wird beschrieben durch

$$I(r) \propto e^{-\frac{r^2}{w^2}} \quad (3.1)$$

Die Breite der Strahltaile w hängt mit dem Öffnungswinkel 2α und dem Brechungsindex des Immersionsmediums n folgendermaßen zusammen:

$$n \cdot \sin \alpha = \text{NA} = \frac{\lambda}{\pi w} \quad (3.2)$$

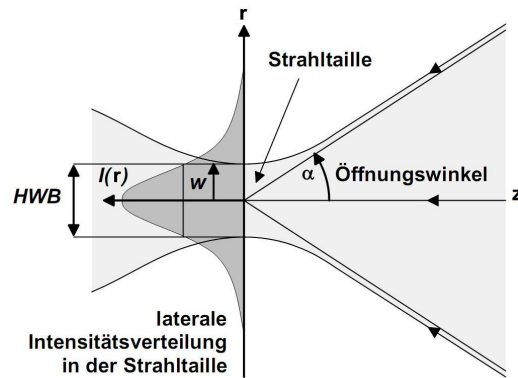


Abbildung 3.2.: Laterale Intensitätsverteilung eines fokussierten Strahls [26]

Dabei bezeichnet NA die Numerische Apertur. Eine schmale Strahltaile und damit eine hohe Auflösung wird also über eine große NA erhalten. Aus diesem Grund werden Objektive mit geringer Brennweite (d.h. mit großem Öffnungswinkel) und Immersionsmedien mit hohem Brechungsindex bevorzugt.

3.2. Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) zählt zu den Standardmethoden für Charakterisierungen von Nanostrukturen. Nach der Abbeschen Theorie ist das maximale Auflösungsvermögen, also der minimale Abstand d zweier Punkte, die im Bild unterschieden werden können, proportional zur Wellenlänge λ .

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot NA} \quad (3.3)$$

Wegen der relativ kleinen Wellenlänge beschleunigter Elektronen, erreicht man mit der Elektronenmikroskopie Auflösungen im Nanometerbereich. Zur Aufnahme eines Bildes wird die Oberfläche mit einem Elektronenstrahl abgerastert. Durch die Wechselwirkung mit der Probe werden die Elektronen teilweise gestreut, darüber hinaus werden Sekundärelektronen und Röntgenstrahlen emittiert. Diese Signale werden detektiert, daraus wird dann ein zweidimensionales Bild erzeugt. Bei niedrigen Beschleunigungsspannungen (≤ 5 V), wie in dieser Arbeit verwendet, werden nur Sekundärelektronen und gestreute Elektronen gemessen. Die Sekundärelektronen können aufgrund ihrer niedrigen Energie die Probe nur aus einem sehr dünnen

Film an der Oberfläche verlassen. Durch sie erhält man gut aufgelöste topographische Bilder. Durch die Detektion der gestreuten Elektronen werden Informationen über das Material gewonnen.

Ergebnisse und Diskussion

4.1. Herstellung einer photoempfindlichen Oberfläche

Das photoempfindliche Silan **6**, das zur Funktionalisierung der Oberflächen verwendet wurde, ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

4.1.1. Synthese des Silans

Die folgenden Reaktionen wurden ähnlich zu der von Alonso et. al. [24] beschriebenen Synthese von N-Nvoc-Tetraethylenglycolcarbamat-(3-Triethoxysilyl)propyl-Et-

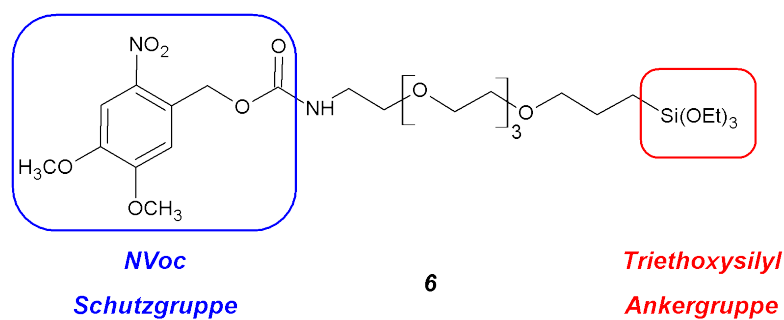


Abbildung 4.1.: Das photosensitive Silan **6**

her (**6**) durchgeführt. In Abbildung 4.2 sind die Reaktionen bis zum Endprodukt dargestellt. Als Ausgangssubstanz diente Tetraethylenglycol-Monoallylether (**1**). Im ersten Schritt wurde die endständige Hydroxygruppe gegen eine Tosylatgruppe substituiert, um eine gute Abgangsgruppe zu erhalten. Außerdem wurde Pyridin zugesetzt, um die bei der Reaktion frei werdende Salzsäure zu binden und so das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite des Tetraethylenglycolmonoallylether-Tosylats (**2**) zu verlagern. ^1H -NMR-Messungen vor säulenchromatographischer Reinigung zeigten einen nahezu vollständigen Umsatz, ein teilweiser Verlust des Produkts **2** bei der chromatographischen Reinigung über Kieselgel führte zu einer Ausbeute von 45%.

Um die Verbindung **2** in ein primäres Amin zu überführen, wurde eine Variante der Gabriel-Synthese gewählt. Dabei wurde das Tosylat **2** zuerst in das Phthalimid **3** überführt. Dieses stellte ein an zwei Koordinationsstellen reversibel geschütztes primäres Amin dar, so dass bei der folgenden Aminolyse mit Hydrazin lediglich das einfach alkylierte Amin **4** entstehen konnte. Die Reaktion wurde über einen Zeitraum von 6 Stunden durchgeführt. Der Fortschritt wurde am Ausfallen des Phthalsäurehydrazids deutlich. Bereits nach 20 Minuten konnte jedoch keine Zunahme des Niederschlags mehr beobachtet werden, so dass wahrscheinlich auch eine kürzere Reaktionszeit ausgereicht hätte. Durch Extraktion des Tetraethylenglycolmonoallylether-Amins (**4**) mit Dichlormethan wurden einer Ausbeute von 73% erreicht.

Das Amin wurde anschließend durch eine Reaktion mit 6-Nitroveratrylcarbonyl (NVoc)-Chlorid in die NVoc-geschützte Verbindung N-Nvoc-Tetraethylenglycolmonoallylethercarbamat (**5**) mit einer Ausbeute von 89% überführt. Im letzten Schritt wurde Triethoxysilan, katalysiert durch Hexachloroplatinat, quantitativ an die terminale Doppelbindung zum Silan **6** addiert. In Abbildung 4.3 ist das Absorptionsspektrum von Verbindung **6** dargestellt. Deutlich zu sehen ist die erwartete Bande bei 350 nm.

4.1.2. Funktionalisierung der Oberflächen

In Abbildung 4.4 ist der Mechanismus der Funktionalisierung der Oberflächen dargestellt. Als Substrate dienten Silizium, Glas und Quarz. Die Träger wurden nach ihrer Reinigung in einem Argon-Sauerstoff-Plasma an der Oberfläche oxidiert, um

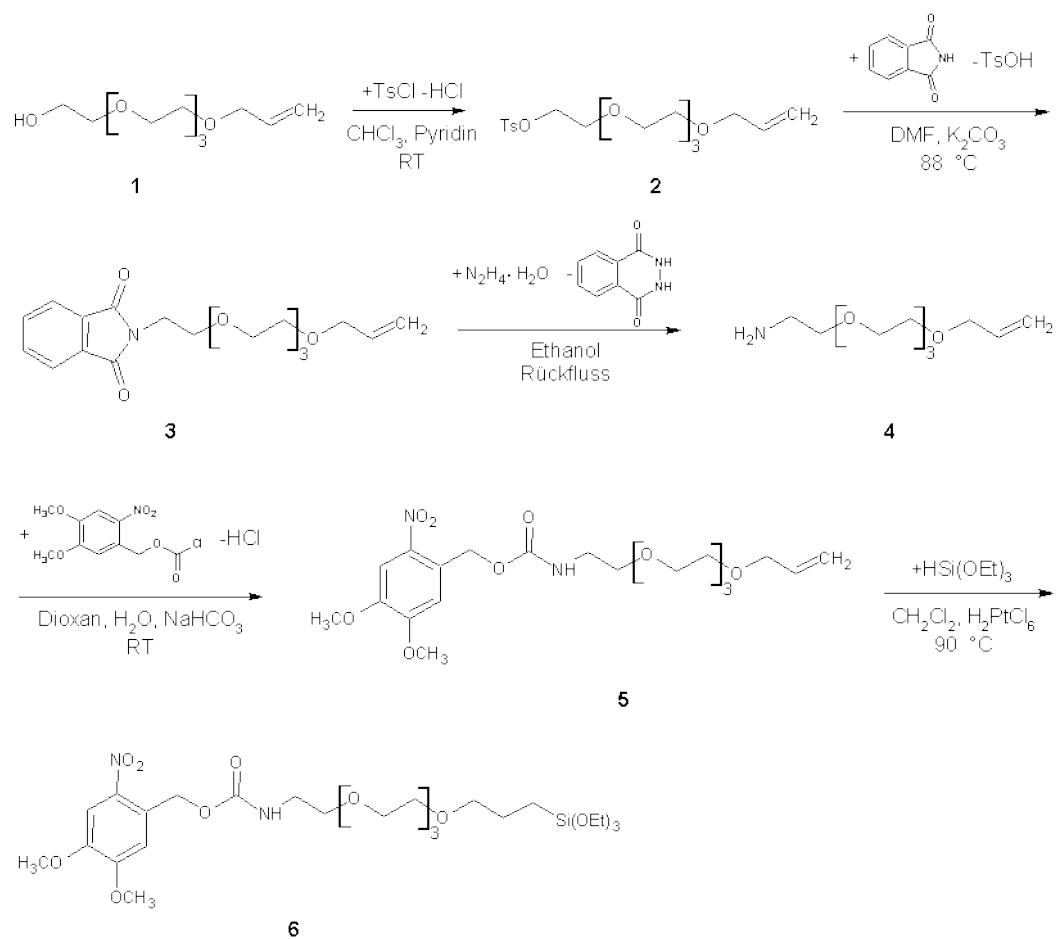


Abbildung 4.2.: Reaktionsschema der Synthese des photosensitiven Silans

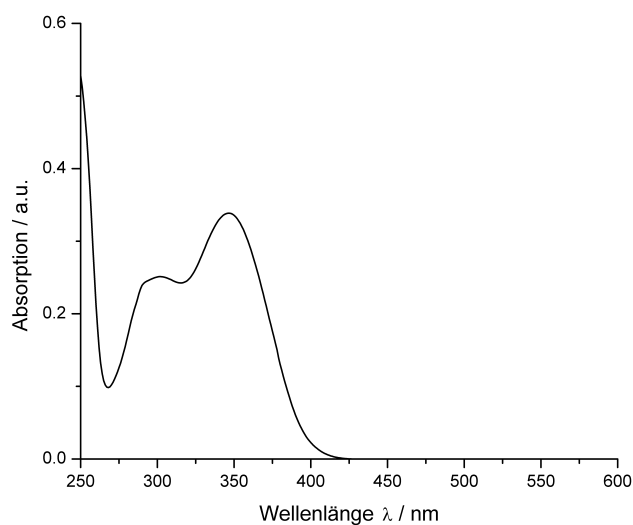


Abbildung 4.3.: Absorptionsspektrum des Silans **6** in Lösung

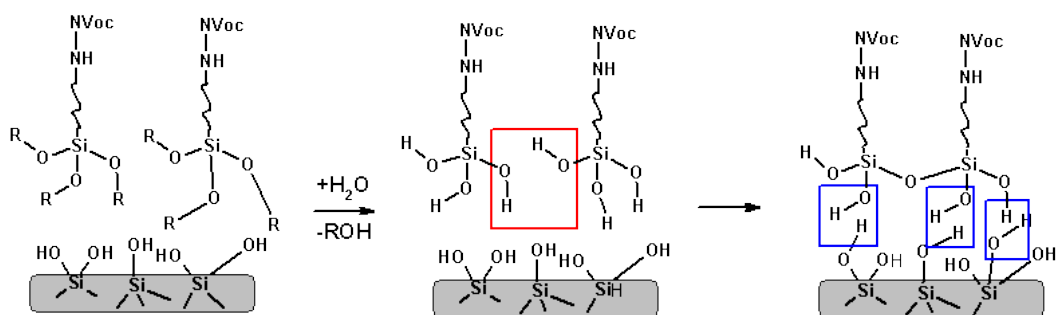


Abbildung 4.4.: Funktionalisierung einer Oberfläche durch Kondensation des Silans **6**. Zuerst werden die Triethoxygruppen hydrolysiert, anschließend finden Kondensationen zwischen den Silanen und zwischen Silanen und dem Substrat statt.

an der Grenzfläche $SiOH$ -Gruppen zu erzeugen. Es bot sich ein Alkoxysilan, wie das hier verwendete Triethoxysilan, als Ankergruppe an, da es durch Kondensationsreaktionen kovalente Bindungen zu $SiOH$ -Gruppen aufbauen kann. Da es sich hier um ein trivalentes Silan handelte, waren bis zu drei Bindungen zum Substrat (Abb. 4.4, blau) und benachbarten Silanen (Abb. 4.4, rot) möglich, so dass eine Schicht eines vernetzten Polysiloxans entstand. Es wurden Monolagen größerer Stabilität und höherer Belegungsdichte als mit di- oder monovalenten Ankergruppen erwartet. Der genaue Ablauf der Kondensation sollte empfindlich von den experimentellen Parametern wie Lösungsmittel, Temperatur und Reaktionszeit abhängen [24, 27, 28, 29, 30, 31]. Eine 0,1%ige Lösung des Silans **6** in Toluol hat sich bei einer Reaktionszeit von 16 Stunden als geeignete Bedingung erwiesen. Der Erfolg der Funktionalisierung wurde durch Messung der UV-Vis-Absorption überprüft. Deshalb wurde bei jedem Ansatz mindestens ein Quarzsubstrat verwendet, da Quarz im Gegensatz zu Glas im Bereich der Absorption des Silans **6** transparent ist. In Abbildung 4.5 ist ein typisches Absorptionsspektrum eines funktionalisierten Quarzträgers dargestellt. Deutlich zu sehen ist das Absorptionsmaximum bei 350 nm und eine Schulter bei ca. 300 nm. Die Bande bei 350 nm ist charakteristisch für das NVoc-geschützte Amin.

4.1.3. Photolyse der NVoc-Gruppen

Um die Abspaltung der NVoc-Gruppen zu untersuchen, wurden die funktionalisierten Substrate bei 365 nm mit einer Xenondampflampe mit einer Leistung von $1,06 \text{ mW/cm}^2$ bestrahlt. Dabei wurden die NVoc-Gruppen durch die in Abbildung 4.6 beschriebene Photolyse entfernt. Nach den Bestrahlungen wurden die Substrate mit THF gewaschen um Abspaltungsprodukte der Photolyse zu entfernen. Die Abspaltung wurde durch die Abnahme des Absorptionsmaximums bei 350 nm verfolgt.

In Abbildung 4.7 ist die Absorption eines funktionalisierten Quarzsubstrats in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer dargestellt. Das Signal bei 350 nm nahm um ca. 60% nach einer Bestrahlung für 2400 s ab. Eine weitere Minimierung der Absorption durch eine längere Belichtung war nicht möglich.

Das unvollständige Verschwinden der Bande bei 350 nm wurde bereits von del Campo et. al [22] untersucht. Sie verglichen das Verhalten von NVoc-geschützten Amin-, Hydroxy- und Carboxy-Gruppen. Während bei den Hydroxy- und Carboxy-

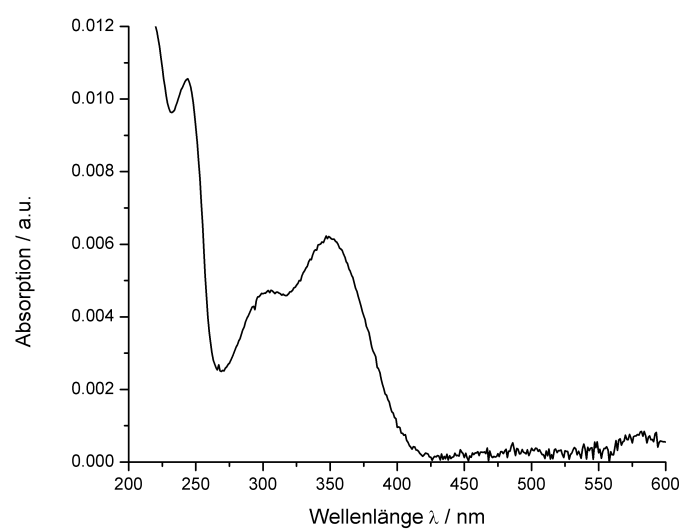


Abbildung 4.5.: Absorptionsspektrum eines mit dem Verbindung **6** funktionalisier-
ten Quarzsubstrats

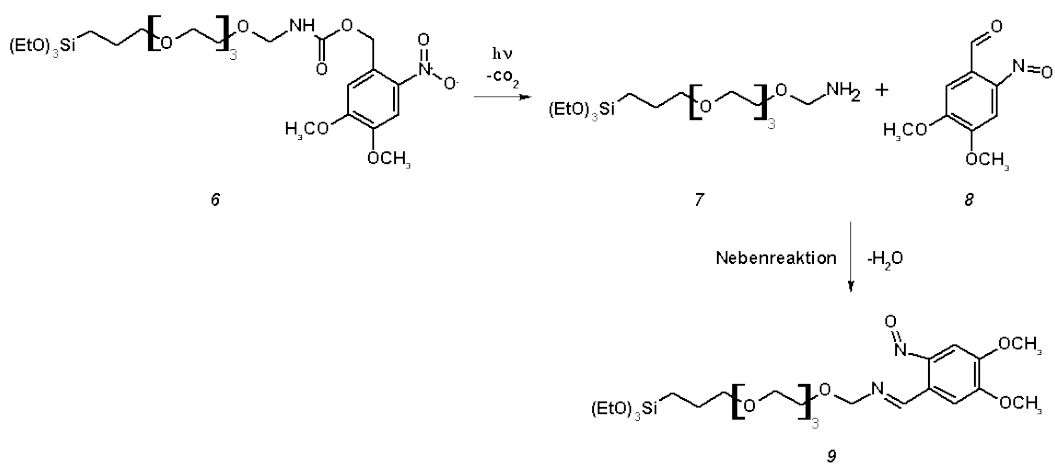


Abbildung 4.6.: Photochemische Entschützung zum Amin **7** und die mögliche Ne-
benreaktion zum Imid **9**

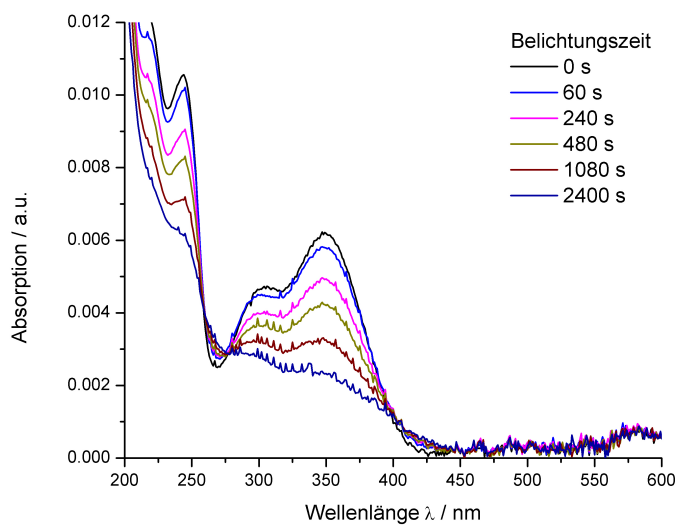


Abbildung 4.7.: Absorptionsspektrum eines mit dem Silan **6** funktionalisierten Quarzsubstrats in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit

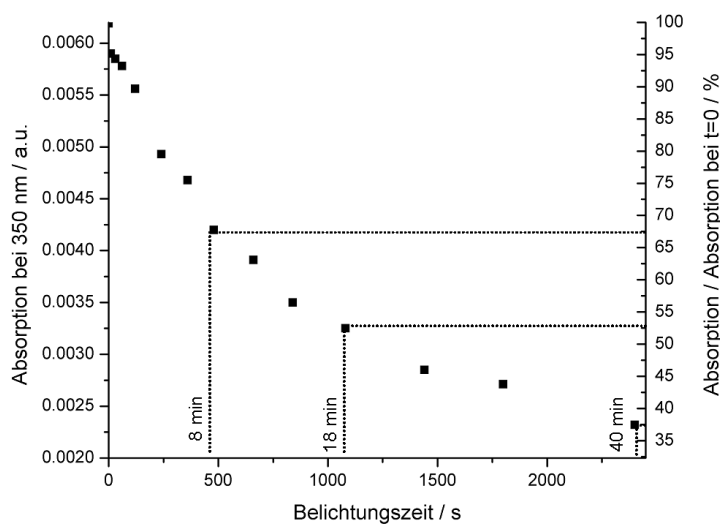


Abbildung 4.8.: Absorption des funktionalisierten Substrats bei 350 nm in Abhängigkeit von der Belichtungszeit; an der linken Ordinaten sind die absoluten Werte der Absorption aufgetragen und an der rechten die relative Absorption im Vergleich zur Absorption vor der Belichtung.

Funktionalitäten diese Absorption nach ausreichend langer Belichtung komplett verschwand, sank das Signal der Amin-Komponente nicht unter 40 % des Ausgangswertes. Der Grund dafür ist, dass das freigesetzte Amin **7** und das Aldehyd **8**, wie in Abbildung 4.6 beschrieben, teilweise eine Nebenreaktion zum Imid **9** eingehen. Das Imid **9** absorbiert wahrscheinlich ebenfalls in diesem Spektralbereich [22].

In Abbildung 4.8 ist die Absorption bei 350 nm gegen die Bestrahlungszeit aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Absorption mit zunehmender Dauer der Bestrahlung immer weniger abnimmt. Nach achtminütiger Belichtung ist das Signal bereits auf ca. 65% des Anfangswertes gesunken, nach 18 Minuten auf ca. 55% und nach 40 Minuten auf den niedrigst möglichen Wert von knapp 40%.

4.2. Dekoration

Der nächste Schritt bestand darin, eine Methode zu finden, mit der die entschützten Amine nachgewiesen werden können. Durch Immobilisierung einer Dekoration an den reaktiven Aminen sollte dies möglich sein. Eine in Strukturen bestrahlte Oberfläche sollte also nach der Dekoration einen Kontrast zwischen belichteten und nicht belichteten Bereichen zeigen. Dazu wurden die funktionalisierten Substrate durch Chrom-Masken in $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Quadraten oder $100 \mu\text{m}$ breiten Streifen für 8 oder 18 Minuten belichtet. Die Belichtungszeiten wurden anhand der Ergebnisse aus den Absorptionsspektren nach unterschiedlich langen Belichtungen im vorangegangenen Abschnitt (Abb. 4.7 und Abb. 4.8) festgelegt.

Der grundlegende Anspruch an die Dekoration war, die belichteten Regionen der Oberfläche möglichst selektiv zu markieren. Es haben sich zwei Arten als geeignet herausgestellt. Sie werden in diesem Kapitel vorgestellt.

4.2.1. Farbstoffdekoration

Nach der Belichtung sollten die freien Amine wie in Abbildung 4.9 beschrieben, durch kovalente Anbindung des Cy5-Fluoreszenzfarbstoffs, über eine Biotin-Streptavidin-Brücke, markiert werden. Dazu wurden die Amine zunächst mit N-Hydroxysuccinimid-aktiviertem Biotin (Biotin-NHS) und danach mit Cy5-markiertem Streptavidin umgesetzt. Biotin eignete sich besonders gut als Verbindungsstück, da es über seine Carboxygruppe eine kovalente Bindung zum Amin aufbauen kann und eine sehr hohe Affinität zu Streptavidin hat. Streptavidin ist ein Protein, das über

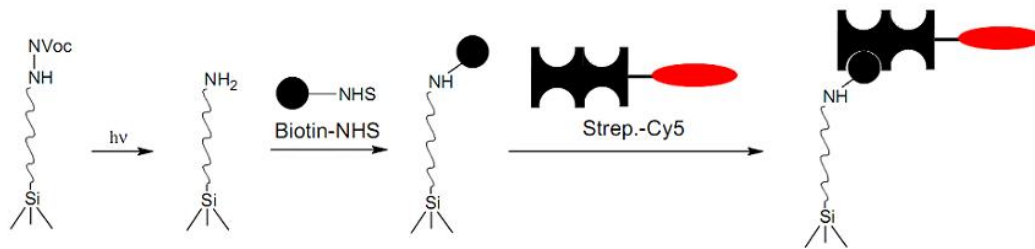
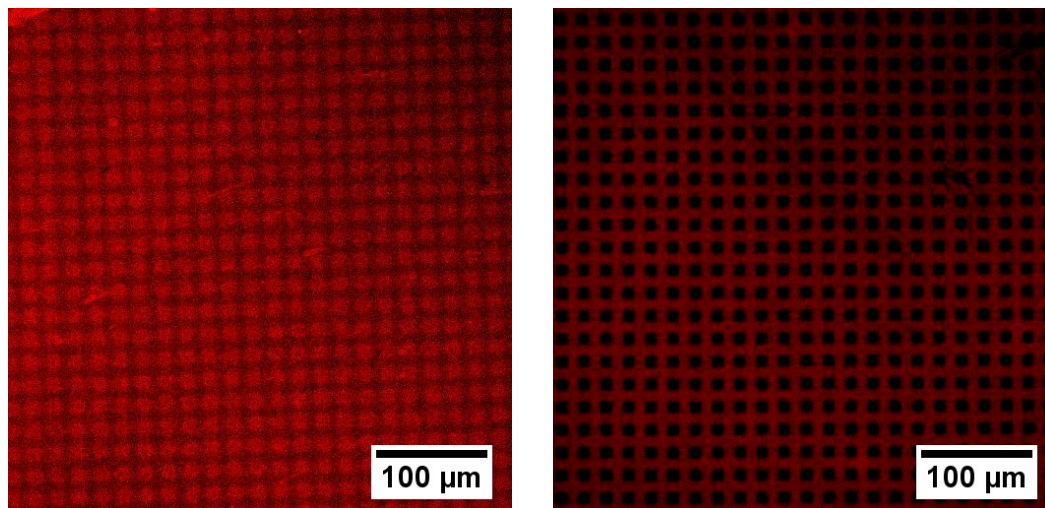


Abbildung 4.9.: Dekoration der belichteten Oberfläche mit Cy5-Farbstoff



(a) Nach der Bestrahlung für 8 Minuten

(b) Nach der Bestrahlung für 18 Minuten

Abbildung 4.10.: Farbstoffdekorierete Oberflächen nach Bestrahlungen bei 365 nm durch eine Maske mit $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Quadraten

vier funktionelle Gruppen eine sehr stabile Bindung zu Biotin aufbauen kann. Die starke Biotin-Streptavidin-Wechselwirkung sollte dazu führen, dass die belichteten Regionen ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Quadrate) nach der Dekoration in einem Fluoreszenzmikroskop detektiert werden können.

Ergebnisse In Abbildung 4.10 sind die Fluoreszenzbilder zweier solcher Proben dargestellt. Aufgenommen wurden sie mit einem konfokalen Laserrastermikroskop (LRM).

Bei der Probe, die 8 Minuten belichtet wurde, sind in Abbildung 4.10a die belichteten Bereiche durch die stärkere Fluoreszenz erkennbar, da dort der Farbstoff wie

in Abbildung 4.9 beschrieben angebunden wurde. Außerhalb der belichteten Quadrate ist lediglich eine schwache Fluoreszenz zu beobachten. Eine Behandlung für 10 Minuten im Ultraschallbad konnte keine Veränderung bewirken.

In Abbildung 4.10b ist die LRM-Aufnahme der Probe dargestellt, die 18 Minuten bestrahlt wurde. Die Quadrate zeigen hier eine geringere Fluoreszenz als die Umgebung.

Diskussion Dieses Ergebnis deutet zwei wichtige Erkenntnisse für das weitere Vorgehen an. Zunächst einmal bleibt festzuhalten, dass der Farbstoff nach einer Belichtungszeit von 8 Minuten wie erwartet vorwiegend in den belichteten Bereichen gebunden wurde. Die geringe Fluoreszenz in der Umgebung der Quadrate ist wahrscheinlich überwiegend auf eine unspezifische Wechselwirkung zurückzuführen. Das Ultraschallbad führte nicht dazu, dass sich die Menge des Farbstoff in den Quadraten verringerte. Dies ist ein deutliches Zeichen für die kovalente Bindung des Farbstoffs an das Substrat.

Das Ergebnis der Probe die 18 Minuten bestrahlt wurde, liefert die zweite Erkenntnis. Erwartet wurde, dass eine längere Belichtungszeit zu einer höheren Dichte an reaktiven Aminen und damit zu einem deutlicheren Kontrast zwischen belichteten und nicht belichteten Bereichen führen sollte. Die Aufnahme in Abbildung 4.10b sieht jedoch anders aus. Deutlich zu erkennen ist, dass innerhalb der Quadrate deutlich weniger Farbstoff gebunden ist als nach kürzerer Belichtungszeit in Abbildung 4.10a. Dies zeigt, dass dort wahrscheinlich weniger freie Amine vorhanden sind. Der Grund könnte darin liegen, dass bei zu langer Bestrahlungszeit nach der NVoc-Abspaltung eine Zersetzung der Polysiloxanschicht eintritt. Was genau passiert, kann hier nicht näher bestimmt werden. Es geht jedoch wahrscheinlich die Amin-Funktionalität verloren. Die Abnahme der Absorption bei 350 nm kann also nicht in jedem Fall mit einer Zunahme an reaktiven Aminen gleichgesetzt werden.

4.2.2. Dekoration mit Goldkolloiden

Bei der am Ende der Arbeit angestrebten Nahfeldstrukturierung sollen Strukturen geschaffen werden, die wesentlich kleiner sind als das Brechungslimit des Lichts. Um eine laterale Auflösung in diesem Bereich zu erhalten, sollte eine Dekoration gefunden werden, die nicht mit optischen Mitteln detektiert wird.

Eine Auflösung im Nanometerbereich kann mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) erhalten werden. Deshalb war das Ziel, Goldkolloide an die belichteten Strukturen zu binden, da sie mit einem REM leicht identifiziert werden können. Ein Partikeldurchmesser von einigen Nanometern schien geeignet, um die belichteten Regionen möglichst genau markieren zu können. Es wurden Partikel mit einem Durchmesser von 20 nm benutzt, die durch eine negativ geladene Citratschale vor Aggregation geschützt wurden. Für die Art der Adsorption an der Oberfläche wurden zwei Möglichkeiten untersucht. Entweder die Kolloide sollten elektrostratisch oder durch eine kovalente Bindung an den Aminen adsorbiert werden. Beide Fälle werden in diesem Kapitel betrachtet.

4.2.2.1. Elektrostatische Adsorption

Die silanisierten Oberflächen wurden vor der Dekoration für 8 Minuten in $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Quadraten belichtet. Da sowohl die Amine als auch die Citrathülle der Goldkolloide geladene Gruppen tragen, sollte die Wechselwirkung zwischen beiden Partnern empfindlich vom pH-Wert abhängen. Je weiter sich der pH-Wert vom neutralen in den sauren Bereich bewegt, desto ausgeprägter wird die positive Ladung an den Aminen ($pK_S \approx 9-10^1$). Die Citrathülle trägt vom neutralen bis in den leicht sauren Bereich eine negative Ladung ($pK_{S1} = 3,13^2$). In einem leicht sauren Milieu ($pH \leq 7$) sollte demnach das Amin eine positive Ladung tragen und attraktiv auf die negative geladenen Goldkolloide, wie in Abbildung 4.11 gezeigt wird, wirken.

Ergebnisse In Abbildung 4.13 ist die REM-Aufnahme einer bei $pH=5,8$ dekorierten Oberfläche zu sehen. In den belichteten Bereichen (Quadrate in Abb. 4.13b) befanden sich etwas weniger Kolloide als in den nicht belichteten (Umgebung in Abb. 4.13a). Der Unterschied in den Belegungsdichten war, wie in den beiden vergrößerten Aufnahmen in Abbildung 4.13a und 4.13b zu sehen ist, gering. Dekorationen bei $pH=8,8$ ergaben ein ähnliches Ergebnis. Auch hier war die Partikeldichte außerhalb der Quadrate etwas größer als innerhalb.

In Abbildung 4.14 ist die REM-Aufnahme einer bei $pH=3,9$ dekorierten Probe zu sehen. Die Goldkolloide befanden sich gleichermaßen auf dem gesamten Substrat, so

¹In Anlehnung an typische pK_S -Werte primärer Amine [32]

² pK_S -Wert für die einfache Deprotonierung freier Zitronensäure [33]

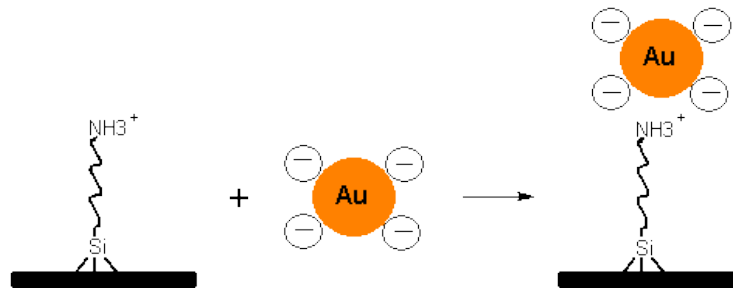
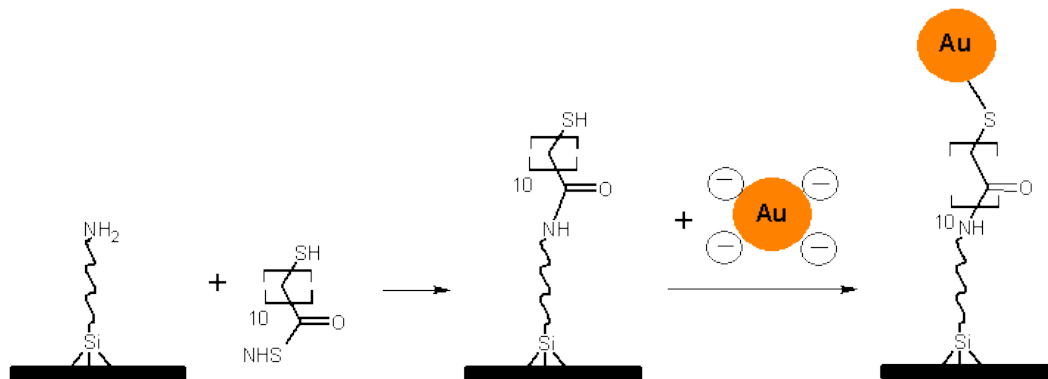
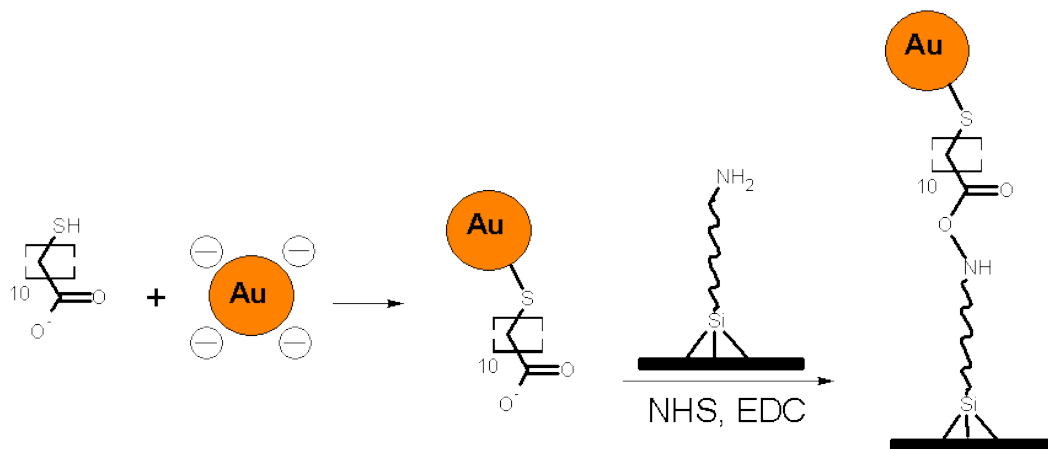


Abbildung 4.11.: Elektrostatische Adsorption der Goldkolloide an die durch die Belichtung entstandenen freien Amine



(a) Umfunktionalisierung der Amine zu Thiolen und anschließende Anbindung der Goldkolloide



(b) Funktionalisierung der Goldkolloide und anschließende Anbindung an die Amine

Abbildung 4.12.: Kovalente Anbindung der Goldkolloide an die durch die Belichtung entstandenen freien Amine über 11-Mercaptoundecansäure (11-MUS)

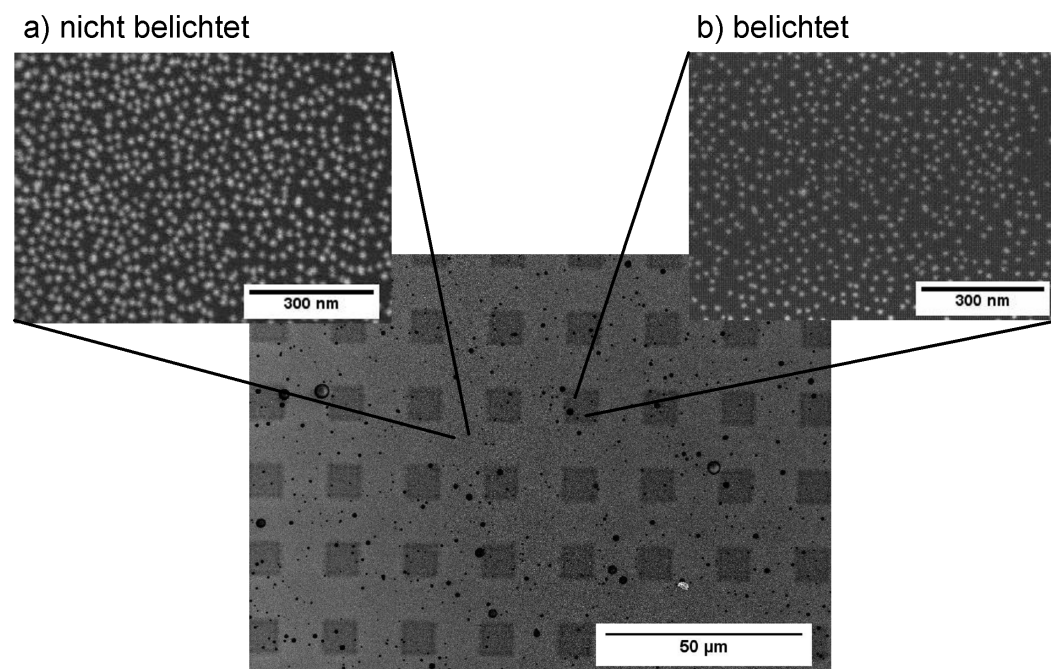


Abbildung 4.13.: REM-Aufnahmen der Dekorationen mit citratgeschützten Goldkolloiden bei pH=5,8. In den belichteten Quadraten ist die Belagungsdichte mit Goldkolloiden etwas geringer als in der nicht belichteten Umgebung.

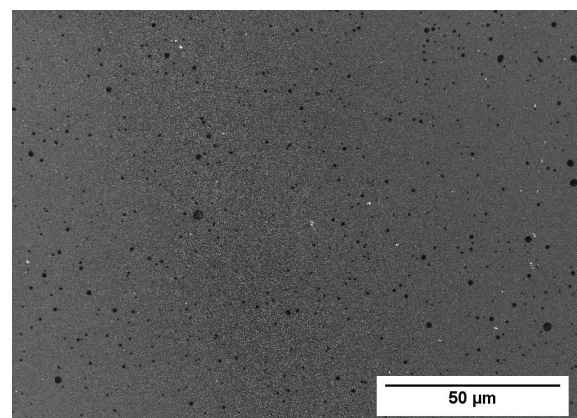


Abbildung 4.14.: REM-Aufnahmen der Dekorationen mit citratgeschützten Goldkolloiden bei pH=3,9.

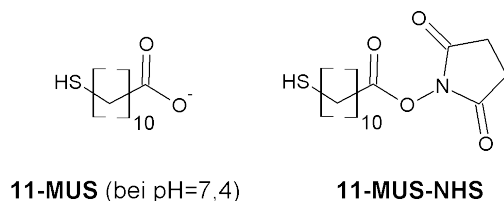


Abbildung 4.15.: 11-MUS in der deprotonierten Form und 11-MUS nach Aktivierung mit NHS

dass kein Unterschied zwischen belichteten und nicht belichteten Regionen erkannt werden konnte. Untersuchungen bei pH=4,5 lieferten das gleiche Ergebnis.

Bei pH-Werten unter 3,6 fielen die Gold-Partikel als Niederschlag aus.

Diskussion Der Grund für das Verhalten der Goldkolloide bei pH-Werten um den Neutralpunkt (5,8 bis 8,8) liegt vermutlich daran, dass es zwischen dem freien Elektronenpaar des Amins und der negativ geladenen Citrathülle zu einer Repulsion kommt. Offensichtlich gibt es jedoch über einen weiten pH-Werte-Bereich eine zumindest leicht ausgeprägte attraktive Wechselwirkung zwischen den Kolloiden und den NVoc-geschützten Molekülen.

Bei leicht sauren pH-Werten (3,6 bis 4,5) ist die elektrostatische Anziehung des Citrats zu den Amingruppen gerade so groß, dass kein Unterschied zwischen der Anziehung zu den freien Aminen und der zu den NVoc-geschützten Aminen erkannt werden kann.

Im stark sauren Bereich können die Goldkolloide nicht verwendet werden, da sie aufgrund der Protonierung der Citrathülle ihre negative Ladung verlieren und aggregieren.

Citratgeschützte Goldkolloide scheiden nach diesem Ergebnis aus zwei Gründen als Dekoration aus. Erstens, es ist zwar ein Kontrast zu erkennen, aber keine hohe Selektivität. Es befindet sich überall eine signifikante Menge an Kolloiden, in den belichteten Bereichen etwas weniger, in den übrigen etwas mehr. Zweitens war das Ziel, die belichteten Bereiche positiv zu dekorieren, hier jedoch wurde eine negative Markierung erreicht.

4.2.2.2. Kovalente Anbindung

Um eine deutlich positive Dekoration der Amine zu erhalten, sollte das Gold über kovalente Bindungen an den Aminen fixiert werden. Da bei der Farbstoffdekoration in Abschnitt 4.2.1 die Reaktion zwischen dem Amin und einer NHS-aktivierten Carboxygruppe des Biotins zufriedenstellende Ergebnisse lieferte, wurde auch hier auf eine NHS-aktivierte Carboxygruppe als Teil eines bifunktionellen Verbindungsstücks zwischen Amin und Gold zurückgegriffen. Als zweite Funktionalität wurde die Thiol-Gruppe gewählt, da über sie eine stabile Schwefel-Gold-Bindung möglich sein sollte. Diesen Ansprüchen entsprach 11-Mercaptoundecansäure (11-MUS) nach der Aktivierung mit NHS (11-MUS-NHS). Diese beiden Verbindungen sind in Abbildung 4.15 dargestellt.

Umfunktionalisierung des Amins zum Thiol

Die belichteten Oberflächen wurden in eine 11-MUS-NHS-Lösung und anschließend in die Golddispersion eingetaucht. In Abbildung 4.12a werden diese Reaktionen dargestellt. Auch hier wurden die citratgeschützten Partikel verwendet; die Affinität des Schwefels zu Gold sollte ausreichen, um die Citrathülle zu verdrängen. Durch anschließende Behandlung im Ultraschallbad sollten die nicht kovalent gebundenen Goldkolloide vom Substrat entfernt werden.

Ergebnisse Untersuchungen im REM zeigten jedoch ein anderes Ergebnis. Es war kein Kontrast zwischen belichteten und nicht belichteten Bereichen zu erkennen. Die Belegung der Oberfläche mit Goldkolloiden war über das gesamte Substrat homogen. Auch die Behandlung im Ultraschallbad führte nicht zu einer selektiven Entfernung der Partikel in den nicht belichteten Regionen.

Diskussion Wegen der hohen Affinität des Schwefels zu Gold war zu erwarten, dass die Kolloide in den belichteten Bereichen stabile Bindungen zur Oberfläche ausbilden würden. Behandlungen im Ultraschallbad sollten dann lediglich zu einer Abnahme der Belegungsdichte mit Kolloiden in den nicht belichteten Bereichen führen. Wahrscheinlich war das hier nicht möglich, da die Reaktion zwischen Thiolen und Gold gehemmt war. 11-MUS hat mit einer Kettenlänge von 11 C-Atomen eine zu große Länge, um das Molekül als linear annehmen zu können. Das heißt, dass sich

die Thiolgruppen nicht notwendigerweise an der Oberfläche befanden und deshalb möglicherweise nicht für die Reaktion zur Verfügung standen.

Funktionalisierung der Goldkolloide

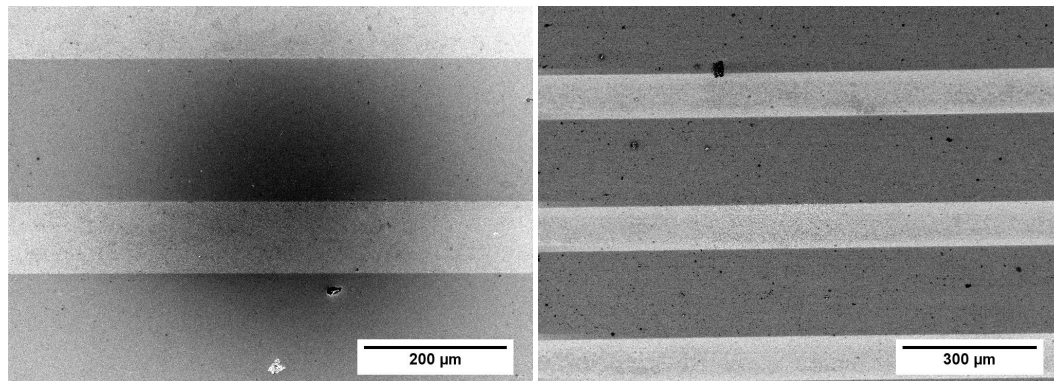
Um die sterische Hinderung bei der Reaktion zwischen den Goldkolloiden und den Thiolgruppen zu umgehen, wurden die Partikel zuerst mit 11-MUS-NHS oder 11-MUS funktionalisiert. Danach wurden die funktionalisierten Kolloide kovalent an die Amine gebunden. 11-MUS wurde für diese Reaktion durch NHS, wie in Abbildung 4.12b beschrieben, unter Verwendung von EDC als Katalysator, aktiviert.

Ergebnisse Bei der Funktionalisierung der Kolloide mit 11-MUS-NHS fielen die Goldkolloide kurze Zeit nach Beginn der Reaktion aus der Dispersion aus. Bei der Verwendung von 11-MUS hingegen wurde bei pH=7,4 eine stabile Dispersion erhalten. In einem Reaktionsschritt wurde anschließend 11-MUS mit NHS aktiviert und sofort an das freie Amin der Oberfläche gebunden.

In Abbildung 4.16 sind REM-Aufnahmen dieser dekorierten Oberflächen auf Siliziumsubstraten dargestellt. Die Dekoration zeigte sowohl nach achtminütiger (Abb. 4.16a) als auch nach achtzehnminütiger (Abb. 4.16b) Belichtungszeit einen deutlichen Kontrast zwischen den 100 μm breiten belichteten Streifen und den 200 μm breiten nicht belichteten Streifen. Für genauere Untersuchungen der Belegungsdichten in den belichteten und nicht belichteten Bereichen wurden Glassubstrate verwendet, da sie für die weiteren Untersuchungen in dieser Arbeit wichtig sind. Silizium als Trägermaterial wurde lediglich herangezogen, um experimentell leichter das Prinzip der Dekoration zeigen zu können.

In Abbildung 4.17 sind die Belegungsdichten der belichteten und nicht belichteten Bereiche auf Glas gegenübergestellt. In den nicht belichteten Bereichen befanden sich kaum Partikel, in den belichteten hingegen war die Oberfläche stark belegt.

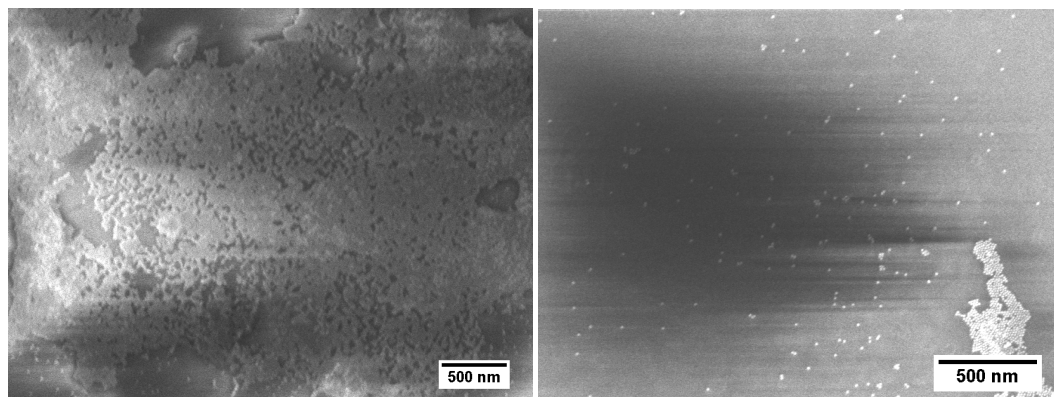
Diskussion Bei der Funktionalisierung der Goldkolloide mit 11-MUS-NHS wurde die negative geladene Citrathülle gegen das ungeladene 11-MUS-NHS-Molekül ausgetauscht. Damit ging die Repulsion zwischen den Teilchen verloren und sie aggregierten. 11-MUS ist bei pH=7,4 hingegen negativ geladen (Abb. 4.15), die elektrostatische Abstoßung stabilisierte die Dispersion.



(a) Dekoration nach 8-minütiger Belichtung

(b) Dekoration nach 18-minütiger Belichtung

Abbildung 4.16.: REM-Aufnahmen der mit Goldpartikeln dekorierten Amine auf Siliziumsubstraten. Die Oberflächen wurden vor der Dekoration in $100\ \mu\text{m}$ breiten Streifen im Abstand von $200\ \mu\text{m}$ durch eine Maske belichtet.



(a) Belichteter Bereich

(b) Nicht-belichteter Bereich

Abbildung 4.17.: REM-Aufnahmen der Belegungsdichten nach der Dekoration auf einem Glassubstrat.

Die oben beschriebene Aggregation konnte bei der Aktivierung der 11-MUS mit NHS, wobei ebenfalls negative Ladung verloren geht, vermieden werden, indem sie erst vorgenommen wurde, als sich bereits das belichtete Substrat in der Dispersion befand. 11-MUS reagiert dann mit NHS, bevor jedoch die negative Ladung an den Kolloiden so gering wurde, dass sie hätten aggregieren können, wurden sie an die Oberfläche gebunden.

In Abbildung 4.17 ist ein sehr deutlicher Kontrast zwischen belichteten und nicht belichteten Bereichen der Oberfläche zu erkennen. Der zuletzt beschrittene Weg über die Funktionalisierung der Goldkolloide mit 11-MUS und die anschließende Aktivierung mit NHS brachte den gewünschten Erfolg. Hiermit wurde das Ziel erreicht, die belichteten Regionen selektiv und positiv zu markieren. Außerdem ist die Detektion der Goldkolloide mit dem REM experimentell leicht umzusetzen und kann im Nanometerbereich aufgelöst werden.

4.3. Zwei-Photonen-Strukturierung

In diesem Kapitel wird die Photolyse der NVoc-Gruppen durch Zwei-Photonen-Absorption bei 780 nm diskutiert. Diese Wellenlänge wurde als Kompromiss zwischen dem Zwei-Photonen-Absorptionsmaximum des NVoc-geschützten Amins (700 nm) und der Resonanzwellenlänge der später verwendeten Hörnchen (ca. 860 nm) gewählt. Ein Zwei-Photonen-Prozess wurde für die Strukturierung einem Ein-Photonen-Prozess vorgezogen, da Zwei-Photonen-Reaktionen, wie in der Einleitung beschrieben (Kapitel 2.2.4), empfindlicher von der Feldstärke abhängen und deshalb kontrollierter und auf kleinerem Raum durchgeführt werden können.

4.3.1. Fernfeldstrukturierung

Als erstes wurde der Frage nachgegangen, ob es möglich ist, durch Bestrahlung bei 780 nm mit einem Zwei-Photonen-Prozess Strukturierungen vorzunehmen. Da für Zwei-Photonen-Absorptionen hohe Feldstärken benötigt werden, wurde die Belichtung mit einem femtosekunden-gepulsten $Ti : Sa$ -Laser in einem konfokalen Laserrastermikroskop (LRM) vorgenommen. Damit konnten die Bestrahlungsdosen systemtisch bis zu hohen Werten verändert werden, außerdem ermöglichte die Kombination mit einem konfokalen LRM das Erzeugen definierter Strukturen, indem die

Oberfläche an den gewünschten Stellen mit einem fokussierten Strahl abgerastert wurde.

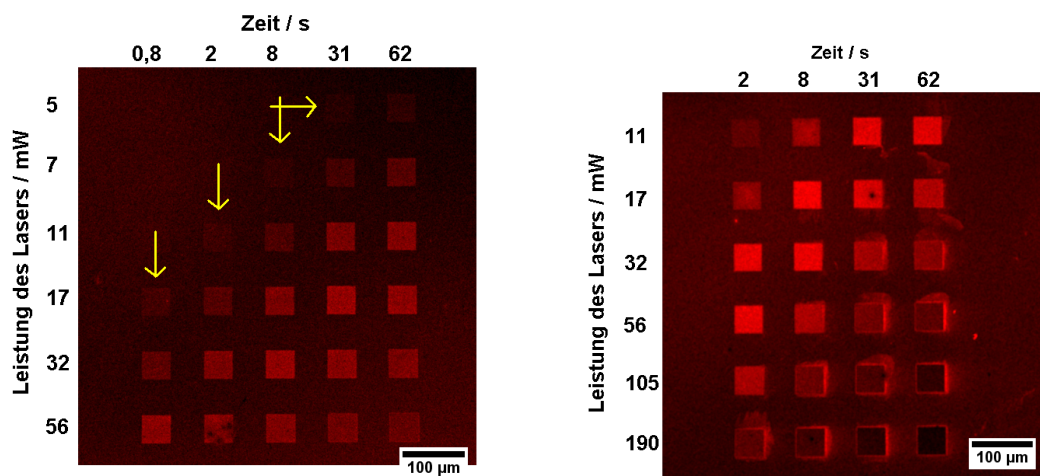
Durch die systematische Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Dosis der Bestrahlung bei 780 nm D_{780} und Aktivierung der Amine, sollten Kenntnisse der photoempfindlichen Eigenschaften der Oberfläche gewonnen werden. Dabei stand zunächst die Frage im Vordergrund, welche Mindestdosis notwendig ist, um entschützte Amine nachweisen zu können. Außerdem sollte herausgefunden werden, wie sich das Silan bei Bestrahlungen oberhalb dieser Schwellendosis verhält und was die optimale Dosis für möglichst kontrastreich markierte Strukturen ist. Bei der Ein-Photonen-Reaktion im vorherigen Abschnitt (Kapitel 4.2) wurde eine fixe Intensität bei verschiedenen Belichtungszeiten verwendet. Da die Zwei-Photonen-Reaktion jedoch empfindlich von der Intensität der Bestrahlung abhängen sollte, wurden für diese Untersuchungen sowohl die Intensitäten als auch die Belichtungszeiten variiert. Dazu wurden funktionalisierte Glassubstrate mit unterschiedlichen Leistungen des $Ti : Sa$ -Lasers I_{780} und für unterschiedlich lange Zeitintervalle t bei 780 nm in $45 \times 45 \mu m^2$ -Quadraten bestrahlt. Um den Grad der Bestrahlung bei 780 nm in eine physikalische Größe fassen zu können, wurde die Dosis D_{780} der Bestrahlung definiert als:

$$D_{780} = I_{780}^2 \cdot t \quad (4.1)$$

Der Unsicherheitsbereich ergibt sich aus der Messungenauigkeit der Leistung ΔI_{780} über die Gaußsche Fehlerfortpflanzung.

$$\Delta D_{780} = \frac{\partial D_{780}}{\partial I_{780}} \cdot \Delta I_{780} = 2 \cdot I_{780} \cdot t \cdot \Delta I_{780} \quad (4.2)$$

Ergebnisse Wie in den Abbildungen 4.18 und 4.19 zu erkennen ist, wurde in der Vertikalen die Intensität des Lasers und in der Horizontalen die Belichtungszeit variiert. In Abbildung 4.18 sind die LRM-Bilder von Cy5-farbstoffdekorierten Oberflächen dargestellt. Zu erkennen ist, dass eine Mindestdosis existiert, bei der ein Kontrast zwischen den belichteten Quadraten und der Umgebung sichtbar wird. Die Schwelle wurde für die Bestrahlungen bei $(17 \text{ mW})^2 \cdot 0,8 \text{ s}$, $(11 \text{ mW})^2 \cdot 2 \text{ s}$, $(7 \text{ mW})^2 \cdot 8 \text{ s}$ und $(5 \text{ mW})^2 \cdot 31 \text{ s}$ gerade überwunden. Diese Quadrate sind in Abbildung 4.18 mit Pfeilen markiert.



(a) Schwellendosen für die Visualisierung der Belichtung (Pfeile)

(b) Umkehrung des Kontrasts

Abbildung 4.18.: LRM-Aufnahme der Farbstoffdekoration nach der Belichtung der Oberfläche in $45 \times 45 \mu\text{m}^2$ mit verschiedenen Intensitäten des Lasers und für unterschiedlich lange Zeitintervalle.

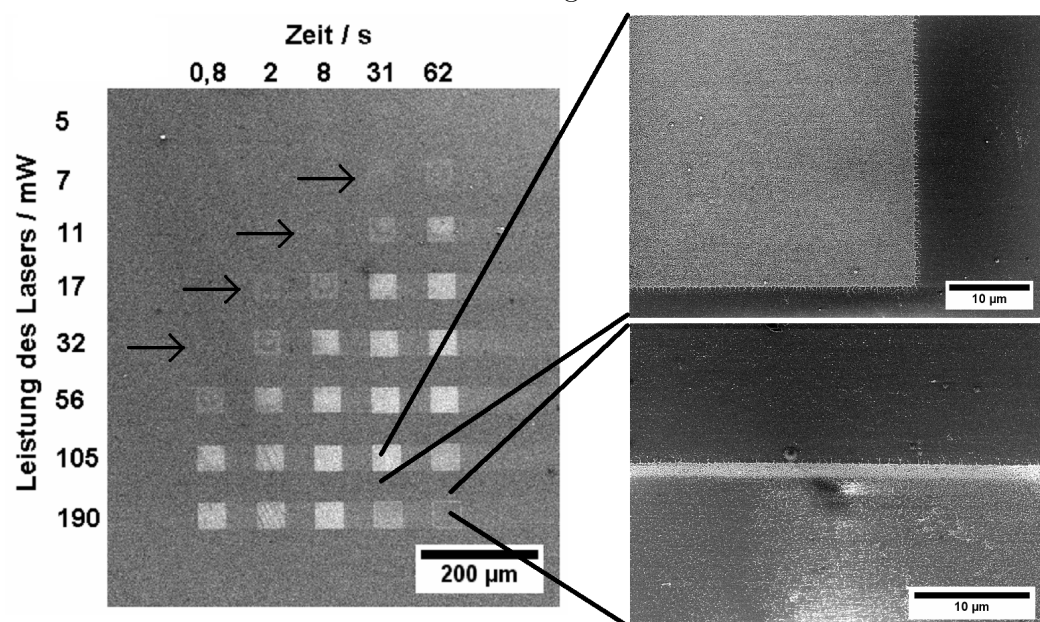


Abbildung 4.19.: REM-Aufnahme der Gold-Dekoration nach der Belichtung der Oberfläche in $45 \times 45 \mu\text{m}^2$ mit verschiedenen Intensitäten des Lasers und für unterschiedlich lange Zeitintervalle. Die Pfeile markieren die Schwellendosen für die Visualisierung der Strukturen.

Dauer	Leistung	Dosis
t/s	I_{780}/mW	$D_{780}/\mu W^2 s$
0,8	17(± 1)	231(± 27)
2	11(± 1)	242(± 44)
8	7(± 1)	392(± 112)
31	5(± 1)	775(± 310)

Tabelle 4.1.: Schwellendosis der Bestrahlung für die Visualisierung mit Cy5-Farbstoff.

Dauer	Leistung	Dosis
t/s	I_{780}/mW	$D_{780}/\mu W^2 s$
0,8	32(± 2)	819(± 102)
2	17(± 1)	578(± 68)
8	11(± 1)	968(± 176)
31	7(± 1)	1519(± 434)

Tabelle 4.2.: Schwellendosis der Bestrahlung für die Visualisierung mit Goldkolloiden.

In Abbildung 4.19 ist eine REM-Aufnahme einer goldkolloiddekorierten Probe zu sehen. Das Ergebnis sieht dem der Farbstoffdekoration ähnlich. Auch hier existiert eine Schwellendosis, bei der gerade ein Kontrast zwischen Quadraten und Umgebung erkennbar ist. Dieser Wert liegt jedoch etwas über dem der Farbstoffvisualisierung. Die Quadrate wurden für die Dosen $(32 \text{ mW})^2 \cdot 0,8 \text{ s}$, $(17 \text{ mW})^2 \cdot 2 \text{ s}$, $(11 \text{ mW})^2 \cdot 8 \text{ s}$ und $(7 \text{ mW})^2 \cdot 31 \text{ s}$ gerade sichtbar und sind in Abbildung 4.19 mit Pfeilen gekennzeichnet.

Die Schwellendosen wurden für die beiden Dekorationsmethoden nach Gleichung 4.1 berechnet und sind in den Tabellen 4.1 und 4.2 angegeben.

Weitere Bestrahlungen oberhalb dieser Grenzen führte in beiden Fällen zu einer deutlicheren Wahrnehmung der Dekoration, bis schließlich ein maximaler Kontrast erreicht wurde. Mit der Farbstoffdekoration lag dieser bei ca. $D_{780} = 2.000 \mu W^2 s$ bis $D_{780} = 8.000 \mu W^2 s$ und mit der Golddekoration in einem größeren Wertebereich von ca. $D_{780} = 20.000 \mu W^2 s$ bis $D_{780} = 190.000 \mu W^2 s$. Bei weiterer Erhöhung der Dosis nahm der Grad der Dekoration graduell wieder ab. Bei der Farbstoffmarkierung

führte dies sogar zu einer geringeren Fluoreszenz in den belichteten Quadraten als in der nicht belichteten Umgebung.

Diskussion Die Ergebnisse zeigen, dass es einer Mindestdosis bedarf, um eine erkennbare Dekoration zu ermöglichen. Der genaue Wert ist dabei auch von der Art der Dekoration abhängig. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in den unterschiedlichen Messmethoden und in der sicherlich nicht gleich stark ausgeprägten Selektivität der beiden Markierungsmethoden. Die Ergebnisse aus den Tabellen 4.1 und 4.2 quantifizieren den genannten Unterschied der Schwellendosen für die unterschiedlichen Dekorationen. Darüber hinaus ist aber auch zu erkennen, dass die jeweiligen Werte bei derselben Dekoration ebenfalls voneinander abweichen. Für den Farbstoff variieren sie von $2,2 \cdot 10^2 \mu\text{W}^2\text{s}$ bis $7,8 \cdot 10^2 \mu\text{W}^2\text{s}$ und für Gold von $8,2 \cdot 10^2 \mu\text{W}^2\text{s}$ bis $15,2 \cdot 10^2 \mu\text{W}^2\text{s}$. Der Grund dafür ist wahrscheinlich vor allem in einem systematischen Messfehler zu suchen, da die Parameter der Bestrahlung in relativ großen Schritten verändert wurden. Für die Betrachtungen in dieser Arbeit sind diese Abweichungen jedoch nicht signifikant. Die Messungen in den Abbildungen 4.18 und 4.19 wurden für Dosen über fünf Größenordnungen durchgeführt. Für das Ergebnis ist deshalb in erster Linie die Größenordnung der Schwellendosis wichtig.

Die Zunahme des Kontrasts bei Erhöhung der Strahlendosis über den Schwellenwert hinaus wurde erwartet, da höhere Dosen zu einer größeren Dichte an reaktiven Aminen und damit zu mehr Anbindungsmöglichkeiten für die Dekoration führen sollten. Diese Erklärung gibt jedoch keinen Aufschluss darüber, warum bei verstärkter Bestrahlung ein Maximum durchlaufen wird und sich der Kontrast für sehr hohe Strahlungsdosen umkehrt. Aber dieses Phänomen ist nicht neu, bereits bei der Ein-Photonen-Bestrahlung in Kapitel 4.2.1 wurde festgestellt, dass sich der Kontrast zwischen belichteten und nicht belichteten Regionen bei Erhöhung der Belichtungsdauer von 8 auf 18 Minuten von einer positiven zu einer negativen Markierung umkehrte. In der zugehörigen Diskussion wurde gefolgert, dass es wahrscheinlich zu einer Zersetzung der Oberflächenfunktionalisierung kommt, bei der die Amin-Funktionalitäten verloren gehen. Gleiches könnte auch hier gelten.

4.3.2. Nahfeldstrukturierung

Nachdem in Abschnitt 4.3.1 die Zwei-Photonen-Strukturierung im Fernfeld erfolgreich war, wird in diesem Teil des Kapitels auf die Erzeugung von Strukturen mit-

tels Zwei-Photonen-Bestrahlung über Nahfelder eingegangen. Die Nahfelder wurden durch Plasmonenresonanz von hörnchenförmigen Goldnanopartikeln hervorgerufen. Dabei befanden sich die Hörnchen auf der photoempfindlichen Oberfläche.

Vor der Funktionalisierung der Glassubstrate mit dem photoempfindlichen Silan wurden die Goldhörnchen mit der in Kapitel 2.1.6 beschriebene Methode auf dem gleichen Substrat hergestellt. Die optischen Eigenschaften der Partikel wurden durch die experimentellen Parameter bestimmt und durch Messung der Extinktionsspektren überprüft. Ein typisches Spektrum ist in Abbildung 4.20 dargestellt. Dort sind zwei deutliche Extinktionsmaxima bei ca. $\lambda = 1200$ bis 1250 nm und $\lambda = 850$ bis 860 nm zu sehen. Sie korrespondieren zu den erwarteten Resonanzmoden $c1$ und $u1$ (siehe Kapitel 2.1.6). Außerdem ist ein schwaches Signal knapp unterhalb von $\lambda = 600$ nm zu erkennen. Diese Extinktion ist wahrscheinlich der Resonanz $c2$ zuzuordnen [16]. Für die Zwei-Photonen-Bestrahlung werden Wellen mit $\lambda = 780$ nm verwendet. Die Extrinktionsbanden sind so breit, dass auch dort noch eine ausreichende Resonanz vorhanden ist. Das Spektrum in Abbildung 4.20 lässt vermuten, dass mit 780 nm vor allem die $u1$ -Resonanz angesprochen wird. Eventuell ist es damit aber auch möglich die $c2$ -Schwingung auszulösen.

4.3.2.1. Farbstoffvisualisierung der Feldverstärkung

Um die Feldverstärkung durch die Hörnchen zu zeigen, wurden die funktionalisierten Substrate, auf denen sich die Hörnchen befanden, belichtet. Da eine Anregung der $u1$ -Resonanz sehr wahrscheinlich, aber eventuell auch die der $c2$ -Resonanz möglich sein sollte, wurden verschiedene Proben für beide Polarisationsrichtungen hergestellt. Nach der Bestrahlung wurden die Oberflächen auf die bekannte Art (Kapitel 4.2.1) mit Cy5-Farbstoff dekoriert. Mit einem konfokalen LRM wurde anschließend die Schwellendosis für die Belichtung bei Anwesenheit von Goldhörnchen bestimmt und mit dem Wert bei Abwesenheit der Partikel verglichen, um so die Auswirkungen des Nahfeldes quantifizieren zu können. Danach wurden die belichteten Bereiche mit stärkerer Vergrößerung betrachtet. Durch die parallele Aufnahme von Fluoreszenz- und Reflektionsbildern konnte der Ort der Fluoreszenz mit dem Ort der stark reflektierenden Hörnchen verglichen werden.

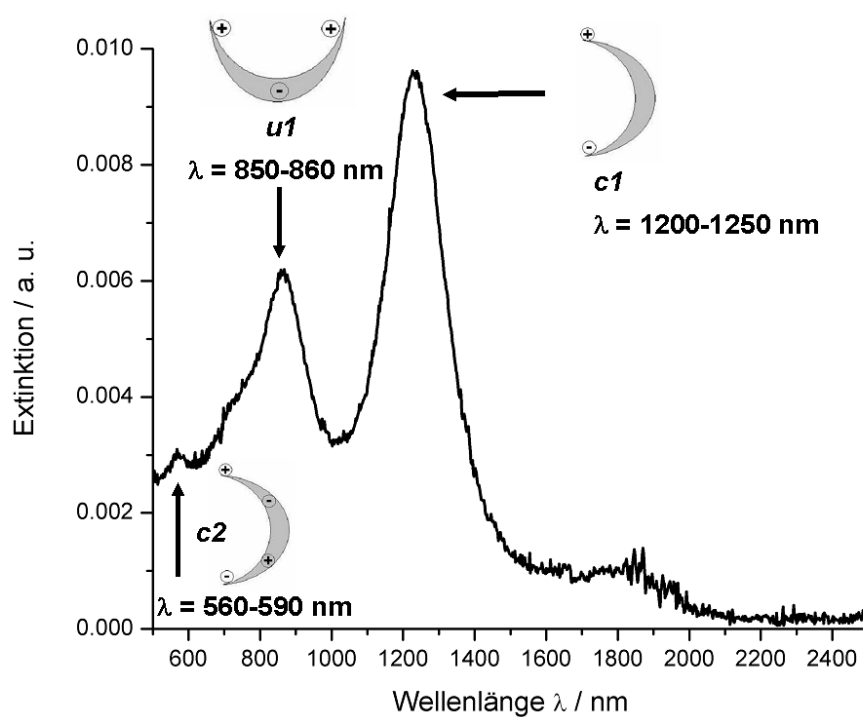


Abbildung 4.20.: Extinktionsspektrum von Goldhörnchen auf Quarz, gemessen mit unpolarisiertem Licht. Die *u1* und die *c1*-Resonanzmoden können deutlich erkannt werden, die *c2*-Resonanz ist lediglich ansatzweise zu sehen.

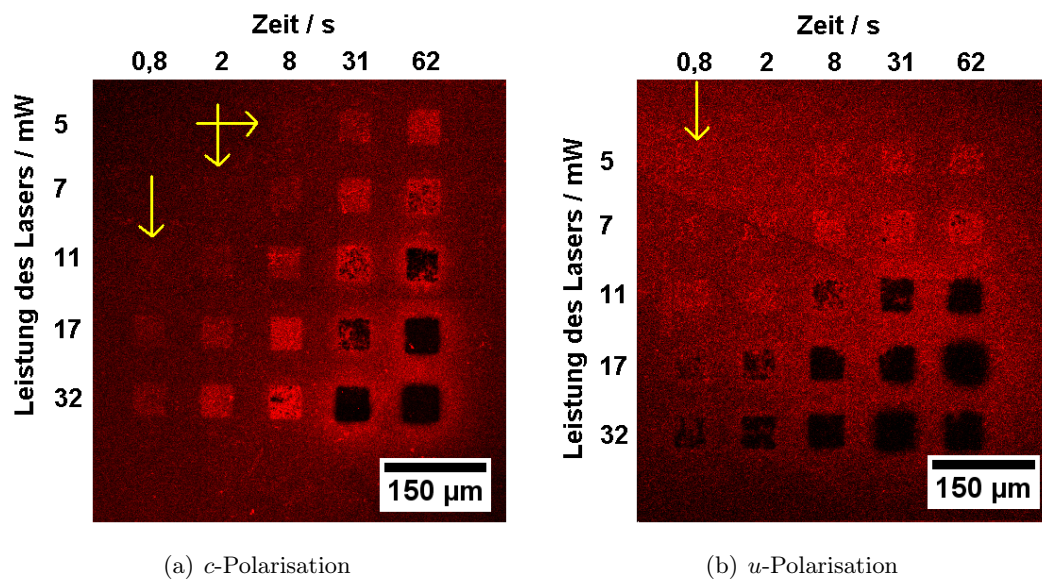


Abbildung 4.21.: Farbstoffdekorierter Oberfläche nach einer Bestrahlung bei 780 nm mit unterschiedlich polarisiertem Licht.

Polarisationsabhängigkeit der Verstärkung

Ergebnisse In den Abbildungen 4.21a und 4.21b sind die LRM-Aufnahmen einer mit *c*-Polarisation und einer mit *u*-Polarisation belichteten Oberfläche nach der Dekoration mit Cy5-Farbstoff dargestellt. Zu erkennen ist, dass sich die Schwellendosen für die Visualisierung im Vergleich zur Bestrahlung in Abwesenheit der Hörnchen unterschiedlich stark verändert haben. Die Pfeile zeigen die Schwellenwerte an. Für die Anregung mit *c*-Polarisation wurden die Schwellendosen in Tabelle 4.3 berechnet. Sie liegen zwischen $97 \mu\text{W}^2\text{s}$ und $200 \mu\text{W}^2\text{s}$. Für die mit *u*-polarisiertem Licht bestrahlte Probe ist sogar noch in dem letzten Quadrat eine inhomogen verteilte, erhöhte Fluoreszenz zu sehen. Damit beträgt die Schwellendosis in diesem Fall höchstens $20 \mu\text{W}^2\text{s}$.

Ab einer Dosis von ca. $200 \mu\text{W}^2\text{s}$ bis $300 \mu\text{W}^2\text{s}$ (ungefähr ab 17 mW, 0,8 s) tritt bei *u*-Polarisation in Abbildung 4.21b eine inhomogen verteilte Zerstörung der silanisierten Oberfläche auf (schwarze Flecken). Bei Anregung in *c*-Richtung liegt dieser Wert bei ca. $4000 \mu\text{W}^2\text{s}$ (ungefähr ab dem Quadrat mit einer Bestrahlung bei 11 mW für 31 s) (Abb. 4.21a).

Dauer	Leistung	Dosis
t/s	I_{780}/mW	$D_{780}/\mu W^2 s$
0,8	11(± 1)	97(± 18)
2,0	7(± 1)	98(± 28)
8,0	5(± 1)	200(± 80)

Tabelle 4.3.: Schwellendosis für die Visualisierung der belichteten Quadrate mit einem Farbstoff, wenn mit u -polarisiertem Licht und bei Anwesenheit von Goldhörnchen bestrahlt wird.

Dauer	Leistung	Dosis
t/s	I_{780}/mW	$D_{780}/\mu W^2 s$
$\leq 0,8$	$\leq 5(\pm 1)$	$\leq 20(\pm 8)$

Tabelle 4.4.: Schwellendosis für die Visualisierung der belichteten Quadrate mit einem Farbstoff, wenn mit u -polarisiertem Licht und bei Anwesenheit von Goldhörnchen bestrahlt wird.

Diskussion Die Schwellendosis für die Photostrukturierung ist bei Anwesenheit der Hörnchen niedriger als ohne die Teilchen (Abb. 4.18). Die notwendige Energie, um die Oberfläche zu zerstören, ist ebenfalls deutlich niedriger als bei Abwesenheit der Partikel. Diese Ergebnisse zeigen die Feldverstärkung durch die Hörnchen.

Es gibt eine deutliche Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung des angelegten Feldes. Während die Schwellendosis ohne Partikel (Abschnitt 4.3.1) zwischen $220\mu W^2 s$ und $780\mu W^2 s$ liegt, beträgt sie bei Feldverstärkung durch die $c2$ -Resonanz $97\mu W^2 s$ bis $200\mu W^2 s$. Diese Ergebnisse zeigen eine nur leichte Felderhöhung durch die Hörnchen.

Bei Anregung der $u1$ -Polarisation sieht das Ergebnis deutlich anders aus. Hier liegt die Schwellendosis unterhalb von $20\mu W^2 s$. Damit wurde das Feld durch die $u1$ -Resonanz mindestens um den Faktor 10 bis 40 verstärkt.

Die Unterschiede zwischen u - und c -Polarisation können mit dem Extinktionsverhalten der Hörnchen in Abbildung 4.20 erklärt werden. Wie bereits diskutiert, wurde erwartet, dass bei 780 nm in erster Linie die $u1$ -Resonanz angesprochen werden kann. Diese Vermutung hat sich bestätigt. Für die Nahfeldstrukturierung bei

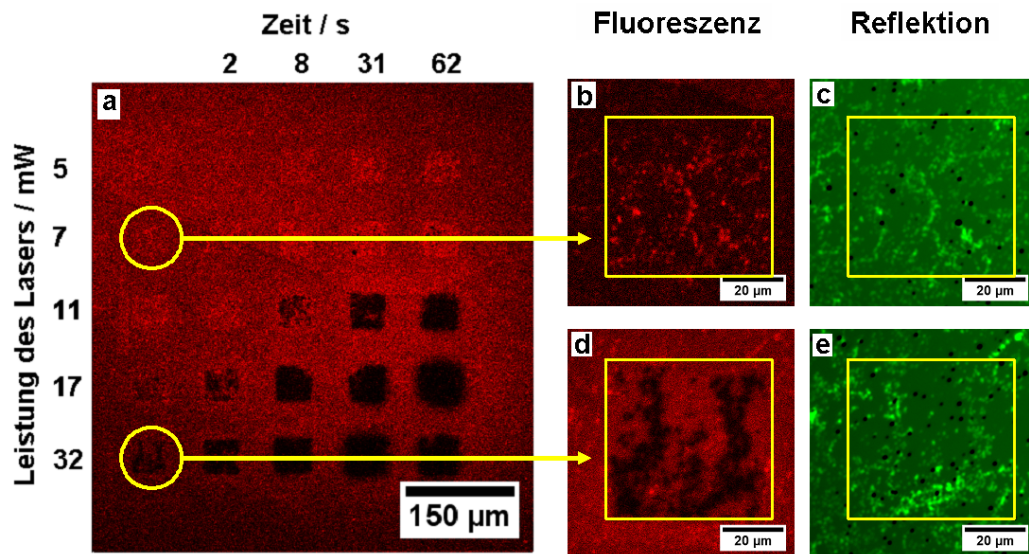


Abbildung 4.22.: LRM-Aufnahmen der Fluoreszenz und der Reflektion. Die belichteten Bereiche (u -Polarisation) sind durch gelbe Quadrate markiert. Die Goldhörnchen sind aufgrund ihrer hohen Reflektivität in den Reflektionsbildern c und e als helle Punkte zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei niedriger Bestrahlungsdosis die Fluoreszenz (b) verstärkt an den Orten auftritt, an denen sich besonders viele Goldhörnchen befinden (helle Reflektion in c). Bei relativ hoher Strahlendosis ist die Oberfläche dort, wo sich die Hörnchen befinden, zerstört (d und e).

780 nm sollte also auf die Anregung der u_1 -Resonanz zurückgegriffen werden.

Lokalisation der Fluoreszenz

Ergebnisse Für die Lokalisation der im vorgangegangenen Abschnitt angesprochenen inhomogenen Fluoreszenz bzw. Zerstörung wurden von den Quadraten, die mit u -polarisiertem Licht bestrahlt wurden, vergrößerte Aufnahmen gemacht. In Abbildung 4.22 sind beispielhaft zwei Fluoreszenz- und Reflektionsbilder solcher Vergrößerungen dargestellt. Die belichteten Bereiche sind durch gelbe Quadrate gekennzeichnet. In Abbildung 4.22b wird das Fluoreszenzbild einer Probe, die mit einer Dosis von $39 \mu\text{W}^2\text{s}$ (7 mW, 0,8 s) belichtet wurde, gezeigt. In Abbildung

4.22c ist das Reflektionsbild des gleichen Ausschnitts der Oberfläche zu sehen. Die Hörnchen können dort aufgrund ihrer hohen Reflektivität als helle Punkte erkannt werden. Beim Vergleich der beiden Bilder fällt auf, dass die Lage der Hörnchen und die Orte der Fluoreszenz übereinstimmen. Abbildung 4.22d zeigt einen Bereich der Oberfläche, der teilweise zerstört wurde. In Abbildung 4.22e ist das zugehörige Reflektionsbild zu sehen. Auch hier ist erkennbar, dass die Oberfläche dort zerstört wurde, wo sich die Hörnchen befinden.

Diskussion Bei niedrigen Bestrahlungsdosen (z.B. bei 7 mW, 0,8 s; in Abb. 4.22b) ist die Fluoreszenz genau dort zu sehen, wo sich auch die Hörnchen befinden (Abb. 4.22c). Das äußere Feld wurde an diesen Orten so weit verstärkt, dass genau dort die reaktiven Amine entstanden und der Farbstoff angebunden werden konnte. Bei intensiverer Bestrahlung (zum Beispiel bei 32 mW, 0,8 s; in Abb. 4.22d und e) war das Feld nach seiner Verstärkung am Ort der Hörnchen so groß, dass dort die Oberfläche zerstört wurde. Beide Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass lediglich am Ort der Hörnchen das angelegte Feld signifikant verstärkt wurde.

4.3.2.2. Beweis der Nahfeldstrukturierung

Aus den im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Gründen, wurden die Goldhörnchen in diesem Kapitel mit u -polarisiertem Licht angeregt. Für die Erzeugung von Nanostrukturen sind, wie bereits erwähnt, Bestrahlungsdosen geeignet, deren Energie zu klein ist, um ohne Verstärkung durch die Hörnchen photochemische Reaktionen auszulösen. Deshalb wurden die Untersuchungen in diesem Kapitel mit Bestrahlungsdosen unterhalb der Schwellendosis der Fernfeldstrukturierung vorgenommen.

Das Ziel dieses Abschnitts ist, zu Beweisen, ob die photochemischen Reaktionen an der Oberfläche durch die Nahfelder der Hörnchen hervorgerufen wurden. Die reaktiven Amine werden dazu mit Goldkolloiden markiert. REM-Untersuchungen sollen anschließend in Nanometergenauigkeit auflösen, wo genau die Photostrukturierung stattgefunden hat. Wenn die Schutzgruppen lediglich durch das Nahfeld abgespalten wurden, so sollten die Kolloide in unmittelbarer Nähe der Hörnchen adsorbiert sein. Darüber hinaus sollte sich die genaue Verteilung des Feldes um die Hörnchen in der Anordnung der Kolloide widerspiegeln.

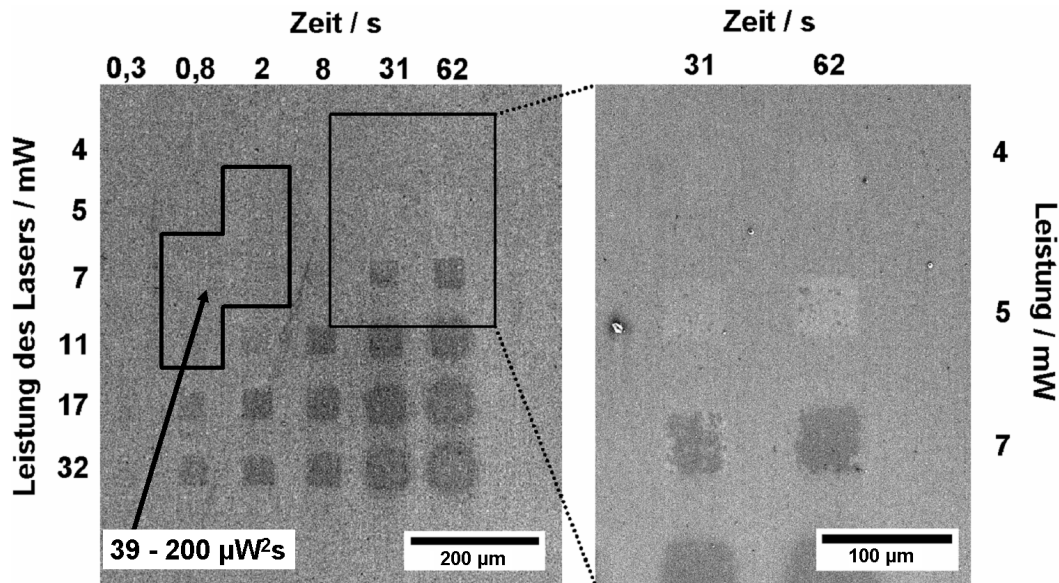


Abbildung 4.23.: REM-Aufnahmen eines mit Goldkolloiden dekorierten Silans bei Anwesenheit von Goldhörnchen. Die Nahfeldstrukturierung im Bereich zwischen $D_{780} = 39 \mu W^2 s$ und $D_{780} = 200 \mu W^2 s$ wird in diesem Kapitel diskutiert.

Schwellendosis der Nahfeldstrukturierung

Ergebnisse In den Abbildung 4.23 und 4.24 sind REM-Aufnahmen kolloiddekoriierter Proben dargestellt. Zu erkennen ist, dass anders als bei der Dekoration in Kapitel 4.2.2.2 und in Abschnitt 4.3.1, als keine Goldhörnchen anwesend waren, hier eine signifikante Menge an Kolloiden unspezifisch über das gesamte Substrat verteilt ist.

In Abbildung 4.23 ist zu erkennen, dass für relativ hohe Bestrahlungsdosen ein negativer Kontrast erzeugt wurde. In der rechten Hälfte von Abbildung 4.23 ist zu sehen, dass in einem schmalen Fenster an Dosen eine positive Markierung der belichteten Quadrate (Quadrate heller als die Umgebung) erreicht wurde. Für den Beweis der Nahfeldstrukturierung wurden die näheren Untersuchungen jedoch auf den Bereich für $D_{780} \leq 200 \mu W^2 s$ beschränkt, da hier keine Photostrukturierung durch das Fernfeld zu erwarten war.

In Abbildung 4.24 sind REM-Aufnahmen verschiedener belichteter und nicht belichteter Hörnchen dargestellt. Ab einer Bestrahlungsdosis von $D_{780} = 39 \mu W^2 s$

Zahl der Au-Kolloide	nicht belichtet	belichtet ($D = 20 - 200 \mu W^2 s$)
pro $100 \mu m^2$	17(± 1)	18(± 1)
am Hörnchen	17(± 9)	34(± 10)

Tabelle 4.5.: Vergleich der Belegungsdichten der Goldkolloide abseits der Hörnchen und an den Hörnchen.

wurde ein Unterschied zu nicht belichteten Hörnchen erkannt. Hier befanden sich deutliche Ansammlungen von Kolloiden an den Hörnchen. Die Schwellendosis für die Visualisierung der Nahfeldstrukturierung durch Kolloide lag damit bei Anwesenheit der Hörnchen bei

$$D_{780} = 39 \mu W^2 s \quad (4.3)$$

Im Bereich zwischen $D_{780} = 39 \mu W^2 s$ und $D_{780} = 200 \mu W^2 s$ konnten keine qualitativen oder quantitativen Unterschiede auf den REM-Bilder ausgemacht werden, deshalb wurde bei der Auswertung nicht zwischen den verschiedenen Dosen dieses Intervalls unterschieden. In Tabelle 4.5 werden die Belegungsdichten der Oberflächen abseits der Hörnchen mit der Zahl der unmittelbar an die Hörnchen angelagerten Kolloide verglichen. Auffällig ist, dass die Zahl der Kolloide, dort wo keine Hörnchen waren, in den belichteten und nicht belichteten Regionen ungefähr gleich waren. In der unmittelbaren Umgebung der Hörnchen jedoch befanden sich in den nicht belichteten Bereichen im Schnitt 17 (± 9) Kolloide und in den belichteten 34 (± 10).

Als Fehler der Mittelwerte wurden die Standardabweichungen berechnet. Als an der Oberfläche angelagerte Kolloide wurden solche definiert, die in unmittelbarem räumlichen Kontakt zum Hörnchen standen oder solche, die mit diesen in Kontakt waren. Diese Anlagerungen reichten maximal eine bis drei Kolloidgenerationen (60 nm) ab der Hörnchenoberfläche. Es wurden nur Kolloide gezählt, die seitlich an den Hörnchen und nicht auf den Hörnchen angelagert waren. Ausgewertet wurden die REM-Bilder von 20 belichteten und 11 nicht belichteten Hörnchen.

Diskussion Tabelle 4.5 zeigt, dass die Oberfläche so bestrahlt werden kann, dass sie sich nur unmittelbar in der Nähe der Hörnchen verändert. Das heißt, durch die Belichtung werden die photoempfindlichen NVoc-Schutzgruppen lediglich in einem

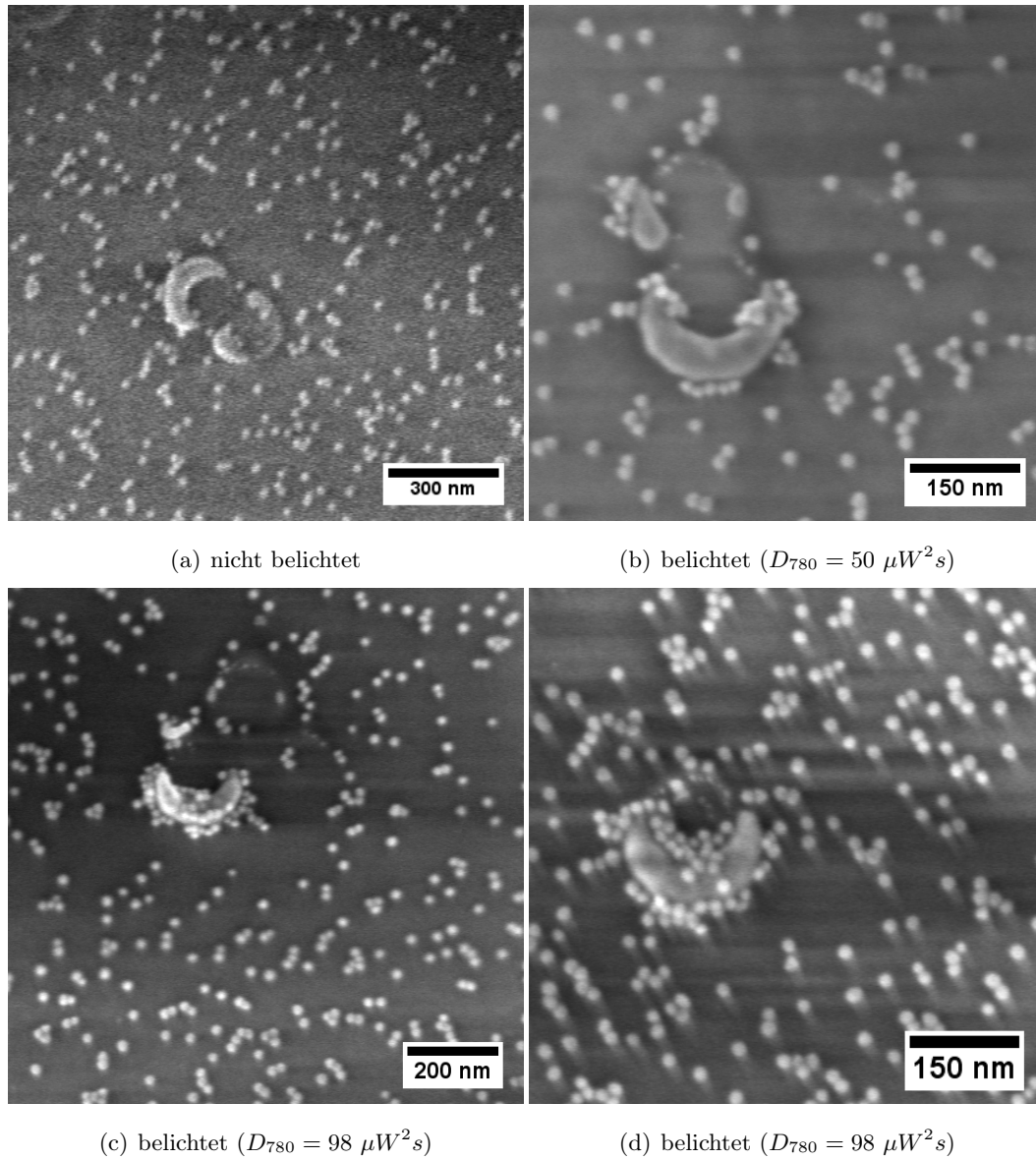


Abbildung 4.24.: REM-Aufnahmen nahfeldstrukturierter Oberflächen

kleinen Bereich nahe der Hörnchen abgespalten. Deshalb sind genau hier die reaktiven Amine entstanden, an die anschließend die Kolloide gebunden werden konnten. Die Ausdehnung der Fläche, auf der diese Partikel gebunden wurden, ist ein Maß für die Ausdehnung des Nahfeldes. Wie oben beschrieben, erstreckten sich die Ansammlungen von Kolloiden an den Hörnchen in den meisten Fällen um maximal 20 bis 60 nm von der Oberfläche. Das heißt, in einem messbaren Rahmen reichte das Nahfeld bis maximal ca. 60 nm vom Hörnchen entfernt. Wie in Kapitel 2.1.5 beschrieben, zeichnen sich optische Nahfelder durch eine hohe Lokalisation des Feldes in unmittelbarer Nähe zu einem Partikel aus. Dies wird durch das hier gewonnene Ergebnis bestätigt.

Die Schwellendosis für die Visualisierung mit Kolloiden bei Nahfeldverstärkung liegt mit dem Wert von $D_{780} = 39 \mu\text{W}^2\text{s}$ um mehr als eine Größenordnung unter der notwendigen Dosis bei Abwesenheit von Goldhörnchen ($D_{780} \approx 10^3 \mu\text{W}^2\text{s}$). Daran wird das Ausmaß der Feldverstärkung durch das Nahfeld deutlich.

Abhängigkeit des Nahfeldes von der Position am Hörnchen

Ergebnisse Nachdem festgestellt wurde, dass nach der Bestrahlung die Zahl der Goldkolloide selektiv nur neben den Goldhörnchen zugenommen hat, wurde im nächsten Schritt untersucht, ob diese Zunahme bevorzugt in bestimmten Regionen am Hörnchen stattgefunden hat. Dazu wurde die Umgebung der Hörnchen, wie in Abbildung 4.25 beschrieben, in vier verschiedene Regionen eingeteilt: Bereich 1 ist in der Nähe der Spitzen, Bereich 2 grenzt entlang des Rückens an diesen an, Bereich 3 ist in der Mitte des Rückens und Bereich 4 am Bauch zwischen den beiden Spitzen zu finden.

In Tabelle 4.6 ist zu erkennen, wo sich am Hörnchen die Kolloide befanden. Am deutlichsten ist zu sehen, dass durch die Belichtung die Zahl der Kolloide an den Spitzen besonders stark zugenommen hat ($\approx +12$). In den beiden Bereiche 2 hat die Zahl insgesamt um 2,9 zugenommen, im Bereich 3 um 2,5 und im Bereich 4 um 1,4.

In den Abbildungen 4.26 und 4.27 ist die Auswertung der nahfeldstrukturierten Bereiche etwas qualitativer dargestellt. In Abbildung 4.26 werden die belichteten Proben in zwei Kategorien eingeteilt. Bei 65% der belichteten Hörnchen adsorbieren mehr als 50% der Kolloide an den Spitzen (Abb. 4.26a). Bei 35% war keine so deutliche Bevorzugung der Spitzen zu erkennen (Abb. 4.26b). Bei den nicht be-

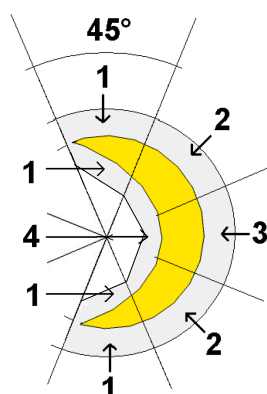
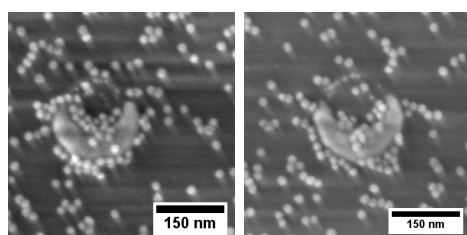


Abbildung 4.25.: Einteilung der Hörnchen in vier Regionen.

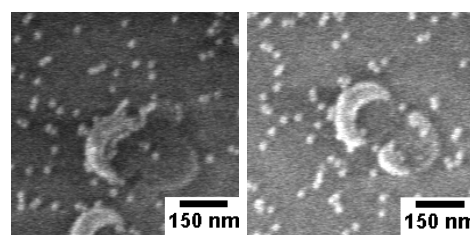
Kolloide in	nicht belichtet (Anteil an Gesamtzahl)	belichtet (Anteil an Gesamtzahl)
Bereich 1	4, 7($\pm 3, 1$) 28%	16, 9($\pm 5, 6$) 50%
Bereich 2	5, 5($\pm 4, 2$) 33%	8, 0($\pm 3, 0$) 23%
Bereich 3	4, 0($\pm 2, 4$) 24%	5, 9($\pm 2, 9$) 17%
Bereich 4	2, 6($\pm 2, 0$) 16%	3, 4($\pm 1, 7$) 10%

Tabelle 4.6.: Zahl der an die verschiedenen Bereiche der Hörnchen angrenzenden Goldkolloide für belichtete und nicht belichtete Hörnchen.



(a) 65%

(b) 35%



(a) ca. 45%

(b) ca. 55%

Abbildung 4.26.: Belichteter Bereich

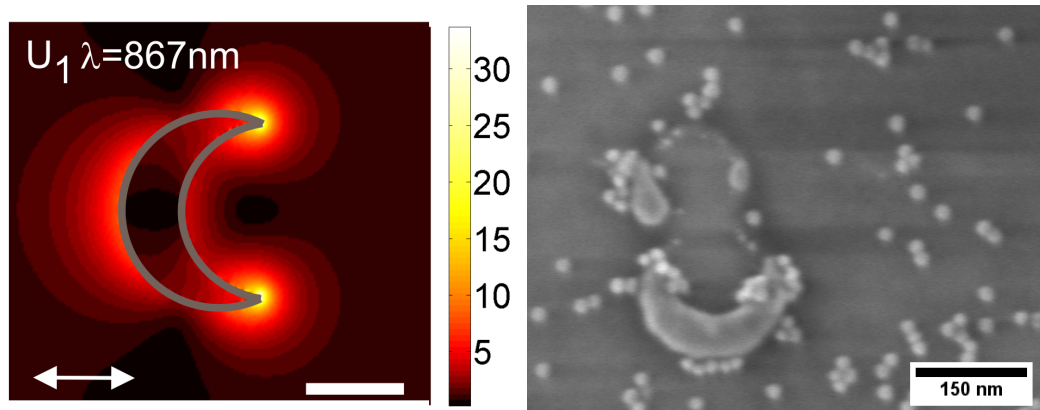
Abbildung 4.27.: Nicht belichteter Bereich

lichteten Hörnchen ist auffällig, dass sich die relativ wenigen Kolloide, die sich hier überhaupt anlagerten, vor allem nicht an den Spitzen befanden. Auch hier wurden zwei Kategorien typischer Anordnungen gebildet. Bei 55% der Hörnchen befanden sich weniger als 30% der adsorbierten Kolloide an den Spitzen (Abb. 4.27b). Bei 45% der Hörnchen waren es mehr als 30% (Abb. 4.27a).

Diskussion Vergleicht man, wo genau am Hörnchen sich die Kolloide vor und nach der Bestrahlung befinden, so fällt auf, dass die Adsorption aufgrund der Belichtung bevorzugt an den Spitzen stattgefunden hat. Da der Bereich 3 der kleinste ist, nur halb so groß wie der Bereich 2, nahm die relative Zahl der Kolloide durch die Belichtung dort am zweitmeisten zu. Dieses Ergebnis passt zu den Erkenntnissen von Unger [19], danach ist bei $u1$ -Resonanz eine hochgradig lokalisierte Feldverstärkung an den Spitzen (Bereich 1) und ein weniger konzentriertes Maximum in der Mitte des Rückens (Bereich 3) zu finden.

Bei einigen Hörnchen, wie z.B. bei dem in Abbildung 4.28b, deutet sich eine beeindruckende Übereinstimmung zwischen dem Ort der Anlagerung der Goldkolloide und der von Unger [19] vorhergesagten Ortsabhängigkeit des Nahfeldes an (Abb. 4.28a). Da das Nahfeld keine scharfen Grenzen hat, gibt es nur ein schmales Fenster an geeigneten Intensitäten des anregenden Feldes, um diese Situation zu erreichen. In diesem Intensitätsbereich wird ein Nahfeld angeregt, das lediglich an den Spitzen und in der Mitte des Rückens des Hörnchens stark genug ist, um die photochemische Reaktion auszulösen. Die genaue Stärke des anregenden Feldes, die dafür notwendig ist, hängt von der genauen Lage der Resonanzfrequenz des einzelnen Hörnchens und damit von seiner exakten Geometrie ab. Deshalb ist davon auszugehen, dass dieser Wert von Hörnchen zu Hörnchen verschieden ist. Wahrscheinlich ist das der Grund, warum eine solch eindeutige Situation wie in Abbildung 4.28 nicht bei allen Hörnchen mit gleicher Bestrahlungsdosis erreicht wurde.

Ingesamt muss festgehalten werden, dass die genaue Lage der Kolloide an den Hörnchen für jedes untersuchte Exemplar unterschiedlich ist. Deshalb sind die statistischen Werte alle mit einem relativ großen Fehler behaftet. Dies spielt für diese Arbeit jedoch lediglich eine untergeordnete Rolle, denn hier geht es in erster Linie darum, das Prinzip der Nahfeldstrukturierung zu zeigen und sich auf qualitative Unterschiede und klare Tendenzen zu konzentrieren. Die hier gewonnenen Ergebnisse geben das deutliche Signal, dass photochemische Reaktionen mit optischen Nahfel-



(a) Nahfeldverteilung [19]

(b) REM-Aufnahme nach Kolloiddekoration

Abbildung 4.28.: Vergleich der von Unger [19] vorhergesagten Ortsabhängigkeit des Nahfeldes mit dem experimentellen Nachweis des Nahfeldes durch Dekoration mit Kolloiden.

der auf kleinstem Raum durchgeführt werden können und damit auch die Verteilung des Nahfeldes um Partikel bestimmt werden kann. Dabei ist speziell die Geometrie der Hörnchen für die Erzeugung von Nanostrukturen vorteilhaft. Denn neben der geringen Ausdehnung des Feldes entlang der Oberfläche, ist es an den Spitzen besonders stark und damit dreidimensional auf kleinstem Raum konzentriert.

Umfangreiche Untersuchungen an einer größeren Anzahl an Proben sind im nächsten Schritt sinnvoll, um mit einer besseren Statistik ein quantitativ aussagekräftigeres Ergebnis zu erhalten.

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit sollte gezeigt werden, dass das Prinzip der Photolithographie prinzipiell auch zur Erzeugung von Strukturen angewendet werden kann, die kleiner sind als das Brechungslimit des Lichts. Photostrukturierungen werden bisher i.d.R. durch Belichtung durch Masken oder mit fokussierten Lichtstrahlen erzeugt. Dabei ist die minimale Größe der Bildpunkte durch das Brechungslimit des Lichts gegeben. Diese Grenze sollte überwunden werden, indem die Bestrahlung einer photoempfindlichen Oberfläche mit optischen Nahfeldern von hörnchenförmigen Goldnanopartikeln vorgenommen wurde. Diese Nahfelder werden durch Plasmonenresonanz ausgelöst und sind hochgradig an der Partikeloberfläche lokalisiert. Ihre Ausdehnung ist wesentlich kleiner als der minimal erreichbare Durchmesser eines fokussierten Lichtstrahls. Damit sollte es möglich sein, Strukturen zu erzeugen, deren Größe durch die Ausdehnung des Nahfeldes bestimmt wird und damit deutlich kleiner sein sollten als das Brechungslimit des Lichts. Gleichzeitig sollte damit ein experimenteller Weg gefunden werden, die Verteilung des Nahfeldes um das Hörnchen und seine Ausdehnung experimentell zu untersuchen.

Um eine photoempfindliche Oberfläche zu erhalten, wurde zunächst die in Abbildung 5.1 gezeigte Verbindung N-Nvoc-Tetraethylenglycolcarbammat-(3-Triethoxysilyl)propyl Ether (**6**) synthetisiert. Sie besteht aus einer Triethoxysilan-Gruppe,

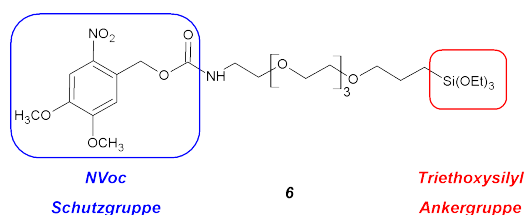


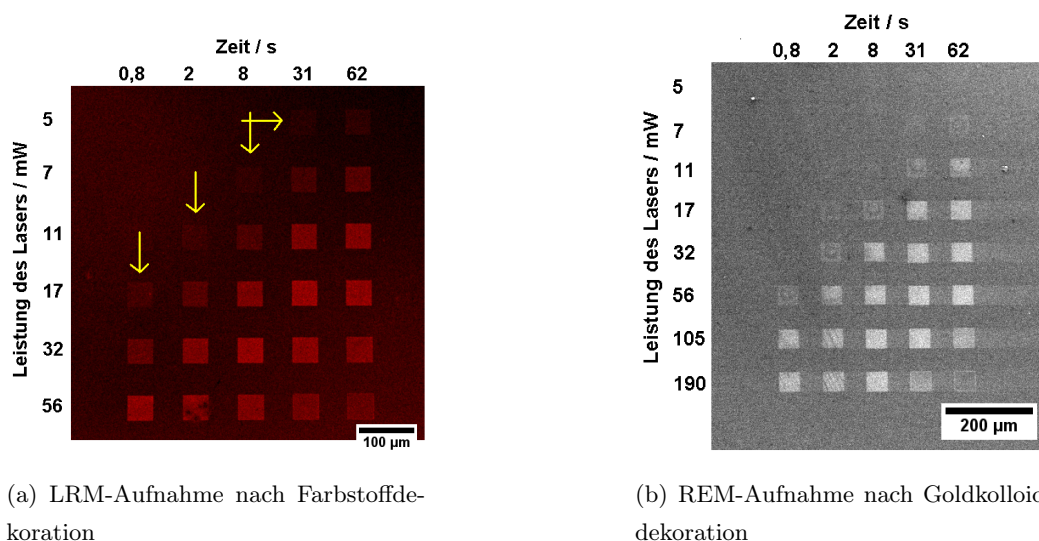
Abbildung 5.1.: Das photoempfindliche Silan **6**

um eine kovalente Bindung an ein Substrat, das *SiOH*-Gruppen an der Oberfläche trägt, durch eine Kondensationsreaktion zu ermöglichen. Am anderen Ende der Tetraethylglycolkette befindet sich ein Amin, das durch die photochemisch entfernbare NVoc-Gruppe geschützt ist. Das Absorptionsmaximum dieser Komponente liegt bei 350 nm.

Die NVoc-Gruppen der auf einem Substrat fixierten Verbindung konnten durch Belichtung mit Wellen in der Nähe des Absorptionsmaximums zu maximal 60% entfernt werden. Um zu zeigen, dass nach der Bestrahlung reaktive Amine auf der Oberfläche vorhanden waren, wurden zwei Dekorationsmethoden gefunden, bei denen leicht zu detektierende Komponenten an den Aminen immobilisiert wurden. Zuerst wurde Streptavidin, das mit einem Fluoreszenzfarbstoff markiert war, über Biotin kovalent an den Aminen fixiert, sodass nach der Dekoration die belichteten Bereiche aufgrund der dort vorhandenen Fluoreszenz in einem kofokalen Laser-Rasterelektronenmikroskop (LRM) identifiziert werden konnten. Als alternative Methode der Dekoration wurden Goldkolloide, die mit 11-Mercaptoundecansäure funktionalisiert waren, ebenfalls kovalent und selektiv an die Amine gebunden. Der Vorteil der Dekoration mit Goldkolloiden war, dass sie in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) mit einer Auflösung im Nanometerbereich detektiert werden konnten.

Nachdem die beiden Dekorationsmethoden bekannt waren, wurden die Proben für weitere Photostrukturierungen nicht mehr beim Absorptionsmaximum von 350 nm sondern mit Licht von 780 nm bestrahlt. Um eine Struktur zu erzeugen, mussten also zwei Photonen gleichzeitig absorbiert werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein solcher Zwei-Photonen-Prozess abläuft, ist sehr viel kleiner als die eines Ein-Photonen-Prozesses und hängt empfindlicher von der Intensität des angelegten Feldes ab.

Zunächst wurden Proben ohne Goldhörnchen mit verschiedenen Laserintensitäten und für unterschiedlich lange Belichtungszeiten bestrahlt, um Informationen über



(a) LRM-Aufnahme nach Farbstoffdekorierung

(b) REM-Aufnahme nach Goldkolloiddekorierung

Abbildung 5.2.: Aufnahme der Dekoration nach der Belichtung in $45 \times 45 \mu\text{m}^2$ mit verschiedenen Intensitäten des Lasers und für unterschiedlich lange Zeitintervalle. Die Schwellendosen sind durch Pfeile markiert.

die Photoempfindlichkeit der Oberfläche zu erhalten. Markiert wurden die bestrahlten Bereiche mit den beiden bereits beschriebenen Dekorationsmethoden (Abb. 5.2). Es wurde festgestellt, dass Mindestdosen der Bestrahlung existieren, um genügend freie Amine zu erzeugen, damit sie durch die Dekoration visualisiert werden können. Diese Schwellendosis unterscheidet sich für die unterschiedlichen Dekorations- bzw. Detektionsmethoden und lag für Goldkolloide (ca. $10^3 \mu\text{W}^2\text{s}$) typischerweise etwas höher als für den Farbstoff (ca. $4 \cdot 10^2 \mu\text{W}^2\text{s}$). In Abbildung 5.2 sind die Schwellendosen mit Pfeilen markiert. Bestrahlungen mit höheren Dosen führten zu einem stärkeren Kontrast. Für sehr hohe Dosen jedoch wurde wahrscheinlich das Silan an der Oberfläche zersetzt, weshalb der Kontrast wieder geringer wurde.

Im letzten Schritt wurden Oberflächen belichtet, auf denen sich außer der photoempfindlichen Funktionalisierung auch Goldhörnchen befanden. Von besonderem Interesse war das Verhalten bei Bestrahlungen unterhalb der zuvor festgestellten Schwellendosis. Erwartet wurde, dass die Hörnchen zu Plasmonenresonanz angeregt werden und das schwache angelegte Feld in einem Nahfeld unmittelbar an ihrer Oberfläche so weit verstärken, dass genau dort die Feldstärke ausreicht, um die photochemische Reaktion stattfinden zu lassen.

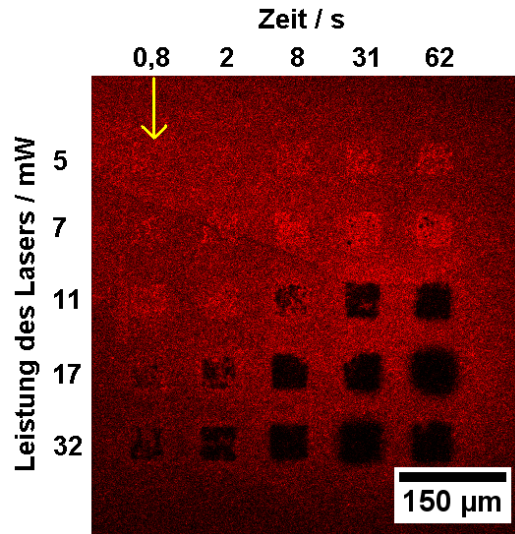


Abbildung 5.3.: LRM-Aufnahme nach Farbstoffdekorierung einer photostrukturierten Oberfläche. Die Schwellendosis für die Farbstoffvisualisierung der Photostrukturierung wurde durch die Anwesenheit der Goldhörnchen so weit herabgesetzt, dass selbst in dem Quadrat mit der niedrigsten Bestrahlungsdosis Fluoreszenz zu sehen ist (markiert durch einen Pfeil).

Mit der Farbstoffdekorierung war zu erkennen, dass selbst bei niedrigster Bestrahlungsdosis ($20 \mu\text{W}^2\text{s}$) nach der Dekoration noch eine leichte Fluoreszenz erkennbar war (Abb. 5.3). Der Vergleich mit dem Ergebnis bei Abwesenheit der Goldhörnchen (Abb. 5.2a) zeigte, dass die Schwellendosis durch die Feldverstärkung der Hörnchen von ca. $400 \mu\text{W}^2\text{s}$ auf $20 \mu\text{W}^2\text{s}$, also um mehr als eine Größenordnung, herabgesetzt wurde.

Die Dekoration mit Goldkolloiden war nicht so kontrastreich wie erwartet, da eine signifikante Menge an Kolloiden unspezifisch über die gesamte Oberfläche verteilt war. Dennoch zeigte sich, dass die Photostrukturierung lediglich in unmittelbarer Umgebung der Hörnchen stattgefunden hat, denn ausschließlich hier wurden Kolloide selektiv durch die Belichtung angelagert (Abb. 5.4). Eine genaue Betrachtung der Dekoration zeigte sogar, dass die reaktiven Amine vor allem in der Nähe der Spitzen erzeugt wurden. Berechnungen von Unger [19] sagten vorher, dass die Nahfeldverstärkung an den Spitzen am größten sein sollte (Abb. 5.4c). Das wurde mit

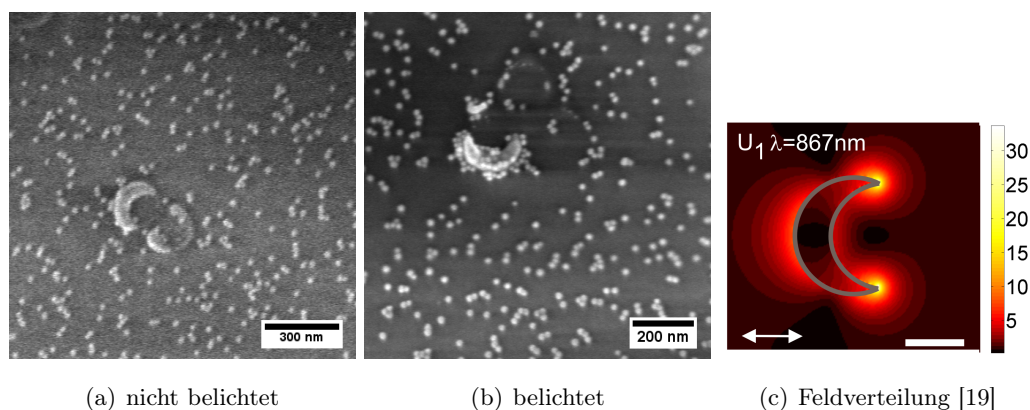


Abbildung 5.4.: REM-Aufnahmen nach der Dekoration eines nicht belichteten Hörnchens (a) und eines belichteten Hörnchens (b) sowie die druch Unger berechnete Verteilung des Nahfeldes am Hörnchen (c).

dem Ergebnis in Abbildung 5.4b experimentell bestätigt.

Die hier gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass photochemische Reaktionen mit optischen Nahfelder auf kleinstem Raum durchgeführt werden können und damit auch die Verteilung des Nahfeldes um Partikel bestimmt werden kann. Dabei ist speziell die Geometrie der Hörnchen für die Erzeugung von Nanostrukturen vorteilhaft, denn das Feld ist nicht nur entlang der Oberfläche hochgradig lokalisiert, sondern darüber hinaus vor allem an den Spitzen konzentriert und damit dreidimensional auf kleinsten Raum beschränkt.

Um diese recht qualitativen Ergebnisse um eine quantitative Auswertung mit umfangreicher Statistik zu erweitern, sollten als nächstes umfangreiche Untersuchungen an einer größeren Anzahl an Proben durchgeführt werden.

Experimenteller Teil

A.1. Materialien

Alle Reaktionen des Abschnitts A.2 wurden unter einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Für Dünnschichtchromatographien (DC) wurden Aluminiumplatten mit einer fluoreszenzmarkierten 0,2 mm dicken Schicht aus Kieselgel verwendet, die von Macherey-Nagel, Düren, Deutschland, bezogen wurden. Tetrahydrofuran (THF) (von Acros Organics) wurde stabilisiert und in einer Reinheit von 99.8 % verwendet. Dichlormethan (Reinheit für HPLC), Ethylacetat und Hexan, beide für analytische Zwecke geeignet (p.a.), stammten von Fisher Scientific, NN-Dimethylformamid p.a. (DMF), Pyridin p.a., 1,4-Dioxan p.a. und Ethanol (HPLC-Reinheit) wurden von Aldrich erhalten. Chloroform wurde in Reinheit für HPLC von VWR bezogen. Zur Passivierung der Kolben wurden diese mit Hexamethyldisilazan (HMDS) und anschließend mit THF ausgespült. ^1H -NMR (250 MHz)-Messungen wurden in Chloroform- d_1 mit einem Bruker Spectrospin 250 MHz der Spectrospin AG, Schweiz, aufgenommen. Die chemische Verschiebung (δ) ist in ppm gegeben, die Multiplizitäten sind als s (Singulett), d (Doublett), t (Triplett), q (Quadruplett) oder m (Multiplett), gekennzeichnet. Die jeweiligen Kopplungen werden durch die Kopplungskonstante J beschrieben.

A.2. Synthese des Silans

Tetraethylenglycolmonoallylether-Tosylat. Zu einer Lösung aus 3,6 g (15,4 mmol) Tetraethylenglycolmonoallylether (**1**) und 5,9 g (30,8 mmol) Tosylchlorid in 100 mL Chloroform, wurde 2,44 g (30,8 mmol) Pyridin unter Eiskühlung zugetropft. Die Mischung wurde bei 0°C für 1 Stunde und anschließend bei Raumtemperatur für 16 Stunden gerührt. Danach wurden 16 mL (15,5 mmol) konz. Salzsäure in 40 g Eis zugegeben, bevor die organische Phase abgetrennt und dreimal mit Wasser gewaschen wurde. Nach der Trocknung der organischen Lösung mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Produkt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat = 1/4 als Laufmittel gereinigt ($d_f=0,61$), sodass 2,71 g (7 mmol, 45 %) eines gelben Öls (**2**) erhalten werden konnten. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=2,38$ (s, 3H), 3,49-3,65 (m, 14H), 3,95 (td, $^3J_{\text{HH}}=5,6$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=1,0$ Hz, 2H), 4,09 (t, $^3J_{\text{HH}}=5,0$ Hz, 2H), 5,11 (dd, $^3J_{\text{HHcis}} = 10$ Hz, 1H), $^2J_{\text{HHgem}} = 1,3$ Hz, 1H) 5,20 (d, $^3J_{\text{HHtrans}} = 17,5$ Hz, $^2J_{\text{HHgem}} = 1,3$ Hz, 1H) 5,84 (m, 1H), 7,27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz, 2H), 7,75 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz, 2H)

Tetraethylenglycolmonoallylether-Phthalimid (3). 2,70 g (7,0 mmol) Tetraethylenglycolmonoallylether-Tosylat (**2**), 2,06 g (14,0 mmol) Phthalimid (Aldrich, 98% Reinheit) und 0,97 g Kaliumcarbonat (p.a.) wurden in DMF wurde für 63 Stunden auf 88°C erhitzt. Während dieser Zeit veränderte sich die Farbe der Lösung von einem blassen Gelb in ein blasses Rot. Darüber hinaus verschwand der weiße Niederschlag (Kaliumcarbonat) und rote Kristalle entstanden. Dieser wurde abfiltriert und DMF unter Vakuum (12 mbar) abgedampft. Um überschüssiges Phthalimid aus dem so erhaltenen Feststoff abzutrennen, wurde das Produkt in Ethanol gelöst und überschüssiges Phthalimid als Niederschlag abgetrennt. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit Ethylacetat/Hexan = 1/1 als Laufmittel ($d_f = 0,45$) wurden 2,04 g (5,6 mmol, 80 %) des Produktes **3** erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,45$ -3,62 (m, 12H), 3,67 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz, 2H), 3,83 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz, 2H), 3,94 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz), 5,10 (dd, $^3J_{\text{HHcis}} = 10,0$ Hz, $^4J_{\text{HHgem}} = 1,3$ Hz, 1H), 5,19 (dd, $^3J_{\text{HHtrans}} = 17,5$ Hz, $^4J_{\text{HHgem}} = 1,3$ Hz, 1H), 5,84 (m, 1H), 5,65 (m, 2H), 5,77 (m, 2H)

Tetraethylenglycolmonoallylether-Amin (4). Zu 2,00 g (5,5 mmol) **3** in 50 mL Ethanol wurden 83 g (11,0 mmol) 80%ige Hydrazin-Monohydrat-Lösung in Wasser (Fluka) gegeben. Das Gemisch wurde 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Bereits

nach 20 Minuten befand sich ein großvoluminöser weißer Niederschlag im Kolben. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur wurde der Niederschlag durch Filtration entfernt und Ethanol wurde abgedampft, bevor der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit Dichlormethan extrahiert wurde. Die organische Lösung wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter Vakuum eingedampft. Ohne weitere Reinigung wurden 0,94 g (4,0 mmol, 73 %) des Produktes **4** erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,83$ (s, 2H), 2,81 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz, 2H), 3,47 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz, 2H), 3,51-3,63 (m, 12H), 3,96 (td, $^3J_{\text{HH}} = 5,5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,25$ Hz, 2H), 5,15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10,5$ Hz, 1H), 5,21 (qd, $^3J_{\text{HH}} = 17,5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,75$ Hz), 5,85 (m, 1H)

N-NVoc-Tetraethylenglycolcarbamat-Monoallyl-Ether (5) Eine Mischung aus 0,5 g (2,2 mmol) **4**, 0,42 g Natriumhydrogencarbonat und 10 mL Wasser wurden in einem Rundkolben in einem Eisbad auf 0°C gekühlt. 4,5-Dimethoxy-2-Nitrobenzylchloroformat (Nvoc-Cl, Aldrich, $\geq 97\%$ Reinheit) wurde in Dioxan gelöst und tropfenweise dazu gegeben. Das Gemisch wurde für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Produkt mit Dichlormethan extrahiert wurden. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgedampft und das Produkt durch Säulenchromatographie über Kieselgel mittels Ethylacetat/Ethanol = 98/2 gereinigt. Die Ausbeute betrug 0,920 g (1,95 mmol, 89%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,44$ (q, $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz, 2H), 2,58-3,71 (m, 16H), 3,98 (s, 3H), 4,01 (s, 3H), 4,02-4,06 (m, 2H), 4,15 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7,25$ Hz, 1H), 5,49 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10,5$ Hz, 1H), 5,28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 17,5$ Hz, 1H), 5,53 (s, 2H), 5,91 (m, 1H), 7,06 (s, 1H), 7,74 (s, 1H)

N-NVoc-Tetraethylenglycolcarbamat-(3-Triethoxysilyl)propyl-Ether (6) Eine Mischung aus 0,500 g (1,06 mmol) **5** und 1,70 g (10,3 mmol) Triethoxysilan wurden in einen zuvor mit Hexamethydisilazan (HMDS) passivierten Kolben auf 90°C erhitzt bevor 0,05 mL einer *i*-propylenische 65 mmol/L Lösung aus Hexachloroplatinat-Monohydrat zugetropft wurden. Diese Mischung wurde bei 90°C für 5 Stunden gerührt. Anschließend wurde das überschüssige Triethoxysilan bei 50°C am Hochvakuum entfernt, danach konnte das Hexachloroplatinat-Monohydrat durch Lösen in Dichlormethan und Filtration durch Kieselgur von dem Produkt separiert werden. Es wurden 0,675 g (1,06 mmol, quantitativ) des Produkts **6** erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0,55$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz, 1,7H), 0,72-0,83 (m, 1H), 1,15 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 9H), 1,54-1,70 (m, 2H), 3,29-3,34 (m, 14H), 3,74 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 6H), 3,89 (s, 3H), 3,92 (s, 3H), 5,45 (s, 2H), 6,96 (s, 1H), 7,64 (s, 1H)

A.3. Funktionalisierung der Substrate

Die Quarz-, Glas- und Silizium-Substrate ohne Goldhörnchen wurden zuerst 10 Minuten in 2 %iger wässriger Hellmanex-Lösung (Hellma Optik GmbH, Jena, Deutschland) im Ultraschallbad gereinigt und mit Wasser gewaschen. Bei Substraten mit Goldhörnchen (siehe Abschnitt A.5) wurde statt Hellmanex-Lösung THF verwendet. Danach wurden die Träger mit Ethanol gewaschen, dann für weitere 10 Minuten in Ethanol im Ultraschallbad gereinigt und zuletzt im Stickstoffstrom getrocknet. Anschließend wurden die Substrate in Argon/Sauerstoff(= 9/1)-Plasma (200-G Plasma System Technics Plasma GmbH, Kirchheim, Deutschland) für 10 Minuten bei einer Leistung von 300 W oxidiert. Unmittelbar danach wurden die Substrate in einer 0,1 %iger Lösung des Silans **6** in Toluol 16 Stunden bei 80°C unter Ausschluss von Licht erhitzt. Nach dem Waschen mit Toluol und THF erfolgte eine 10 minütige Reinigung in THF im Ultraschallbad bevor die Substrate in einem Stickstoffstrom getrocknet und dann unter Ausschluss von Licht gelagert wurden.

Photochemische Entschützung an der Oberfläche

Vor der Bestrahlung wurden die silanisierten Substrate 10 Minuten in Essigsäureanhydrid getaucht und mit THF, Wasser und THF gewaschen und mit Stickstoff getrocknet. Anschließend wurden die NVoc-Gruppen, wie in den folgenden Abschnitten beschrieben wird, durch Belichtung entfernt.

Ein-Photonen-Bestrahlung

Die silanisierten Proben wurde bei 365 nm mittels einer Xe-Lampe und eines Monochromators (1.06 mW/cm² bei 365 nm) (TILL Photonics GmbH, Gräfelfing, Deutschland) bestrahlt und anschließend mit THF gewaschen. Entweder wurden dabei die ganzen Proben in mehreren Perioden bestrahlt und durch Messung des UV-VIS-Absorptionsspektrum die zunehmende Entschützung des Amins verfolgt, oder die Substrate wurden ohne Unterbrechung durch eine Chrom-Quadrz-Maske (ML& C, Jena, Deutschland) in gestreiften oder quadratischen Strukturen auf Mikrometerskala belichtet. Danach wurden die Oberflächen mit THF gewaschen.

Zwei-Photonen-Bestrahlung

Die silanisierten Substrate wurden mit einem kofokalen Laserrastermikroskop (LSM 510 kombiniert mit Axiovert 200 M, Carl Zeiss, Göttingen, Deutschland) mit einem gepulsten $Ti : Sa$ -Laser (100 fs Pulse, Wiederholungsrate 80 MHz) (MaiTai) belichtet. Dazu wurden $45 \times 45 \mu m^2$ -Quadrate mit Leistungen zwischen 4 mW und 190 mW für unterschiedlich lange Zeiten zwischen 0,8 s und 62 s durch ein 20x Trockenobjektiv (NA = 0,5, Arbeitsabstand ca. 2 mm) bestrahlt. Anschließend wurden die Oberflächen mit THF gewaschen.

A.4. Dekoration

Dekoration mit Biotin und Streptavidin-Cy5

Auf die belichteten Oberflächen wurden unter Ausschluß von Licht für zwei Stunden 100 μL einer 60 mg/mL Biotin-NHS-Lösung in DMF gegeben. Danach wurden die Substrate mit DMF gewaschen und für 4 min in DMF im Ultraschallbad behandelt. Danach wurden sie mit THF und Wasser gewaschen bevor sie im Stickstoffstrom getrocknet wurden. Unmittelbar im Anschluss daran wurde die Oberflächen mit 150 μL einer Lösung aus 3,3 μL Streptavidin-Cy5 in 1 mL PBS-Puffer (Phosphate Buffered Saline 1X, pH = 7,4, Invitrogen) benetzt. Anschließend wurden sie mit PBS-Puffer-Lösung und Wasser gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Einige Exemplare wurden danach für 10 Minuten in THF im Ultraschallbad behandelt.

Goldkolloide

Die Goldkolloide wurden von Marcus Schmelzeisen (AK Materialwissenschaften) nach einer Veröffentlichung von Frens [34] hergestellt. Dabei wurden 11,64 mg $HAuCl_4$ und 66,75 mg Citrat verwendet. Die Goldkolloide hatten einen Durchmesser von 20 nm und wurden von einer Citratschale vor Aggregation geschützt.

Dekoration mit citratgeschützten Goldkolloiden

Die belichteten Substrate (siehe Abschnitt A.3) wurden für 2 Stunden in eine 10^{-10} -molaren Dispersion aus citratgeschützten Goldkolloiden gegeben und danach mit

Wasser gewaschen und mit Stickstoff getrocknet. Das Vorhandensein von Strukturen wurde mittels REM überprüft.

Dekoration durch Umfunktionalisierung der belichteten Bereiche

Die belichteten Substrate wurden für 2 Stunden in eine Lösung aus 60 mg/mL 11-Mercaptoundecanoyl-NHS (Prochimia Surfaces, Polen) und 26 μL Triethylamin in DMF gegeben und danach mit DMF gewaschen und für 4 min in DMF im Ultraschallbad gereinigt. Anschließend wurden die Proben für 2 h in eine 10^{-10} -molaren Dispersion aus citratgeschützten Goldkolloiden getaucht und mit Wasser gewaschen.

Dekoration mit funktionalisierten Goldkolloiden

5 mL einer 10^{-10} -molaren Dispersion aus citratgeschützten Goldkolloiden mit einem Durchmesser von 20 nm wurden zu einer Suspension aus 0,25 mg 11-Merca"p-toundecansäure (Reinheit: 95%, Aldrich) in 5 mL pH = 7,4 PBS-Puffer-Lösung gegeben und 16 Stunden stark gerührt. Anschließend wurden in einem Becherglas 0,40 mg N-Hydroxysuccinimid (NHS) und 0,14 mg 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC) zu der Gold-Dispersion gegeben, durch schwenken des Becherglases durchmischt und das belichtete Substrat für 2 Stunden eingetaucht. Danach wurde die Probe mit Wasser gewaschen, dann für 4 min im Ultraschallbad in Wasser gereinigt und im Stickstoffstrom getrocknet.

A.5. Herstellung von Gold-Hörnchen

2,5x2,5 cm² große Glassubstrate wurden 10 Minuten in 2 %iger wässriger Hellmanex-Lösung (siehe A.3) im Ultraschallbad gereinigt, danach mit Wasser und Ethanol gewaschen, weitere 10 Minuten in Ethanol im Ultraschallbad gereinigt und mit Stickstoff getrocknet. Anschließend wurden 30 μL einer 1 m% ethanolischen Dispersion 150 nm großer Latex-Kolloiden auf die Oberfläche getropft und 30 s später mit Stickstoff getrocknet. Auf die um 30° geneigte Oberfläche wurden zuerst 0,5 nm Chrom und dann 40 nm Gold aufgedampft (Edwards FL400, Auto306 Cryo) bevor senkrecht zur Oberfläche mit einem Argon-Ionen-Strahl (Kathoden-Filament: Strom = 9 A; Entladung: Strom = 0,23 A, Spannung = 80 V; Strahl: Strom = 18 A, Spannung = 250 V; Beschleunigung: Strom = 11 A, Spannung = 250 V; PBN

Emissions-Filament: Strom = 30 A, Spannung = 28 V; Probenstrom = 0,12 A) für 3 min 45 s geätzt wurde. Danach wurde Klebeband auf die Oberfläche geklebt und sofort wieder abgezogen. Das Absorptionsspektrum wurde im Bereich von 400 nm bis 2700 nm aufgenommen.

A.6. Messmethoden

Absorptionsspektren

Zur Messung der Absorptionsspektren wurde ein UV/VIS/NIR-Absorptionsspektrometer (Lambda 900 UV/VIS/NIR Spectrometer, Perkin Elmer, USA) verwendet. Lösungen wurden in THF in Quarzküvetten und Filme auf Quarzträgern gemessen.

Aufnahmen mit dem Laserrastermikroskop

Die Fluoreszenzbilder wurden mit einem 20x Trockenobjektiv ($NA = 0,5$, Arbeitsabstand ca. 2 mm) in einem konfokalen Laserrastermikroskop (FV 300 Fluoview, Olympus Corporation, Tokyo, Japan) aufgenommen. Angeregt wurde der Cy5-Farbstoff mit einem HeNe-Laser (CVI Melles Griot, New Mexico, USA) bei einer Wellenlänge von 633 nm. Die Laserintensität und die Detektorempfindlichkeit wurden für jede Aufnahme so eingestellt, dass möglichst die gesamte mögliche Farbabstufungspalette ausgenutzt wurde. Es wurde ein LP650 (Langpass) Emissionsfilter verwendet.

Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop

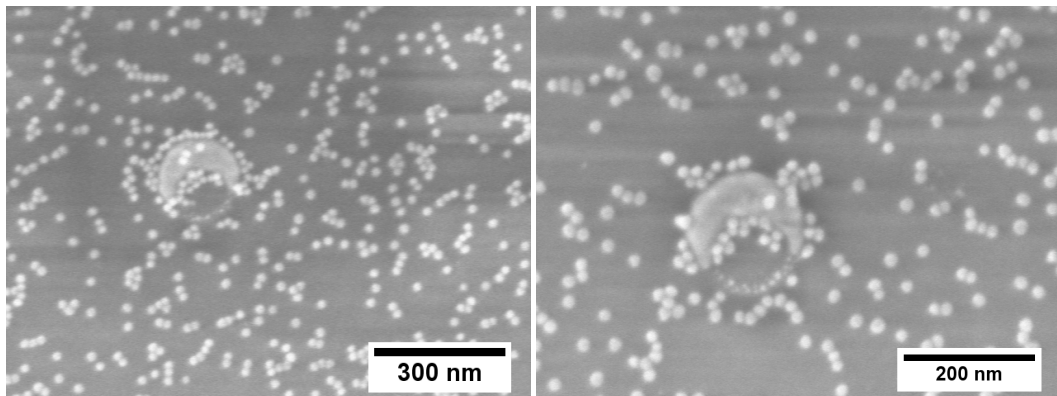
REM-Aufnahmen wurden mit einem LEO Gemini 1530 Rasterelektronenmikroskop aufgenommen. Proben auf Siliziumsubstraten konnten ohne weitere Behandlung für Messungen verwendet werden. Glassubstrate wurden, um die elektrische Leitfähigkeit der Oberfläche zu erhöhen, bis in die Nähe der zu betrachtenden Struktur mit einem Silberleitlack bestrichen und mit Kuperband auf dem Probenhalter befestigt. Alle Proben wurden mit Beschleunigungsspannungen ≤ 3 kV gemessen.

ANHANG B

REM-Aufnahmen

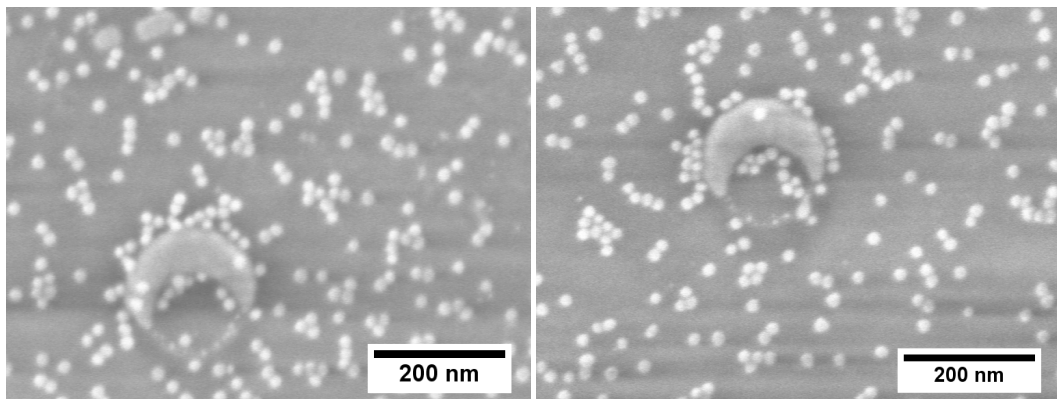
Unter den folgenden Abbildungen sind die jeweilige Anzahl der Partikel in den vier verschiedenen Bereichen um das Hörnchen angegeben.

belichtete Regionen



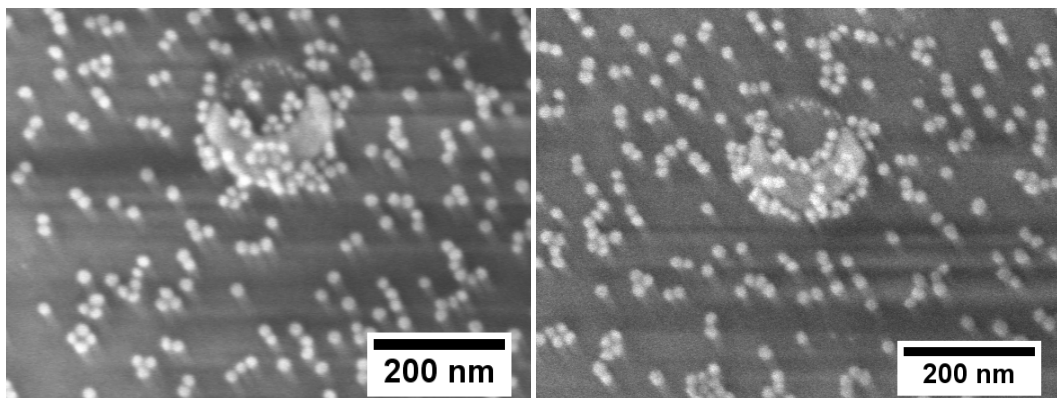
(a) 1:21, 2:9, 3:7, 4:2

(b) 1:14, 2:11, 3:4, 4:6



(c) 1:8, 2:8, 3:8, 4:3

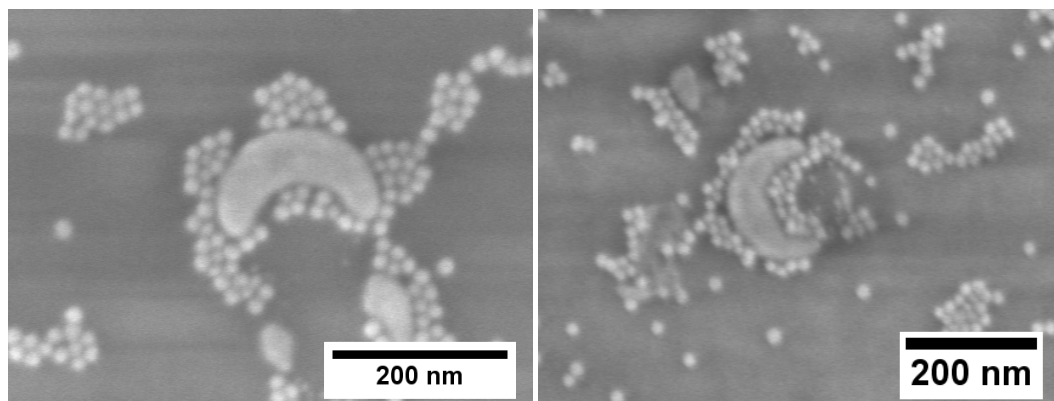
(d) 1:15, 2:5, 3:2, 4:4



(e) 1:12, 2:6, 3:4, 4:4

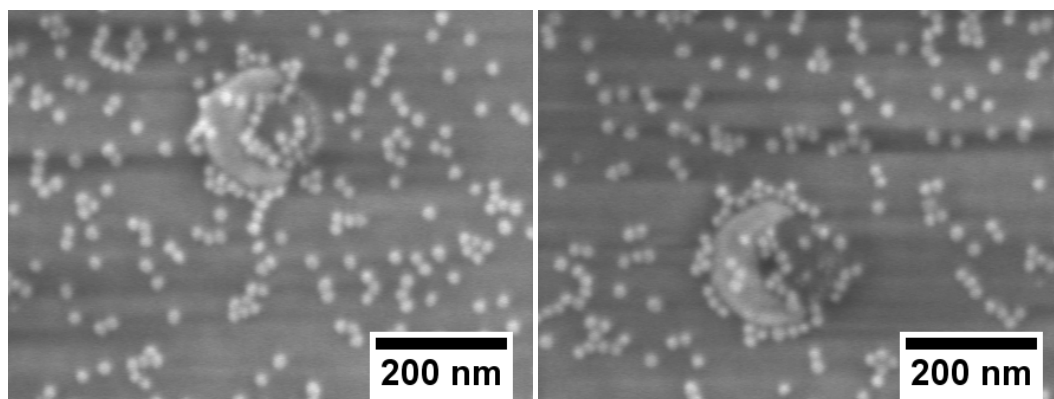
(f) 1:20, 2:9, 3:7, 4:3

Abbildung B.1.: belichtete Regionen



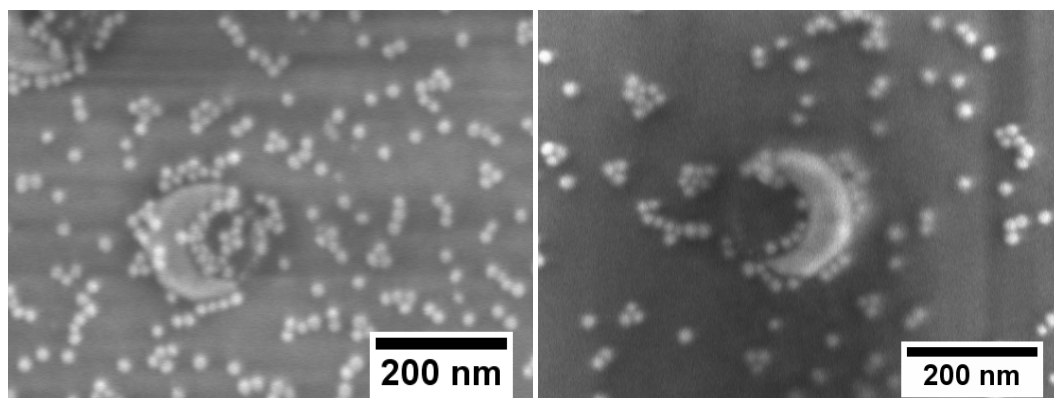
(a) 1:28, 2:12, 3:12, 4:4

(b) 1:25, 2:13, 3:10, 4:4



(c) 1:19, 2:7, 3:3, 4:4

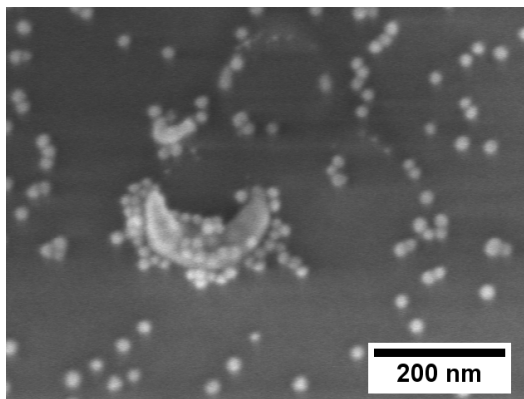
(d) 1:20, 2:10, 3:6, 4:4



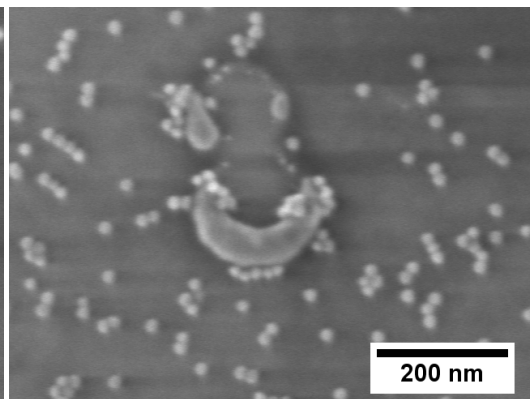
(e) 1:16, 2:4, 3:5, 4:3

(f) 1:10, 2:7, 3:4, 4:3

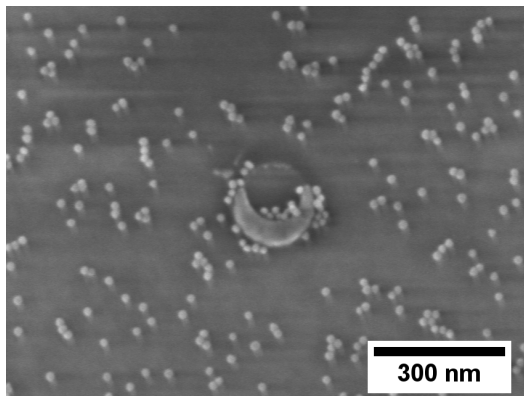
Abbildung B.2.: belichtete Regionen



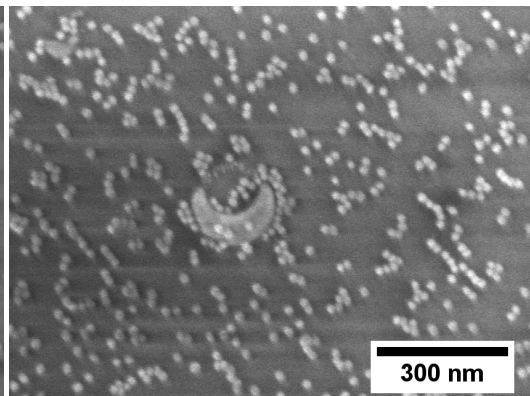
(a) 1:16, 2:11, 3:6, 4:4



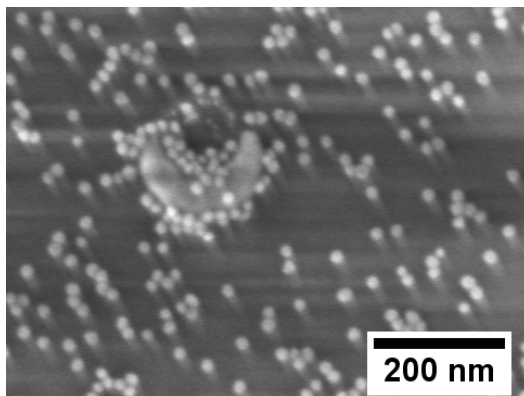
(b) 1:16, 2:3, 3:5, 4:0



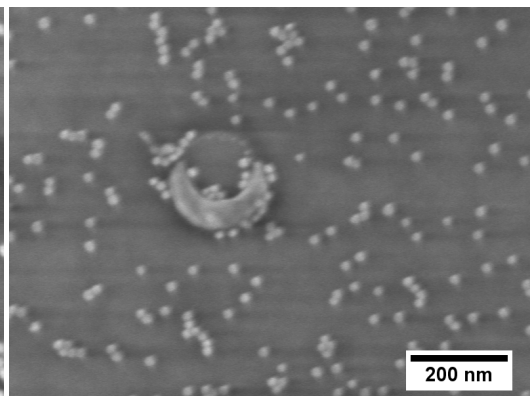
(c) 1:10, 2:7, 3:3, 4:7



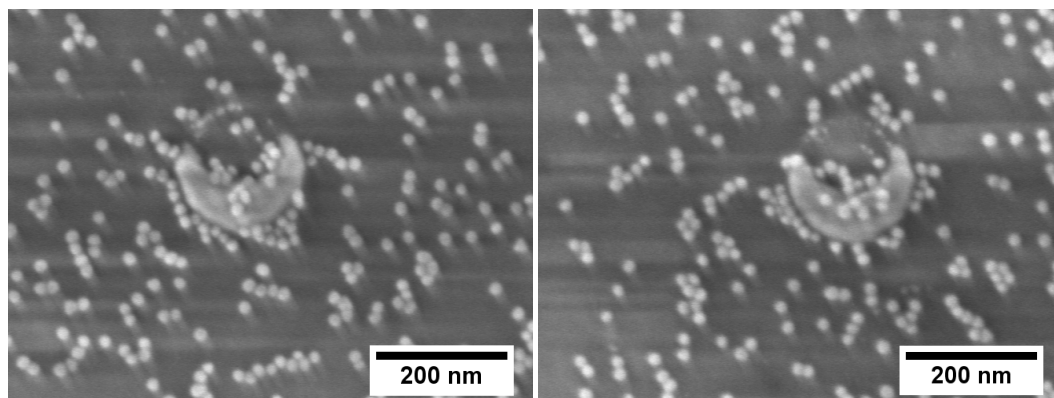
(d) 1:21, 2:8, 3:5, 4:2



(e) 1:24, 2:10, 3:9, 4:4



(f) 1:16, 2:4, 3:2, 4:4

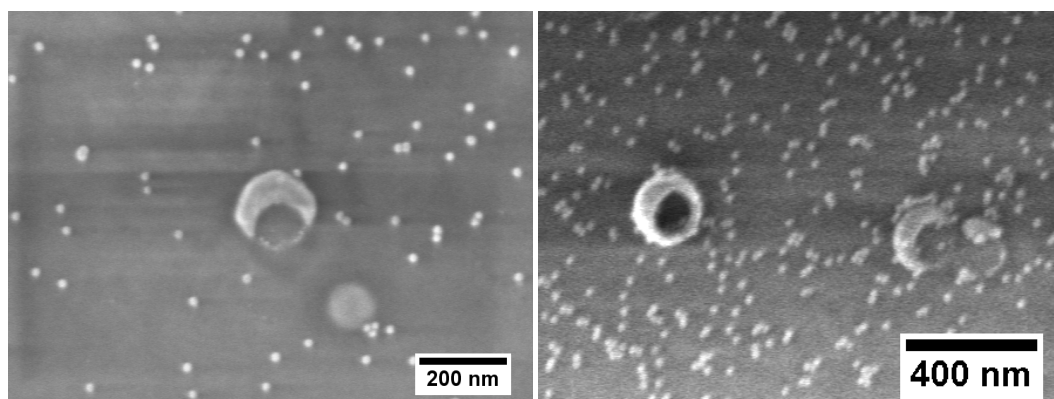


(g) 1:17, 2:9, 3:11, 4:4

(h) 1:20, 2:9, 3:5, 4:4

Abbildung B.3.: belichtete Regionen

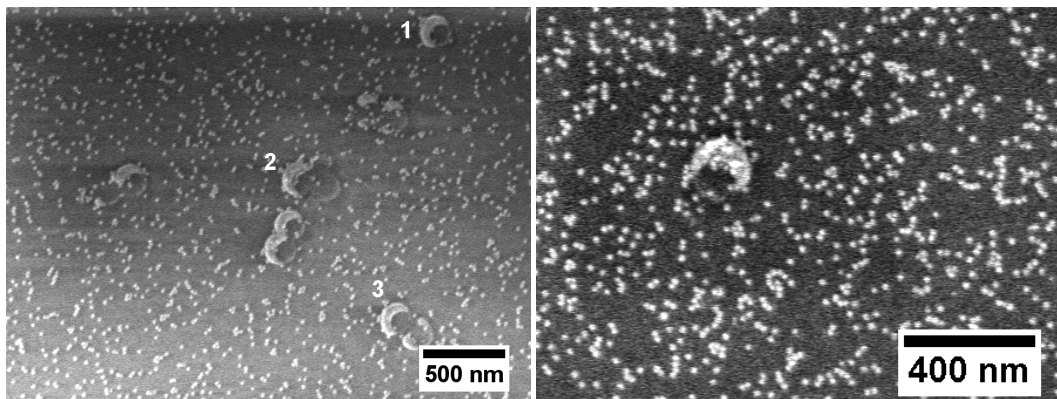
nicht belichtete Regionen



(a) 1:0, 2:1, 3:0, 4:0

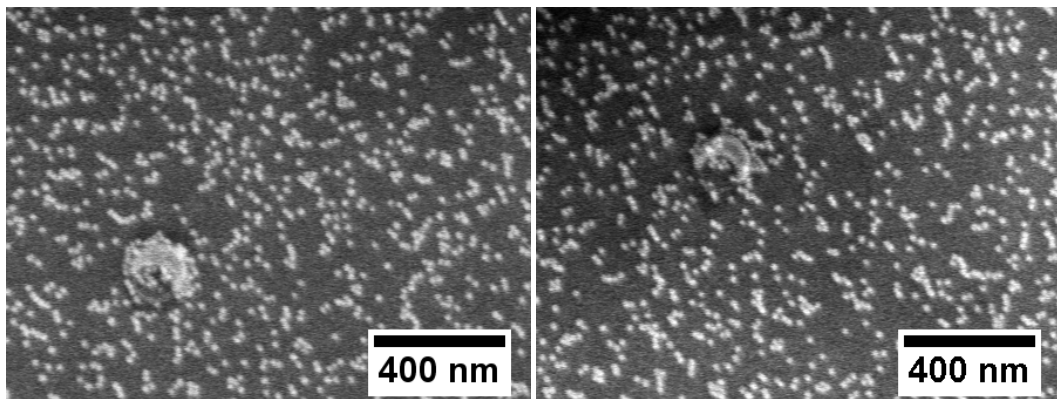
(b) 1:6, 2:12, 3:4, 4:0

Abbildung B.4.: nicht belichtete Regionen



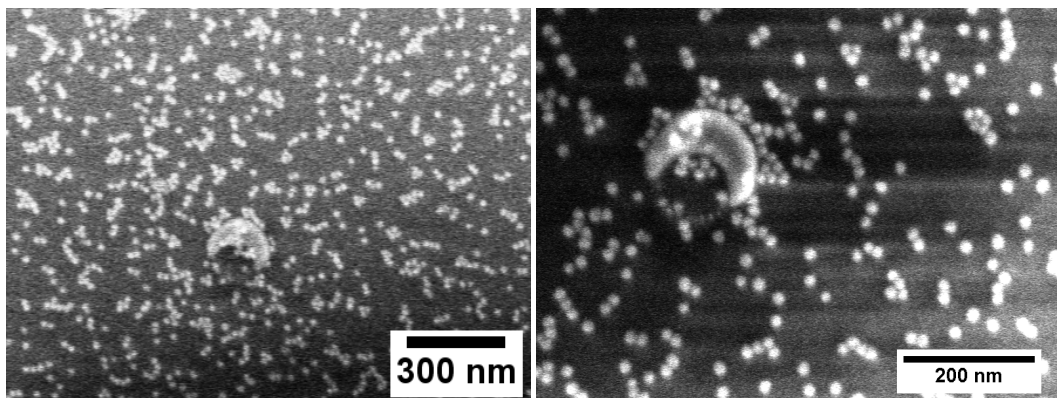
(a) 1) 1:1, 2:0, 3:3, 4:1; 2) 1:7, 2:5, 3:4, 4:5; 3) 1:2, 2:3, 3:3, 4:0

(b) 1:6, 2:2, 3:1, 4:5



(c) 1:10, 2:7, 3:4, 4:4

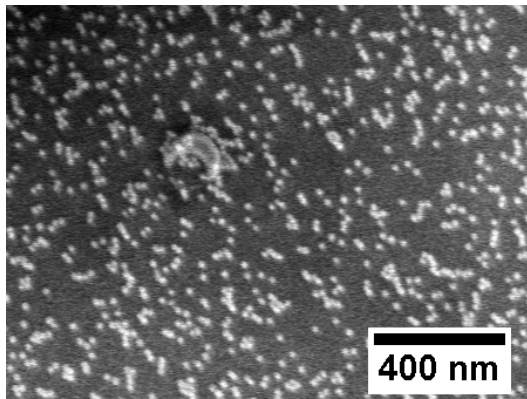
(d) 1:3, 2:3, 3:6, 4:3



(e) 1:3, 2:10, 3:6, 4:3

(f) 1:7, 2:11, 3:9, 4:4

Abbildung B.5.: nicht belichtete Regionen



(a) 1:9, 2:7, 3:4, 4:4

Abbildung B.6.: nicht belichtete Regionen

Index

- Biotin, 32
 - NHS, 32
 - experimentelle Details, 71
 - Streptavidin-Bindung, 33
- Cy5, *siehe* Streptavidin-Cy5
- Dekoration, 32
 - Farbstoff, 32
 - Kontrast, 46
- Drude-Sommerfeld-Modell, 10
- Ein-Photonen-Prozess
 - allgemein, 19
 - experimentelle Details, 70
 - Strukturierung, *siehe* Dekoration
- Fernfeldstrukturierung, 42
- Funktionalisierung
 - photoempfindliche, 26
 - experimentelle Details, 70
- Goldhörnchen
 - allgemeine Grundlagen, 13
 - Eigenschaften, 14
 - experimentelle Details, 72
 - Extinktionen, 15
 - Extinktionsspektrum, 48
 - Herstellung, 14
 - Polarisationsrichtungen, 15
 - Reflektion, 51
 - Resonanzen, 15, 47
 - c , 15, 47
 - u , 15, 47
 - Einfluss der Geometrie, 16
 - Resonanzmoden, 16
- Goldkolloide
 - Dekoration, 34
 - elektrostatische Adsorption, 35
 - experimentelle Details, 71
 - Funktionalisierung, 40
 - kovalente Anbindung, 39
- Hörnchen, *siehe* Goldhörnchen

- Laserrastermikroskopie, 21
 experimentelle Details, 73
- Lithographie
 Bedeutung, 3
 photochemisch, 17
- LRM, *siehe* Laserrastermikroskopie
- Lycurgus-Kelch, 1
- Mercaptoundecansäure, 39
 NHS-Ester, 39
- Motivation, 1
- MUS, *siehe* Mercaptoundecansäure
- N-NVoc-Tetraethylenglycolcarbamat
 -(3-Triethoxysilyl)propyl-Ether, 69
 -Monoallyl-Ether, 69
- Nahfeld, 12
 Ausdehnung, 56
 Ortsabhängigkeit, 56
 Verteilung am Hörnchen, 16
 Vgl. mit Theorie, 58
- Nahfeldstrukturierung, 46
 an Spitzen, 58
 Beweis, 52
 Farbstoffdekoration, 47
 Polarisationsabhängigkeit, 49
 Schwellendosis, 50, 53
 Vgl. mit Theorie, 58
- Nano-Optik, 9
 Bedeutung, 1
- Nanopartikel
 Absorption, 11
 Extinktion, 11
 Resonanzen, 12
 Streuung, 11
- Nitroveratryloxycarbonyl, 6-, *siehe* NVoc
- NVoc, 17
 Absorptionsspektrum, 30
 Photolyse, *siehe* Photolyse
- Photolithographie
 Grundlagen, 17
- Photolyse, 29
 experimentelle Details, 70
 Mechanismus, 17
 Reaktionsgleichung, 30
- Photoschutzgruppen, 17
- Plasmonen, 9
 Geometrischerabhängigkeit der Resonanz, 12
 Oberflächen-, 10
 Partikel-, 10
 Resonanz, 11
- Polarisationsabhängigkeit der Feldverstärkung, 49
- Rasterelektronenmikroskopie, 23
 experimentelle Details, 73
- REM, *siehe* Rasterelektronenmikroskopie
- Schutzgruppen, *siehe* Photoschutzgruppen
- Schwellendosis
 Fernfeld, 45, 46
 Nahfeld, 50
 Polarisationsabhängig, 50
- Streptavidin-Cy5, 32
 experimentelle Details, 71
- Tetraethylenglycolmonoallylether

-Amin, 68

-Phthalimid, 68

-Tosylat, 68

Thiol, 39

Umfunktionalisierung Amin zu Tiol,
39

Ziel der Arbeit, 7

Zwei-Photonen-Prozess, 42

allgemeine Grundlagen, 19, 20

experimentelle Details, 71

Reaktionsrate, 20

Strukturierung, 42

Literaturverzeichnis

- [1] Mit freundlicher Genehmigung des Britischen Museums in London. The lycurgus cup, 2010.
- [2] Britisch Museum London. The lycurgus cup. <http://www.britishmuseum.org>, 11.06.2010.
- [3] C. P. Poole Jr and F. J. Owens. *Introduction to Nanotechnology*. Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, 2003.
- [4] Hecht Novotny. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [5] A. J. Haes, C. L. Haynes, A. D. McFarland, G. C. Schatz, R. R. Van Duyne, and S. L. Zou. Plasmonic materials for surface-enhanced sensing and spectroscopy. *Mrs Bulletin*, 30(5):368–375, 2005.
- [6] M Geissler and YN Xia. Patterning: Principles and some new developments. *Advanced Materials*, 16(15):1249–1269, AUG 3 2004.
- [7] Kwang-Sup Lee, Ran Hee Kim, Dong-Yol Yang, and Sang Hu Park. Advances in 3d nano/microfabrication using two-photon initiated polymerization. *Progress in Polymer Science*, 33(6):631 – 681, 2008.

- [8] N Saitou. Electron beam lithography - Present and future. *International Journal Of The Japan Society For Precision Engineering*, 30(2):107–111, Jun 1996.
- [9] P. M. Mendes, S. Jacke, K. Critchley, J. Plaza, Y. Chen, K. Nikitin, R. E. Palmer, J. A. Preece, S. D. Evans, and D. Fitzmaurice. Gold nanoparticle patterning of silicon wafers using chemical e-beam lithography. *Langmuir*, 20(9):3766–3768, 2004.
- [10] M. Alvarez, A. Best, A. Unger, Alonso, A. J. M., del Campo, M. Schmelzeisen, K. Koynov, and M. Kreiter. Near field lithography by two-photon induced photocleavage of organic monolayers. *submitted*, 2010.
- [11] G Binnig, M Despont, U Drechsler, W Haberle, M Lutwyche, P Vettiger, HJ Mamin, BW Chui, and TW Kenny. Ultrahigh-density atomic force microscopy data storage with erase capability. *Applied Physics Letters*, 74(9):1329–1331, Mar 1 1999.
- [12] G Krausch, S Wegscheider, A Kirsch, H Bielefeldt, Jc Meiners, and J Mlynek. Near-Field Microscopy And Lithography With Uncoated Fiber Tips - A Comparison. *Optics Communications*, 119(3-4):283–288, Sep 1 1995.
- [13] H Heinzlmann and Dw Pohl. Scanning Near-Field Optical Microscopy. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 59(2):89–101, Aug 1994.
- [14] A.N. Broers, A.C.F. Hoole, and J.M. Ryan. Electron beam lithography-resolution limits. *Microelectronic Engineering*, 32(1-4):131 – 142, 1996.
- [15] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid state physics*. Holt Rinehart and Winston, New York,, 1976.
- [16] Noelia Laura Brocchio. *Noble-metal nanoparticles produced with colloidal lithography*. Doktorarbeit, Fachbereich Chemie, 2008.
- [17] H. Rochholz, N. Bocchio, and M. Kreiter. Tuning resonances on crescent-shaped noble-metal nanoparticles. *New Journal of Physics*, 9(3), 2007.
- [18] Markus Retsch, Matthias Tamm, Noelio Bocchio, Natalie Horn, Renate Foerch, Ulrich Jonas, and Maximilian Kreiter. Parallel Preparation of Densely

- Packed Arrays of 150-nm Gold-Nanocrescent Resonators in Three Dimensions. *SMALL*, 5(18):2105–2110, Sep 18 2009.
- [19] Andreas Unger. *Refractive index sensing with localized plasmonic resonances* – Theoretical description and experimental verification. Phd, Naturwissenschaften, 2010.
- [20] G. C. R. Ellis-Davies. Caged compounds: photorelease technology for control of cellular chemistry and physiology. *Nature Methods*, 4:619–628, 2007.
- [21] M Schelhaas and H Waldmann. Protecting group strategies in organic synthesis. *Angewandte Chemie-International Edition In English*, 35(18):2056–2083, Oct 7 1996.
- [22] A. del Campo, D. Boos, H. W. Spiess, and U. Jonas. Surface modification with orthogonal photosensitive silanes for sequential chemical lithography and site-selective particle deposition. *Angewandte Chemie-International Edition*, 44(30):4707–4712, 2005.
- [23] SPA Fodor, JL Read, MC Pirrung, L Stryer, AT Lu, and D Solas. Light-Directed, Spatially Addressable Parallel Chemical Synthesis. *Science*, 251(4995):767–773, Feb 15 1991.
- [24] J. M. Alonso, A. Reichel, J. Piehler, and A. del Campo. Photopatterned surfaces for site-specific and functional immobilization of proteins. *Langmuir*, 24(2):448–457, 2008.
- [25] A. del Campo and C. Greiner. SU-8: a photoresist for high-aspect-ratio and 3D submicron lithography. *Journal Of Micromechanics And Microengineering*, 17(6):R81–R95, Jun 2007.
- [26] Institut für Physikalische Chemie Universität Mainz. Skript zum pc-grundmodul. Website: <http://www.uni-mainz.de/FB/Chemie/fbhome/physc/index.php>.
- [27] B. C. Bunker, R. W. Carpick, R. A. Assink, M. L. Thomas, M. G. Hankins, J. A. Voigt, D. Sipola, M. P. de Boer, and G. L. Gulley. The impact of solution agglomeration on the deposition of self-assembled monolayers. *Langmuir*, 16(20):7742–7751, 2000.

- [28] K. M. R. Kallury, P. M. Macdonald, and M. Thompson. Effect of surface-water and base catalysis on the silanization of silica by (aminopropyl)alkoxysilanes studied by x-ray photoelectron-spectroscopy and c-13 cross-polarization magic-angle-spinning nuclear-magnetic-resonance. *Langmuir*, 10(2):492–499, 1994.
- [29] K. Bierbaum, M. Kinzler, C. Woll, M. Grunze, G. Hahner, S. Heid, and F. Effenberger. A near-edge x-ray-absorption fine structure spectroscopy and x-ray photoelectron-spectroscopy study of the film properties of self-assembled monolayers of organosilanes on oxidized si(100). *Langmuir*, 11(2):512–518, 1995.
- [30] L. G. Britcher, D. C. Kehoe, J. G. Matisons, R. S. C. Smart, and A. G. Swincer. Silicones on glass surfaces .2. coupling agent analogs. *Langmuir*, 9(7):1609–1613, 1993.
- [31] A. Y. Fadeev and T. J. McCarthy. Self-assembly is not the only reaction possible between alkyltrichlorosilanes and surfaces: Monomolecular and oligomeric covalently attached layers of dichloro- and trichloroalkylsilanes on silicon. *Langmuir*, 16(18):7268–7274, 2000.
- [32] H K Hall. Correlation Of The Base Strengths Of Amines. *Journal Of The American Chemical Society*, 79(20):5441–5444, 1957.
- [33] C Beyer. *Quantitative anorganische Analyse: ein Begleiter für Theorie und Praxis*. Springer Science and Business, Berlin, 1996.
- [34] G Frens. Controlled Nucleation For Regulation Of Particle-Size In Monodisperse Gold Suspensions. *Nature-Physical Science*, 241(105):20–22, 1973.

Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt dafür, dass er diese Arbeit in seinem Arbeitskreis, in Kooperation mit der Gruppe von Dr. Aránzazu del Campo, betreut hat. Durch die hervorragende Infrastruktur des Instituts, konnte ich jederzeit unter besten Bedingungen arbeiten. Darüber hinaus kam ich durch die Zusammenarbeit der beiden Arbeitskreise in besonderem Maße in den Genuß der sehr kooperativen Beziehungen zwischen den Gruppen.

In danke meinen Betreuern Kaloian Koynov und Aránzazu del Campo. Durch sie hatte ich das Privileg, dass dies Arbeit gleichermaßen aus physikalischer und aus chemischer Perspektive angeleitet wurde. Kaloian, obwohl dieses Thema ursprünglich nicht zu Deinen Projekten zählte, hast Du es als Projektleiter übernommen und sehr gut betreut. Vielen Dank! Aránzazu, Dir danke ich für die engagierte Betreuung. Vor allem im synthetischen Teil am Anfang der Arbeit hast Du mir durch die häufigen Diskussionen einen reibungslosen Einstieg in das Thema ermöglicht.

Ohne Max Kreiter wäre dieses Projekt für mich nicht zustande gekommen. Durch ihn kam ich außerdem an Kaloian Koynov und Aránzazu del Campo als Betreuer. Obwohl er mittlerweile einen anderen Weg eingeschlagen hat, hat er diese Projekt begleitet und uns sehr geholfen. Max, dafür bin ich Dir sehr dankbar!

Ganz besonderes danke ich Marta Álvarez! Marta, ohne Deinen großartigen Einsatz und Deine Vorkenntnisse, wäre diese Arbeit sicherlich nie entstanden. Durch unsere häufigen Diskussionen habe ich den Roten Faden nicht aus dem Blick ver-

loren, aber auch immer die Augen nach links und rechts offen gehalten, um nichts wichtiges zu übersehen. Einen ganz besonderen Dank auch für die Abschlussdiskussion, bei der Du Deine Deutschkenntnisse erfolgreich unter Beweis gestellt hast! ¡muchas gracias!

Ich danke Andreas Best, der mir bei allen technischen Fragen rund um Laser und Laserrastermikroskope behilflich war und durch dessen gute Einführungen ich über meine Arbeit hinaus viele interessante Dinge gelernt habe!

Maren Müller danke ich herzlich für die REM-Aufnahmen! Oft haben wir stundenlang pausenlos am REM verbracht um die Bilder dieser Arbeit aufzunehmen. Da sich die Proben auf Glassubstraten befanden, bedurfte es eines großen technischen Geschicks und viel Geduld, um diese Aufnahmen zu erhalten.

Ich danke Marcus Schmelzeisen für die Herstellung der Gold-Kolloide und die Diskussionen über deren Funktionalisierung.

Durch Janina Fischer habe ich gelernt, Goldhörnchen herzustellen. Danke, Nini, für Deine ausführliche Einführung und Deine auch kurzfristige Hilfe bei experimentellen Problemen!

Verona Maus und Michelle Drechsler danke ich für das perfekt gepflegte Chemielabor 0.106.

Für die sehr angenehme Atmosphäre danke ich meinen Kollegen des AK Butt, insbesondere der 11:30 Uhr Mittagessengruppe, der 15:00 Uhr Kaffee- und Eispausengruppe und den Kollegen aus Büro 2.114. Die Organisation der MPIP-Weihnachtsfeier 2009 war sicherlich unsere intensivste Gruppenaktivität und es hat wegen des guten Teamgeists sehr viel Spaß gemacht. Vielen Danke auch an den AK del Campo, es war sehr schön, gleichzeitig auch zu dieser angenehmen und immer hilfsbereiten Gruppe zu gehören!

Für eine schöne und erfolgreiche Studienzeit gilt mein Dank den Kommilitonen des "AK Schattling". Durch die gegenseitige Motivation konnten wir die meisten Herausforderungen des Studiums problemlos meistern und auch abseits davon vieles erleben.

Meinen Eltern Monika und Heinz danke ich herzlichst für die finanzielle und moralische Unterstützung während meiner gesamten Ausbildung, insbesondere dafür, dass sie meinem Studium immer eine solch hohe Priorität eingeräumt haben. Auch an meine Großeltern und meine Schwester Maria richtet sich ein Dankeschön für ihr Interesse an meinem Studium.

Mein ganz besonderer Dank gilt Claudine. Claudine, Dank Dir finde ich immer den richtigen Ausgleich zum Alltag und gleichzeitig motivierst Du mich für die Aufgaben, die Tag für Tag anstehen - und das, obwohl Du selber gerade eine sehr anstrengende Zeit hast! Ich danke Dir von ganzem Herzen für Deine vielseitige Unterstützung!