

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich - Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Markus Weiler aus Hechingen

Tag der mündlichen Prüfung: 11.11.2015

**Herstellung und Charakterisierung
von
plasmonischen Nanomaterialien**

**Gutachter: Prof. Dr. Joachim Spatz
Prof. Dr. Annemarie Pucci**

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden *bottom-up* Herstellungsverfahren für plasmonische Sensoren entwickelt. Sie wurden durch eine Kombination von kolloidaler Lithographie und chemischer Goldabscheidung präpariert. Als Kolloide kamen Hydrogelkugeln zum Einsatz, deren Volumen durch externe Stimuli verändert werden kann. Diese weichen Mikrosphären bilden durch Selbstorganisation zweidimensionale nicht-dichtest-gepackte Gitter. Ihre Gitterkonstante und der Kolloid-Durchmesser konnten hier erstmalig unabhängig voneinander kontrolliert werden. Die Hydrogelkugeln dienten sowohl als Maske für die Erzeugung eines periodischen Lochmusters in einem Goldfilm als auch als Matrix für die Abscheidung von Gold in den Löchern.

Die optischen Eigenschaften von Goldnanostrukturen werden durch Oberflächenplasmonenresonanz bestimmt, die durch die Morphologie der Goldnanostruktur beeinflusst wird und empfindlich auf Veränderungen im Brechungsindex reagiert. Daher werden Goldnanostrukturen als Sensoren eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Sensoren mit gesteigerter Empfindlichkeit auf Basis von periodischen Lochmustern in Goldfilmen realisiert. Der erste Sensor bestand aus einer koaxialen Goldstruktur, die durch Modifizierung der Hydrogelkugeln mit Goldnanopartikeln und thermische Behandlung erzeugt wurden. Sie wiesen im Vergleich zu einer Lochstruktur ohne Goldnanopartikel eine doppelt so hohe Empfindlichkeit auf. Im zweiten Sensor wurden die Hydrogelkugeln in den Löchern des Goldfilmes belassen und mit einer Goldschicht bedeckt. Die im Lochfilm eingebetteten Gold/Hydrogelkugeln steigerten die Sensitivität des Sensors um mehr als eine Größenordnung.

Abstract

In this work, a bottom-up manufacturing process for plasmonic sensors has been developed. The sensors were prepared using a combination of colloidal lithography and chemical deposition of gold. Hydrogel microspheres were used as colloids, with the ability to alter their volume via external stimuli. These soft microspheres self-assemble into two-dimensional, non-close-packed lattices. We are able to demonstrate here, for the first time, that their lattice constant and colloid diameter can be controlled independently. These hydrogel beads were used both as a mask for the generation of a periodic hole pattern in a gold film, and as a matrix for the deposition of gold into the holes.

The optical properties of these goldstructures are determined by surface plasmon resonances, which are dependent on the morphology of the gold nanostructures. As the nanostructures exhibit high sensitivity to changes in the refractive index, they can be used as sensors. Here, we describe the production of two different sensors that exhibit enhanced sensitivity based on the periodic patterns of holes in the gold films. The first sensor consists of a coaxial gold structure produced via the modification of hydrogel colloids with gold nanoparticles and subsequent thermal treatment. When compared to a perforated structure without gold nanoparticles, the sensitivity is doubled. In the other sensor, hydrogel spheres were left in the holes of the gold film and covered with a layer of gold. The embedded gold/hydrogel hemispheres increased the sensitivity of the sensor by more than one order of magnitude compared to controls.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Plasmonik	5
2.1	Oberflächenplasmonen	5
2.2	Lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz	8
2.3	Außerordentliche Transmission von Licht	10
2.4	Oberflächenplasmonen-Sensoren	10
3	Herstellungsverfahren für plasmonische Strukturen	13
3.1	Top-down Verfahren	13
3.2	Bottom-up Strategien	16
4	Charakterisierung plasmonischer Strukturen	19
4.1	Bildgebende Verfahren	19
4.1.1	Rasterelektronenmikroskopie	19
4.1.2	Rasterkraftmikroskopie	21
4.2	Ordnungsanalyse und Bildauswertung	23
4.2.1	Ordnung hexagonal geordneter Strukturen	23
4.2.2	Globaler Bindungsorientierungsfaktor	24
4.2.3	Radiale Verteilungsfunktion	26
4.2.4	Korngrenzendetektion	28
4.3	Transmissionsspektroskopie	30
5	Kolloidale Lithographie	31
5.1	Einführung	31
5.2	Materialien und Geräte	35
5.3	Methoden	36
5.3.1	Synthese von Poly-(N-isopropylacrylamid) Kolloiden	36
5.3.2	Reinigung der Glassubstrate	37

5.3.3	Anordnen von PolyNIPAM-Kolloiden an einer Gas/Flüssigkeit-Grenzfläche	37
5.3.4	Kristallisation durch Schleuderbeschichtung	37
5.3.5	Kristallisation durch Tauchbeschichtung	38
5.4	Ergebnisse und Diskussion	40
5.4.1	Herstellung zweidimensionaler Kolloid-Kristallen	40
5.4.2	Variation des Kolloiddurchmessers	43
5.4.3	Graduelle Änderung des Kolloiddurchmessers auf einem Substrat	48
5.4.4	Ortsaufgelöste Vergrößerung des Kolloiddurchmessers	51
5.5	Zusammenfassung und Ausblick	55
6	Herstellung und Charakterisierung koaxialer Goldnanostrukturen	57
6.1	Einführung	57
6.2	Materialien und Geräte	60
6.3	Methoden	60
6.3.1	Goldnanopartikel-Synthese	60
6.3.2	Oberflächenfunktionalisierung	61
6.3.3	Stromlose Goldabscheidung	61
6.3.4	Erhöhung der Goldnanopartikel-Dichte	62
6.3.5	Abbrennen der PolyNIPAM-Kolloide	62
6.3.6	Tempern der Goldstrukturen	62
6.3.7	Ablösen und transferieren des Goldfilms	62
6.3.8	Winkelabhängige Transmissionsmessungen	63
6.3.9	Charakterisierung der Goldstrukturen	63
6.3.10	Abscheidung von Rinderalbumin-Schichten	64
6.4	Ergebnisse und Diskussion	65
6.4.1	Herstellung koaxialer Goldstrukturen	65
6.4.2	Strukturelle Parameter koaxialer Goldnanostrukturen	70
6.4.3	Optische Eigenschaften koaxialer Goldnanostrukturen	72
6.4.4	Koaxiale Goldnanostrukturen als empfindliche Sensoren	76
6.5	Zusammenfassung und Ausblick	80
7	Smarte plasmonische Sensoren aus Lochmustern in Goldfilmen	83
7.1	Einführung	83
7.2	Materialien und Geräte	87
7.3	Methoden	87

7.3.1	UV-Licht induzierte Goldabscheidung	87
7.3.2	Messung einer Konzentrationsreihe	87
7.3.3	Simulation	89
7.4	Ergebnisse und Diskussion	90
7.4.1	Herstellung smarter plasmonischer Sensoren	90
7.4.2	Strukturparameter von smarten plasmonischen Sensoren	94
7.4.3	Optische Eigenschaften von smarten plasmonischen Sensoren	96
7.4.3.1	Experimentelle und simulierte Transmissi- onsspektren	96
7.4.3.2	Transmissionsspektren unter verschiedenen Einfallswinkeln	98
7.4.3.3	Simulation der Feldüberhöhung	99
7.4.4	Smarte plasmonische Sensoren für die Detektion von Ethanol	101
7.5	Zusammenfassung und Ausblick	109
Literatur		111
Abkürzungen		131
Veröffentlichungen		133
Danksagung		135

1 Einleitung

Die Detektion von toxischen Substanzen in der Umwelt oder der Nachweis von Biomolekülen und Krankheitserregern in medizinischen Anwendungen sind von sehr großer Bedeutung. Hierfür wurden zahlreiche Nachweisverfahren entwickelt. Viele von ihnen verwenden sogenannte „Marker“, welche die Zielmoleküle mit einem fluoreszierenden Farbstoff oder radioaktiv markieren. Diese Methoden erfordern mehrere Arbeitsschritte, sind kostenintensiv und aufwändig. Daher wird seit längerem an neuen markerfreien Nachweismethoden geforscht.

Für diesen Zweck wurden verschiedene Biosensoren entwickelt. Im Allgemeinen ist ein Biosensor ein Gerät, in welchem ein Analyt in Wechselwirkung mit dem Sensor ein messbares Signal erzeugt. Vor allem die optische Transduktion der spezifischen Erkennungsreaktion auf der Sensorenoberfläche hat eine große Bedeutung erlangt.

Seitdem es möglich ist Oberflächenplasmonen¹ (*surface plasmon polariton* kurz SPP) durch Licht auf einem Goldfilm anzuregen, hat sich die Oberflächenplasmonenresonanz (*surface plasmon resonance* kurz SPR) Spektroskopie als universelles Werkzeug zum Nachweis von Biomolekülen weiterentwickelt. In der Kretschmann-Konfiguration [1] werden SPP auf einer Goldoberfläche angeregt, indem durch ein Prisma der Wellenvektor der SPP dem des anregenden Lichts angeglichen wird (siehe Abschnitt 2.1). Die auf der Oberfläche propagierenden Plasmonen interagieren anschließend mit dem umgebenden Medium. Aufgrund einer Brechungsindexänderung durch ein Analyt wird daher ein messbares optisches Signal erzeugt. Die SPR-Spektroskopie gehört damit zu den optischen markerfreien Brechungsindex-Sensoren. Bei diesen wird das biologische Material direkt durch eine Änderung der optischen Eigenschaften der Sensoroberfläche detektiert. Ein weiterer Vorteil dieser

¹Ein Oberflächenplasmon ist dabei eine propagierende Dichtewelle der Ladungselektronen auf der Oberfläche eines Metalls (siehe Abschnitt 2.1)

Sensoren ist die Erfassung von molekularen Bindungsreaktionen in Echtzeit, welche durch die kurze Analysezeit (10^{-1} s – 10^3 s) ermöglicht wird [2].

Neben der SPR-Spektroskopie wurden in den letzten Jahren eine Reihe von plasmonischen Biosensoren vorgestellt. Beispielsweise lassen sich SPP lokal auf einem Goldnanopartikel resonant anregen. Ihre Resonanzfrequenz hängt dabei, wie bei allen plasmonischen Sensoren, vom Brechungsindex des umgeben Mediums ab. Mit Transmission- oder Absorptionsspektroskopie lässt sich die Position der Resonanzfrequenz beobachten, Änderungen detektieren und damit ein Analyt nachweisen. Diese lokale Oberflächenresonanz (*localized surface plasmon resonance* kurz LSPR) Sensoren sind dabei besonders empfindlich auf Veränderung in der Nähe der Nanopartikel, woraus eine hohe Sensitivität für Adsorption dünner Schichten und eine geringe Nachweisgrenze für kleine Biomoleküle folgt [3].

Ähnlich wie bei der SPR-Spektroskopie können SPP auch auf periodisch „perforierten“ Goldfilmen erzeugt werden. Durch den unterschiedlichen Anregungsmechanismus im Vergleich zur SPR-Spektroskopie ermöglichen diese Oberflächen durch einen einfacheren Messaufbau eine weitere Miniaturisierung der Sensoren. Besonders im Hinblick auf eine „*Lab-on-a-Chip*“-Integration versprechen diese neuen perforierten Goldfilme ein größeres Anwendungspotential. Jedoch erfordern diese Sensoren aufwändig texturierte Oberflächen, welche oft mit teuren und zeitaufwändigen *top-down* Verfahren (siehe Abschnitt 3.1) hergestellt werden. Eine Alternative stellen sogenannte *bottom-up* Methoden dar, welche eine komplexe Oberfläche aus kleinsten einfachen Bauteilen zusammensetzen. Erst kürzlich ist es gelungen, einen Goldfilm mit hexagonalem Lochmuster mit ausschließlich chemischen Methoden zu erzeugen [4, 5]. Die mit diesem Verfahren hergestellten großflächigen Biosensoren sind günstig und schnell reproduzierbar. Die Sensitivität lag auf dem Niveau von vergleichbaren perforierten Goldfilmen, welche mit anderen Methoden hergestellt wurden. Allerdings ist die Leistung der klassischen SPR-Spektroskopie zur Detektion von Änderungen des Brechungsindex um ca. eine Größenordnung höher und LSPR-Sensoren weisen eine größere Empfindlichkeit gegenüber kleinen Biomolekülen auf.

Ziel dieser Arbeit war es, zwei unterschiedliche Mechanismen zur Steigerung der Sensitivität von Biosensoren auf Basis von perforierten Goldfilmen zu untersuchen. Dabei wurde eine Methode zur Erzeugung eines Goldfilms mit

hexagonalem Lochmuster weiterentwickelt, wobei weiterhin ausschließlich chemische Methoden zum Einsatz kommen sollten, um geringe Herstellungskosten für die resultierenden Sensoren zu gewährleisten.

Zwei Strategien wurden verfolgt: Einerseits wurde versucht, die Brechungsindex-Sensitivität durch eine optimierte Oberflächengeometrie zu steigern (siehe Kapitel 6) und andererseits wurde untersucht, wie sich die Empfindlichkeit gegenüber spezieller externer Stimuli durch Integration eines Hydrogels erhöhen lässt (siehe Kapitel 7).

Außerdem wurde die Kontrolle über die Strukturparameter der plasmonischen Oberflächen durch ein neuartiges kolloidales Lithographie Herstellungsverfahren verbessert (siehe Kapitel 5), wodurch sich die optischen Eigenschaften der strukturierten Oberfläche besser an gegebene Rahmenbedingungen anpassen lassen.

2 Plasmonik

2.1 Oberflächenplasmonen

Kollektive Schwingungen der Elektronendichte (vgl. Abb. 2.1a) an einer metallischen Grenzfläche werden Oberflächenplasmonen (*surface plasmon polariton* kurz SPP) genannt [6]. Diese breitet sich auf einer Metalloberfläche wie eine Welle aus. Dabei ist ihre Frequenz ω mit ihrem Wellenvektor k_{SP} durch eine Dispersionsrelation verknüpft [6].

Die elektrische Feldstärke ist an der Oberfläche maximal und nimmt senkrecht dazu exponentiell ab (siehe Abb. 2.1b). Die Welle breitet sich daher nur entlang der Oberfläche aus. Die Dispersionsrelation kann durch Lösen der Maxwell Gleichungen mit passenden Randbedingungen hergeleitet [6] werden.

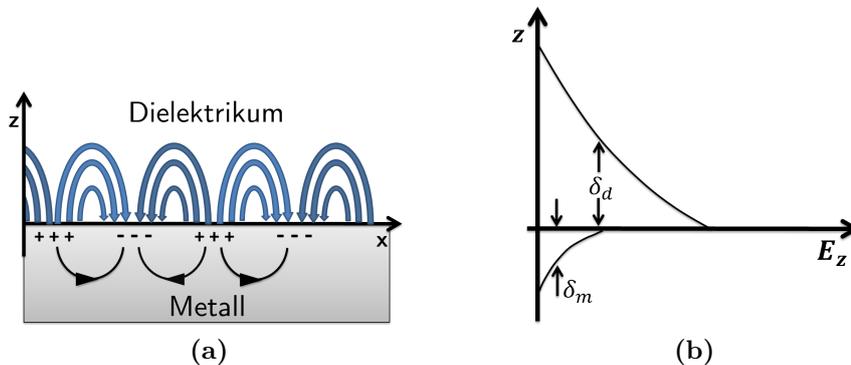


Abbildung 2.1: (a) Schematische Darstellung einer wellenartigen Oszillation der Ladungsträgerdichte an einer Metall/Dielektrikum-Grenzfläche, welche ein elektrisches Feld in Nähe der Oberfläche erzeugt. (b) Verlauf der elektrischen Feldstärke E_z mit exponentiellem Abfall im Dielektrikum und im Metall (angepasst aus [6, 7]).

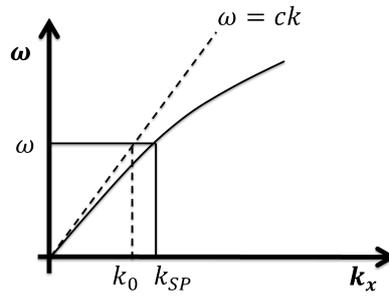


Abbildung 2.2: Eingezeichnet sind die Lichtgerade und die Dispersionsrelation eines Oberflächenplasmons. Der Impuls eines Oberflächenplasmons ist immer größer als der des Lichts gleicher Frequenz (angepasst aus [7]).

Für den Wellenvektor des Plasmons k_{SP} ergibt sich

$$k_{SP} = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} \quad (2.1)$$

Wobei ε_d und ε_m die frequenzabhängige dielektrische Funktion des Dielektrikums, bzw. des Metalls ist und c der Lichtgeschwindigkeit entspricht.

In Abbildung 2.2 wird diese Dispersionsrelation mit der Dispersion einer frei propagierenden Welle verglichen. Wie sowohl aus Abbildung 2.2, sowie der Gleichung 2.1 hervorgeht, ist k_{SP} immer größer als $k_0 = \omega/c = 2\pi/\lambda$ eines Wellenvektors im freien Raum, welcher als Lichtgerade eingezeichnet ist. Die Interaktion zwischen den Oberflächenladungen und dem elektrischen Feld erzeugt also einen größeren Impuls als ein Photon derselben Frequenz besitzt [7]. Um SPP mit Licht anzuregen, darf es aber keinen Impulsunterschied zwischen dem Licht und den SPP bei derselben Frequenz geben, da sonst die Randbedingungen verletzt sind. Eine direkte Anregung durch Licht ist daher ausgeschlossen. Jedoch existieren verschiedene Methoden, um den Impulsunterschied auszugleichen. Der fehlende Impuls kann durch Prismenkopplung [1, 8], künstliche Defekte in der Metalloberfläche [9] oder periodische Oberflächengeometrien [10] erbracht werden. Die wichtigsten Anregungsmöglichkeiten werden im Folgenden diskutiert.

Wird Licht unter einem Einfallswinkel θ an einer glatten Goldoberfläche reflektiert, können SPP auf dieser angeregt werden, wenn der Impuls des Lichts k mit dem Impuls der SPP k_{SP} übereinstimmt. Aus Gleichung 2.2, 2.1

und $k = k_{SP}$ folgt Gleichung 2.3:

$$k = k_0 \eta_D \sin(\theta) \quad (2.2)$$

$$k_0 \eta_D \sin(\theta) = k_0 \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} \quad (2.3)$$

Dabei ist η_D der Brechungsindex des Prisma, welches in der Otto-Konfiguration [8] auf und in der Kretschmann-Konfiguration [1] unter dem Goldfilm angebracht ist. Wird die Gleichung 2.3 erfüllt, können SPP angeregt werden. Dies führt zu einer Dämpfung des reflektierten Lichts. Durch Modulation des Einfallswinkels oder der Wellenlänge kann eine Resonanz erzeugt werden. Beides wird in der SPR-Spektroskopie verwendet (siehe Abschnitt 2.4).

Eine weitere Möglichkeit, um eine Anregung durch Licht zu ermöglichen, ist durch eine periodische Gitterstruktur gegeben, welche den Licht-Impuls k durch Beugung vergrößert:

$$k = k_0 \eta_D \sin(\theta) \pm m \frac{2\pi}{P} = k_{SP} = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} \quad (2.4)$$

Hier steht m für die Beugungsordnung und P gibt die Periodizität des Gitters an. Die Anregung von SPP wird nur für $m > 0$ beobachtet. Äquivalent kann für eine zweidimensionale Struktur, beispielsweise periodische Lochmuster, eine Vergrößerung des Wellenvektors in Abhängigkeit der Beugungsordnungen i, j eines zweidimensionalen rechteckigen Gitters angegeben werden:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \eta_D \sin(\theta) \pm i \frac{2\pi}{P} \pm j \frac{2\pi}{P} = k_{SP} = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} \quad (2.5)$$

Für eine hexagonale Struktur wird der Faktor $2\pi/P$ in $4\pi/3P$ geändert. Wird die Gleichung nach der Wellenlänge aufgelöst, ergibt sich die Resonanzbedingung für ein zweidimensionales rechteckiges Gitter (Gl. 2.6) und für ein

zweidimensionales hexagonales Gitter in Gleichung 2.7 [10, 11]:

$$\lambda_{SPP}(i, j) = \frac{P}{\sqrt{i^2 + j^2}} \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} \quad (2.6)$$

$$\lambda_{SPP}(i, j) = \frac{P}{\sqrt{\frac{4}{3}(i^2 + j^2 + ij)}} \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} \quad (2.7)$$

λ_{SPP} bezeichnet die Wellenlänge der SPP, i, j die Beugungsordnung. Dabei wurde senkrechter Lichteinfall ($\theta = 0$) angenommen und außerdem ohne Prisma mit $\eta_D = 1$ gerechnet.

2.2 Lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz

Auf der Oberfläche von Nanopartikeln können ebenfalls SPP angeregt werden. Hier ist die Oberfläche jedoch begrenzt, wodurch sich die Welle nicht weiter ausbreiten kann und lokal an der Oberfläche des Nanopartikels gebunden ist. Daher wird hier von einer lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz (*localized surface plasmon resonance* kurz LSPR) gesprochen. Im Gegensatz zu der frei propagierenden SPP können die LSPR direkt durch Licht angeregt werden. Eine Skizze der Interaktion einer elektromagnetischen Lichtwelle mit der Elektronenwolke eines Nanopartikels, welche durch das Licht polarisiert wird, ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

Um die Polarisierbarkeit eines Partikels abzuschätzen, wird in der quasi-

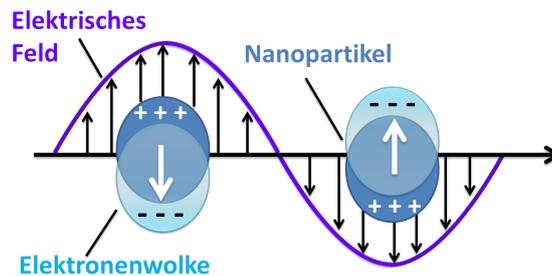


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Anregung einer lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz durch Licht. Das elektrische Feld des Lichts induziert eine Polarisation in der Elektronenwolke des Nanopartikels (angepasst aus [3]).

statischen Näherung angenommen, dass die Phase der elektromagnetischen Welle für die gesamte Oberfläche des Nanopartikels konstant ist. Dies gilt nur, falls der Nanopartikel-Durchmesser deutlich kleiner ist als die Wellenlänge des Lichts. Für die Anregung einer dipolaren Mode eines runden Nanopartikels lässt sich die Polarisierbarkeit α schreiben als [12]:

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} \quad (2.8)$$

Hier steht r für den Partikeldurchmesser und ε_d und ε_m geben erneut die frequenzabhängige dielektrische Funktion des Dielektrikums, bzw. des Metalls an. Wie man in Gl. 2.8 sieht, für $\varepsilon_m \rightarrow -2\varepsilon_d$ strebt $\alpha \rightarrow \infty$, woraus man die Resonanzbedingung ableiten kann.

$$\varepsilon_m = -2\varepsilon_d \quad (2.9)$$

Für ein Metall mit einer Plasmafrequenz von ω_P lässt sich durch das Drude-Modell die dielektrische Funktion des Metalls unter Vernachlässigung der Dämpfung ω_τ abschätzen und aus Gleichung 2.9 eine Näherung für die Resonanzfrequenz ω_0 herleiten[12].

$$\omega_0 = \frac{\omega_P}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_d}} \quad (2.10)$$

Besonders aus Gleichung 2.10 wird die Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der dielektrischen Funktion des umgebenden Mediums deutlich. Durch eine Vergrößerung des Brechungsindex des umgebenden Mediums wird eine Rotverschiebung der Resonanzfrequenz verursacht, welche in einem Biosensor optisch erfasst verwendet werden kann (siehe Abschnitt 2.4).

2.3 Außerordentliche Transmission von Licht

Transmittiert Licht durch eine Öffnung, wird dieses gebeugt. Nach Berechnungen von Bethe [13] ist die Transmissionseffizienz von Licht durch eine Öffnung, welche kleiner als dessen Wellenlänge ist, dadurch begrenzt. Die Transmissionseffizienz η_B kann geschrieben werden als [14]:

$$\eta_B = \frac{64 (kr)^4}{27\pi^2} \quad (2.11)$$

Wobei $k = 2\pi/\lambda$ der Wellenvektor des einfallenden Lichts (mit Wellenlänge λ) ist und r den Radius des Lochs angibt. Die Transmissionseffizienz hängt also von dem Verhältnis (r/λ) in der vierten Potenz ab. Licht mit einer deutlich längeren Wellenlänge als der Öffnungsdurchmesser sollte daher kaum transmittiert werden.

Allerdings zeigte Ebbesen et al. [10], dass Licht durch eine periodische Anordnung von Löchern in einem metallischen Film eine viel größere Transmission besitzt. Die Transmission war größer als der offene Flächenanteil der Löcher gemessen an der gesamten Oberfläche. Daher wird dieser Effekt außerordentliche optische Transmission (*extraordinary optical transmission*, bzw. EOT) genannt. Die Position des Transmissionsmaximums korreliert mit der Wellenlänge der SPP. Die Erfüllung der Dispersionsrelation $\omega(k_{SP})$, welche bereits in Abbildung 2.1 skizziert wurde, ist eines der stärksten Indizien dafür, dass die SPP eine wichtige Rolle für die Transmission spielen [15–17].

Die Position des Transmissionsmaxima kann durch Gleichung 2.6, bzw. 2.7, für eine rechteckige oder hexagonale Anordnung des Lochmusters berechnet werden. Diese gibt die Wellenlänge an, bei welcher SPP auf der Goldoberfläche angeregt werden können und die EOT auslösen. Es wurde sogar eine Transmission bei Strukturen beobachtet, welche überhaupt keine offene Fläche aufweisen [18].

2.4 Oberflächenplasmonen-Sensoren

Durch Veränderungen der optischen Eigenschaften eines plasmonischen Materials kann ein markerfreier Biosensor hergestellt werden, welcher ganz

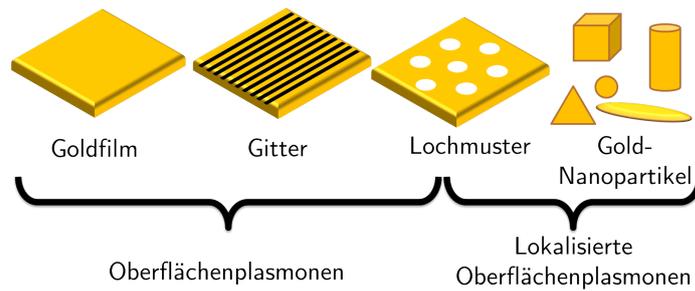


Abbildung 2.4: Skizze verschiedener plasmonischer Materialien und ihrer plasmonischen Anregungsmöglichkeiten (angepasst aus [19]).

allgemein eine Veränderung des Brechungsindex detektieren kann und im speziellen Anwendungsfall z.B. ein Biomolekül innerhalb eines sensitiven Volumen nachweisen kann.

Die Abhängigkeit geht aus den hier vorgestellten Gleichungen der Dispersionsrelation der SPP auf einem Goldfilm (Gl. 2.1) und der LSPR von Goldnanopartikeln (Gl. 2.10) hervor. In der Berechnung der Wellenlänge der SPP geht jeweils die dielektrische Funktion des umgebenden Dielektrikums ein. Eine Veränderung des Brechungsindex des Dielektrikums führt daher zu einer Verschiebung der Wellenlänge der SPP, welche sowohl durch Adsorption oder Anbindung eines Analyten auf die Oberfläche erzeugt wird oder auch durch Veränderung des gesamten Dielektrikums. Die Sensoren besitzen dabei ein empfindliches Volumen, welches von der Eindringtiefe der Plasmonen in das Dielektrikum festgelegt wird (vgl. Abb. 2.1b).

Aus den bisher vorgestellten Möglichkeiten SPP anzuregen ergeben sich auch unterschiedliche Arten von plasmonischen Biosensoren. Eine Skizze der möglichen Oberflächen ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

Wie bereits in Abschnitt 2.1 erläutert, können auf einer glatten Goldoberfläche propagierende SPP nicht direkt durch Licht angeregt werden, da der Impuls von SPP auf einer glatten Metalloberfläche bei einer bestimmten Frequenz immer größer ist als der des Lichts. Stattdessen wird die Anregung in der Kretschmann Konfiguration mit einem Prisma erreicht [1]. Wie in Gleichung 2.3 dargestellt kann sowohl eine Modulation der Wellenlänge oder des Einfallswinkels gemessen werden. Wird die Resonanzbedingung erfüllt, wird Licht in die Goldoberfläche eingekoppelt und der reflektierte Strahl gedämpft. Hierüber wird entweder die Resonanzwellenlänge oder der Re-

sonanzwinkel bestimmt. Eine Veränderung des Brechungsindex (*refractive index*, bzw. RI) kann mit einer Verschiebung der Resonanzwellenlänge von bis zu 32000 nm/RI bestimmt werden [20].

Wird statt der Kretschmann Konfiguration eine strukturierte Oberflächen eingesetzt um SPP durch Gitterbeugung des einfallenden Lichts anzuregen, wird eine geringere Sensitivität von unter 1000 nm/RI erzielt [21].

Auf der Oberfläche metallischer Nanopartikel kann eine LSPR direkt durch Licht angeregt werden. Daher vereinfacht sich der Aufbau des Sensors. Wie in Gleichung 2.10 gezeigt wurde, ist die Resonanz ebenfalls vom Brechungsindex abhängig. Zur Messung der Resonanzfrequenz kann das Maximum in einem Absorptionsspektrum herangezogen werden. Der experimentelle Aufbau ist dadurch geringer. Allerdings weisen LSPR-Sensoren für Resonanzen im sichtbaren Bereich des Spektrums nur eine Sensitivität in der Größenordnung von 200 nm/RI auf [19].

3 Herstellungsverfahren für plasmonische Strukturen

3.1 Top-down Verfahren

Ein *top-down* Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Substrat mit Dimensionen im Millimeter- oder Zentimeterbereich durch kontrolliertes Entfernen von Material mittels teurer Geräte strukturiert wird [23]. Das wichtigste *top-down* Verfahren ist dabei die optische Lithographie. In Abbildung 3.1 ist ihre Funktionsweise skizziert. Nach einer Dünnschichtabscheidung, z.B. einer Goldschicht, wird ein positiver Fotolack auf die Oberfläche aufgetragen. Dieser wird durch eine Belichtungsmaske selektiv chemisch verändert, um in der anschließenden Entwicklung des Lacks ausschließlich die belichteten Bereiche zu entfernen. Wird statt einem positiven Fotolack ein negativer verwendet, so werden nur die unbelichteten Stellen entfernt. Danach dient der Fotolack als Ätzmaske zur Entfernung ausgewählter Flächen des Goldfilms. Im letzten Arbeitsschritt wird der Fotolack entfernt.

Das Auflösungsvermögen der optischen Lithographie ist allerdings durch die Wellenlänge des zur Abbildung verwendeten Lichts begrenzt [24]. Bereits

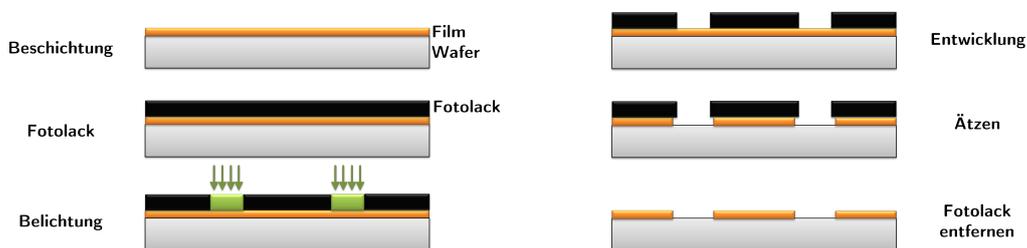


Abbildung 3.1: Funktionsweise der Fotolithographie zur Herstellung plasmonischer Strukturen (angepasst aus [22]).

Abbe [25] definierte das Punktauflösungsvermögen durch:

$$d_{min} = \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (3.1)$$

d_{min} entspricht dem kleinsten noch trennbaren Linienabstand, n dem Brechungsindex des Immersionsmediums, α dem Öffnungswinkel und λ der Wellenlänge des zur Abbildung verwendeten Lichts. Für die Verbesserung der Auflösung werden zwingend kleinere Wellenlängen zur Abbildung benötigt. Durch die dafür erforderlichen Geräte erhöhen sich die Kosten für die optische Lithographie deutlich [26]. Müssen nur kleine Oberflächen strukturiert werden, kann der Lack auch mit einem über die Oberfläche gerasterten Elektronenstrahl (*electron beam*, bzw. *e-Beam*) belichtet werden [27] oder die Oberflächen gleich mit einem fokussierten Ionenstrahl (*focused ion beam* kurz FIB) bearbeitet werden [28–30]. Beide Verfahren verwenden eine sequentielle Vorgehensweise. Die Strukturen müssen einzeln auf das Substrat geschrieben werden, wodurch lange Belichtungszeiten und hohe Kosten entstehen. Bis heute gibt es noch keine Möglichkeit, diese Verfahren großflächig und kommerziell, z.B. in der Mikroprozessor-Industrie, einzusetzen. Meist werden ausschließlich kleine Flächen von ca. 100 μm x 100 μm strukturiert. Der Vorteil dieser Verfahren jedoch ist wiederum ihre sehr gute Auflösung, welche bereits unter 10 nm liegt [31, 32]. Durch die gute Auflösung konnten plasmonische Nanostrukturen mittels *e-Beam*- [33, 34] und FIB-Lithographie [35] hergestellt werden und dadurch die Interaktion zwischen metallischen Nanopartikeln systematisch studiert werden. Mit FIB kann die Oberfläche entweder abgefräst [35] und geätzt [36] oder eine Dünnschichtabscheidung [37] angeregt werden. Verschiedenste plasmonische Strukturen konnten so hergestellt werden, wie z.B. Lochmuster [38] oder Gitterstrukturen [39]. Die *e-Beam*- und FIB-Lithographie gehören damit zu den am weitesten verbreiteten und universell einsetzbaren Methoden zur Erzeugung von plasmonischen Materialien.

Durch die enormen Kosten der *e-Beam*- und FIB-Lithographie wurden auch günstigere Alternativen zur Nanostrukturierung von Oberflächen untersucht [40]. Beispielsweise wird bei der *Nanoimprint*-Lithographie (NIL) eine Nanostruktur mit einem rigiden Stempel in ein Polymer eingepresst. Durch Aufheizen des Polymers bis zur Glasübergangstemperatur wechselt dieses in

einen hartelastischen Zustand, wodurch die eingepresste Form erhalten bleibt [41–43]. Nur der Stempel Rohling wird üblicherweise mit e -Beam-Lithographie hergestellt, das Replizieren der Proben ist aber vergleichsweise günstig und bedarf keiner teuren Laborgeräte. Eine andere Technik ist das sogenannte *Microcontact Printing* (μ CP). Hier wird ebenfalls ein Rohling repliziert. Dabei dient strukturiertes Polydimethylsiloxan (PDMS) als Stempel, welcher auf ein flaches Substrat gedrückt wird [40, 44]. Der Stempel wurde zuvor in eine Chemikalie eingetaucht oder mit einem Metall beschichtet [45]. Beim Kontakt wird die Chemikalie, bzw. das Metall, auf das Substrat übertragen. So kann einer Oberfläche ein chemisches Muster aufgeprägt werden, welches in den folgenden Arbeitsschritten zur weiteren Oberflächenstrukturierung dient. Mit diesen „*soft lithography*“ Verfahren wurden zahlreiche plasmonische Strukturen hergestellt und repliziert. Beispielsweise wurden neben geordneten Lochmustern in metallischen Filmen [46] auch periodisch angeordnete Nanopartikel [47] erzeugt. Ebenso konnte die Herstellung plasmonischer Biosensoren mittels dieser Techniken mehrfach demonstriert werden [48–50].

Im Vergleich zu den NIL und μ CP Methoden wird die Struktur bei der *Scanning-Probe-Nanolithographie* [51] direkt und seriell mit einer Spitze auf die Oberfläche geschrieben. Für die Methode werden meist modifizierte Rasterkraftmikroskope eingesetzt. Die Interaktion der Spitze mit der Oberfläche kann dabei generell mechanisch, elektrisch, magnetisch oder chemisch ausgeführt werden [51]. Ein Beispiel für eine Methode, welche die chemische Modifikation einer Oberfläche mit einer über die Oberfläche gerasterten Spitze verwendet, ist die *Dip-Pen-Lithographie* (DPL) [52, 53]. Auf diese Art können beispielsweise Goldnanopartikel direkt auf einer Oberfläche angeordnet werden [54] oder Goldpartikelmuster sowie Linienstrukturen auf einer Oberfläche erzeugt werden [55]. Ebenso wie bei anderen seriellen Methoden gilt auch hier, dass durch die langsame Schreibgeschwindigkeit nur kleine Flächen strukturiert werden können.

3.2 Bottom-up Strategien

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Methoden wird bei einem *bottom-up* Verfahren eine komplexe Struktur aus kleinsten einfachen Bauteilen zusammengesetzt. Außerdem werden meistens eher biologische oder chemische Ansätze verwendet. Nanostrukturierung wird beispielsweise nur durch Selbstanordnung einzelner Moleküle, Proteine oder Kolloide erreicht [56, 57], indem das System in ein energetisch günstiges Niveau übergeht. Es nimmt dabei von selbst die gewünschte Form an, ohne dass dabei Kräfte von außerhalb wirken [58]. Damit können plasmonische Materialien auf unterschiedlichste Arten hergestellt werden. Einige von ihnen werden im Folgenden vorgestellt.

Eine Methode, um ein zweidimensionales Goldnanopartikelmuster großflächig auf einem Substrat abzuscheiden, ist die *Block Copolymer Micellar Nanolithography* (BCML) [59–65]. Block-Copolymere bestehen aus mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Polymeren. Diese bilden kugelförmige Diblockcopolymer-Mizellen in unpolaren Lösungsmitteln (siehe Abb. 3.2a), analog zu Tensiden in Wasser. Die Mizellen ordnen sich durch Kapillarkräfte, welche bei der Schleuderbeschichtung oder Tauchbeschichtung auftreten, hexagonal auf einer Oberfläche an (Abb. 3.2b). Wurde die Lösung zuvor mit Metallsalz versetzt, diffundiert dieses in die Mizellen. Durch sukzessive Plasmabehandlung wird zum einen das Metallsalz reduziert und Metallnanopartikel auf der Substratoberfläche geformt (Abb. 3.2b) und zum anderen das Polymer entfernt. Die plasmonische Oberfläche [67] kann anschließend z.B. für oberflächenverstärkte Raman-Streuung (*surface-enhanced Raman spectroscopy* kurz SERS) verwendet werden [68] oder bildet die Grundlage für eine sich anschließende physikalische Gasphasenabscheidung zur Erzeugung plasmonischer Metamaterialien [69].

Plasmonische Materialien, wie z.B. SERS Substrate, lassen sich auch mit anderen *bottom-up* Methoden erzeugen. So wurden beispielsweise mit nanoporösen Aluminiumoxid-Membranen gut reproduzierbare Oberflächen aus geordneten Goldnanosäulen hergestellt [70]. In diesem Fall wird das Aluminium in einem elektrochemischen Prozess anodisch oxidiert [71, 72] und durch Selbstanordnung entsteht poröses anodisches Aluminiumoxid. Die Poren bilden eine quasi hexagonal-dichtest-gepackte Struktur, wobei die Strukturparameter, wie die Gitterkonstante und der Porendurchmesser, durch geeignete experimentelle

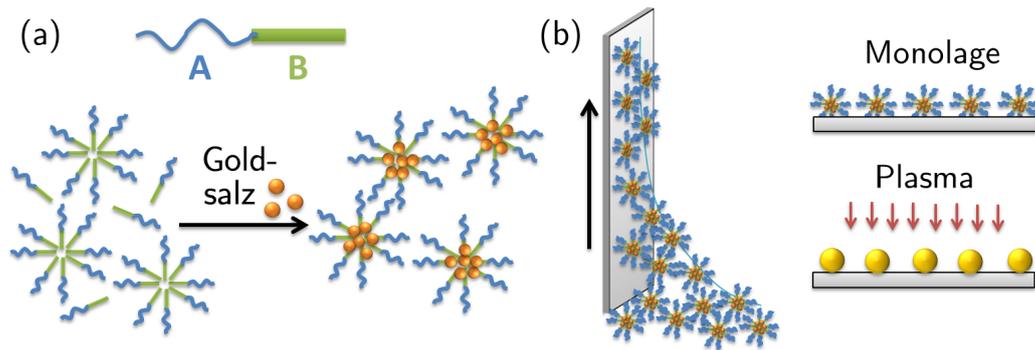


Abbildung 3.2: Skizze der *Block Copolymer Micellar Nanolithography* (BCML). (a) Poly(Styrol)-Block-poly(2-Vinylpyridin) gelöst in Toluol. Nach der Zugabe von Goldsalz diffundiert dieses in das hydrophile Innere der Mizellen. (b) Durch Tauchbeschichtung ordnen sich die Mizellen quasi-hexagonal auf einem Substrat an. Die anschließende Plasmabehandlung entfernt das Polymer. Das Goldsalz wird zu metallischem Gold reduziert, wodurch sich einzelne Goldnanopartikel bilden (verändert aus [66]).

Bedingungen beeinflusst werden können. Letztlich werden die Poren als Maske für einen Goldabscheidungsprozess verwendet.

Einige Methoden kombinieren die *bottom-up* und *top-down* Ansätze. Die kolloidale Lithographie [73, 74] wird üblicherweise als eine solche Kombination verstanden [56]. Zunächst formen Kolloide durch Selbstanordnung eine regelmäßige Struktur auf einer Oberfläche. Die Selbstanordnung ist wie bei anderen *bottom-up* Methoden durch die Minimierung der freien Energie getrieben. Die folgenden Arbeitsschritte, in welchen die Kolloide als Ätzmaske oder Lithographiemaske verwendet werden, zählen zu den *top-down* Verfahren. Dennoch lassen sich Oberflächen durch kolloidale Lithographie, ähnlich zu den meisten *bottom-up* Verfahren, günstig und großflächig strukturieren [75]. In Kapitel 5 wird die kolloidale Lithographie ausführlicher erläutert und in den folgenden Kapiteln 6 und 7 werden mit dieser Methode plasmonische Strukturen hergestellt.

4 Charakterisierung plasmonischer Strukturen

4.1 Bildgebende Verfahren

4.1.1 Rasterelektronenmikroskopie

In einem Rasterelektronenmikroskop (REM) wird ein fokussierter Elektronenstrahl über die abzubildende Probenoberfläche gerastert [78–80]. Parallel dazu wird mit unterschiedlichen Detektoren die Signalintensität der verschiedenen Elektronenwechselwirkung mit der Probe aufgezeichnet. Dadurch entsteht Punkt für Punkt eine Abbildung der Probenoberfläche.

Elektronenmikroskope besitzen im Vergleich zu Lichtmikroskopen eine deutlich höhere Auflösung. Durch eine elektrische Spannung von beispielsweise 20 kV beschleunigte Elektronen besitzen nach der Gleichung 4.1 eine De-Broglie-Wellenlänge von 9 pm. Dagegen werden in Lichtmikroskopen Wel-

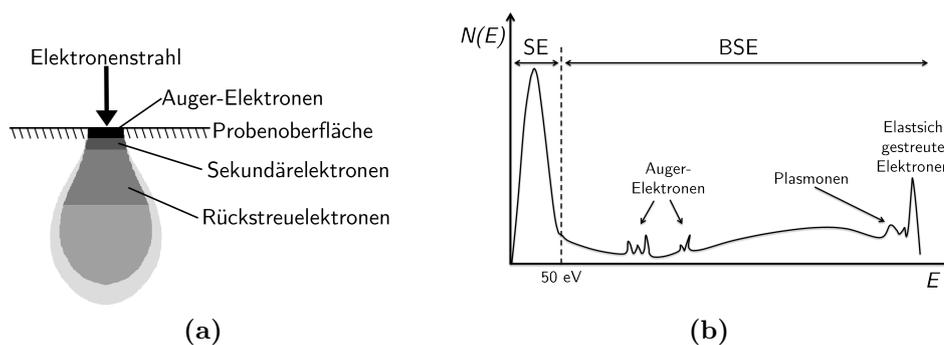


Abbildung 4.1: (a) Wechselwirkungsquerschnitt eines Elektronenstrahls mit der Probe (Anregungsbirne). (b) Spektrum der Elektronenemission von Sekundärelektronen (SE), Rückstreuelektronen (BSE) und Auger-Elektronen (verändert aus [76, 77]).

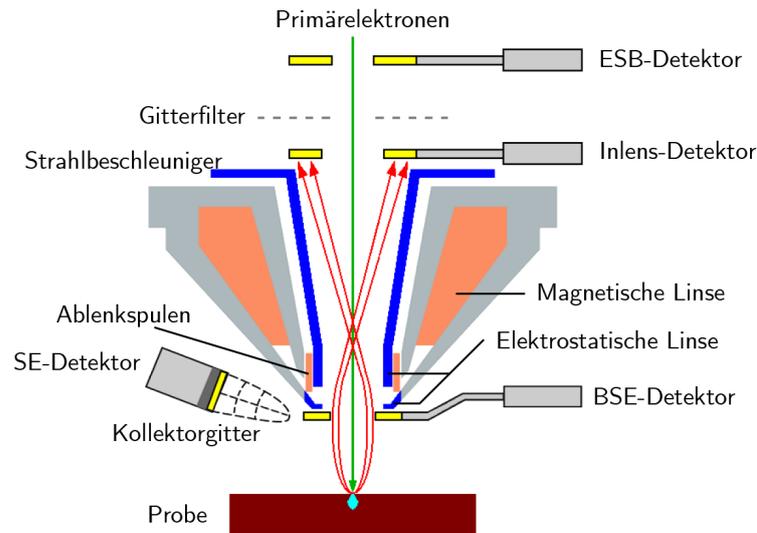


Abbildung 4.2: Strahlengang des Elektronenmikroskops Zeiss Ultra 55 (verändert aus [76]).

lenlängen von über 200 nm verwendet. Da das Auflösungsvermögen von Mikroskopen von der Wellenlänge abhängt (siehe Gl. 3.1), führt die deutlich kleinere Wellenlänge von Elektronenmikroskopen zu der gesteigerten Auflösung.

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (4.1)$$

λ ist hierbei die Wellenlänge, h das plancksche Wirkungsquantum und p der relativistische Impuls eines Teilchens [81].

Treffen die beschleunigten Elektronen auf die Probenoberfläche, wechselwirken diese elastisch oder inelastisch mit der Probe. Hochenergetische Elektronen können auch in die Probe eindringen [77]. Der Querschnitt des Wechselwirkungsbereichs des Elektronenstrahls mit der Probe ist in Abbildung 4.1a illustriert. Je nach Wechselwirkung werden Auger-Elektronen, Sekundärelektronen (*secondary electrons*, bzw. SE) oder Rückstreuungselektronen (*backscattered secondary electrons* kurz BSE) erzeugt [77]. Die Energieverteilung der emittierten Elektronen ist in der Abbildung 4.1b dargestellt. Die SE, mit einer Energie kleiner als 50 eV, werden durch inelastische Streuung der Primärelektronen erzeugt. Da niederenergetische Elektronen wieder von der Probe absorbiert werden, können nur die direkt von der Oberfläche emittier-

ten SE detektiert werden. Der SE-Detektor ist, wie in Abbildung 4.2 zu sehen, üblicherweise seitlich des Strahlengangs angebracht. Die Anzahl der SE, und dadurch die Intensität des Signals, hängen dabei von der Orientierung der Oberfläche zum Primärelektronenstrahl ab. Ebenso treten Abschattungseffekte auf. Der Kontrast einer SE-Detektor-Abbildung wirkt daher sehr natürlich und die Topographie der Probenoberfläche wird plastisch dargestellt. Weil die SE nur nahe am Primärelektronenstrahl emittiert werden, ist ihre Anregungsbirne klein im Vergleich zu den BSE (vgl. Abb. 4.1a). Daher kann mit dem SE-Detektor eine höhere Auflösung als mit dem BSE-Detektor erreicht werden. Sie hängt hauptsächlich vom Durchmesser des fokussierten Primärelektronenstrahls ab. Dabei werden heutzutage Auflösungen von 1 nm erzielt.

Für die in dieser Arbeit gezeigten Abbildungen wurden ein Zeiss Ultra 55 REM mit einer Beschleunigungsspannung von 2 kV bis 5 kV verwendet und der *Inlens*-, SE- oder BSE-Detektor eingesetzt. Wie in der Abbildung 4.2 des Strahlengangs dieses Mikroskops dargestellt, befindet sich der *Inlens*-Detektor ringförmig um den Strahlengang angeordnet. Der SE- und BSE-Detektor befindet sich jeweils seitlich.

4.1.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie [82, 83] ist eine Methode zur Erstellung von hochauflösenden topographischen Abbildungen einer Probe, welche sogar atomare Auflösung [84] erreicht. Der Aufbau eines Rasterkraftmikroskops (*atomic force microscope* kurz AFM) ist in Abbildung 4.3 skizziert.

In einem AFM wird die Abbildung der Probenoberfläche, wie bei einem REM, sequentiell aufgebaut. Hierzu befindet sich auf einer Blattfeder (engl. *Cantilever*) eine feine Spitze, welche über die Oberfläche gerastert wird, während parallel die Kraft auf die Spitze gemessen wird. Um eine sehr exakte Bewegung des *Cantilevers* in X-Y-Z Richtung zu gewährleisten, werden Piezokristalle verwendet. Der *Cantilever* wird von der unebenen Probenoberfläche abgestoßen, wodurch eine Kraft auf den *Cantilever* ausgeübt wird. Dieser verbiegt sich in Abhängigkeit der wirkenden Kraft. Um die Auslenkung des *Cantilevers* zu bestimmen, wird ein Laserstrahl an diesem reflektiert und auf einer 4-Quadranten-Photodiode detektiert. Durch den Spannungsunterschied

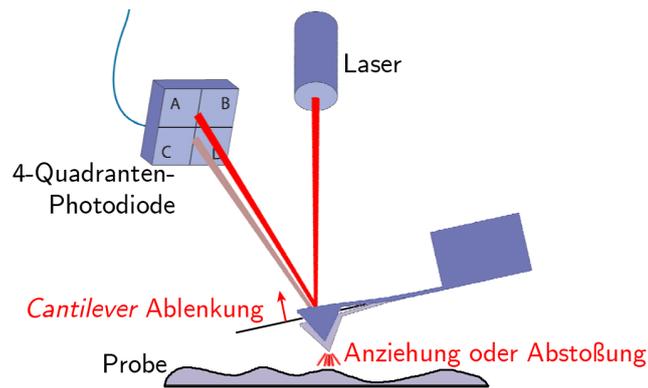


Abbildung 4.3: Skizze des Aufbaus eines Rasterkraftmikroskops (angepasst aus [85]).

der einzelnen Quadranten lässt sich die Position des Laserstrahls und dadurch die Auslenkung des *Cantilevers* bestimmen.

Es existieren mehrere gängige Betriebsmodi für die Rasterkraftmikroskopie. Im Kontaktmodus wird die Spitze des *Cantilevers* in Kontakt zur Probenoberfläche gebracht und dann die Auslenkung des *Cantilevers* während der Abbildung konstant gehalten. Hierzu wird der Piezoscanner der Z-Achse ständig nachgeregelt. Die Information über die Topographie der Probe können so direkt aus dem Z-Piezoscanner-Signal abgeleitet werden. Beim „intermittierenden Kontakt“-Modus (*intermittent contact mode* kurz ICM oder auch *tapping mode*) wird der *Cantilever* nahe seiner Resonanzfrequenz zur Oszillation angeregt [86, 87]. Mit dem Laserstrahl wird die Amplitude der Schwingung des *Cantilevers* gemessen. Wird der *Cantilever* näher an die Oberfläche herangefahren, so trifft der *Cantilever* im Umkehrpunkt der freien Schwingung irgendwann die Probe, wodurch sich die Amplitude reduziert. Anschließend wird mit Hilfe eines Z-Piezoscanners die Amplitude der Schwingung, analog zur Amplitude der Auslenkung beim Kontaktmodus, konstant gehalten. Im ICM Modus wird weniger Kraft als im Kontaktmodus auf die Probe ausgeübt, wodurch diese weniger beschädigt wird und sich die Spitze langsamer abnutzt. In dieser Arbeit wurde ein JPK Nanowizard 2 AFM im ICM Modus verwendet.

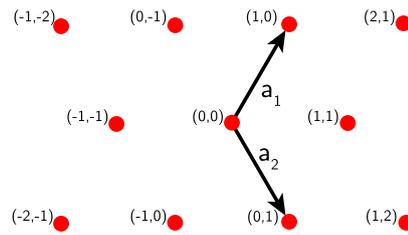


Abbildung 4.4: Zweidimensionale Gitterstruktur eines hexagonalen Gitters mit den Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 .

4.2 Ordnungsanalyse und Bildauswertung

4.2.1 Ordnung hexagonal geordneter Strukturen

Die hexagonal dichteste Kugelpackung (*hexagonal close packed*, bzw. hcp) ist eine weit verbreitete Gitterstruktur. Besonders bei *bottom-up* Methoden (siehe Abschnitt 3.2), wie der kolloidalen Lithographie [73, 74] oder der anodischen Aluminiumoxid Membranen [71, 72], treten hexagonal geordnete 2D Gitterstrukturen auf. Hierbei sitzen die Kolloide, bzw. die Poren, auf einem festen Gitter welches sich periodisch wiederholt. Ein Beispiel eines zweidimensionalen hexagonalen Gitters ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 definieren dabei die Gitterstruktur. Alle Gitterpunkte \vec{g} können durch eine Linearkombination der Basisvektoren dargestellt werden.

$$\vec{g}_{(x,y)} = x\vec{a}_1 + y\vec{a}_2 \quad (4.2)$$

In einer realen Gitterstruktur treten häufig Abweichungen vom idealen mathematischen Modell auf. Es gibt viele unterschiedliche Arten von Kristalldefekten: Punktdefekte, Versetzungen, Korngrenzen, Stapelfehler, etc. [88].

Besonders bei *bottom-up* Methoden, bei denen eine Kristallstruktur durch Selbstorganisation erzeugt wird, treten häufige und ausgeprägte Abweichungen von der idealen Struktur auf. Um jedoch Probenreihen untereinander vergleichen zu können, ist es notwendig, die Ordnung bzw. die Defekte der Struktur zu quantifizieren. Nur so kann eine homogene Probenqualität gewährleistet werden.

Im Folgenden werden drei verschiedene Verfahren zur Quantifizierung der Ordnung eines zweidimensionalen hcp-Gitters vorgestellt. Der Bindungsori-

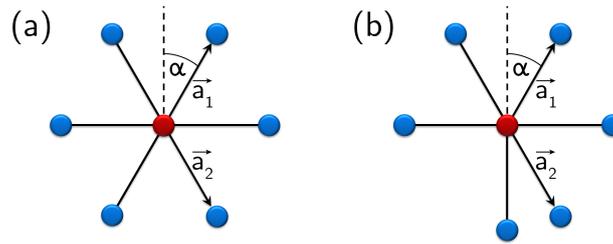


Abbildung 4.5: Der Bindungsorientierungsfaktor ψ_6 eines Gitterpunkts (rot) mit (a) idealen nächsten Nachbarn (blau) ist $\psi_6 = 1$. Eine Abweichung von der idealen Struktur (b) ergibt hier $\psi_6 = 0,33$. α ist der Winkel zwischen dem Basisvektor \vec{a}_1 und dem Lot als Referenz.

entierungsfaktor erfasst dabei nur die lokale Ordnung des Gitters. Mittels der radialen Verteilungsfunktion lässt sich durch Fourier-Transformation zusätzlich Information über die Fernordnung der Probe gewinnen. Schließlich wird noch eine Methode zur Analyse von einzelnen geordneten Domänen vorgestellt, aus welcher weitere Informationen zur Ordnung abgeleitet werden können.

4.2.2 Globaler Bindungsorientierungsfaktor

Bei dem globalen Bindungsorientierungsfaktor werden die Bindungen der einzelnen benachbarten Gitterpunkte betrachtet, um daraus einen Ordnungsparameter ableiten zu können. Daher müssen zunächst die nächsten Nachbarn zu jedem Gitterpunkt bestimmt werden. Hierzu können Voronoi-Diagramme [89, 90] eingesetzt werden. Das Verfahren ist stabil und seine Komplexität beträgt $O(N \log N)$ [91]. Anschließend werden die Verbindungen von jedem Gitterpunkt zu seinen nächsten Nachbarn betrachtet. Die Definition des Bindungsorientierungsfaktors ψ_{6j} für den Gitterpunkt j ist

$$\psi_{6j} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n e^{6i \cdot \theta_{kj}} \quad (4.3)$$

Wobei θ_{kj} der Winkel der Verbindung zwischen dem Gitterpunkt j und dem nächsten Nachbarn k ist und n entspricht die Anzahl der nächsten Nachbarn [92, 93]. In Abbildung 4.5a ist ein Gitterpunkt mit ideal angeordneten nächsten Nachbarn dargestellt. Der Bindungsorientierungsfaktor beträgt in diesem Fall

$\psi_6 = 1$. Falls eine Abweichung von der idealen Struktur eingeführt wird (Abb. 4.5b), so ergibt sich der Bindungsorientierungsfaktor zu $0 < \psi_6 < 1$.

Um die Ordnung einer zweidimensionalen Struktur mit dieser Methode zu quantifizieren, wird der globale Orientierungsfaktor verwendet. Hierbei wird über die Bindungsorientierungsfaktoren aller Gitterpunkte gemittelt [94]:

$$\bar{\psi}_6 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \psi_{6j} \quad (4.4)$$

n ist hier die Anzahl aller Gitterpunkte in der gegebenen Abbildung. Die Gitterpunkte am Rand der Abbildung besitzen keine sechs nächsten Nachbarn und können aus der Berechnung ausgeschlossen werden, um diesen Begrenzungsfehler zu vermeiden. Ebenso wie der lokale Faktor ψ_{6j} liegt der globale Bindungsorientierungsfaktor $\bar{\psi}_6$ im Bereich zwischen 0 und 1, d.h. von vollständig ungeordnet bis ideal hexagonal geordnet.

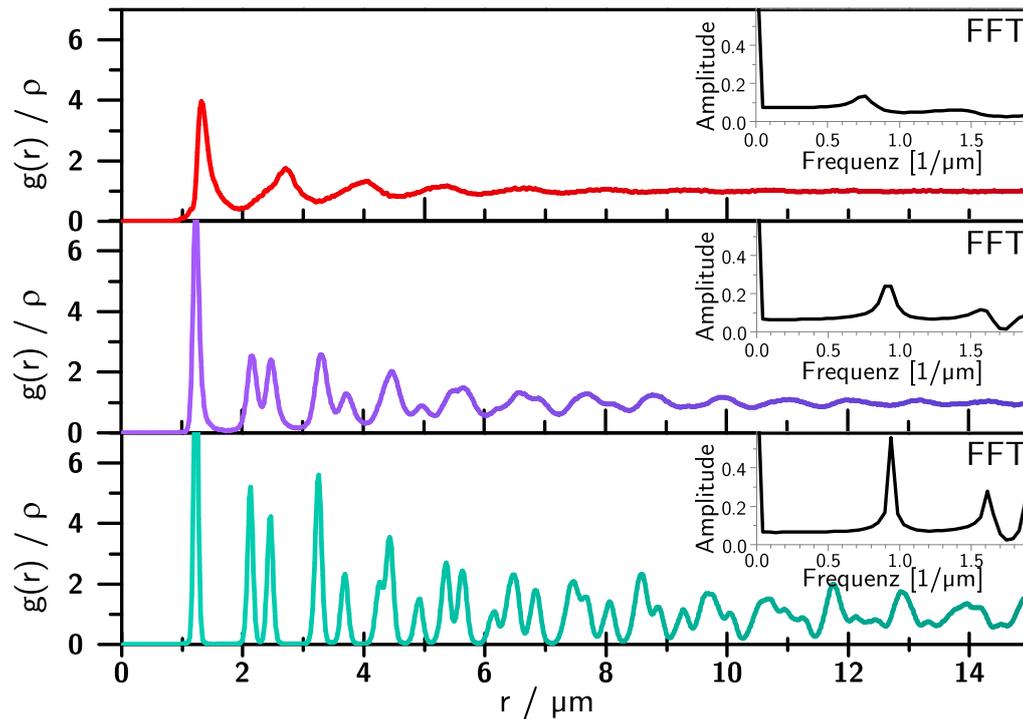


Abbildung 4.6: Beispiele für radiale Verteilungsfunktionen (RDF) für hexagonal schlecht (oben), mittel (mittig) und gut (unten) geordnete 2D Gitterstrukturen. Im kleinen Diagramm ist jeweils die zugehörige Fourier-Transformation dargestellt.

4.2.3 Radiale Verteilungsfunktion

In der Analyse von 2D Gittern werden häufig Wörter und Methoden aus der Kristallographie verwendet. Zwar wird die radiale Verteilungsfunktion (*radial distribution function* kurz RDF) zur Charakterisierung von amorphen Strukturen (z.B. Glass) oder Flüssigkeiten verwendet [95–97], es lassen sich aber auch nützliche Strukturparameter, bzw. Ordnungsparameter, in 2D Gitterstrukturen mithilfe der RDF ableiten [98, 99].

Die RDF gibt dabei die durchschnittliche Dichte von Gitterpunkten in einem Abstand r um jeden Gitterpunkt an. Dadurch lässt sich direkt ein lokaler Ordnungsparameter ableiten, welcher der Standardabweichung der Gitterkonstanten entspricht. Durch Fourier Transformation der RDF kann zusätzlich die Fernordnung der Struktur bestimmt werden.

Die Definition der radialen Verteilungsfunktion $g(r)$ ist

$$g(r) = \frac{1}{2\pi r N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(r - r_{ij}) \quad (4.5)$$

N ist die maximale Anzahl der sichtbaren Gitterpunkte, r_{ij} bezeichnet den Abstand von Gitterpunkt i zum Gitterpunkt j und δ entspricht einer Delta-Funktion. Durch die doppelte Summe über N Gitterpunkte ergibt sich eine Komplexität von $O(N^2)$, also eine längere Rechenzeit im Vergleich zur Berechnung des globalen Bindungsorientierungsfaktors aus Voronoi-Diagrammen. In Abbildung 4.6 sind drei RDF von 2D Gitterstrukturen dargestellt, welche von oben nach unten eine schlechte, mittlere und gute Ordnung besitzen. Die Einheit ρ bezeichnet die Punktdichte der analysierten Struktur. In den Graphen ist ersichtlich, dass das erste Maximum der RDF bei schlechter Ordnung sehr breit ausfällt (obere RDF) bzw. schmal für gute Ordnung (untere RDF). Die Halbwertsbreite des ersten Maximums der RDF kann daher als Ordnungsmerkmal verwendet werden und entspricht der Standardabweichung der Gitterkonstanten, bzw. der Standardabweichung des Abstands jedes Gitterpunkts zu seinen nächsten Nachbarn. Außerdem sind für gut geordnete Strukturen Maxima und Minima in der RDF über einen weiten Bereich zu beobachten, wohingegen die RDF von Strukturen mit schlechter Ordnung sehr schnell auf konstant $1/\rho$ abfällt. Es ist also keine Regelmäßigkeit mehr erkennbar. Die Maxima treten dabei bei der Länge aller möglichen Linearkombinationen der Basisvektoren eines hexagonalen Gitters auf ($|\vec{g}_{(x,y)}|$ siehe Gl. 4.2). Für eine ideale Kristallstruktur würde an den Positionen der Maxima Delta-Funktionen entstehen. Jedoch sind für reale Strukturen die Gitterpunkte immer einer gewissen Abweichung unterworfen, wodurch sich aus den scharfen Delta-Funktionen mehr oder weniger breite Gauß-Verteilungen ergeben.

Die Maxima der RDF wiederholen sich also, da sie aus der periodischen Gitterstruktur entstehen. Um eine weitreichende Periodizität nachzuweisen, kann die Fourier-Transformation der RDF erzeugt werden (siehe Abb. 4.6). Diese besitzt ein Maximum bei der Frequenz der reziproken Gitterkonstante. Die Halbwertsbreite dieses Maximums kann ebenso als Ordnungsparameter verwendet werden. Aus diesem kann nicht nur die Qualität der Nahordnung

bestimmt, sondern ebenso die Fernordnung des Gitters quantifiziert werden.

4.2.4 Korngrenzendetektion

Mittels Selbstorganisation hergestellte hexagonale geordnete Gitterstrukturen weisen typische Bereiche auf, in welchen die Basisvektoren denselben Winkel besitzen. Diese Bereiche werden in Analogie zur Kristallographie auch Domänen oder Körner genannt. Da die Korngröße mit besserer Ordnung zunimmt, gilt sie dabei als weiterer Ordnungsparameter [100]. Durch die automatische Detektion von Korngrenzen kann neben der Korngröße der Winkel der Basisvektoren der einzelnen Körner ermittelt werden. Daraus können mehr Informationen, im Vergleich zur Analyse durch die RDF, abgeleitet werden.

Der Algorithmus zur Detektion von Korngrenzen verläuft in mehreren Schritten, welche im Folgenden vereinfacht dargestellt sind [100–102].

Zunächst werden die nächsten Nachbarn von jedem Gitterpunkt bestimmt und die Gitterstruktur in geordnete Dreiecke zerlegt, z.B. durch Voronoi-Triangulation [89, 90]. Anschließend wird für jeden Gitterpunkt der Winkel seines Basisvektors \vec{a}_1 zum Lot bestimmt (vgl. Abb. 4.5). Dabei ergeben sich Winkel von 0° bis 59° . Im Anschluss wird ein Histogramm aller berechneter Winkel erstellt. Dieses wird anhand seiner Maxima und Minima in mehrere Bereiche, sogenannte Winkelklassen, segmentiert. Daraufhin werden die geordneten Körner berechnet. Hierzu wird der Flutungsalgorithmus nach Hillebrand et. al. [100] auf jede einzelne Winkelklasse angewendet.

Abbildung 4.7 veranschaulicht diesen Vorgang am Beispiel einer Goldnanostruktur, welche durch kolloidale Lithographie hergestellt wurde. Das hexagonal geordnete Gitter ist sehr gleichmäßig. Die Basisvektoren der einzelnen Gitterpunkte zeigen jeweils in dieselbe Richtung. Nur in einem Bereich in der Mitte der Abbildung 4.7a besitzen die Basisvektoren der Gitterpunkte eine andere Orientierung. Mit dem Auge lässt sich das einzelne Korn gut identifizieren. Im Histogramm aller auftretenden Winkel (Abb. 4.7c) erscheinen die beiden verschiedenen Orientierungen durch 2 separierte Maxima. Nach der Berechnung kann die Abbildung der zugrunde liegenden Struktur entsprechend der gefunden Domänen eingefärbt werden (Abb. 4.7b). Ebenso können die Korngrößen berechnet werden.

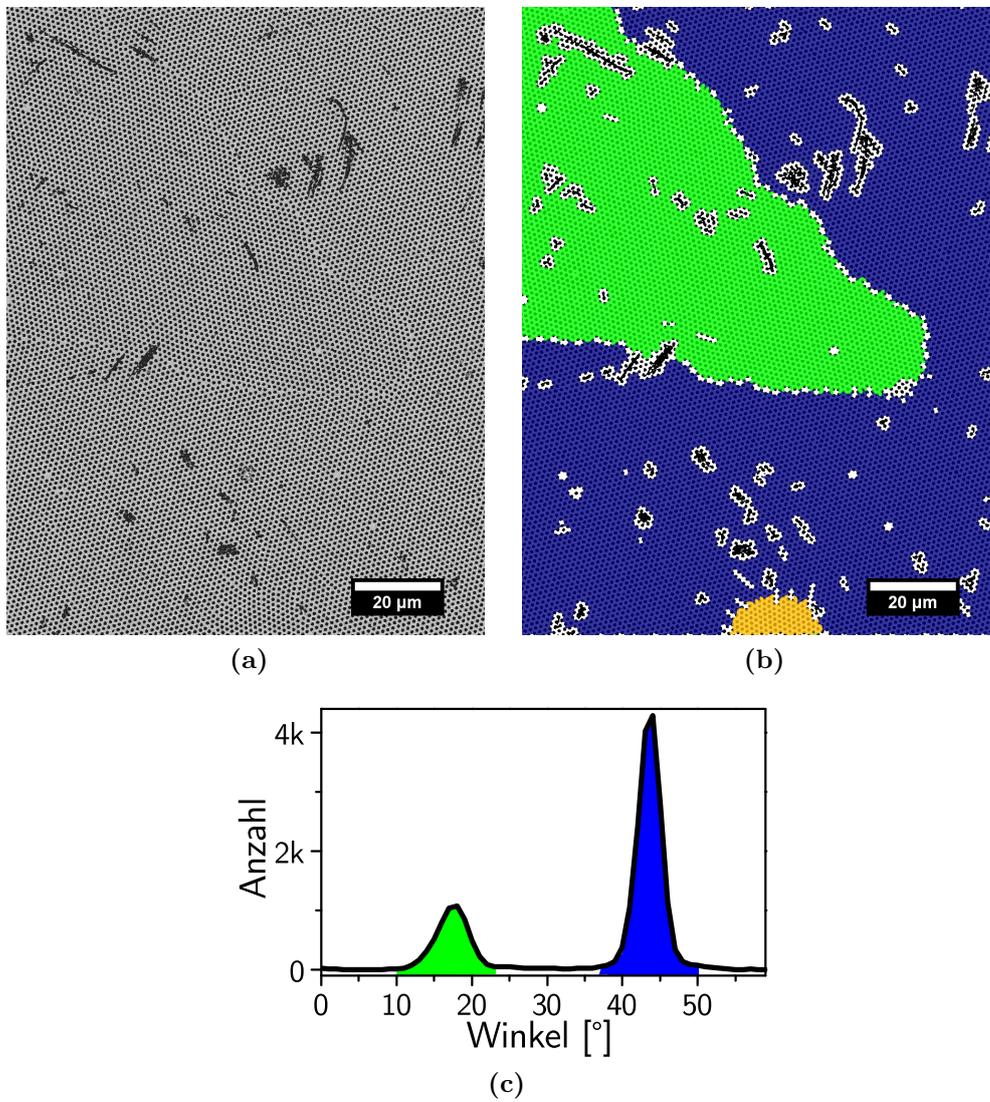


Abbildung 4.7: Korngrenzendetektion. (a) REM Aufnahme eines hexagonal geordneten Gitters. Im Bild (b) wurden Bereiche mit gleicher Orientierung der Basisvektoren eingefärbt. (c) Histogramm der Basiswinkel aller hier abgebildeten Gitterpunkte.

4.3 Transmissionspektroskopie

Ein Spektrum bezeichnet allgemein eine Intensitätsverteilung einer Eigenschaft, meistens der Energie oder Frequenz. Da Licht aus elektromagnetischen Wellen unterschiedlicher Frequenz besteht, kann das elektromagnetische Spektrum durch die frequenzabhängige Aufteilung von Licht sichtbar gemacht werden.

In der Spektroskopie wird dabei die Änderung dieser frequenzabhängigen Intensität durch eine Probe gemessen, wobei unterschiedliche Methoden für verschiedene Frequenzbereiche angewendet werden. In Tabelle 4.1 sind einige

Spektralbereich	Größenordnung Wellenlänge	Spektroskopie Methode
Radiowellen	> 10 cm	NMR
Mikrowellen	1 cm	MW
Infrarotstrahlung	1 μm – 100 μm	IR/NIR
UV-Strahlung; sichtbares Licht	200 nm – 800 nm	UV/VIS
Röntgenstrahlung	1 nm – 10 nm	XPS

Tabelle 4.1: Beispiele einiger spektroskopischer Methoden mit den entsprechenden Spektralbereichen. [103, 104]

Methoden aufgelistet. In dieser Arbeit wird hauptsächlich die UV/VIS- und NIR-Spektroskopie [103] verwendet. Es werden also die Spektralbereiche von UV-Licht, sichtbarem Licht und nahem Infrarot ausgewertet. Je nach Anwendung wird die durch die Probe absorbierte, transmittierte oder gestreute Strahlung analysiert. Bei der Transmissions- und Absorptionsspektroskopie wird monochromatische oder polychromatische elektromagnetische Strahlung von einer Quelle emittiert, durch die Probe transmittiert und dann detektiert. Das Spektrum wird in Transmission (%) in Abhängigkeit der Wellenlänge (nm) aufgetragen.

Für diese Arbeit wurde ein Cary 5000 UV-VIS-NIR Spektrometer von Varian verwendet, um die optischen und sensorischen Eigenschaften der plasmonischen Strukturen zu erfassen.

5 Kolloidale Lithographie

5.1 Einführung

In der kolloidalen Lithographie dienen Kolloide, sphärische Partikel mit Durchmessern von einigen Nanometern bis Mikrometern, als lithographische Masken für die Abscheidung eines Materials durch beispielsweise Gasphasenabscheidung oder der selektiven Entfernung von Substratmaterial mittels z.B. reaktivem Ionenätzen (siehe Skizze 5.1). Dadurch kann dem Substrat eine Nanostruktur aufgeprägt werden. Dieser *bottom-up* Prozess erlaubt im Vergleich zu konventionellen *top-down* Methoden die schnelle, kostengünstige und großflächige Herstellung von Lithographiemasken [56]. Außerdem genügt ein normal ausgestattetes Chemielabor zur Durchführung der kolloidalen Lithographie, wodurch der Zugang zur Herstellung von nanostrukturierten Substraten erleichtert wird. Anwendungen sind beispielsweise die Herstellung von Biosensoren [3] und von Substraten für SERS [105].

Die kolloidale Lithographie wird üblicherweise als eine Kombination aus *top-*

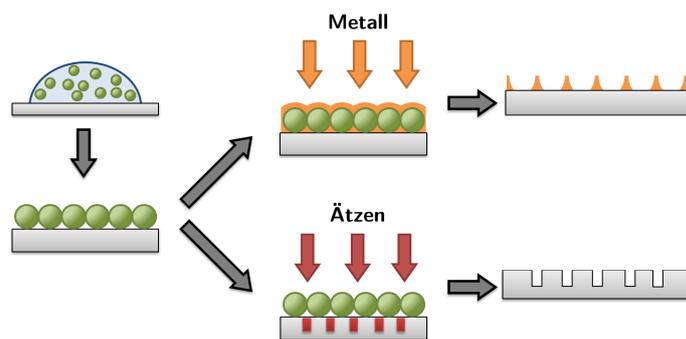


Abbildung 5.1: Skizze für die Durchführung kolloidaler Lithographie. Bei der additiven kolloidalen Lithographie wird Metall auf eine Oberfläche abgeschieden (oben), bei der subtraktiven durch reaktives Ionenätzen selektiv Bereiche entfernt (unten).

down und *bottom-up* Methoden verstanden [56]. Zunächst formen Kolloide durch Selbstanordnung eine geordnete Struktur auf einer Oberfläche. Diese Selbstanordnung kann den *bottom-up* Strategien zugeordnet werden. Die nachfolgenden additiven oder subtraktiven Arbeitsschritte, in welchen die Kolloide als Lithographiemaske, bzw. Ätzmaske, verwendet werden, zählen im Allgemeinen zu den *top-down* Verfahren. Durch die physikalische Gasphasenabscheidung kann Material hinzugefügt werden [106], man erhält einen metallischen Film auf den Kolloid Partikeln und dem Substrat. Werden die Kolloide anschließend entfernt, bleiben nur dreieckige Nanopartikel in den Zwischenräumen der Kolloide auf der Oberfläche zurück. Diese können, wenn Gold oder Silber abgeschieden wird, als Sensoren, die LSPR für die Transduktion nutzen, und SERS Substrate eingesetzt werden [75, 107]. Wird stattdessen durch reaktives Ionenätzen Material entfernt, entstehen dreieckige Löcher im Substrat [108, 109]. Auch diese Strukturen lassen sich als Brechungsindexsensoren verwenden [109].

Fischer et al. und Deckman et al. [110, 111] entwickelten eine frühe Form der kolloidalen Lithographie, welche damals noch natürliche Lithographie genannt wurde. Sie verwendeten die Kolloide zunächst als Maske zur Abscheidung einer strukturierten Platinschicht [110]. Später wurde die Technik weiterentwickelt und ermöglichte die Erzeugung einer großflächigen Maske für ein reaktiven Ionenätzprozess, durch den zahlreiche optische Elemente realisiert werden konnten [112].

Das Ausbilden großer Domänen geordneter Kolloide wird, analog zur Metallforschung, auch Kristallisation genannt. Die konventionellen Methoden sind horizontales Verdampfen [113–115], Tauchbeschichtung [116], Schleuderbeschichtung [112, 117, 118] oder das Langmuir-Blodgett-Verfahren [119]. Meist werden Kolloide aus harten Materialien eingesetzt, wie beispielsweise Siliziumdioxid [120] oder Polystyrol [75].

Besonders durch die herausragenden Arbeiten von Van Duyne [75] erlangte die Methode große Aufmerksamkeit. Er zeigte neue Möglichkeiten auf und verwendete neben Monolagen aus Kolloiden auch Multilagen [75]. Dadurch konnte die Kontrolle über die Formen und Größen von Nanopartikeln, die durch Gasphasenabscheidung von Material in den Zwischenräumen der kolloidalen Maske erzeugt wurden, verbessert werden. Seit diesem Durchbruch wird die Methode auch als *Nanosphere Lithography* (NSL) bezeichnet. Mittlerweile

wird bereits eine Gitterauflösung von unter 100 nm erreicht [121].

Der kommerziellen Nutzung der kolloidalen Lithographie stehen jedoch noch einige Herausforderungen entgegen. Durch die Selbstordnung der Kolloide ist das Verfahren anfällig für das Auftreten von einigen Defekten in der Gitterstruktur [122]. Typischerweise ergibt sich eine Größe von defektfreien geordneten Domänen in der Größenordnung von $(10 \dots 100) \mu\text{m}^2$ [123]. Unter speziellen Bedingungen lassen sich auch geordnete Domänen in einer Größenordnung von Zentimetern [124] herstellen. In diesem Fall erfolgte die Kristallisation kontrolliert zwischen 2 Deckgläschen.

Kürzlich wurde eine neue Methode vorgestellt, welche statt der harten Kolloid-Partikel weiche Hydrogel-Kolloide verwendet [125, 126]. Auch die anfangs nur schlechte Ordnung der Strukturen konnte durch das Ausnutzen der besonderen Eigenschaften dieser Partikel verbessert werden [118]. Die weiche Natur der Hydrogele erlaubt es, Kristalldefekte über lange Entfernungen zu kompensieren [127, 128], wodurch sich eine bemerkenswerte Fernordnung in den Strukturen erzeugen lässt [118].

Bereits Pelton et al. [129], welcher zum ersten Mal Poly-(N-isopropylacrylamid) (PolyNIPAM) Kolloide synthetisierte, konnte hexagonal nicht-dichtest-gepackte (*non close packed*, bzw. ncp) PolyNIPAM-Kolloide auf einem Substrat nachweisen. Diese wurden durch Trocknung der kolloidalen Suspension an Luft auf einem Substrat abgeschieden. Die PolyNIPAM-Mikrosphären kristallisieren dabei an der Tropfenkante und sind anschließend auf der Oberfläche adhäriert und unbeweglich. Danach kann kein Einfluss mehr auf die zweidimensionale Gitterordnung genommen werden, da die PolyNIPAM-Kolloide starken Adhäsionskräfte zu dem Glassubstrat ausgebildet haben. Solange die Kolloide jedoch noch an einer Luft/Flüssigkeit-Grenzfläche angeordnet sind, kann die Mobilität der Kolloide an der Grenzfläche zur Verbesserung der Ordnung verwendet werden [118, 130]. Um die Mikrosphären an der Grenzfläche zu konzentrieren, kann der PolyNIPAM-Dispersion Ethanol hinzugefügt werden. Alkohole verringern die Löslichkeit von PolyNIPAM [131], wodurch die Kolloide an den Grenzflächen adsorbiert werden.

Ein weiterer Vorteil dieser Methode ergibt sich aus einer besonderen Anordnung der Kolloide auf einem Substrat. Harte Kolloide ordnen sich hexagonal-dichtest-gepackt (hcp) an, allerdings werden für einige Anwendungen ncp-Kolloidkristalle benötigt. Dies bedarf einer aufwändigen Nachbehandlung der

hcp-Oberflächen durch reaktives Ionenätzen [112] oder mechanisches Deformieren des Substrats [132]. Hingegen bilden die weichen Hydrogel-Kolloide direkt eine ncp-Kristallstruktur aus, weil die Partikel, nachdem sie auf dem Substrat abgeschieden wurden, durch Trocknung an Luft ihre Größe reduzieren.

Auch bei den neuen Methoden zur direkten Erzeugung von ncp-Kristallen mit Hydrogel-Kolloiden [118, 125, 126], wird die Gitterkonstante durch die Größe der verwendeten Kolloide festgelegt. Da die ncp-Kristalle in einem einzelnen Assemblierungsschritt direkt erzeugt werden, sind die beiden entscheidenden Strukturparameter, die Gitterkonstante und der Kolloid-Durchmesser, nicht unabhängig voneinander.

Auf Grundlage der hier beschriebenen Verfahren zur kolloidalen Lithographie mit PolyNIPAM-Mikrosphären wird in diesem Kapitel eine neue Methode entwickelt. Diese verwendet eine weitere spezielle Eigenschaft der PolyNIPAM-Kolloide. Erhöht man die Temperatur einer PolyNIPAM-Dispersion, so erfahren die Kolloide einen Phasenübergang, sobald die untere kritische Lösungstemperatur (*lower critical solution temperature* kurz LCST) überschritten wird [129]. Bei Raumtemperatur sind die Kolloide zunächst geschwollen und nehmen oberhalb der LCST einen kollabierten Zustand ein. Der Volumenphasenübergang wird durch eine Verringerung der Löslichkeit des Polymers in Wasser ausgelöst, welche durch eine Abnahme der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amid-Gruppen des NIPAM-Polymers und der Wassermoleküle [133] verursacht wird. Die LCST von PolyNIPAM liegt zwischen 30 °C und 35 °C [134, 135].

Die neue Methode nutzt diese Eigenschaft aus, um den Durchmesser der Kolloide auf der Substratoberfläche schon während der Kristallisation zu kontrollieren. Es handelt sich weiterhin um einen einzelnen direkten Assemblierungsschritt, die Oberflächen müssen nicht nachbearbeitet werden, um den Durchmesser zu variieren.

Um den neuen Freiheitsgrad dieser Methode zu demonstrieren, wurden außerdem Strukturen mit einem Gradienten des Kolloid-Durchmessers auf der Oberfläche hergestellt. Zusätzlich wurde ein neuer Nachbearbeitungsprozess erarbeitet, bei welchem ein Schwellen oder Kollabieren der Kolloide auf der Probenoberfläche orts aufgelöst induziert werden konnte.

5.2 Materialien und Geräte

N-Isopropylacrylamid wurde aus n-Hexan umkristallisiert, alle anderen verwendeten Materialien wurden ohne Veränderung verwendet. N-Isopropylacrylamid (NIPAM), Ammoniumperoxodisulfat und 2-Carboxyethylacrylat wurden von Sigma Aldrich bezogen. Ethanol, N,N'-Methylenbisacrylamid (BIS) und 95% – 98% H_2SO_4 stammen von Carl Roth, 30% H_2O_2 von Merck. Kaliumperoxodisulfat (KPS) wurde von Fluka geliefert. Das verwendete Wasser mit einer Leitfähigkeit von höchstens 100 μS stammt aus einer Wasseraufbereitungsanlage (Ultra pure water system (TKA, Germany)) und wurde anschließend mit einem 0.2 μm Filter gefiltert. Die verwendeten Glassubstrate (24 mm \times 24 mm) stammen von Carl Roth. Zur Schleuderbeschichtung wurde ein Laurell WS-400B-6NPP/Lite Schleuderbeschichter verwendet. Für die Schleuderbeschichtung im Ofen stattdessen ein Getriebemotor mit einer maximalen Drehzahl von 310 UPM. Der verwendete Ofen war ein Heraeus Vacutherm VT 6025 von Thermo Scientific. Die Temperatursensoren zur Kontrolle der Ofentemperatur und der Lösungstemperatur während der Tauchbeschichtung waren *Onewire* DS18B20 Sensoren mit einer Genauigkeit von $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Der für die Tauchbeschichtung verwendete Linearmotor war ein Faulhaber Minimotor LM1247-080-01. Zur punktuellen Benetzung einer Probe mit Wasser wurde, in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H.-G. Löhmannsröben an der Universität Potsdam, ein FluidFM von Nanosurf eingesetzt. Es wurde mit einem CytoClip mit Apex *Cantilever* verwendet. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem Zeiss Ultra 55 "Gemini" akquiriert. Oberflächenmessungen wurden mit einem JPK Nanowizard 2 Rasterkraftmikroskop (AFM) im *Tapping Mode* durchgeführt. Dafür wurde ein Nanoworld NCHR (Federkonstante 42 N/m, Resonanzfrequenz 320 kHz) *Cantilever* verwendet.

5.3 Methoden

5.3.1 Synthese von Poly-(N-isopropylacrylamid) Kolloiden

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Sorten von PolyNIPAM-Mikrosphären verwendet. Diese sind nach der Versuchsvorschrift 53 (VV53), bzw. 85 (VV85) hergestellt worden. Dabei wurden die Kolloide für beide Vorschriften auf der Basis von Pelton et al. [129] synthetisiert.

Versuchsvorschrift 53 (VV53) Für die radikalische Polymerisation wurden 2.65 g NIPAM und 0.1 g BIS in 124 ml bidest. Wasser gelöst. Die Lösung wurde unter Schutzgasatmosphäre (Argon) auf 70 °C erhitzt und dabei permanent mit einem Magnetrührer gerührt. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 0.04 g KPS (gelöst in 4 ml bidest. Wasser) initiiert und der Ansatz dann weitere 6 Stunden unter Schutzgas bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung zentrifugiert, bis sich die PolyNIPAM-Kolloide absetzen. Danach wurde der Überstand dekantiert und die Kolloide in bidest. Wasser resuspendiert. Dieser Vorgang wurde 5-mal wiederholt. Abschließend wurde die Lösung mit einem 1.2 µm Filter filtriert.

Versuchsvorschrift 85 (VV85) Es wurden 100 ml bidest. Wasser vorgelegt und mit 3.038 g NIPAM und 0.030 g BIS versetzt. Die Lösung wurde anschließend filtriert (Porengröße 0.8 µm) und in einen 250 ml Dreihalskolben überführt. Dann wurde der Reaktionsansatz unter Rühren auf 70° C erhitzt und für eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt sowie mit Argon gespült. Daraufhin wurden dem Reaktionsansatz 0.150 g 2-Carboxyethylacrylat (gelöst in 5 ml bidest. Wasser; gespült mit Argon für 5 min) hinzugefügt. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 1 ml einer Ammoniumperoxodisulfatlösung (0.007 g Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 10 ml bidest. Wasser; gespült mit Argon für 5 min) initiiert. Der Reaktionsansatz wurde für 6 Stunden bei 70 °C unter Schutzgas (Argon) gerührt. Anschließend wurde die Lösung zentrifugiert, bis sich die PolyNIPAM-Kolloide absetzen. Danach wurde der Überstand dekantiert und die Kolloide in bidest. Wasser resuspendiert. Dieser Vorgang wurde 5-mal wiederholt. Abschließend wurde die Lösung mit einem 5 µm Filter filtriert.

5.3.2 Reinigung der Glassubstrate

Die Deckgläschen wurden zur Reinigung für mindestens 2 Stunden in einer 3:1 Mischung aus konz. H_2SO_4 und 30 %igem H_2O_2 eingelegt. Anschließend wurden die Glassubstrate mit bidest. H_2O gespült, und danach in bidest. H_2O bis zur weiteren Verwendung gelagert.

5.3.3 Anordnen von PolyNIPAM-Kolloiden an einer Gas/Flüssigkeit-Grenzfläche

Die gereinigten Deckgläschen wurden mit Druckluft getrocknet. Anschließend wurden 100 μl einer 10 %igen (v/v) Ethanol-Wasser-Mischung auf ein Deckgläschen vorgelegt und dann 4 μl einer 1:7 mit bidest. H_2O verdünnten Stocklösung von PolyNIPAM-Kolloiden hinzugefügt. Um die Selbstorganisation der Kolloide an der Grenzfläche zu verfolgen, wurde das Deckgläschen seitlich mit einer Lampe beleuchtet. Durch die Ausbildung einer hexagonal angeordneten kolleidalen Monolage wurde das Licht zunehmend gebeugt und die Oberfläche der Probe schimmerte farbig [136].

Die Ordnung der an der Grenzfläche assemblierten PolyNIPAM-Kolloide wurde durch Scherkräfte verbessert. Hierfür wurde ein pulsierender Gasstrom über die Flüssigkeitsoberfläche geleitet, wobei die Impulse in etwa eine Dauer von 1 s bei einer Frequenz von 0.2 Hz besaßen. Der pulsierende Gasstrom wurde manuell mit einem Peleusball erzeugt und solange aufrechterhalten bis nach etwa einer Minute ein einheitliches Beugungsmuster gebildet wurde.

5.3.4 Kristallisation durch Schleuderbeschichtung

Direkt nach dem Anordnen der PolyNIPAM-Kolloide an einer Gas/Flüssigkeit-Grenzfläche wurden diese von der Grenzfläche auf die Oberfläche des Glassubstrates übertragen. Hierfür wurde ein Laurell WS-400B-6NPP/Lite Schleuderbeschichter verwendet. Die Proben wurden mit 500 UPM für 5 min geschleudert, wobei die Beschleunigung 100 UPM pro Sekunde betrug. Für die Kristallisation bei einer Temperatur oberhalb der Raumtemperatur wurden die Proben in einem Ofen auf einem Glassubstrat abgeschieden. Hierfür wurde ein Elektromotor mit einer Maximaldrehzahl von 310 UPM verwendet. Die

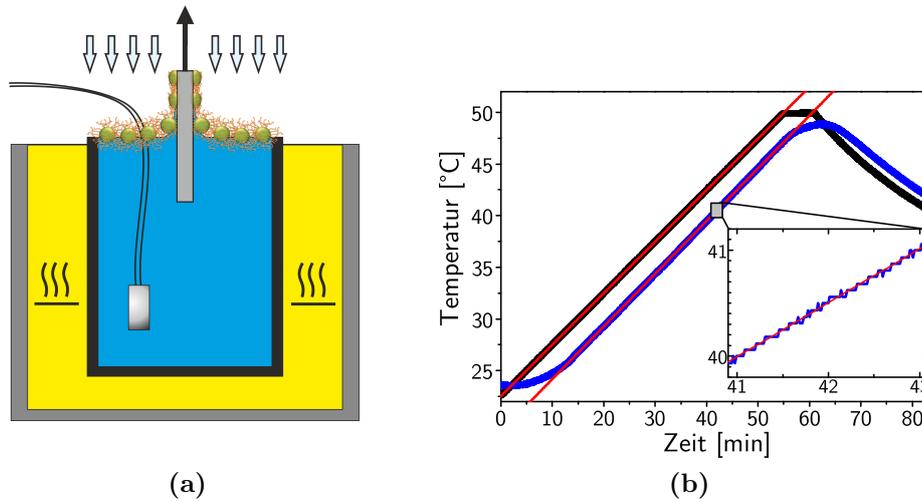


Abbildung 5.2: (a) Skizze einer Tauchbeschichtung mit Temperatursteuerungsanlage. Ein Deckgläschen (grau) wird aus dem Wasser (blau) herausgezogen. Die Temperatur wird dabei über ein Heizbad (gelb) gesteuert und mit einem Temperatursensor kontrolliert. Auf der Wasseroberfläche befindet sich eine Monolage hexagonal geordneter PolyNIPAM-Kolloide. (b) Zeigt wie ein linearer Temperaturgradient im Heizbad (schwarz) einen linearen Temperaturgradienten in der Flüssigkeit (blau) induziert.

Drehzahl wurde über einen angeschlossenen Mikrokontroller gesteuert und dabei linear über einen Zeitraum von 30 s auf die Maximaldrehzahl erhöht. Die Maximaldrehzahl von 310 UPM wurde gehalten bis das Dispersionsmedium vollständig verdampft war.

5.3.5 Kristallisation durch Tauchbeschichtung

In Abbildung 5.2a ist der Versuchsaufbau skizziert. Ein Deckgläschen (grau) wurde mit einem computergesteuerten Linearmotor langsam nach oben aus einem Becherglas gezogen. Das Becherglas ist mit bidest. H_2O gefüllt (blau). Auf der Wasseroberfläche befinden sich geordnete PolyNIPAM-Mikrosphären, welche während der Tauchbeschichtung auf das Deckgläschen übertragen werden.

Um die PolyNIPAM-Kolloide auf der Wasseroberfläche anzuordnen, wurden diese zunächst auf einer Gas/Flüssigkeit-Grenzfläche auf einem Deckgläschen angeordnet (siehe Abschnitt 5.3.3). Diese Deckgläschen wurden dann vorsich-

tig in das mit Wasser gefüllte Becherglas eingetaucht, wobei die PolyNIPAM-Mikrosphären auf der Wasseroberfläche des Becherglases assemblieren.

Um während der Tauchbeschichtung einen Temperaturgradienten zu erzeugen, wurde das Becherglas in ein Heizbad (Abb. 5.2a gelb) gestellt, welches mit einem Tauchsieder erwärmt wurde. Zur Temperatursteuerung und -kontrolle wurden zwei *OneWire* Temperatursensoren vom Typ DS18B20 verwendet. In Abbildung 5.2b ist der lineare Temperaturverlauf des Heizbads während des Aufheizens gezeigt (schwarze Kurve). Im Wasser (blaue Kurve) konnte ebenfalls ein linearer Temperaturgradient generiert werden. Um zu verhindern, dass sich bei höheren Temperaturen aufsteigender Wasserdampf auf das Deckgläschen niederschlägt, wurde ein Luftstrom von oben mit einem Ventilator erzeugt (Pfeile Abb. 5.2a).

5.4 Ergebnisse und Diskussion

5.4.1 Herstellung zweidimensionaler Kolloid-Kristallen

Zur Herstellung einer hoch geordneten kolloidalen Monolage auf einem Glassubstrat wurde eine publizierte Methode eingesetzt [118]. Zunächst wurde eine PolyNIPAM-Dispersion zu einer 10% (v/v) Ethanol-Wasser Lösung auf einem Deckglas hinzugefügt (Abb. 5.3a). Durch die verringerte Löslichkeit wird der Übergang der Kolloide aus der Lösung an die Luft/Flüssigkeit-Grenzfläche begünstigt (Abb. 5.3b). Um die Fernordnung der kolloidalen Monolage zu steigern, wurde dem System, über einen pulsierenden Gasstrom, mechanische Energie zugeführt [118]. Dies regt die Kolloide zur Bewegung an, sodass sie in eine energetisch günstigere Formation wechseln können. Die hoch geordneten Kolloide werden anschließend durch Schleuderbeschichtung (Abb. 5.3b) oder Tauchbeschichtung (Abb. 5.2a) von der Luft/Flüssigkeit-Grenzfläche auf die Glasoberfläche übertragen und das Dispersionsmedium verdampft. Dabei wird eine Schleuderbeschichtung mit sehr geringer Drehzahl verwendet [117].

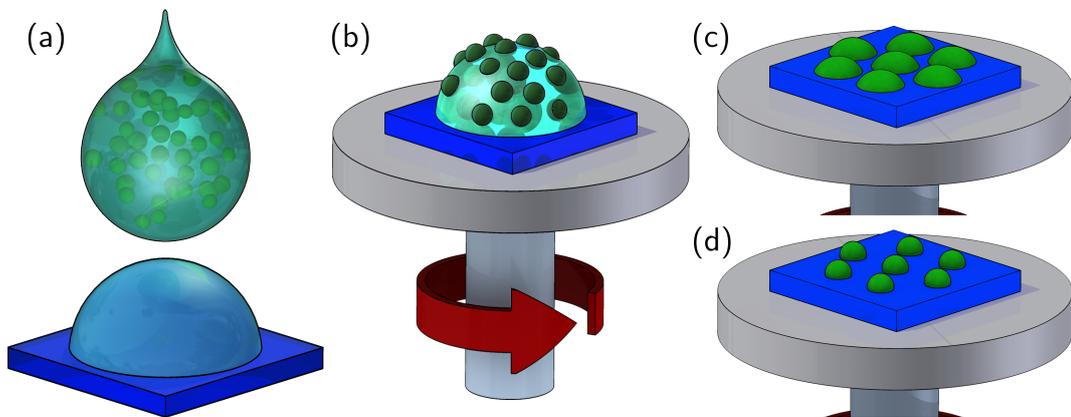


Abbildung 5.3: Herstellung zweidimensionaler Kolloid-Kristalle skizziert. (a) Hinzufügen einer PolyNIPAM-Suspension zu 10 prozentiger Ethanol-Lösung auf einem Glassubstrat. (b) Die auf der Luft/Flüssigkeit-Grenzfläche geordneten PolyNIPAM-Kolloide werden durch Schleuderbeschichtung auf das Substrat übertragen. (c) Nach der Schleuderbeschichtung sind die PolyNIPAM Mikrosphären getrocknet, kollabiert, hexagonal geordnet auf der Oberfläche adhärirt. (d) Durch Schleuderbeschichtung bei höherer Temperatur wird die Größe der Kolloide beeinflusst.

PolyNIPAM-Sorte	Gitterkonstante [μm]	Halbwertsbreite [nm]	ψ_6
VV85	2.0 ± 0.1	200 ± 66	0.84 ± 0.06
VV53	1.2 ± 0.1	119 ± 9	0.91 ± 0.04

Tabelle 5.1: Strukturparameter des zweidimensionalen kolloidalen Kristallgitters der beiden PolyNIPAM-Sorten VV53 und VV85 im Vergleich.

Die Abbildungen 5.4 zeigen REM-Übersichtsaufnahmen solcher geordneter PolyNIPAM-Kolloide auf einem Substrat. In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche PolyNIPAM-Kolloid-Sorten eingesetzt. Diese wurden mit den Versuchsvorschriften 53 (VV53), bzw. 85 (VV85) synthetisiert. Die Kolloide besitzen einen unterschiedlichen Durchmesser in Lösung, weshalb auch die Gitterkonstante der zweidimensionalen Strukturen verschieden ist. Die Gitterkonstante von der Probe VV53 betrug (1.2 ± 0.1) μm während die Periodizität der Probe VV85 mit (2.1 ± 0.1) μm deutlich größer war. Die Kolloide ordnen sich nicht-dichtest-gepackte (ncp) in einem hexagonalen Gitter an. In den Übersichtsaufnahmen 5.4 ist die gute Fernordnung der PolyNIPAM-Kolloide sichtbar, typischerweise waren auf Übersichtsbilder mit 500x Vergrößerung auf einer Fläche von 0.04 mm^2 keine Korngrenzen erkennbar. Die außergewöhnlich gute Fernordnung wird durch die eingesetzten Fourier-Transformationen der Übersichtsaufnahmen verdeutlicht. Die Strukturparameter für hexagonal ncp geordnete Kolloide auf Glassubstraten wurden aus Übersichtsaufnahmen bestimmt und sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Beide kolloidalen zweidimensionalen Kristalle wiesen einen globalen Bindungsorientierungsfaktor von über 0.8 auf (siehe Abschnitt 4.2).

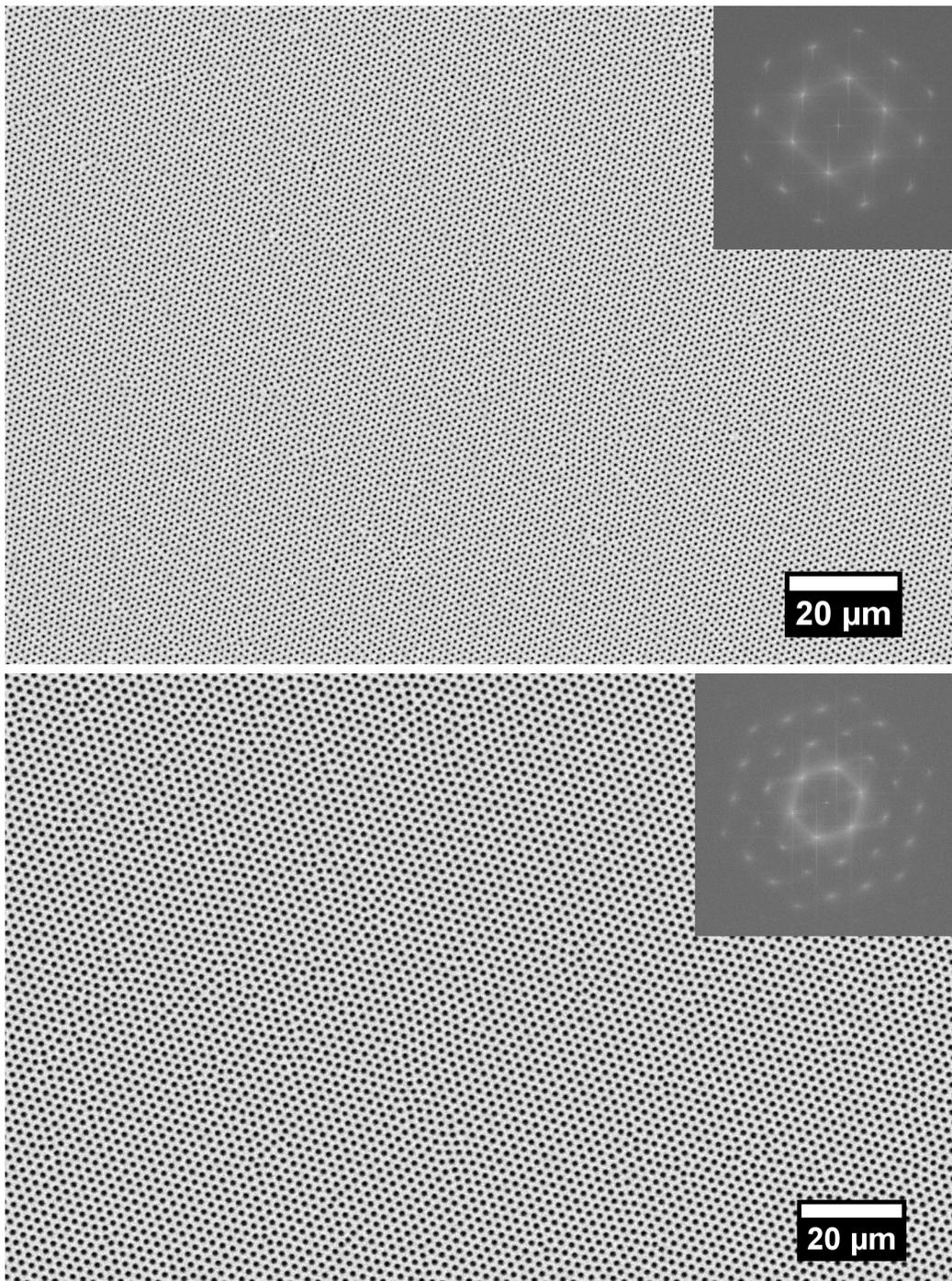


Abbildung 5.4: Auf einem Substrat angeordnete PolyNIPAM-Kolloide vom Typ VV53 (oben) und VV85 (unten). Die beiden Kolloid-Sorten besitzen einen unterschiedlichen Durchmesser, weshalb die erzeugten nicht-dichtest-gepackten hexagonalen Strukturen verschiedene Gitterkonstanten aufweisen (siehe Text). Die eingesetzten Fourier-Transformationen der Bilder veranschaulichen außerdem die gute Fernordnung der Kolloid-Kristalle. Auf der gesamten Aufnahme sind keine Korngrenzen erkennbar.

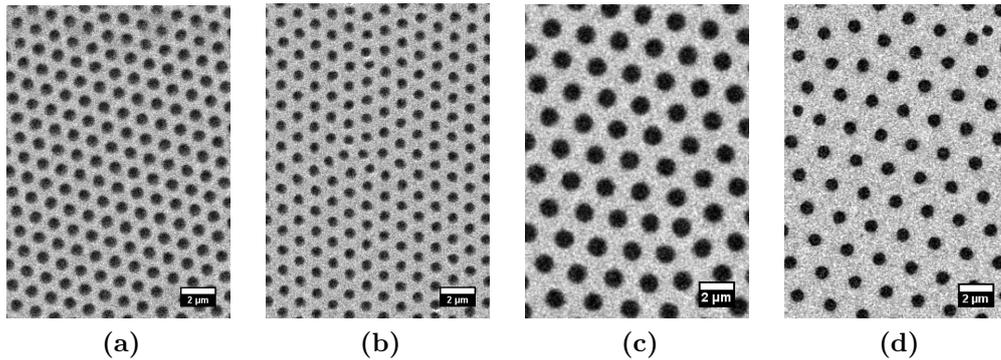


Abbildung 5.5: REM-Aufnahmen hexagonal geordneter Monolagen von Mikrosphären auf einem Glassubstrat. Die PolyNIPAM-Kolloide wurden nach der Versuchsvorschrift VV53 (a-b), bzw. VV85 (c-d) synthetisiert. Die Kolloide wurden durch Schleuderbeschichtung in einem Ofen bei einer Temperatur von 30°C (a), 50°C (b), 40°C (c), bzw. 60°C (d), von einer Luft/Flüssigkeit-Grenzfläche auf das Glassubstrat übertragen. Bei höherer Temperatur (b und d) erfahren die PolyNIPAM-Kolloide einen Volumenphasenübergang, weshalb sie einen geringeren Durchmesser aufweisen als die Kolloide welche bei niedrigerer Temperatur (a und c) abgeschieden wurden.

5.4.2 Variation des Kolloiddurchmessers

Die außergewöhnlichen Eigenschaften von PolyNIPAM-Mikrogelen sollten nun ausgenutzt werden, um den Durchmesser der Kolloide in einem zweidimensionalen Kristall auf einer Oberfläche gezielt zu verändern. In Abbildung 5.3 ist die Vorgehensweise für die Steuerung des Kolloiddurchmessers mittels Abscheidung der Kolloide auf dem Substrat bei unterschiedlichen Temperaturen skizziert. Das Vorgehen entspricht dabei der in Abschnitt 5.4.1 vorgestellten Methode. Allerdings wurde zur Variation der Temperatur das gesamte Experiment in einem Ofen durchgeführt. Dafür wurde der Schleuderbeschichter durch einen Elektromotor ersetzt, welcher eine Maximaldrehzahl von 310 UPM besitzt. Diese war ausreichend, da die Schleuderbeschichtung immer bei niedrigen Drehzahlen durchgeführt wurde. Die Drehzahl wurde mit einem Mikrocontroller reguliert und für die Schleuderbeschichtung linear von 0 auf 310 UPM innerhalb von 30 s erhöht.

In Abbildung 5.5 sind Ausschnitte aus REM-Aufnahmen von hexagonal angeordneten kolloidalen ncp-Monolagen gezeigt. Dabei wurden die kleineren PolyNIPAM-Kolloide (VV53) in (a) und (b), daneben auch die größeren

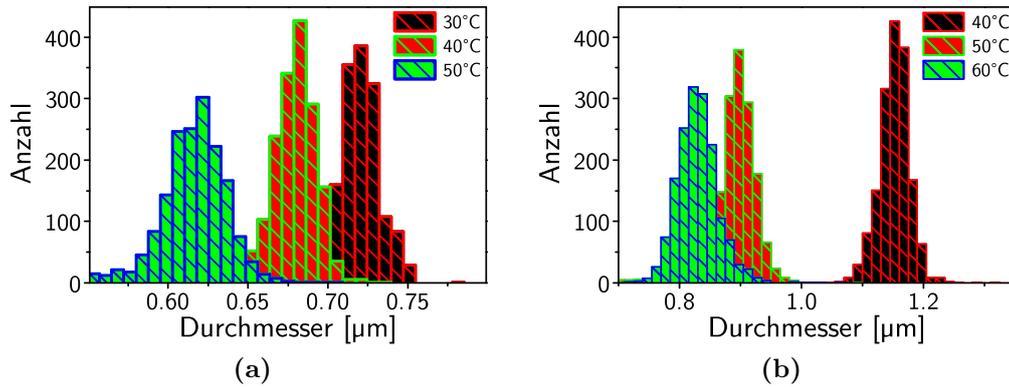


Abbildung 5.6: Histogramme von PolyNIPAM Kolloiddurchmessern für die (a) VV53 Proben und (b) VV85 Proben. Die Kolloide wurden durch Schleuderbeschichtung in einem Ofen bei Temperaturen von 40°C bis 60°C von einer Luft/Flüssigkeit-Grenzfläche auf ein Glassubstrat übertragen. Der Durchmesser wurde aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt.

Kolloide (VV85) in (c) und (d) verwendet. Für die Strukturen, welche bei höherer Temperatur erzeugt wurden (Abb.5.5b und d), sind die PolyNIPAM-Mikrosphären durch ihren Volumenphasenübergang in kollabiertem Zustand abgebildet. Wird die Schleuderbeschichtung bei niedriger Temperatur durchgeführt (Abb.5.5a und c) werden die PolyNIPAM-Mikrogele in ihrem geschwollenen Zustand auf dem Substrat angeordnet.

Anschließend wurden die Durchmesser der PolyNIPAM-Kolloide auf der Oberfläche der Glassubstrate durch die Analyse der REM-Aufnahmen mit der Software ImageJ bestimmt. Die Histogramme für die Kolloiddurchmesser sind in Abbildung 5.6a und 5.6b für die zwei unterschiedlichen PolyNIPAM Sorten dargestellt. Die VV53 PolyNIPAM-Kolloide (Abb. 5.6a) besitzen geschwollen einen Durchmesser auf der Oberfläche von $(0.72 \pm 0.02) \mu\text{m}$, die VV83 PolyNIPAM-Kolloide (Abb. 5.6b) hingegen haben einen Durchmesser von $(1.15 \pm 0.09) \mu\text{m}$ im geschwollenen Zustand. Für beide PolyNIPAM Sorten zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit des Durchmessers von der Temperatur des Ofens während der Schleuderbeschichtung. Die kleineren PolyNIPAM-Kolloide (VV53) kollabieren und besitzen nur noch einen Durchmesser von $(0.61 \pm 0.04) \mu\text{m}$ bei einer Ofentemperatur von 50°C.

Die größeren PolyNIPAM-Mikrosphären weisen bei 60°C nur noch einen Durchmesser von $(0.83 \pm 0.13) \mu\text{m}$ auf. Die Veränderung des Durchmes-

sers der an der Glasoberfläche adsorbierten PolyNIPAM-Kolloide setzte ungewöhnlich spät ein. So wurde eine signifikante Änderung im Durchmesser der Mikrosphären erst bei einer Ofentemperatur von 40 °C (VV53), bzw. 50 °C (VV85) beobachtet. Die LCST von den hier untersuchten PolyNIPAM-Mikrogelen sollte jedoch bei $T_c = 32$ °C liegen [129, 135]. Daher wurde eine Größenveränderung der PolyNIPAM-Kolloide bei knapp über 30 °C Ofentemperatur erwartet. Es war nicht möglich, die Temperatur in dem 100 μ l Tropfen während der Schleuderbeschichtung zu messen. Daher sind absolute Temperaturangaben hier nicht korrekt. Lediglich von der Korrelation, dass eine höhere Ofentemperatur zu einer höheren Lösungstemperatur führt, kann ausgegangen werden.

Besonders im Ofen erwies sich die exakte Temperaturkontrolle als schwierig realisierbar, da durch das Öffnen und Schließen des Ofens immer eine große Temperaturschwankung hervorgerufen wurde. Daher wurde für eine exakte Temperaturkontrolle statt der Schleuderbeschichtung im Ofen eine Tauchbeschichtung aus einer temperierten Lösung verwendet. Die Ergebnisse werden im Abschnitt 5.4.3 diskutiert.

Neben dem Durchmesser der an dem Glassubstrat adsorbierten PolyNIPAM-Kolloide verändert sich auch ihre Höhe und das Elastizitätsmodul der getrockneten PolyNIPAM-Mikrosphären auf der Oberfläche [137]. In Abbildung 5.7a sind Höhenprofile von PolyNIPAM-Kolloiden auf einem Substrat dargestellt. Die Höhenprofile wurden aus AFM-Abbildungen (siehe Abb. 5.7b und c) von getrockneten Oberflächen extrahiert. Die größeren PolyNIPAM-Kolloide (VV85) wurden dabei bei unterschiedlichen Ofentemperaturen auf die Oberflächen übertragen. Bei Raumtemperatur (schwarze Kurve) sind die PolyNIPAM-Partikel in der Lösung geschwollen. Sie besitzen auf der Oberfläche einen größeren Durchmesser und sind niedriger als in Lösung kollabierte PolyNIPAM-Kolloide (rote Kurve), welche auch eine kleinere Kontaktfläche zum Substrat aufweisen.

Das Volumen V der PolyNIPAM-Mikrosphären wurde aus dem Durchmesser d und der Höhe h wie folgt abgeschätzt [138]

$$V = \frac{1}{6}\pi h \left(3 \left(\frac{d}{2} \right)^2 + h^2 \right) \quad (5.1)$$

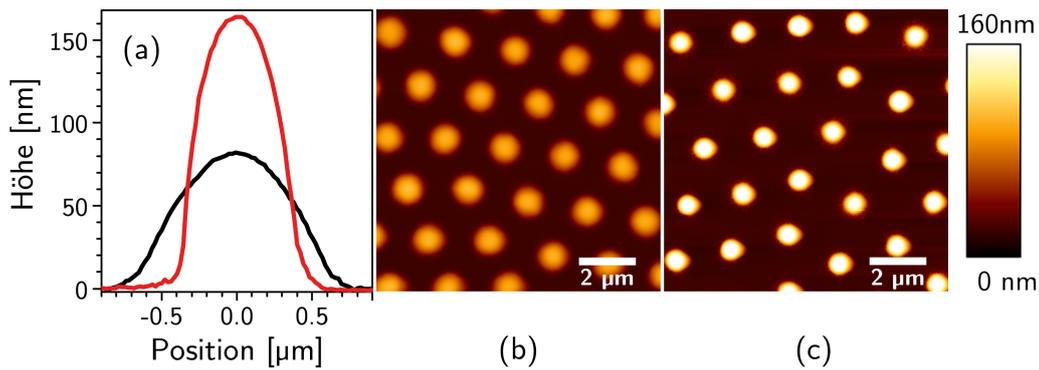


Abbildung 5.7: (a) Höhenprofile über jeweils ein PolyNIPAM-Kolloid, welches bei unterschiedlichen Temperaturen im Ofen auf die Oberfläche übertragen wurden. Geschwollene PolyNIPAM-Mikrosphären (schwarz) besitzen einen größeren Durchmesser auf der Oberfläche und sind niedriger als kollabierte PolyNIPAM-Kolloide (rot). In (b) und (c) sind AFM-Topographiebilder von hexagonal geordneten PolyNIPAM-Kolloiden dargestellt. Die Schleuderbeschichtung wurde bei 40 °C, bzw. 60 °C im Ofen durchgeführt.

Die berechneten Volumina sind in Tabelle 5.2 neben den anderen relevanten Strukturparametern für die größeren PolyNIPAM-Kolloide (VV85) zusammengefasst. Die Werte für die Volumina sind vergleichbar zu bekannten Literaturwerten [137, 138].

Neben der Veränderung der Höhe und des Durchmessers der PolyNIPAM-Mikrosphären fällt außerdem in der Tabelle 5.2 die unveränderte Gitterkonstante der Strukturen auf. Auch in den Abbildungen 5.7b und c ist klar erkennbar, dass der Schwellzustand der PolyNIPAM-Kolloide keinen Einfluss auf die Gitterkonstante hat. Es wurde ebenso bei der anderen untersuchten PolyNIPAM Sorte (VV53) keine Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Ofentemperatur gefunden. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 5.8 die Gitterkonstanten der kleinen (VV53) und größeren (VV85) Kolloide bei den verschiedenen Ofentemperaturen dargestellt. Es wird keine signifikante Abhängigkeit von der Ofentemperatur beobachtet.

Diese Beobachtung widerspricht der bisherigen Vorstellung [129], dass die Gitterkonstante von auf einer Oberfläche adhärennten PolyNIPAM-Kolloiden der Größe der PolyNIPAM-Mikrosphären in Lösung entspricht. Eine Veränderung der Größe der Hydrogelkugeln in Lösung, durch Schwellen oder Kollabieren, hätte dadurch auch eine Veränderung der Gitterkonstante zur Folge.

Die Unabhängigkeit der Gitterkonstante vom Schwellverhalten wurde be-

Temperatur [°C]	Durchmesser [μm]	Höhe [nm]	Volumen [10^7nm^3]	Gitterkonstante [μm]
40	1.2 ± 0.1	82 ± 3	4.3 ± 0.8	2.1 ± 0.1
50	0.9 ± 0.1	152 ± 5	5.0 ± 1.6	2.1 ± 0.1
60	0.8 ± 0.1	160 ± 7	4.5 ± 1.5	2.1 ± 0.1

Tabelle 5.2: Strukturparameter von VV85 PolyNIPAM-Kolloiden, die durch Schleuderbeschichtung bei unterschiedlicher Temperatur auf ein Substrat übertragen wurden. Der Durchmesser wurde aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt, die Höhe und das Volumen mittels Höhenprofilen aus AFM-Bildern.

reits in der Literatur beschrieben [139]. Wenn jedoch nicht die Größe der Kolloide in Lösung für ihre nicht-dichtest-gepackte (ncp) Anordnung verantwortlich ist, muss eine andere weitreichende abstoßende Kraft auf die PolyNIPAM-Mikrosphären wirken. Eine mögliche Erklärung ist das Auftreten von weitreichenden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den PolyNIPAM-Kolloiden [73].

Für die hier gemachten Beobachtung können auch Kapillarkräfte eine weitere Erklärung darstellen [140]. Im Gegensatz zu vielen anderen Arbeiten wurden die PolyNIPAM-Kolloide zunächst an einer Luft/Flüssigkeit-Grenzfläche angeordnet. Hier könnten Kapillarkräfte auch für eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den Kolloiden sorgen, wobei diese bei zwei identischen Kolloiden für gewöhnlich anziehend und für Kolloide $< 10\mu\text{m}$ in der Regel vernachlässigbar

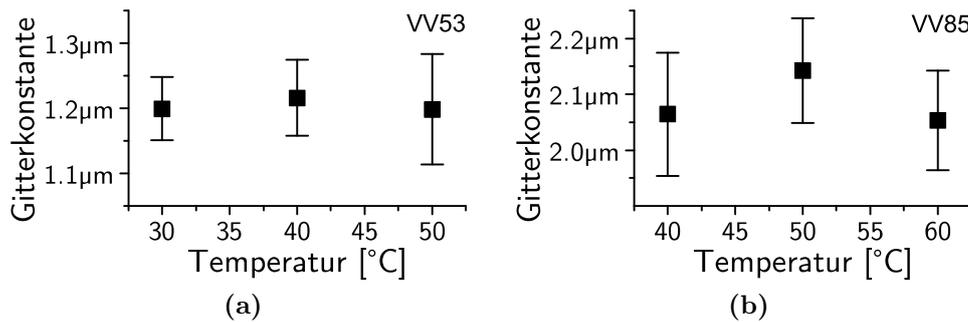


Abbildung 5.8: Gitterkonstanten der erzeugten zweidimensionalen Kolloid-Kristalle. Die PolyNIPAM-Mikrosphären wurden nach der Versuchsvorschrift VV53 (a), bzw. VV85 (b), synthetisiert. Eine Variation der Ofentemperatur zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die Gitterkonstante.

klein sind [114].

5.4.3 Graduelle Änderung des Kolloiddurchmessers auf einem Substrat

An einer Luft/Flüssigkeits-Grenzfläche angeordnete PolyNIPAM-Kolloide können statt durch Schleuderbeschichtung auch durch Tauchbeschichtung auf ein Substrat übertragen werden. Im Gegensatz zur Schleuderbeschichtung im Ofen konnte hier die Temperatur der Flüssigkeit, aus welcher das Substrat herausgezogen wurde, exakt gemessen und auch temperiert werden. Um die Vorteile der genauen Temperaturkontrolle zu demonstrieren, wurde durch ein Heizbad ein linearer Temperaturgradient in der Flüssigkeit erzeugt. Über einen Zeitraum von einer Stunde wurde das Wasser von 20 °C linear auf 50 °C erwärmt. Parallel dazu wurde ein 24 mm breites und 32 mm langes Deckgläschen aus der Flüssigkeit gezogen. Hierfür wurde ein computergesteuerter Schrittmotor verwendet. Anschließend wurde die Probe an Luft getrocknet und im REM untersucht. In Abbildung 5.9 sind Ausschnitte aus 19 REM-Aufnahmen von verschiedenen Positionen auf der Probe dargestellt. In den oberen Ausschnitten sind geordnete Muster von PolyNIPAM-Kolloiden gezeigt, die im geschwollen Zustand bei Raumtemperatur auf dem Substrat abgelegt wurden. Da die Temperatur der Lösung während der Tauchbeschichtung weiter erhöht wurde, sind auf den unteren REM-Aufnahmen in warmer Lösung kollabierte PolyNIPAM-Kolloide zu sehen, welche ihren Durchmesser auf der Oberfläche verringerten.

Die verschiedenen Durchmesser der PolyNIPAM-Mikrosphären wurden aus REM-Aufnahmen bestimmt und sind in Abbildung 5.10a über unterschiedlichen Positionen auf der Probe dargestellt. Da die Temperatur während der Tauchbeschichtung bei jeder Position auf der Probe verschieden war, ist die Position hier in °C angegeben. Das Resultat ist vergleichbar zur Variation der Temperatur während der Schleuderbeschichtung (siehe Abschnitt 5.4.2). Bei Überschreitung der LCST kollabieren die PolyNIPAM-Mikrosphären in Lösung. Dies führt zu einer Verringerung des Durchmessers der PolyNIPAM-Kolloide auf der Oberfläche. Das Kollabieren der PolyNIPAM-Kolloide wird, im Gegensatz zu den Ergebnissen, die durch die Ablage von PolyNIPAM-Kolloiden mittels Schleuderbeschichtung im Ofen erhalten wur-

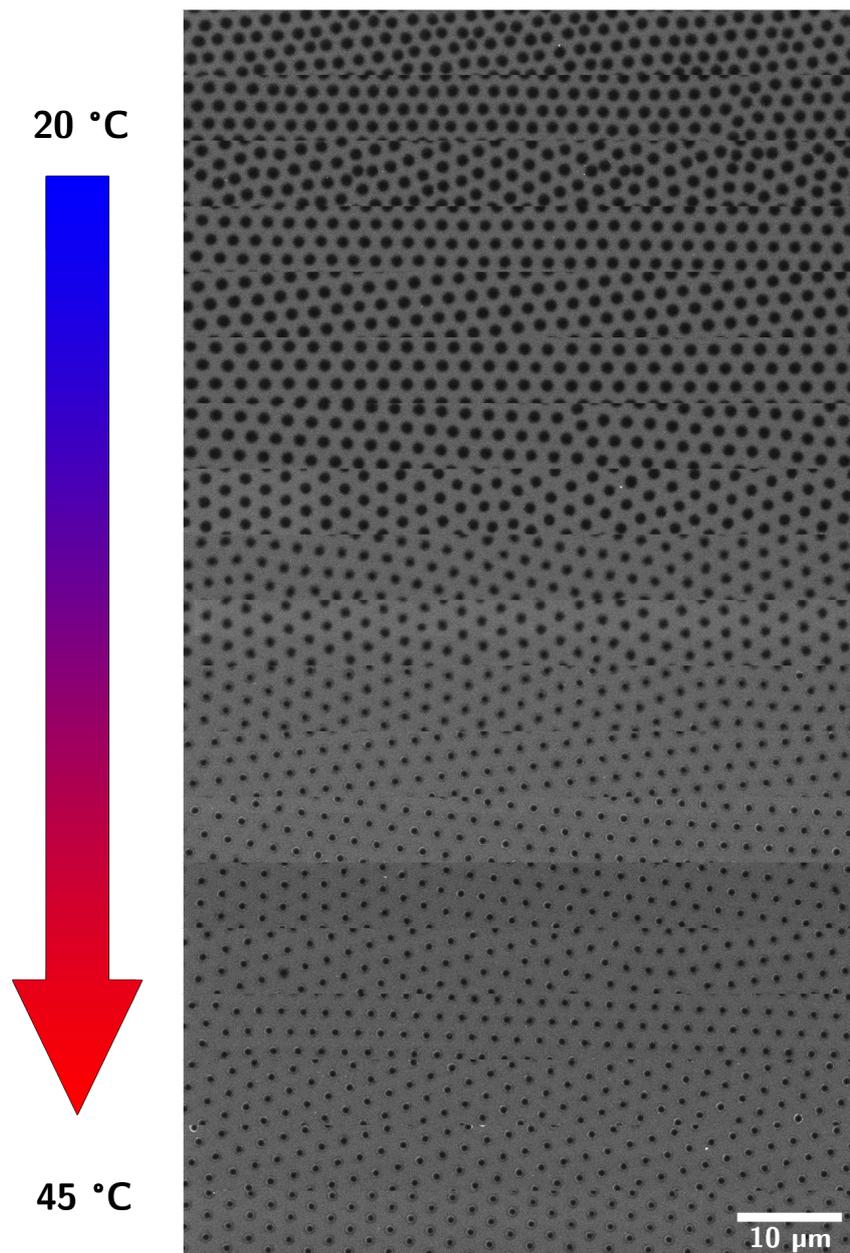


Abbildung 5.9: Ausschnitte aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von unterschiedlichen Positionen auf einem Deckgläschen, auf welchem PolyNIPAM-Kolloide durch Tauchbeschichtung von einer Luft/Flüssigkeits-Grenzfläche auf die Glasoberfläche übertragen wurden. Während der Tauchbeschichtung induzierte ein Temperaturgradient der Flüssigkeit einen Gradienten in dem Durchmesser der PolyNIPAM-Kolloide auf der Oberfläche. Anfangs (oben) waren die PolyNIPAM-Mikrosphären bei Raumtemperatur noch geschwollen während das Deckgläschen aus der Lösung gezogen wurde. Je später das Deckgläschen aus der Lösung gezogen wurde, desto wärmer war die Flüssigkeit und desto kleiner wurde der Durchmesser der PolyNIPAM-Kolloide auf der Substratoberfläche (unten).

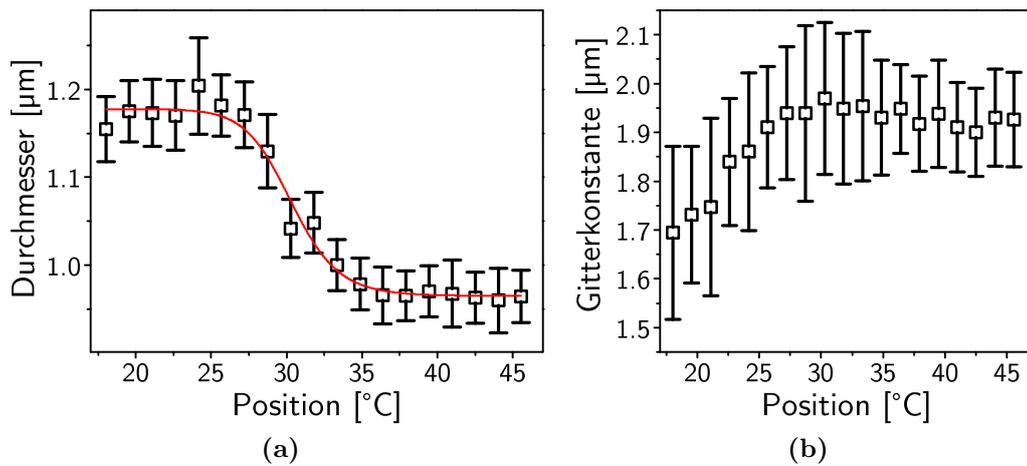


Abbildung 5.10: (a) Partikel-Durchmesser und (b) Gitterkonstante von geordneten PolyNIPAM-Kolloid-Monolagen, welche durch Tauchbeschichtung von einer Luft/Flüssigkeits-Grenzfläche auf ein Glassubstrat übertragen wurden. Während der Tauchbeschichtung induzierte ein Temperaturgradient in der Flüssigkeit einen Gradienten in dem Durchmesser der PolyNIPAM-Kolloide auf der Glasoberfläche. Die Gitterkonstante und der Durchmesser werden in Abhängigkeit von der Probenposition dargestellt, welche während der Tauchbeschichtung einer bestimmten Temperatur ausgesetzt war.

den, ab der LCST für PolyNIPAM von 32°C beobachtet. Die Temperatur, bei welcher die PolyNIPAM-Kolloide kollabieren, ist damit vergleichbar zu anderen Veröffentlichungen [129, 135, 141].

Anders als bei der Schleuderbeschichtung im Ofen wurde eine Vergrößerung der Gitterkonstante im Verlauf der Tauchbeschichtung beobachtet. Die Abweichung der Gitterkonstante im Verlauf der Tauchbeschichtung ist in Abbildung 5.10b dargestellt. Am Anfang der Tauchbeschichtung bei 20°C lag die Gitterkonstante noch bei $(1.7 \pm 0.2) \mu\text{m}$ und vergrößert sich im Laufe der Beschichtung auf $(1.9 \pm 0.2) \mu\text{m}$. Die Veränderung war jedoch nicht signifikant und kann durch die Abnahme der PolyNIPAM-Mikrosphären Konzentration auf der Wasseroberfläche erklärt werden. Während der Tauchbeschichtung werden immer mehr PolyNIPAM-Kolloide von der Wasseroberfläche auf das Glassubstrat übertragen, wodurch die Kolloiddichte an der Wasseroberfläche stetig verringert wird. Der Zusammenhang zwischen der Kolloiddichte und der Gitterkonstante ist bereits bekannt, und kann für eine gezielte Veränderung der Gitterkonstante eingesetzt werden [125]. Mit der Verwen-

dung eines Langmuir-Blodgett Trogs [119] könnte die Kolloiddichte auf der Wasseroberfläche während der Tauchbeschichtung konstant gehalten werden. Auf diese Weise sollte ebenfalls die Gitterkonstante der PolyNIPAM-Kolloide an der Luft/Wasser-Grenzfläche konstant bleiben.

5.4.4 Ortsaufgelöste Vergrößerung des Kolloiddurchmessers

Der Durchmesser von an Glasoberflächen adsorbierten PolyNIPAM-Kolloiden hängt von der Temperatur, bei der die Abscheidung der Kolloide erfolgt, ab. In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie sich der Durchmesser von bereits auf einer Glasoberfläche abgeschiedenen PolyNIPAM-Kolloiden ortsaufgelöst verändern lässt.

Wie in Abschnitt 5.4.2 beschrieben, wurden hexagonal geordnete Muster von PolyNIPAM-Kolloiden bei einer Ofentemperatur von 60 °C auf ein Substrat übertragen. Alle PolyNIPAM-Mikrosphären waren dabei in kollabiertem Zustand auf der Oberfläche angeordnet. Anschließend wurde nur ein Teil der Oberfläche erneut mit Wasser benetzt. Nur die erneut mit Wasser benetzten PolyNIPAM-Kolloide sollten einen Phasenübergang in ihre geschwollene Form erfahren.

In Abbildung 5.11a ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines zweidimensionalen Kristalls bestehend aus PolyNIPAM-Mikrosphären gezeigt. Auf der linken Seite des REM-Bildes sind die PolyNIPAM-Kolloide geschwollen, während auf der rechten Bildhälfte die Kolloide kollabiert vorliegen. In diesem Experiment wurde ein Tropfen Wasser auf ein PolyNIPAM-Kolloidmuster gegeben, das bei einer Ofentemperatur von 60 °C auf einem Glassubstrat abgeschieden worden war. Die kollabierten Hydrogelkugeln schollen durch die Zugabe des Wassertropfens wieder an (linke Seite des REM-Bildes) und zeigten einen größeren Durchmesser als die Kolloide, die nicht mit dem Wasser in Kontakt gekommen waren (rechte Bildhälfte). Aus dieser Abbildung und dem Histogramm (Abb. 5.11b) der Durchmesser der PolyNIPAM-Kolloide ist klar ersichtlich, dass tatsächlich nur im erneut mit Wasser benetzten Bereich ein Phasenübergang von kollabiert zu geschwollen stattgefunden hat. Die noch kollabierten Kolloide besitzen einen Durchmesser von $(0.83 \pm 0.07) \mu\text{m}$, die geschwollenen Kolloide einen Durchmesser von $(1.01 \pm 0.07) \mu\text{m}$.

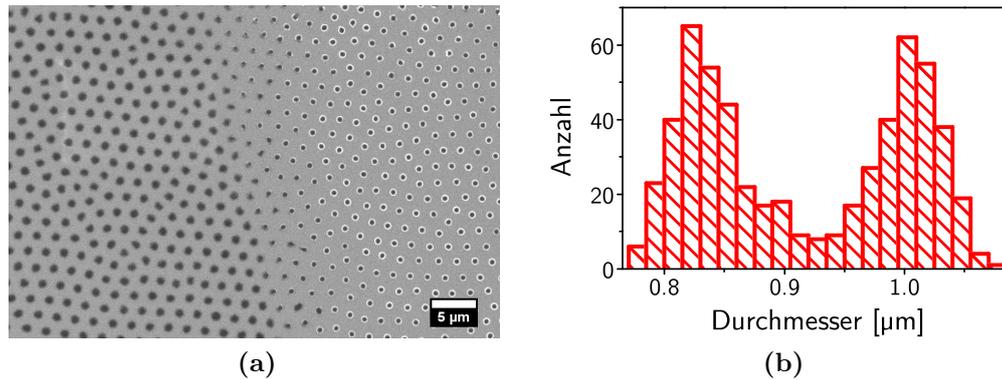


Abbildung 5.11: PolyNIPAM-Kolloide wurden kollabiert auf einem Glassubstrat angeordnet. Danach wurde eine Stelle erneut mit Wasser benetzt. In diesem Bereich schwellen die PolyNIPAM-Mikrosphären erneut an. (a) REM-Aufnahme einer Grenzfläche zwischen den erneut angeschwollenen (links) und den kollabierten (rechts) PolyNIPAM-Kolloid. (b) Histogramm der Durchmesser der PolyNIPAM-Kolloide bestimmt aus der REM-Aufnahme in Abbildung 5.11a.

In einem zweiten Versuch sollte die Umkehrung untersucht werden, also ob eine bestimmte Fläche von geschwollenen PolyNIPAM-Mikrosphären selektiv zum Kollabieren gebracht werden können. Hierfür wurden PolyNIPAM-Kolloide bei Raumtemperatur auf ein Deckgläschen übertragen. Alle Kolloide waren in ihrem geschwollenen Zustand auf der Oberfläche adhärirt. Anschließend wurden wenige µL einer 20 wt%igen Ethanol-Wasser Mischung auf die Oberfläche getropft. Da die Löslichkeit von PolyNIPAM in einer 20 wt%igen Ethanol-Wasser Mischung stark reduziert ist, führt dies, genau wie bei einer Temperatur oberhalb der LCST, zu einem Volumenphasenübergang [131]. In Abbildung 5.12a ist wiederum die Grenze der Fläche des Tropfens dargestellt. Nur im benetzten Bereich sind die PolyNIPAM-Kolloide kollabiert. Sie besitzen einen Durchmesser von $(0,84 \pm 0,06)$ µm im Vergleich zu den geschwollenen PolyNIPAM-Kolloiden, welche einen Durchmesser von $(1,14 \pm 0,06)$ µm aufweisen.

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H.-G. Löhmannsröben an der Universität Potsdam wurde außerdem noch versucht, einen Volumenphasenübergang in einem einzelnen PolyNIPAM-Kolloid zu induzieren. Hierfür wurde ein modifiziertes AFM (FluidFM von NanoSurf) verwendet, welches durch in den *Cantilever* (CytoClip) integrierte Mikrofluidik gezielt Wasser-

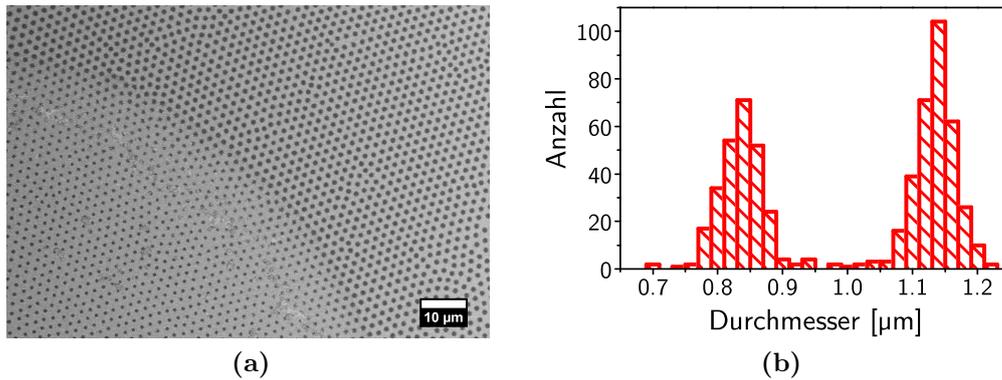


Abbildung 5.12: PolyNIPAM-Kolloide wurden im geschwollenen Zustand auf einem Glassubstrat angeordnet. Danach wurde eine Stelle mit einer 20 wt%igen Ethanol-Wasser Mischung benetzt. In diesem Bereich kollabieren die PolyNIPAM-Kolloide selektiv. (a) REM-Aufnahme einer Grenzfläche zwischen den kollabierten (links) und geschwollenen (rechts) PolyNIPAM-Mikrosphären. (b) Histogramm der Durchmesser der PolyNIPAM-Kolloide bestimmt aus der REM-Aufnahme in Abbildung 5.12a.

tröpfen mit Sub-Mikrometer Auflösung auf eine Oberfläche aufbringen kann. Die Abbildung 5.13a zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer solchen Probe, die mit dem *Inlens*-Detektor aufgenommen wurde. Durch leichte Verunreinigungen auf der Oberfläche ist klar erkennbar, an welcher Stelle die Probe gezielt mit Wasser benetzt wurde. Die Fläche dieses einzelnen PolyNIPAM-Kolloids wurde leicht erhöht. Dies ist sowohl in Abb. 5.13b als auch im Histogramm 5.13c zu sehen. Die kollabierten PolyNIPAM-Kolloide auf der Oberfläche besitzen einen Durchmesser von $(0,82 \pm 0,02) \mu\text{m}$, nur das einzelne zuvor mit Wasser benetzte PolyNIPAM-Kolloid besitzt einen Durchmesser von $0,94 \mu\text{m}$. Da die vollständig geschwollenen PolyNIPAM-Mikrosphären einen Durchmesser von ca. $1,15 \mu\text{m}$ aufweisen, konnte hier also kein kompletter Volumenphasenübergang beobachtet werden.

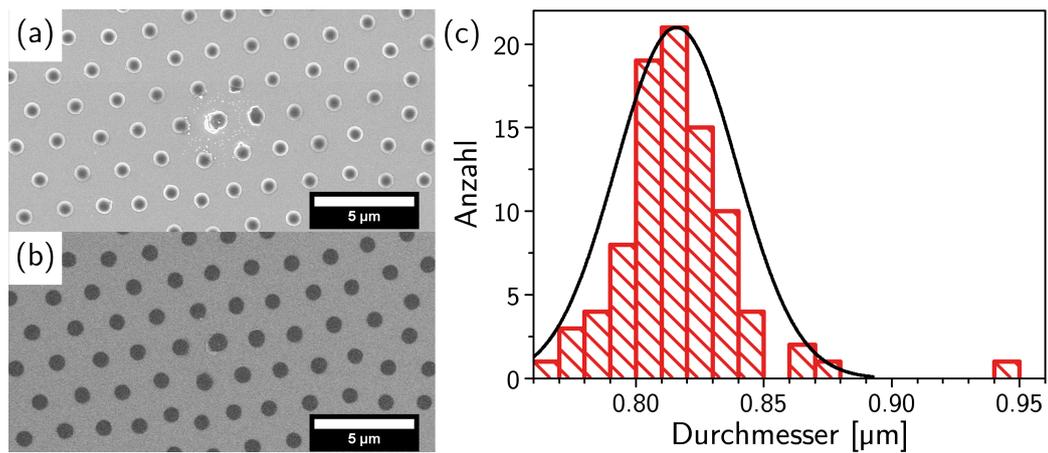


Abbildung 5.13: PolyNIPAM-Kolloide wurden im kollabiert Zustand auf einem Glassubstrat angeordnet. Danach wurde ein einzelnes PolyNIPAM-Kolloid selektiv mit Wasser benetzt. (a) und (b) sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen, die mit dem *Inlens*-Detektor, bzw. ESB-Detektor, akquiriert wurden. (a) Es sind in der Bildmitte Verunreinigungen sichtbar. In diesem Bereich wurde das Substrat mit Wasser benetzt. (b) Im Materialkontrast ist die Vergrößerung der Fläche eines einzelnen PolyNIPAM-Kolloids erkennbar. (c) Histogramm der Durchmesser der PolyNIPAM-Kolloide bestimmt aus der REM-Aufnahme in Abbildung 5.13b. Die Kolloide besitzen einen Durchmesser von $(0,82 \pm 0,02)$ µm, mit Ausnahme des einzelnen mit Wasser benetzten PolyNIPAM-Kolloids, welches einen Durchmesser von 0,94 µm aufweist.

5.5 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die Entwicklung eines neuen kolloidalen Lithographieverfahrens beschrieben. Es basiert auf der Verwendung von weichen Hydrogel-Mikrosphären aus PolyNIPAM. Dieses Material besitzt einige besondere Eigenschaften. Zum Beispiel kann durch externe Stimuli ein Volumenphasenübergang in den PolyNIPAM-Kolloiden induziert werden [129]. Dieser wird durch eine Verringerung der Löslichkeit des Polymers in Lösung verursacht. Wird z.B. die Temperatur über die untere kritische Löslichkeitstemperatur erhöht, kollabieren die PolyNIPAM-Kolloide und verringern ihren Durchmesser [134].

Es konnte gezeigt werden, dass der Durchmesser von PolyNIPAM-Kolloiden auf Oberflächen durch Temperaturänderung während der Abscheidung mittels Schleuderbeschichtung kontrolliert werden kann. Dies ermöglicht eine unabhängige Kontrolle der beiden Parameter: Gitterkonstante und Durchmesser. Neben dem Durchmesser änderten die PolyNIPAM-Kolloide auch ihre Höhe. Die Gitterkonstante blieb jedoch konstant.

Auch für die Ablage der Hydrogelkugeln mittels Tauchbeschichtung konnte dieselbe Abhängigkeit gezeigt werden. Hierbei war die Temperaturkontrolle über die Lösung präziser als bei der Schleuderbeschichtung im Ofen. Außerdem konnte durch einen Temperaturgradienten während der Tauchbeschichtung ein Gradient im Durchmesser der PolyNIPAM-Kolloide auf der Probenoberfläche erreicht werden.

Ebenso war es möglich, einen Phasenübergang der PolyNIPAM-Kolloide auf der Probenoberfläche orts aufgelöst auszulösen. Sowohl ein Schwellen als auch ein Kollabieren ließ sich induzieren. Dies konnte sogar für ein einzelnes PolyNIPAM-Kolloid nachgewiesen werden. Das entwickelte Verfahren sollte die Herstellung komplexer Strukturen ermöglichen, welche beispielsweise für die Erzeugung photonischer Kristalle [142] verwendet werden könnte.

6 Herstellung und Charakterisierung koaxialer Goldnanostrukturen

6.1 Einführung

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Methoden zur Steigerung der Empfindlichkeit von plasmonischen Sensoren entwickelt. Eine signifikante Verbesserung von SPR-Sensoren konnte durch die Anbindung/Anlagerung von metallischen Nanopartikeln an die Sensorenoberfläche erreicht werden [143–145].

Beispielsweise berichtete He et al. [145] von einer um zwei bis vier Größenordnungen verbesserten Sensitivität der Goldnanopartikel verstärkten SPR-Spektroskopie, verglichen mit unverstärkter SPR-Spektroskopie. Dabei konnte das Zielmolekül sowohl an die Goldoberfläche anbinden, als auch an die Goldnanopartikel in Lösung, wodurch sich Goldnanopartikel am Goldfilm anlagerten. He et al. [145] erklärte die Verbesserung der Sensitivität als Kombination mehrerer Effekte. Erstens wird die Menge der gebundenen Zielmoleküle erhöht, weil die Goldnanopartikel die Oberfläche der Struktur vergrößern. Zweitens verursacht die große dielektrische Konstante der Goldnanopartikel ein starkes Signal. Außerdem vermutete er eine elektromagnetische Kopplung zwischen dem Goldfilm und den Goldnanopartikeln.

Die Kopplung von den auf der Goldoberfläche propagierenden SPP und LSPR wurden auch für Gitterstrukturen von Lesuffleur et al. [146] beobachtet. Er fügte Nanopartikel in die Löcher eines periodischen Lochmusters in einem metallischen Film ein. Dadurch wurde die optische Transmission verändert, wobei sowohl die LSPR der Nanopartikel als auch die SPP der periodischen Oberfläche zur Transmission beitrugen.

Diese Gittersensoren besitzen einen Vorteil gegenüber den SPR Biosensoren. Auf einem „perforierten“ Goldfilm können die SPP auch direkt durch Licht angeregt werden. Dadurch wird eine weitere Miniaturisierung möglich und der Messaufbau vereinfacht sich (siehe Abschnitt 2.4).

Daher wurde weiter intensiv an periodischen Strukturen, welche eine Kopplung der LSPR- und SPP-Moden begünstigen, geforscht. Beispielsweise können LSPR durch Veränderungen des Lochdurchmessers [147], verschiedene Einfallswinkel [148], in die Löcher platzierte Nanopartikel [149] oder unterschiedliche Formen der Apertur [146] angeregt werden. Durch den Einfluss der LSPR wurde dabei immer ein verbesserte Sensitivität und verringerte Nachweisgrenze für die untersuchten Sensoren festgestellt.

Es wurden viele weitere Vorschläge für geeignete Nanostrukturen durch Simulationen und theoretische Modelle vorgestellt. Um diese dann experimentell zu bestätigen, werden vor allem direkte Strukturierungsmethoden, sogenannte *top-down* Methoden, verwendet (siehe Abschnitt 3.1). Beispielsweise werden geometrische Strukturen direkt durch FIB umgesetzt oder Polymermasken mit *e*-Beam-Lithographie belichtet. Diese Methoden haben den Vorteil, dass Strukturen exakt nach den Vorgaben in beliebigen Formen geschrieben werden können. Allerdings sind sie teuer und zeitintensiv. Daher wurden weitere Möglichkeit für die Erzeugung von plasmonischen Strukturen mittels sogenannter *bottom-up* Prozesse entwickelt [56, 57]. Im Gegensatz zu den *top-down* Verfahren sind diese schneller, billiger und erlauben die großflächige Herstellung von Nanostrukturen (siehe Abschnitt 3.2).

Weitere Nanostrukturen, welche eine LSPR-Anregungsmode besitzen, sind sich überlappende Lochgitter [146], pilzartige Nanostrukturen [150], periodisch angeordnete ringförmige Öffnungen [151, 152], dreidimensionale Gitterstrukturen [153] oder kreuzförmige Aperturen [154]. In einem *bottom-up* Prozess bisher nicht umsetzbar war der Vorschlag, durch Goldnanopartikel innerhalb der periodischen Löcher in einem Goldfilm die LSPR und SPP zu koppeln [150].

In diesem Kapitel wird die Herstellung und Charakterisierung eines plasmonischen Biosensors vorgestellt. Der Sensor besteht aus einem periodischen Lochmuster in einem Goldfilm, dessen Löcher mit einzelnen Goldnanopartikeln gefüllt sind. Hierfür wird ein *bottom-up* Prozess verwendet, welcher auf einer etablierten Methode aufbaut [4]. Es werden ausschließlich che-

mische Methoden eingesetzt und auf teure Laborgeräte verzichtet. Daher sollten die mit der präsentierten Methode hergestellten Strukturen mit einer gewöhnlichen Laborausstattung reproduziert werden können. Es zeigte sich, dass die Oberflächen eine außergewöhnliche optische Transmission (EOT) aufweisen. Ebenfalls konnten die erzeugten Goldstrukturen als optische Sensoren verwendet werden. Im Vergleich zu periodischen Lochmustern in Goldfilmen ohne Goldnanopartikel zeigten die Strukturen mit Goldnanopartikeln eine signifikant gesteigerte Empfindlichkeit gegenüber Brechungsindexänderungen.

6.2 Materialien und Geräte

Die Materialien und Geräte zur Herstellung hexagonal geordneter Monolagen aus PolyNIPAM-Kolloiden wurden bereits in Kapitel 5 vorgestellt.

3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES), $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und Trinatriumcitrat Dihydrat wurden von Sigma Aldrich bezogen. Hydroxylaminhydrochlorid wurde von Acros Organics gekauft. Ethanol stammt von Carl Roth. Rinderalbumin (*Albumine bovine Fraction V* oder BSA) wurde von Serva bezogen. Transmissionsspektren im Bereich zwischen 300 nm und 3000 nm wurden mit einem Cary 5000 UV-VIS-NIR Spektrometer von Varian aufgenommen. Die verwendete Apertur war jeweils eine Lochblende mit einem Durchmesser von 5 mm. Das Spektrometer wurde im Zweistrahlmodus mit einem unmodifiziertem Glassubstrat als Referenz betrieben. Vor einer Messung wurde eine Basislinienkorrektur mit einem unmodifiziertem Glassubstrat durchgeführt. Transmissionsspektren in Flüssigkeit wurden in einer Küvette (100.099-OS) mit einer Pfadlänge von 2 mm von Hellma Analytics erstellt. Oberflächenmessungen wurden mit einem JPK Nanowizard 2 AFM im *Tap-ping Mode* durchgeführt. Für Messungen in Luft wurden Nanoworld NCHR (Federkonstante 42 N/m, Resonanzfrequenz 320 kHz) und in Flüssigkeit Bruker DNP-S10 Tip-D (Federkonstante 0.06 N/m, Resonanzfrequenz 18 kHz) *Cantilever* verwendet.

6.3 Methoden

6.3.1 Goldnanopartikel-Synthese

Die Goldnanopartikel wurden durch die Reduktion von HAuCl_4 in bidest. Wasser durch Natriumcitrat synthetisiert [155]. 78.9 mg $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurden in 200 ml bidest. Wasser gelöst und anschließend unter ständigem Rühren bis zum Kochen erhitzt. Nun wurde das Reduktionsmittel hinzugefügt (228.2 mg Trinatriumcitrat Dihydrat in 20 ml bidest. Wasser). Nach weiteren 30 Minuten wurde die Heizplatte entfernt und die Lösung konnte eine Stunde abkühlen. Anschließend wurde die Lösung filtriert (0.8 μm Filter) und bei 6 °C gelagert.

6.3.2 Oberflächenfunktionalisierung

Zunächst wurden die Glassubstrate in einer 3 zu 1 Mischung von H_2SO_4 (95–98 %) und H_2O_2 (30 %) für 24 Stunden gereinigt, danach mit bidest. Wasser gespült und anschließend mit Druckluft getrocknet. Um die PolyNIPAM-Kolloide geordnet auf die Oberfläche abzulegen, wurden 100 μL einer 10 %igen (v/v) Ethanol/Wasser Mischung auf das gereinigte Glassubstrat gegeben und dann 14 μl einer 1:7 verdünnten PolyNIPAM-Kolloid Lösung hinzugefügt. Durch einen pulsierenden Luftstrom wurden die PolyNIPAM-Kolloide auf der Wasser-Luft Grenzfläche in einer quasi-hexagonalen Monolage angeordnet. Danach wurde die kolloidale Monolage durch Schleuderbeschichtung auf das Glassubstrat übertragen. Die Drehzahl betrug 500 UPM für 5 Minuten und anschließend 2000 UPM für 20 Sekunden, um die restliche Flüssigkeit zu entfernen. Im Anschluss wurden die Oberflächen mit APTES silanisiert. Hierzu wurden die Proben in einem Exsikkator zusammen mit 30 μl APTES für 30 min bei einem Druck von 30 mbar inkubiert. Nach dieser Gasphasenabscheidung wurden die Oberflächen für 2 h bei 100 °C im Ofen gelagert und anschließend zweimal mit bidest. Wasser gespült und anschließend mit Druckluft getrocknet.

Die Proben wurden danach für 30 min bei 40 °C in einer Goldnanopartikelkollösung inkubiert und letztendlich mit bidest. Wasser gespült und mit Druckluft getrocknet.

6.3.3 Stromlose Goldabscheidung

Die Proben wurden in einer wässrigen Goldlösung (0.5 % (w/v) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) mit 0.4 mM Hydroxylaminhydrochlorid als Reduktionsmittel in einer Petrischale inkubiert [155, 156]. Durch die stromlose Goldabscheidung vergrößern sich die Goldnanopartikel bis ein geschlossener Film entsteht. Nach 20 min wurden die Proben aus der Goldlösung genommen, mit bidest. Wasser gespült und danach mit Druckluft getrocknet.

Um eine homogene Schichtdicke zu gewährleisten, wurden die Proben während der Reaktion mit der funktionalisierten Oberfläche nach unten schwimmend auf die Goldlösung gelegt. Dabei wurde die Petrischale auf eine Schüttelplatte mit 100 UPM gestellt, um eine gute Durchmischung zu gewährleisten.

6.3.4 Erhöhung der Goldnanopartikel-Dichte

Um die Dichte der Goldnanopartikel auf den PolyNIPAM-Kolloiden weiter zu erhöhen, wurden die Proben erneut in einer Goldnanopartikellösung inkubiert. Dazu wurden die Proben mit jeweils 1 ml Nanopartikellösung benetzt. Um ein Verdampfen der Lösung zu verhindern, wurden die Proben in einem Exsikkator aufbewahrt. Die Proben wurden 24 Stunden lang inkubiert und im Anschluss zweifach mit bidest. Wasser gespült.

6.3.5 Abbrennen der PolyNIPAM-Kolloide

Um die PolyNIPAM-Kolloide zu entfernen, wurden 100 µl Ethanol auf die Oberfläche der Proben gegeben und danach entzündet. Durch die hohe Temperatur des brennenden Ethanols durchlaufen die PolyNIPAM-Kolloide zunächst einen Phasenübergang und kollabieren dann. Der Durchmesser der Kolloide wird dadurch kleiner und sie „konzentrieren“ sich in der Mitte der Löcher des Goldfilms.

6.3.6 Tempern der Goldstrukturen

Um das Polymer von der Probenoberfläche zu entfernen und die Goldnanopartikel in der Hydrogelmatrix zusammenzuschmelzen, wurden die Proben für 15 min bei 500 °C in einem Ofen getempert. Der Ofen war hierzu bereits auf 500 °C vorgeheizt. Fast alle Goldnanopartikel werden bei diesem Prozess in der Mitte der Löcher des „perforierten“ Goldfilmes zusammengeschmolzen. Einige Goldreste bleiben zwischen dem Goldpartikel in der Mitte der Löcher und dem Goldfilm. Um die unerwünschten Goldreste zu entfernen, wurden die getemperten Proben für 30 min in eine KI/I₂ Lösung (KI 0.7108 mg/mL; I₂ 0.3482 mg/mL) inkubiert. Anschließend wurden die Proben mit bidest. Wasser gespült und mit Druckluft getrocknet.

6.3.7 Ablösen und transferieren des Goldfilms

Die Proben wurden in eine 0.1 M wässrige NaOH-Lösung für eine Stunde inkubiert, um die kovalenten Bindungen zwischen dem Goldfilm und der

Glasoberfläche aufzubrechen. Danach wurde in die Strukturen mit einem Diamantstift eine Linie geritzt. Diese wurde zunächst parallel zur Wasseroberfläche ausgerichtet und die Probe anschließend langsam in bidest. Wasser eingetaucht. Der Goldfilm hob sich durch die Oberflächenspannung von Wasser und den Kapillarkräfte von der Glasoberfläche ab und lag danach freischwebend auf der Wasseroberfläche vor. Im Anschluss wurde der Goldfilm von der Wasseroberfläche mit einem neuen Deckgläschen abgehoben. Zuletzt wurde die Probe an Luft getrocknet.

6.3.8 Winkelabhängige Transmissionsmessungen

Für die Transmissionsmessungen unter unterschiedlichen Einfallswinkeln wurde ein Probenhalter hergestellt. Der Probenhalter wurde an einen Schrittmotor angeschlossen, über den der gewünschte Einfallswinkel eingestellt werden kann. Der Motor wurde mit dem Schrittmotortreiber „EasyDriver V4.5“ angesteuert. Der Schrittmotor SPG1518M0504-102 von der Firma Nanotec besitzt eine Vollwinkelauflösung von 18° , jedoch wird dieser mit einem angeflanschten 1 : 102.5 Getriebe geliefert. Hierdurch ergibt sich eine Vollwinkelauflösung von lediglich 0.176° . Um den Fehler durch das Getriebeispiel zu minimieren, wurden Winkel immer aus derselben Richtung angefahren.

6.3.9 Charakterisierung der Goldstrukturen

Die Proben wurden durch REM- und AFM-Aufnahmen charakterisiert. Um strukturelle Parameter der hergestellten Goldstrukturen zu bestimmen, wurden REM-Aufnahmen mit Hilfe der Software ImageJ analysiert. Die verwendeten Skripte zur Auswertung der Gitterkonstante und der Ordnung der Strukturen wurden in Abschnitt 4.2 erläutert. Die hierfür eingesetzten REM-Bilder wurden bei 500x Vergrößerung erstellt. Statistisch relevante Daten wurden dabei durch die Auswertung von über 20000 Partikeln pro Bild und Mittelung über mehrere REM-Aufnahmen erhalten. Um Partikel- und Lochdurchmesser zu bestimmen, wurden Abbildungen mit 4000x Vergrößerung in Binärbilder umgewandelt und anschließend mit der Funktion „Analyze Particles ...“ von ImageJ ausgewertet. Die Höhe der Goldnanopartikel und die Dicke des Goldfilms wurden durch mehrere Höhenprofile in

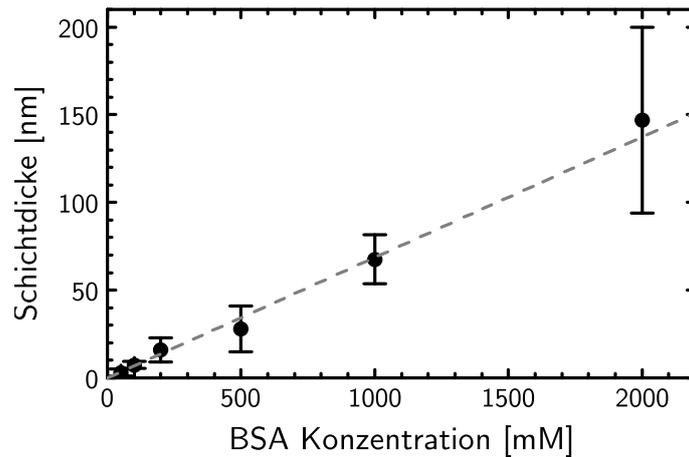


Abbildung 6.1: Rinderalbumin (BSA) Schichtdicke nach wiederholtem inkubieren in wässriger BSA-Lösung mit ansteigender Konzentration (siehe Text). Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte mittels AFM.

AFM-Abbildungen bestimmt.

6.3.10 Abscheidung von Rinderalbumin-Schichten

Die Proben wurden ein Stunde in eine wässrige Rinderalbumin (*Bovine Serum Albumin* kurz BSA) Lösung eingelegt und danach mit Druckluft getrocknet. Nach der Aufnahme eines Transmissionsspektrums einer Probe wurden dieselbe Probe erneut in einer höher konzentrierten BSA-Lösung inkubiert, wodurch sich die Schichtdicke des BSAs erhöhte. Nach Aufnahme eines weiteren Spektrums wurde der Vorgang mehrfach wiederholt, um den Einfluss der Schichtdicke auf das Transmissionsspektrum der Sensoren zu untersuchen. Die Schichtdicke wurde dabei mittels AFM bestimmt. In Abbildung 6.1 ist dargestellt, wie sich die Schichtdicke proportional mit der abgelagerten BSA-Menge erhöht.

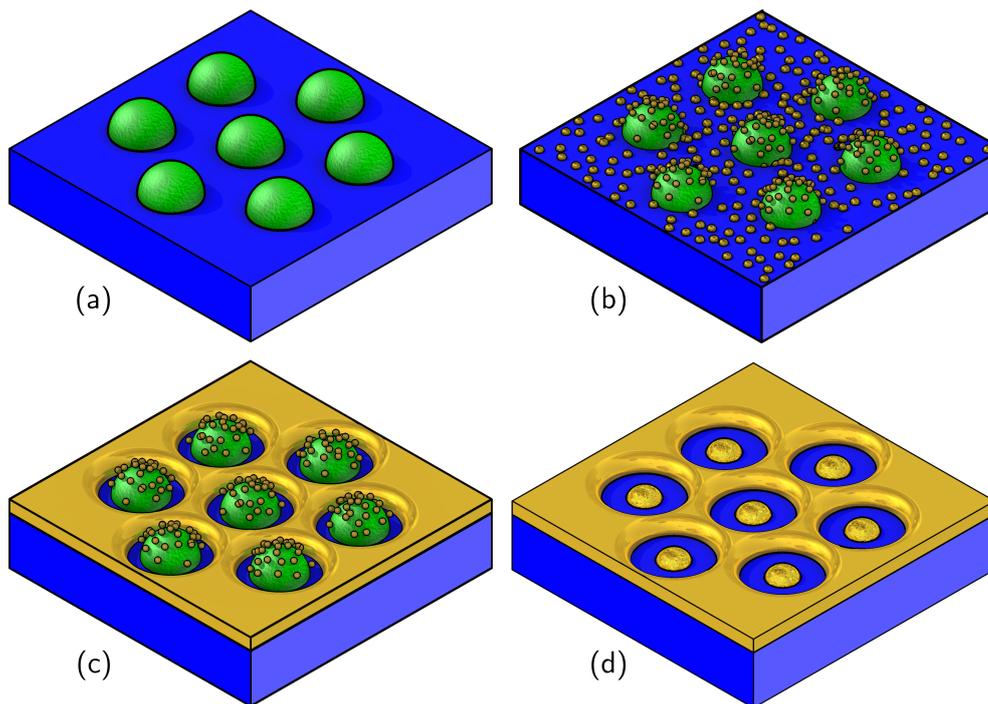


Abbildung 6.2: Herstellungsprozess für koaxiale Goldstrukturen. (a) Hexagonal angeordnete PolyNIPAM-Kolloide auf einem Glassubstrat. (b) Oberfläche bedeckt mit Goldnanopartikeln. (c) Durch stromlose Goldabscheidung wachsen die Goldnanopartikel zusammen und formen einen homogenen Goldfilm. (d) Durch Tempern im Ofen wird das Polymer entfernt und die kleinen Goldnanopartikel schmelzen, sodass mittig in den Löchern des „perforierten“ Goldfilmes einzelne große Goldnanopartikel entstehen.

6.4 Ergebnisse und Diskussion

6.4.1 Herstellung koaxialer Goldstrukturen

Aufbauend auf einer etablierten Methode zur Herstellung von geordneten Löchern in metallischen Filmen [4] wurde ein Herstellungsverfahren für koaxiale Goldstrukturen entwickelt. Die rein chemische Methode nutzt die speziellen Eigenschaften von Hydrogelen aus, um einzelne Goldnanopartikel in den Löchern des Goldfilms zu erzeugen. Die verschiedenen Prozessschritte zur Herstellung der koaxialen Goldstrukturen sind in Abbildung 6.2 skizziert. Zunächst wurden die PolyNIPAM-Kolloide in Form einer hexagonal geordneten Monolage auf ein Glassubstrat aufgebracht (Abb. 6.2a). Die PolyNIPAM-

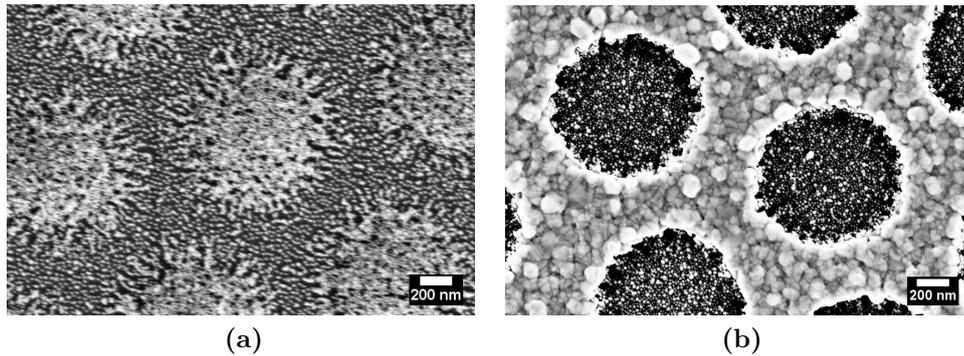


Abbildung 6.3: REM-Abbildungen aus dem Herstellungsprozess. (a) Die gesamte Glasoberfläche und die PolyNIPAM-Kolloide sind mit Goldnanopartikeln bedeckt. (b) Durch stromlose Goldabscheidung wachsen die Goldnanopartikel auf dem Substrat zusammen und formen einen homogenen Goldfilm.

Kolloide weisen dabei einen charakteristischen Abstand voneinander auf, der durch den Phasentübergang des Hydrogels vom geschwollenen zum kollabierten Zustand erzeugt wird. Anschließend wurde die „freie“ Glasoberfläche, d.h. der nicht mit PolyNIPAM-Kolloiden bedeckte Oberflächenanteil, mit APTES funktionalisiert. An die Amin-Gruppen des APTES wurden anschließend Goldnanopartikel gebunden. Hierfür wurden die Proben in einer Goldnanopartikellösung inkubiert. Dadurch wurde die gesamte Glasoberfläche und die Kolloide mit Goldnanopartikeln bedeckt (siehe Skizze Abb. 6.2b und REM-Aufnahme Abb. 6.3a).

Um einen homogenen Goldfilm auf der Probenoberfläche zu erhalten, wurde die mit Goldnanopartikeln dekorierte Probe in eine wässrige Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid und Goldsäure eingelegt. Dadurch wird Gold selektiv an den Goldnanopartikeln abgeschieden, so dass diese zusammenwachsen. Dieses Verfahren wird als stromlose Goldabscheidung bezeichnet [155, 156]. Die Dicke des Goldfilms lässt sich hierbei durch die Reaktionszeit kontrollieren. Die in dieser Arbeit erzeugten Goldfilme weisen alle eine Schichtdicke von ca. 100 nm auf. In Abbildung 6.3b ist eine REM-Aufnahme dieser Goldstruktur nach der stromlosen Goldabscheidung dargestellt. Das sich die PolyNIPAM-Partikel immer noch auf der Oberfläche innerhalb der Löcher des Goldfilms befinden, lässt sich durch eine REM-Aufnahme unter 45° Winkel beobachten. Hierbei wird die Topographie der Oberfläche besser abgebildet. In Abbildung 6.4a sieht man eine Erhöhung der Goldnanopartikel in der Mitte der Löcher.

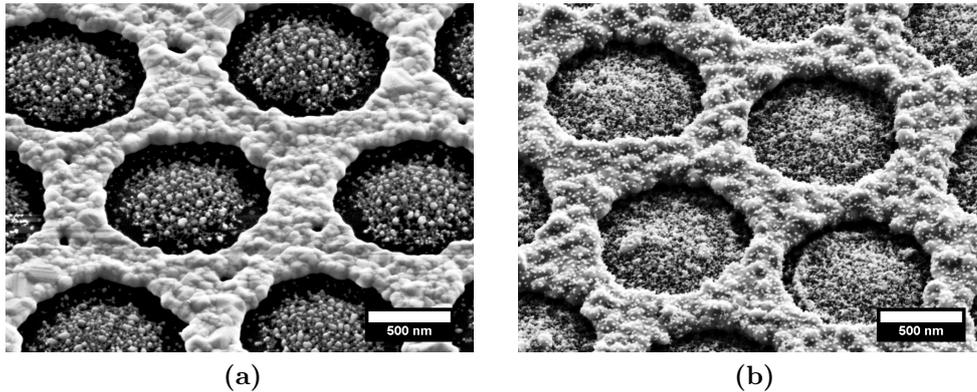


Abbildung 6.4: REM-Abbildungen unter einem Winkel von 45° . (a) Goldfilm mit geordneten Löchern, welche mit PolyNIPAM-Partikeln und Goldnanopartikeln gefüllt sind. (b) Die Konzentration der Goldnanopartikel auf der Oberfläche wurde deutlich erhöht, indem die Proben erneut in einer Goldnanopartikellösung inkubiert wurden.

Diese wird durch das in den Löchern liegende PolyNIPAM-Kolloid erzeugt. Die REM-Aufnahmen wurden im Vakuum akquiriert, so dass die PolyNIPAM-Kolloide im kollabierten Zustand vorliegen. Sobald die Oberfläche mit Wasser benetzt wird, sollten die PolyNIPAM-Kolloide erneut schwellen. Um den Nachweis zu erbringen, dass sich die Kolloide in den Löchern befinden und immer noch „aktiv“ sind, wurden die Proben im AFM an Luft und in Flüssigkeit charakterisiert. Die Topographie eines getrockneten PolyNIPAM-Kolloids in einem Loch des Goldfilms ist in Abbildung 6.5a dargestellt. Die eingezeichnete Linie deutet die Lage des Höhenprofils in Abbildung 6.5b (schwarz) an. Hier kann ebenfalls die Höhe der mit Goldnanopartikel bedeckten PolyNIPAM-Mikrosphären abgelesen werden. Die Höhe wurde aus weiteren Höhenprofilen zu (77 ± 10) nm bestimmt. Die blaue Linie in Abbildung 6.5b entspricht dem Höhenprofil eines PolyNIPAM-Kolloids innerhalb eines Lochs in Wasser. Es zeigte sich, dass das PolyNIPAM-Partikel in Wasser erneut anschwillt und nun eine Höhe von (306 ± 15) nm erreicht. Das PolyNIPAM-Kolloid kann also immer noch durch externe Stimuli zur Zustandsänderung angeregt werden (siehe Kapitel 5). Dies war für die weiteren Prozessschritte zur erfolgreichen Herstellung der coaxialen Goldstrukturen essentiell.

Um ein einzelnes Goldnanopartikel in der Mitte der Löcher aus den in der Hydrogelmatrix abgelagerten Goldnanopartikeln zu erhalten, musste deren

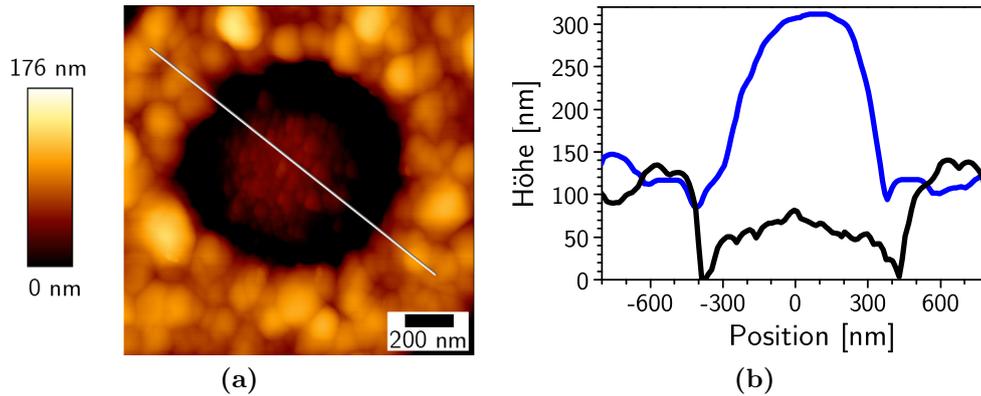


Abbildung 6.5: (a) Topographie (AFM-Abbildung) eines einzelnen PolyNIPAM-Kolloids umgeben von einem Goldfilm. Das PolyNIPAM-Kolloid ist mit Goldnanopartikeln bedeckt. (b) Höhenprofil über ein PolyNIPAM-Kolloid innerhalb eines Lochs im Goldfilm (siehe Linie in (a)) an Luft (schwarz) und in Wasser (blau).

Dichte zunächst einmal erhöht werden. Dafür wurden die Proben erneut für 24 Stunden in Goldnanopartikel-Lösung inkubiert. Wie in den REM-Abbildungen 6.4a vor und 6.4b nach inkubieren in Goldnanopartikel-Lösung zu sehen ist, wird die Dichte an Goldnanopartikeln auf den PolyNIPAM-Kolloiden nochmals deutlich erhöht.

Die Goldnanopartikel sind nun fast gleichmäßig auf dem PolyNIPAM-Kolloid verteilt und füllen die gesamte Fläche eines Lochs im Goldfilm aus. Dies erwies sich als problematisch für die Bildung eines einzelnen Goldnanopartikels in der Mitte der Löcher durch Tempern im Ofen. Hierbei verschmolzen die Goldnanopartikel nicht zu einem größeren Partikel in der Mitte, sondern zufällig zu mehreren größeren Partikeln, die statistisch im Loch verteilt vorlagen. Außerdem verschmolzen die Goldnanopartikel am Rand zum Teil mit dem Goldfilm selbst.

Um die Goldnanopartikel mehr in der Mitte der Löcher zu konzentrieren und zu verhindern, dass die Partikel mit dem Goldfilm verschmelzen, wurden die besonderen Eigenschaften der PolyNIPAM-Partikel ausgenutzt. Die Proben wurden mit 100 μl Ethanol benetzt, welches danach entzündet wurde. Durch die Zugabe von Ethanol schwellen die PolyNIPAM-Partikel zunächst an und kollabieren dann durch die spontane Temperaturerhöhung [129, 131]. Der Durchmesser der PolyNIPAM-Kolloide verkleinert sich und die Goldnanopartikel sind nun in der Mitte konzentriert, wie in Abbildung 6.6a vor und 6.6b

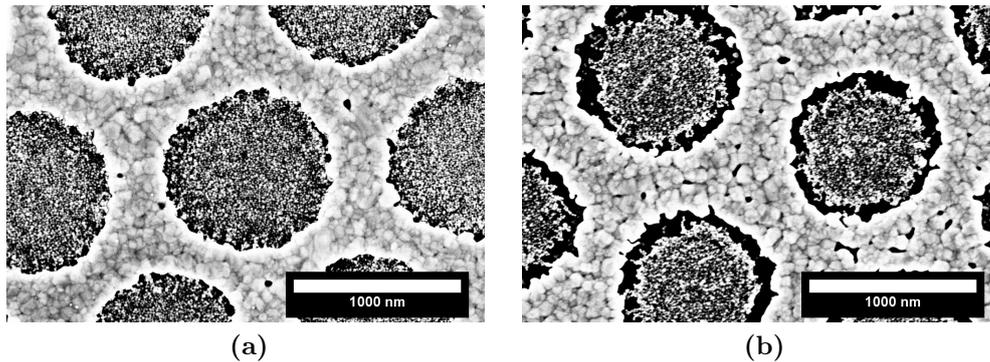


Abbildung 6.6: REM-Aufnahmen von Goldstrukturen vor (a) und nach (b) dem Abbrennen der PolyNIPAM-Kolloide mit Ethanol. Durch die spontane Temperaturerhöhung ändert das PolyNIPAM seine Größe, wodurch eine schmale Lücke zwischen PolyNIPAM-Partikel und Goldfilm entsteht.

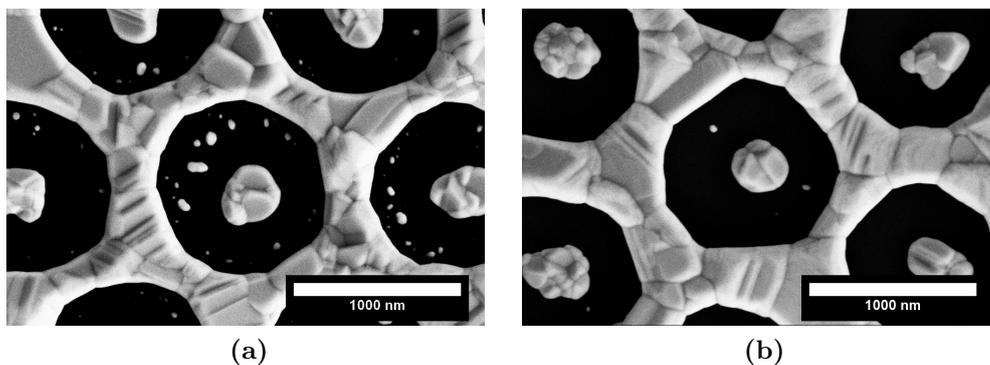


Abbildung 6.7: REM-Aufnahmen von koaxialen Goldstrukturen. Nach dem Tempern im Ofen bei 500 °C für 15 min formen die kleinen in der Hydrogelmatrix befindlichen Goldnanopartikel mittig einen einzelnen großen Partikel. (b) Durch inkubieren in KI/I₂-Lösung wurden kleinere Goldreste zwischen Goldnanopartikel und Goldfilm entfernt.

nach dem Abbrennen des PolyNIPAMs deutlich zu sehen ist. Ebenfalls entsteht eine schmale Lücke zwischen den Goldnanopartikeln und dem Goldfilm. Diese Lücke ist notwendig, um einen einzelnen Goldnanopartikel in der Mitte der Löcher zu erhalten.

Die Proben wurden nun im Ofen bei 500 °C für 15 Minuten getempert. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.7a zu sehen. Es entsteht eine koaxiale Goldnanostruktur, mit einem großen Goldnanopartikel im Mittelpunkt der periodisch

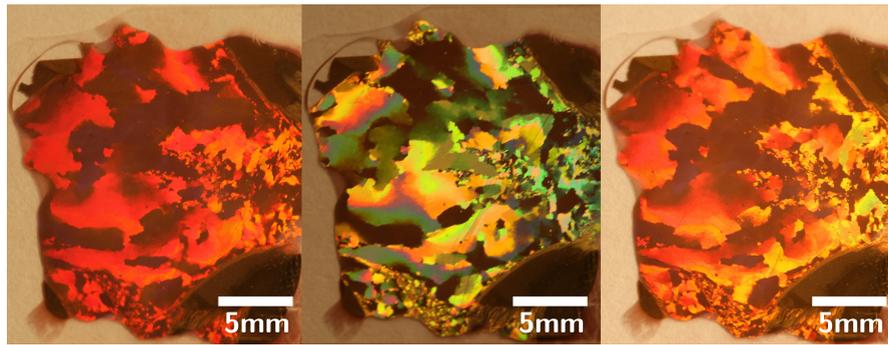


Abbildung 6.8: Fotos einer Probe auf einem Deckgläschen (24x24 mm). Die Probe wurde aus drei verschiedenen Winkeln beleuchtet. Die Bereiche gleich geordneter Domänen, des Lochmusters im Goldfilm, erscheinen mit gleichmäßigem Beugungsmuster. Die Ausdehnung der geordneten Kristalle liegt in der Größenordnung von Millimetern.

angeordneten Löcher im Goldfilm. Es wurden allerdings noch einige kleinere Goldnanopartikel-Reste zwischen dem axialen Goldnanopartikel und dem Goldfilm gebildet. Um diese zu entfernen, wurde die Probe in eine KI/I₂-Lösung inkubiert. Das Resultat ist in Abbildung 6.7b wiedergegeben.

6.4.2 Strukturelle Parameter koaxialer Goldnanostrukturen

In Abbildung 6.9 ist eine REM-Übersichtsaufnahme einer koaxialen Goldnanostruktur dargestellt. Auf den ersten Blick weist die Struktur eine sehr gute Fernordnung auf. Dieser Eindruck konnte durch eine Fourier-Transformation der REM-Aufnahme bestätigt werden (siehe Einsatz in Abb. 6.9). In jedem einzelnen Loch im Goldfilm ist ein Goldnanopartikel zu sehen. Dies ist auf der gesamten Probenoberfläche zu beobachten. Dabei besitzt der axiale Goldnanopartikel einen Durchmesser von (347 ± 32) nm und eine Höhe von (101 ± 15) nm. Die Gitterkonstante der periodisch angeordneten Löcher beträgt (1.29 ± 0.04) μ m. Der globale Bindungsorientierungsfaktor war 0.91 ± 0.03 und die Halbwertsbreite des ersten Maximums der Paarverteilungsfunktion ist (0.12 ± 0.02) μ m. Korngrenzen wurden typischerweise auf einem REM-Bild mit einer Fläche von 0.04 mm^2 nicht beobachtet (vgl. Abb. 6.9). Die geordneten Domänen konnten dagegen per Auge erkannt werden und liegen in der Größenordnung von Millimetern (siehe Abb. 6.8). Die Schichtdicke des Goldfilms wurde mittels AFM zu (153 ± 17) nm bestimmt.

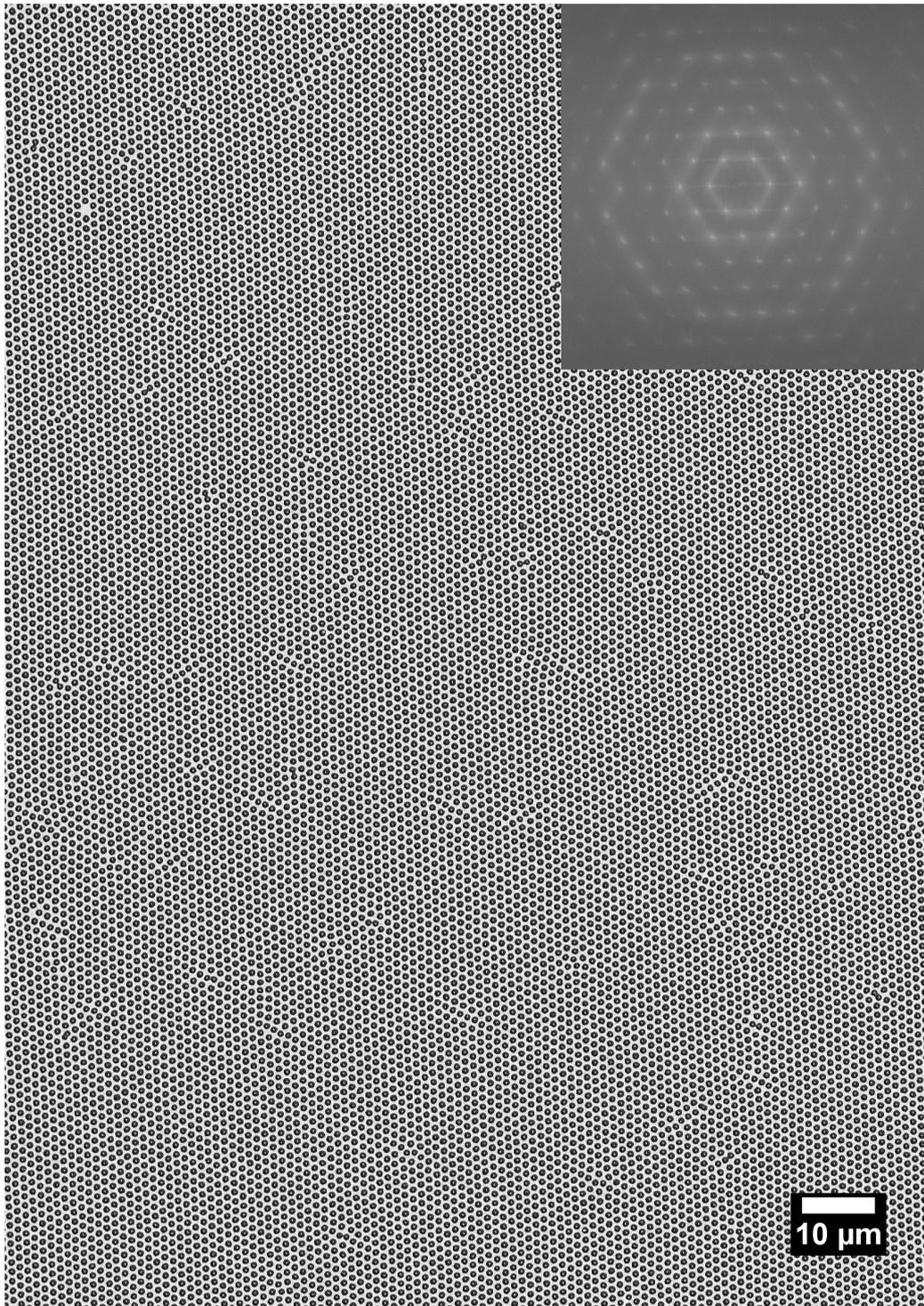


Abbildung 6.9: REM-Abbildung einer koaxialen Goldnanostruktur. Die Übersichtsaufnahme wurde bei 500x Vergrößerung erstellt. Oben rechts ist die Fourier-Transformation des Bilds eingefügt.

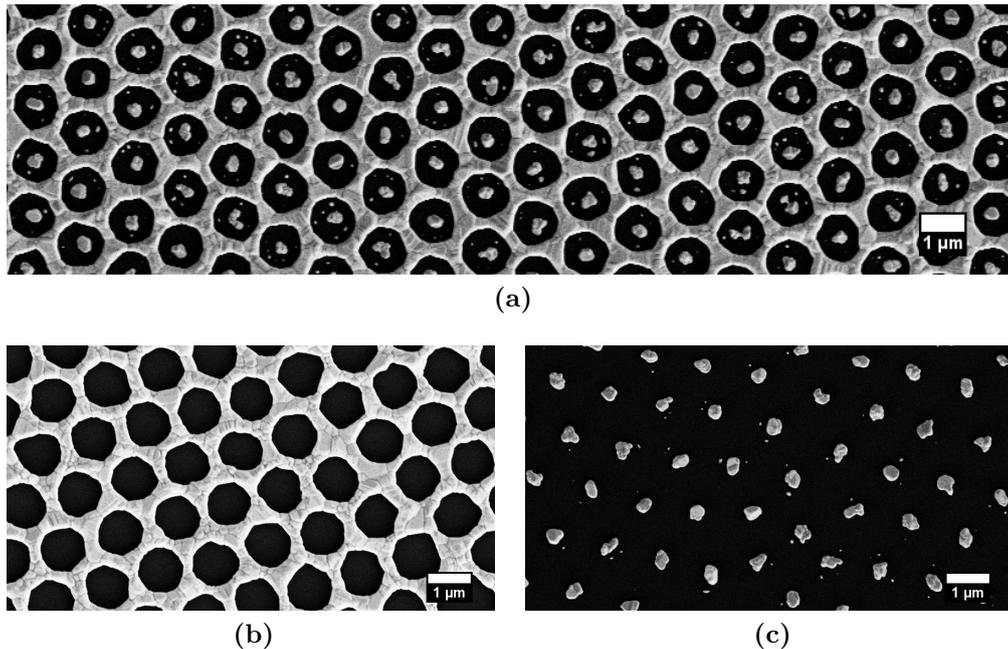


Abbildung 6.10: (a) Koaxiale Goldnanostruktur, welche aus einem periodischen Lochmuster in einem Goldfilm bestehen und deren Löcher mit einzelnen Goldnanopartikeln gefüllt sind. Durch Ablösen des Goldfilms konnte die Struktur in den Goldfilm mit hexagonal geordneten Löchern (b) und in die hexagonal geordneten Goldnanopartikel (c) getrennt werden.

6.4.3 Optische Eigenschaften koaxialer Goldnanostrukturen

Um die Veränderungen der optischen Eigenschaften durch die axialen Goldnanopartikel in den Löchern des Goldfilms besser charakterisieren zu können, wurde ein Teil des „perforierten“ Goldfilms von der Probenoberfläche entfernt und auf ein neues Glassubstrat übertragen. Hierdurch entstanden drei Strukturen. Die ursprüngliche koaxiale Goldnanostruktur (vgl. Abb. 6.10a), der Goldfilm mit periodisch angeordneten Löchern (vgl. Abb. 6.10b) und die hexagonal angeordneten Goldnanopartikel ohne den Goldfilm (vgl. Abb. 6.10c). Die Strukturparameter, wie z.B. die Gitterkonstante und die Ordnung, blieben durch das Separieren der Struktur unverändert. Auf diesem Wege konnten die optischen Eigenschaften der koaxialen Goldstruktur und ihrer Komponenten (Lochfilm und Goldnanopartikelmuster) direkt verglichen werden.

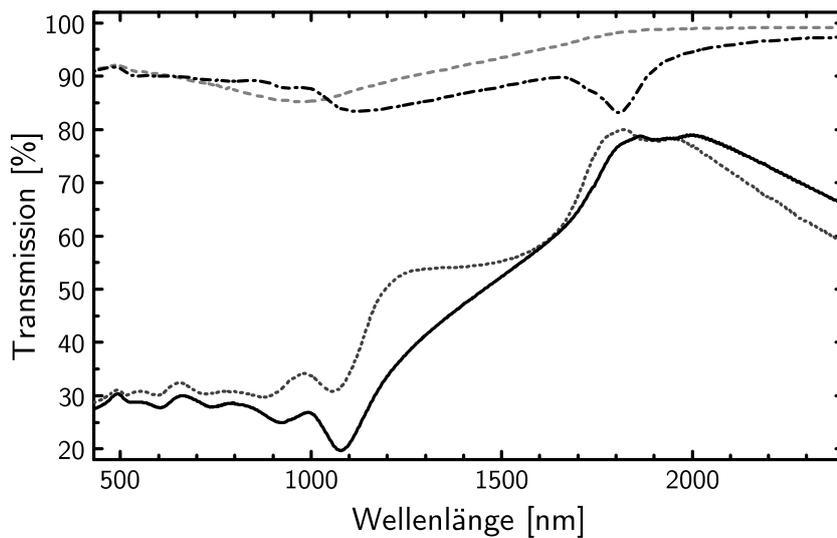


Abbildung 6.11: Transmissionsspektren von periodisch hexagonal angeordneten Goldnanopartikeln (Striche und Strich-Punkt); Löchern in einem Goldfilm (Punkte); Löchern gefüllt mit Goldnanopartikeln in einem Goldfilm (Linie). Bei nur einem Spektrum (Strich-Punkt) war die Probe in Lösungsmittel (C_2Cl_4) inkubiert, die übrigen Spektren wurden an Luft gemessen (vergleiche REM-Abbildungen 6.10).

In Abbildung 6.11 sind Transmissionsspektren der coaxialen Goldnanostruktur und ihrer getrennten Komponenten dargestellt. Die Spektren wurden unter senkrechtem Lichteinfall an Luft akquiriert. Die periodisch angeordneten Goldnanopartikel (gestricheltes Spektrum; vgl. Abb. 6.10c) absorbieren in einem sehr breiten Spektralbereich. Die gesamte Absorptionsbande erstreckt sich von 500 nm bis 1700 nm. Ein Transmissionsminimum ist bei 950 nm zu erkennen. Die Breite der Absorptionsbande ist der breiten Größenverteilung der Goldnanopartikel geschuldet. Auch die große Varianz der Morphologie der Goldnanopartikel trägt dazu bei. Die Rundheit der Goldnanopartikel beträgt (0.83 ± 0.10) . Außerdem sind auch die Höhe und der Durchmesser der Partikel mit einem großen Fehler behaftet. Die Varianz der Strukturparameter könnte durch ein längeres Tempern im Ofen reduziert werden. Versuche in dieser Richtung zeigten jedoch, dass durch eine weitere Erhöhung der Temperzeit der Goldfilm zerstört wird.

Durch vergleichbare Ergebnisse aus der Literatur [157] ist das Transmissionsminimum bei 950 nm der LSPR Anregung eines einzelnen Goldnanopartikels zuzuordnen. Eine weitere Anregung einer plasmonischen Resonanz kann durch

die periodische Anordnung der Goldnanopartikel induziert werden. Diese Gitterresonanz führt zu einem weiteren Minimum im Transmissionsspektrum [158], allerdings nur wenn die Probe von Flüssigkeit umgeben ist. In Abbildung 6.11 ist das Transmissionsspektrum (Punkt-Strich) von periodisch angeordneten Goldnanopartikeln in C_2Cl_4 dargestellt. Bei einer Wellenlänge von 1800 nm ist hierbei ein zweites Minimum zu erkennen. Das Auftreten dieses zweiten Minimums beruht auf der Angleichung der Brechungsindices zwischen dem Glassubstrat und dem umgebenden Medium. Hierdurch wird eine verstärkte Interaktion zwischen den LSPR eines Goldnanopartikels und der SPP Gitteranregung möglich [159].

In Abbildung 6.11 ist auch das Transmissionsspektrum eines periodischen Lochmusters in einem Goldfilm als gepunktete Linie dargestellt. Zwei charakteristische Transmissionsmaxima sind im Spektrum enthalten. Durch verwenden der Gleichung 2.7 lässt sich das Maximum bei 1800 nm der (1,0) Gold-Glass Oberflächenplasmonen-Mode zuordnen. Die maximale Transmission dieser Bande von über 80 % ist hierbei auch größer als der offene Flächenanteil von $57 \% \pm 3 \%$ der Löcher im Goldfilm. Daher kann hier von einer außergewöhnlichen optischen Transmission (EOT) gesprochen werden. Das zweite Maximum bei 1250 nm entspricht der (1,0) Gold-Medium Oberflächenplasmonen-Mode.

Im Vergleich dazu weist das Spektrum der koaxialen Struktur, bei welcher sich zusätzlich noch Goldnanopartikel in den periodisch angeordneten Löchern befinden, kleine aber charakteristische Unterschiede auf. Das Transmissionsmaximum erfährt eine Rotverschiebung um ca. 44 nm und wird breiter. Obwohl sich der offene Flächenanteil durch den Goldnanopartikel reduziert, bleibt die maximale Transmission nahezu unverändert. Die Transmissionseffizienz¹ steigt also an. Die Ergebnisse decken sich mit vorhergehenden Untersuchungen zu koaxialen Goldstrukturen [149] und werden durch die Kopplung der LSPR und SPP hervorgerufen [149]. Das Transmissionsmaximum bei 1250 nm der koaxialen Struktur erscheint deutlich schwächer verglichen mit dem Goldfilm mit periodisch angeordneten Löchern, während das Transmissionsminimum bei 1050 nm stärker ausgeprägt ist. In diesem Spektralbereich absorbieren die einzelnen Goldnanopartikel ebenfalls stark und sorgen für eine zusätzliche Verringerung des transmittierten Lichtes. Für beide Strukturen wird das

¹Transmission pro offenem Flächenanteil der Struktur

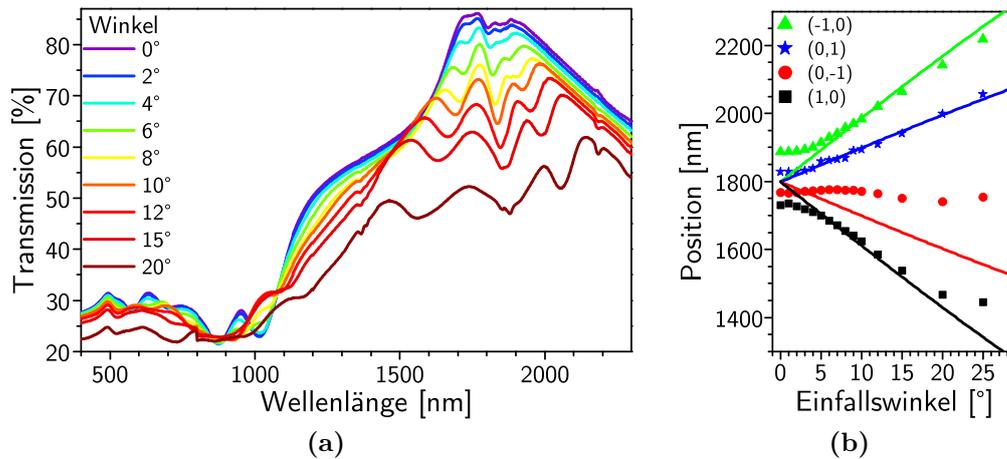


Abbildung 6.12: (a) Transmissionsspektren einer coaxialen Goldstruktur akquiriert unter verschiedenen Einfallswinkeln. (b) Positionen der (1,0), (0,1), (-1,0) und (0,-1) Maxima gemessen (Punkte) und berechnet (Linien) mit Gleichung 6.1.

Minimum durch die sogenannte Wood's Anomalie hervorgerufen [160]. Um zu klären, welche Transmissionsmaxima durch LSPR hervorgerufen werden und welche auf SPP beruhen, wurden winkelabhängige Transmissionsmessungen durchgeführt. LSPR ist winkelunabhängig, während SPP mit zunehmendem Einfallswinkel des Lichtes verschoben werden [161]. In Abbildung 6.12a sind mehrere Spektren unter Variation des Einfallswinkel dargestellt. Die Transmissionsmaxima separieren unter größerem Einfallswinkel verstärkt. Für das gesamte Spektrum ist eine Winkelabhängigkeit der Transmissionsmaxima erkennbar, jedoch kann die Position der aufgeteilten Maxima nur für das Maximum bei 1800 nm exakt bestimmt werden. Das Transmissionsmaximum bei 1250nm und andere Maxima höherer Ordnung überlagern sich zu stark, um eine eindeutige Zuordnung dieser Signale zu bestimmten Resonanzen vorzunehmen. Durch präzises Variieren des Einfallswinkels während der Transmissionsmessungen (Abb. 6.12a) kann die Position der aufspaltenden (1,0), (0,1), (-1,0) und (0,-1) Maxima exakt bestimmt werden. Die Positionen sind in Abbildung 6.12b in Abhängigkeit des Einfallswinkel aufgetragen. Die eingezeichneten Kurven entsprechen dabei der analytischen Lösung der Gleichung 6.1, durch welche die Positionen

vorausberechnet werden können:

$$f(i, j, \phi) = i \cos \phi + j \cos(\phi + 60) + i \sin \phi + j \sin(\phi + 60)$$

$$\lambda = \frac{P}{\sqrt{\frac{4}{3}(i^2 + ij + j^2)}} \left(\sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}} - \eta_D \sin \theta \cdot f(i, j, \phi) \right) \quad (6.1)$$

Wobei λ die Position des Maximums angibt, P steht für die Gitterkonstante, i, j sind ganze Zahlen, ε_m und ε_d sind die dielektrische Funktionen von Gold, bzw. des Mediums, η_D ist der Brechungsindex des umgebenden Mediums, θ entspricht dem Einfallswinkel und ϕ dem Azimutwinkel [161].

Die Abweichung im Bereich $< 6^\circ$ ergeben sich durch den Winkel des Lichtkegels des verwendeten Spektrometers. In diesem wird das Licht leicht auf die Probe fokussiert. Für Winkel über 6° ergibt sich eine gute Übereinstimmung der experimentellen Daten zur analytischen Lösung, woraus geschlossen werden kann, dass der Ursprung des Maximums nicht lokalisierte, sondern propagierende Oberflächenplasmonen sind.

6.4.4 Koaxiale Goldnanostrukturen als empfindliche Sensoren

In diesem Abschnitt soll die Sensitivität der koaxialen Goldnanostruktur und ihrer getrennten Komponenten, dem „perforierten“ Goldfilm und dem geordneten Goldnanopartikelmuster, bestimmt werden. Dazu wurden die jeweils signifikantesten Extrema in den Transmissionsspektren der Goldstrukturen ausgewählt. Bei der koaxialen Goldnanostruktur und dem Goldfilm mit periodisch angeordneten Löcher wurde das (1,0) Gold-Glass Maximum verwendet und für die geordneten Goldnanopartikel das Transmissionsminimum bei 950 nm. Wie in Gleichung 2.7 dargestellt, wird ein Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Verschiebung des Transmissionssignals erwartet. Die Sensitivität S eines Brechungsindex-Sensors ist definiert als:

$$S = \frac{\Delta\lambda}{\Delta\eta} \quad (6.2)$$

Wobei $\Delta\lambda$ die spektrale Verschiebung aufgrund der Brechungsindexänderung

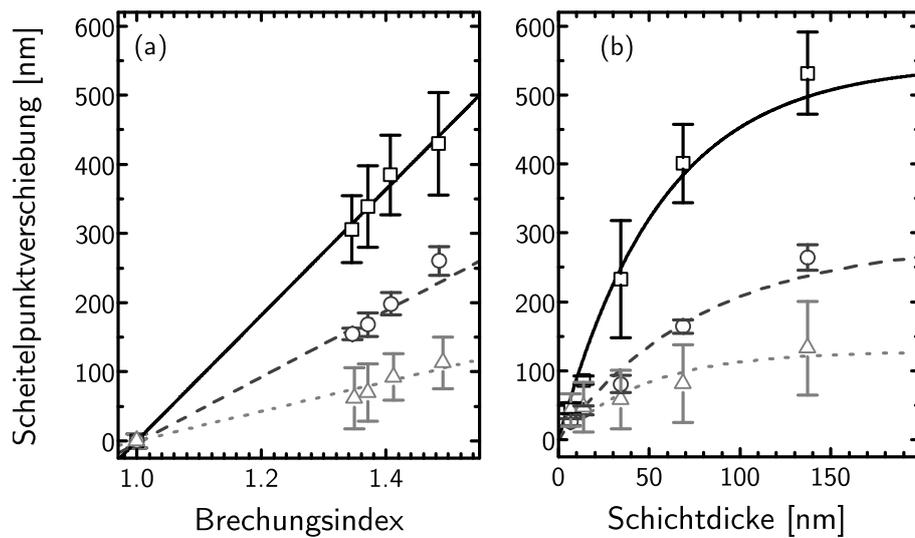


Abbildung 6.13: Sensitivität koaxialer Goldnanostrukturen und ihrer Komponenten (geordnetes Goldnanopartikelmuster und periodisches Lochmuster in einem Goldfilm). (a) Verschiebung des Maximums in Abhängigkeit vom Brechungsindex des umgebenden Mediums. Die Proben wurden an Luft, in Aceton, n-Hexan, Cyclohexan und Tetrachlorethen vermessen. (b) Verschiebung des Maximums durch Variieren der Dicke einer Rinderalbumin (BSA) Schicht. Quadrate entsprechen der koaxialen Goldnanostruktur; Kreise einem Goldfilm mit periodischen angeordneten Löchern und Dreiecke periodisch angeordneten Goldnanopartikeln. (Vgl. Abb. 6.10)

$\Delta\eta$ ist. Abbildung 6.13a zeigt die Veränderung des Transmissionsmaximums, bzw. -minimums, aufgetragen über der Änderung des Brechungsindex des umgebenden Mediums. Hierfür wurden Transmissionsspektren von den Proben an Luft, in Aceton, n-Hexan, Cyclohexan und Tetrachlorethen aufgenommen. Die Brechungsindices wurden mit der Sellmeier-Gleichung berechnet. Die hierfür notwendigen Parameter wurden der Literatur entnommen [162–166]. Die koaxiale Goldnanostruktur (Quadrate in Abb. 6.13) zeigte eine Sensitivität von 909 nmRIU^{-1} . Der Goldfilm mit periodischen Löchern (Kreise in Abb. 6.13) wies eine Sensitivität von nur 478 nmRIU^{-1} auf. Die Sensitivität der Lochfilme wurde also durch das Hinzufügen von Goldnanopartikeln in die Lochmitte nahezu verdoppelt. Dieser Effekt lässt sich durch die Kopplung der Oberflächenplasmonen des Goldfilms mit den lokalisierten Oberflächenplasmonen der Goldnanopartikel erklären. Ebenfalls sollte die elektrische Feldstärke zwischen den Goldnanopartikeln und dem Goldfilm ansteigen und zu einer erhöhten Sensitivität führen. Die hexagonal angeordneten Goldnanopartikel-

muster (Dreiecke in Abb. 6.13) zeigten eine Sensitivität von 214 nmRIU^{-1} , welche mit Literaturwerten ähnlicher Strukturen übereinstimmt [157].

Um die Veränderung der Schichtdicke oder des Brechungsindex von dünnen Schichten auf den Sensoren zu detektieren, ist ein weiterer Parameter von Bedeutung. Neben der bisher betrachteten Volumen-Sensitivität S (*bulk sensitivity*) ist ebenso die Eindringtiefe der Plasmonen in das Medium entscheidend. Je kleiner die Eindringtiefe, desto empfindlicher reagiert ein Sensor auf kleinste Veränderungen dünner Schichten in der unmittelbaren Nähe zur Sensorenoberfläche. Dies verdeutlicht die Gleichung 6.3, welche die Veränderung eines Oberflächenplasmonenresonanz-Signals durch adsorbierte dünne Filmen auf der Sensoroberfläche beschreibt.

$$\Delta\lambda = s\Delta\eta \left[1 - \exp\left(-2\frac{d}{l_d}\right) \right] \quad (6.3)$$

Hier ist $\Delta\lambda$ die Verschiebung des Signals (Maximums), $\Delta\eta$ bezeichnet die Änderung des Brechungsindex, s ist die Sensitivität des Merkmals (nmRIU^{-1}), d entspricht der Schichtdicke und l_d ist die charakteristische Eindringtiefe der Oberflächenplasmonen [167].

Es ist bekannt, dass LSPR-Sensoren, bestehend aus einzelnen oder angeordneten Goldnanopartikeln, eine Eindringtiefe der Oberflächenplasmonen in das umgebende Medium in der Größenordnung von 10 nm besitzen. Dagegen ist die Eindringtiefe bei SPP-Sensoren, wie z.B. periodisch angeordneten Löchern in einem Goldfilm, um eine bis zwei Größenordnungen größer [3]. Um die Eindringtiefe der verschiedenen Strukturen zu bestimmen, wurden die Proben mit dünnen Rinderalbumin (BSA) Proteinschichten bedeckt. Zur Darstellung der spektralen Signalverschiebung $\Delta\lambda$ in Abhängigkeit von der BSA-Schichtdicke d wurde die Dicke der BSA-Schichten im AFM bestimmt und danach Transmissionsspektren von den Strukturen akquiriert. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.13b gezeigt. Wird die Schichtdicke 0 nm bis 50 nm erhöht, zeigt sich eine große spektrale Verschiebung, welche aber für eine weiter ansteigende Schichtdicke immer weniger stark ausgeprägt ist und schließlich, je nach Struktur, über ca. 150 nm in Sättigung übergeht. Ab hier wurde keine weitere Verschiebung durch Erhöhung der Schichtdicke beobachtet. Die eingezeichneten Ausgleichskurven wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate angepasst (*least squares fit*). Hierfür wurde die Gleichung 6.3 verwendet. Der

Goldfilm mit periodisch angeordneten Löchern besitzt die größte Eindringtiefe der Oberflächenplasmonen mit (156 ± 16) nm. Im Fall der coaxialen Goldnanostrukturen mit Goldnanopartikeln in der Lochmitte ist die Eindringtiefe deutlich reduziert. Sie beträgt nur noch (112 ± 10) nm. Die Eindringtiefe der hexagonal angeordneten Goldnanopartikel ist mit (95 ± 24) nm nicht signifikant kleiner.

Diese Ergebnisse lassen erkennen, dass nicht nur die Sensitivität eines „perforierten“ Goldfilms durch die Goldnanopartikel in der Lochmitte ansteigt, sondern auch die Eindringtiefe der Plasmonen in das umgebende Medium abnimmt. Eine niedrige Eindringtiefe ist charakteristisch für LSPR-Sensoren und ergibt eine erhöhte Sensitivität zur Detektion von dünnen Schichten. Die hier vorgestellte coaxiale Goldnanostruktur verbindet also die hohe Brechungsindex-Sensitivität eines SPP-Sensors mit der geringen Eindringtiefe eines LSPR-Sensors, wodurch ein extrem empfindlicher Sensor für adsorbierte Schichten entsteht.

6.5 Zusammenfassung und Ausblick

Auf einem „perforierten“ Goldfilm können propagierende SPP durch Einkopplung von Licht erzeugt werden. Nach Integration von Goldnanopartikeln in die Löcher des Goldfilms können die SPP die lokalisierten Oberflächenplasmonen (*localized surface plasmon*, LSP) der Goldnanopartikel resonant anregen. Die Erhöhung der lokalen elektrischen Feldstärke lässt dadurch eine verbesserte Sensitivität gegenüber Änderung des Brechungsindex erwarten. Jedoch schien es bisher nicht möglich, mittels eines *bottom-up* Prozesses Goldnanopartikel axial in den Löchern zu platzieren [150].

In diesem Kapitel wurde ein neues *bottom-up* Verfahren für die Herstellung von periodischen Lochmustern in Goldfilmen, deren Löcher mit einzelnen Goldnanopartikeln gefüllt sind, vorgestellt. Die Herstellungsmethode basierte auf einer etablierten Methode zur Herstellung periodischer Löcher in einem Goldfilm [4].

Sie beruht auf der Erzeugung einer kolloidalen Maske aus PolyNIPAM-Partikeln und einer anschließenden chemischen Abscheidung eines Goldfilms. Für die Platzierung einzelner Goldnanopartikel in den Löchern des „perforierten“ Goldfilmes wurden die außergewöhnlichen Eigenschaften des PolyNIPAMs ausgenutzt. Dazu wurden die Kolloide mit Goldnanopartikeln bedeckt. Nach einem kontrollierten Volumenphasenübergang der PolyNIPAM-Kolloide waren diese in der Mitte der Löcher kollabiert. Dadurch war ebenfalls die Goldnanopartikeldichte in der Mitte der Löcher erhöht. Der anschließende Temperprozess im Ofen formte einzelne Goldnanopartikel exakt mittig in den Löchern des Goldfilms. Es konnten so zum ersten Mal koaxiale Goldstrukturen durch einen *bottom-up* Herstellungsprozess mit ausschließlich chemischen Methoden auf der Fläche von mehreren Quadratzentimetern produziert werden. Dabei wurde strikt auf die Verwendung von teuren Geräten verzichtet, sodass die hier gezeigten Methoden in jedem Chemielabor mit Standardausstattung reproduziert werden können. Um die Sensitivität gegenüber Veränderungen des Brechungsindex dieser neuen Struktur bestimmen zu können, wurde sie in ihre Komponenten zerlegt. Durch sorgfältiges Vergleichen der neuen mit Goldnanopartikel beladenen Struktur mit einem Lochfilm ohne Goldnanopartikel konnte eine deutlich gesteigerte Sensitivität gegenüber Veränderungen des Brechungsindex festgestellt werden. Dies lässt sich zurückführen auf die

Kopplung der Oberflächenplasmonen, welche auf dem Goldfilm propagieren, mit den LSP der Goldnanopartikel. Durch Analyse von Transmissionsspektren unter Variation des Einfallswinkels konnte gezeigt werden, dass immer noch die propagierenden Oberflächenplasmonen den hauptsächlichen Transmissionsmechanismus darstellen.

Weitere Untersuchungen sollten Aufschluss über die Empfindlichkeit des Sensors gegenüber Adsorption dünner Proteinschichten geben. Diese wird, zusätzlich zur Sensitivität gegenüber Veränderungen des Brechungsindex, auch von der Eindringtiefe der Plasmonen ins Dielektrikum beeinflusst. Eine Messung des Signals für verschiedene Protein Schichtdicken bestätigte einen bekannten Effekt [3]. Die Eindringtiefe der Plasmonen in das Dielektrikum ist für die LSP auf den Goldnanopartikeln geringer als für die SPP auf einem Goldfilm. Ein weiteres Ergebnis war, dass sich die Eindringtiefe verringert, falls die periodisch angeordneten Löcher in einem Goldfilm mit Goldnanopartikeln beladen werden. Die Kombination aus einer erhöhten Brechungsindex-Sensitivität und einer geringeren Eindringtiefe der Plasmonen in das Dielektrikum kreiert einen neuartigen Sensor, welcher besonders empfindlich auf die Adsorption eines Analyten auf die Sensoroberfläche reagiert.

Die hier vorgeschlagene Struktur eignet sich daher besonders gut als Biosensor, könnte sich aber durch die Überhöhung der elektrischen Feldstärke innerhalb der Löcher und im Bereich um die Goldnanopartikel auch als Substrat für SERS eignen [168, 169].

Die Erforschung dieser außergewöhnlichen Sensoren ist noch nicht abgeschlossen. Weitere Untersuchungen sind nötig, um die oberflächenverstärkende Wirkung der Strukturen für SERS zu beweisen. Außerdem könnte weiterhin die Auswirkung der Nanopartikelgröße auf die optischen Eigenschaften analysiert werden. Eine Vergrößerung der Goldnanopartikel würde zu einer Verkleinerung der Lücke zwischen Goldnanopartikel und Goldfilm führen. Ist die Lücke kleiner als 50 nm, könnte eine große Verstärkung der elektrischen Feldstärke erzielt werden [168], was wiederum vorteilhaft für die Anwendung als SERS Substrat wäre. Durch Herstellung von koaxialen Strukturen mit verschiedenen Gitterkonstanten könnte der Einfluss der Goldnanopartikel in unterschiedlichen Spektralbereichen studiert werden. Ähnliche Untersuchungen wurden bereits mit *top-down* Methoden durchgeführt [170]. Ebenso

könnten die spektralen Merkmale durch eine kleinere Gitterkonstante in den sichtbaren Bereich des Spektrums verschoben werden. Dies wäre für biologische Anwendungen besonders vorteilhaft [171].

7 Smarte plasmonische Sensoren aus Lochmustern in Goldfilmen

7.1 Einführung

In Kapitel 2 wurden bereits die Vorteile von plasmonischen Sensoren, deren SPP durch Einkopplung von Licht mit Hilfe von Beugungsgittern angeregt werden, ausführlich beschrieben. Die größte Herausforderung für den Einsatz dieser Sensoren für die Detektion von Zielmolekülen ist ihre relativ geringe Sensitivität. Sie kann entweder durch Veränderung der plasmonischen Struktur (siehe Kapitel 6) oder durch die Aufbringung eines Polymers auf die Sensorenoberfläche signifikant gesteigert werden. Für diese Aufgabe eignen sich insbesondere Hydrogele.

Löfås et al. [172] modifizierte eine Goldoberfläche mit einer Hydrogel Matrix. Dies verbesserte das Oberflächenplasmonenresonanz (SPR) Signal im Vergleich zu einer glatten Goldoberfläche, da Proteine oder Liganden an das Hydrogel binden konnten. Ein SPR Sensor kann durch die Eindringtiefe der Oberflächenplasmonen in einem Bereich von bis zu mehreren 100 nm über der Goldoberfläche Brechungsindexänderungen detektieren. Im Vergleich zur Bindung von Zielmolekülen auf einer glatten Goldoberfläche konnte der Ligand im gesamten Detektionsvolumen anbinden, da dieses komplett von der Hydrogel-Matrix ausgefüllt wurde.

Wird als Hydrogel-Matrix Poly-N-Isopropylacrylamid (PolyNIPAM) verwendet [173], ergibt sich neben der großen Kapazität zum Anbinden von Zielmolekülen noch weiterhin der reversible Volumenphasenübergang der PolyNIPAM als weitere Messgröße. Wie bereits ausführlich in den Kapiteln 5 und 6 diskutiert wurde, wird dabei die Löslichkeit eines Polymers durch externe Stimuli beeinflusst. Änderungen der Temperatur [129], der Ionenstärke [174, 175] oder des pH-Werts [176] können die Löslichkeit des Polymers verringern,

wodurch eine Dichteänderung des Polymers erfolgt. Dies kann dazu verwendet werden, Sensoren zu erschaffen, welche sensitiv auf diese externen Stimuli reagieren. Einige Stimuli verursachen keine starke Änderung des Brechungsindex und sind daher mit klassischen plasmonischen Strukturen, oder mit Nanopartikeln, nur schwer nachweisbar. Es wurden eine Reihe von Sensoren hergestellt, welche ein Hydrogel auf eine glatte Goldoberfläche aufbringen [173, 175–177]. Durch Oberflächenplasmonenresonanz (SPR) Spektroskopie werden Zielmoleküle, welche im Hydrogel anbinden, detektiert [173]. Außerdem kann die vom Volumenphasenübergang ausgelöste Brechungsindexänderung im SPR-Signal optisch erfasst werden. Mit dieser Technik konnten Änderungen der Temperatur [173, 175], des pH-Werts [176] oder der Ionenstärke [175] detektiert werden.

In einer anderen Methode werden Goldnanopartikel direkt in ein Polymermaterial eingebunden. Eine Änderung des Polymers durch externe Stimuli führt damit zu einer Veränderung von dessen Brechungsindex. Diese Änderung kann wiederum direkt über das Absorptionsspektrum der Goldpartikel nachgewiesen werden. Im Endeffekt wird daher aus einem externen Stimuli ein messbares Signal erzeugt [178, 179].

Eine weitere Möglichkeit eine Veränderung eines Polymers in ein optisches Signal zu wandeln ist es, Goldnanopartikel in eine Polymermatrix einzubinden. Hierbei wirkt sich eine Veränderung des Polymervolumens auf den mittleren Partikelabstand aus [180–183]. Durch diese Änderung des Partikelabstandes wird eine Nahfeldwechselwirkung zwischen den Partikeln möglich. Die LSPR-Moden können hybridisieren und es resultiert eine messbare Verschiebung der Resonanz im Spektrum [184]. Tokarev et al. [185] verwendete zum Beispiel zwei durch ein Polymer getrennte Goldnanopartikel Schichten als stimulisensitive Polymer-Sensoren. Dabei erfolgte, beeinflusst von deren Abstand zueinander, eine Kopplung der LSPR Moden der beiden Schichten.

Neben diesen plasmonischen Polymer-Sensoren wurden auch Kolloidkristalle als Sensoren verwendet [186–189]. Diese beugen das einfallende Licht nach der Bragg Gleichung [190]:

$$m\lambda = 2nd \sin(\theta) \tag{7.1}$$

Wobei m die Beugungsordnung, λ die Wellenlänge, n den Brechungsindex

des umgebenden Mediums, d den Abstand zweier Gitterebenen und θ den Bragg-Winkel angibt.

Die Reflektionsmaxima des von Islam et al. [191] entwickelten optischen Hydrogel-Sensors können ebenfalls durch Gleichung 7.1 beschrieben werden. Er verwendete eine Hydrogel-Schicht aus PolyNIPAM-Kolloiden zwischen 2 Goldfilmen. PolyNIPAM-Kolloide lassen sich mit verschiedenen Endgruppen modifizieren, um ihnen eine zusätzliche Funktionalität zu verleihen. Er funktionalisierte PolyNIPAM-Kolloide mit Acrylsäure, wodurch Volumenphasenübergänge auch durch eine pH-Wert Änderung ausgelöst wurden. Der Sensor zeigte eine spektrale Verschiebung von bis zu 300 nm für einen Phasenübergang des PolyNIPAM.

Vor kurzer Zeit stellte Mack et al. [192] einen weiteren plasmonischen Sensor für die Detektion von Volumenphasenübergängen in Hydrogelen vor. Er verwendete einen Goldfilm mit periodisch angeordneten Löchern als Substrat und bedeckte die Struktur mit einer Hydrogel Schicht. Im Polymer wurden durch externe Stimuli Volumenphasenübergänge ausgelöst, wodurch eine Brechungsindexänderung im Polymer erfolgt, die eine Veränderung der spektralen Signatur des Sensors im Transmissionsspektrum bewirkt. Als Maß für die optische Antwort des Sensors auf den Volumenphasenübergang des Hydrogels wurde das Integral aller Änderungen des Spektrums verwendet. Dieses zeigte sich sensitiv auf eine Veränderung des Polymerzustands. Durch Modifikation des Hydrogels mit pH-sensitiven Gruppen konnte die Struktur als pH-Sensor verwendet werden. Allerdings wurde keine Sensitivität auf Veränderungen des Brechungsindex angegeben.

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie die besonderen Eigenschaften von PolyNIPAM-Kolloide verwendet werden können, um einen neuen, empfindlichen plasmonischen Sensor zu konstruieren. Dieser besteht aus einem periodischen Lochmuster in einem Goldfilm. In den Löchern befinden sich Goldhalbkugelschalen mit eingebettetem PolyNIPAM-Hydrogel. Die Halbkugeln wurden durch ein UV-Licht induziertes Goldwachstum erzeugt. Die PolyNIPAM-Kolloide in den Löchern wurden dafür mit Goldnanopartikeln bedeckt, welche anschließend in der Goldwachstumsreaktion zu einem geschlossenen Goldfilm wachsen und so eine Goldhalbkugelschale bilden.

Anschließend wurden die sensorischen Eigenschaften der Struktur bestimmt. Der Sensor reagierte nicht nur sehr sensitiv auf Änderungen des Brechungs-

index (über 1000 nmRI^{-1}), sondern es wurden zudem einige Moden über 40 nm spektral verschoben, wenn das Hydrogel seinen Zustand von kollabiert zu geschwollen verändert. Der Mechanismus entspricht dabei dem hier bereits vorgestellten [178, 180, 183, 192]. Durch externe Stimuli wird eine Größenänderung der PolyNIPAM-Mikrosphären ausgelöst, welche zunächst zu einer Änderung des lokalen Brechungsindex führt. Hierdurch wird eine Veränderung des Spektrums bewirkt. Dabei ist der in diesem Kapitel vorgestellte Sensor der erste, der sowohl sensitiv auf den Zustand von PolyNIPAM-Kolloiden reagiert, als auch eine hohe Brechungsindex-Sensitivität und eine außergewöhnliche optische Transmission aufweist. Die Empfindlichkeit auf Veränderung einiger externe Stimuli lag dabei über 6000 nmRI^{-1} .

Außerdem konnte eine weitere Transmissionsmode beobachtet werden. Durch die besondere Form der Apertur weist der Sensor eine koaxiale Transmissionsmode [193, 194] auf. Diese ist unabhängig vom Winkel der einfallenden Strahlung und zeigt ebenfalls eine außergewöhnliche optische Transmission im NIR-Bereich des Spektrums.

7.2 Materialien und Geräte

Die meisten Materialien und Geräte wurden bereits in Kapitel 5 und 6 vorgestellt.

Transmissionsspektren im Bereich zwischen 300 nm und 3000 nm wurden mit einem Cary 5000 UV-VIS-NIR Spektrometer von Varian aufgenommen und im Bereich 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} mit einem Nicolet 6700 FT-IR von Thermo Fisher Scientific.

Der Farbstoff Trypanblau wurde von Fluka bezogen. Als Schlauchpumpe wurde eine MS-CA 2/620 von Ismatec verwendet. Die UV-Licht Quelle war ein „Lightningcure Spot light source LC8 L9588-01-02“ von Hamamatsu (Strahlungsintensität 4500 mW/cm^2 bei einer Wellenlänge von 365 nm und einem Abstand von 10 cm). Zur Fokussierung des Strahls wurde eine konvexe Linse „LB4030-UV“ von THORLABS bezogen. Die kubische Groß-Küvette 704.001-OG stammt von Hellma Analytics.

7.3 Methoden

7.3.1 UV-Licht induzierte Goldabscheidung

Eine wässrige 8 mM $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Lösung wurde 1:1 (v/v) mit Ethanol gemischt. Danach wurden die Proben, welche auf einem Glassubstrat ($24\text{ mm} \times 24\text{ mm}$) aufgebracht sind, in einer kubischen Küvette (3 cm Kantenlänge) auf einem Glas Abstandshalter (1 cm Höhe) nach unten liegend in diese Lösung eingetaucht. Die UV induzierte Goldabscheidung wurde für 60 min durchgeführt, wobei die Probe von oben mit einer UV-Lichtquelle beleuchtet wurde. Der beleuchtete Fleck hatte einen Durchmesser von ca. 2 cm und das Licht wurde mit einer Linse kollimiert ($f = 40\text{ mm}$; $D = 25.4\text{ mm}$). Anschließend wurde die Probe in bidest. Wasser gespült und mit Druckluft getrocknet.

7.3.2 Messung einer Konzentrationsreihe

Um die Sensitivität der plasmonischen Struktur zu bestimmen, sollten Transmissionsspektren akquiriert werden, während die Konzentration einer NaCl-

Lösung variiert wird. Die NaCl-Ausgangslösung hatte eine Anfangskonzentration $c_0 = 2\text{ M}$ und ein Volumen von 25 ml. Durch ständiges Hinzufügen von H_2O und gleichzeitiges Entnehmen der Mischung konnte die Konzentration stetig verringert werden. Um die exakt selbe Pumpgeschwindigkeit zu gewährleisten, wurde zum Hinzufügen und Entnehmen dieselbe Schlauchpumpe (0.7836 ml/min) verwendet. Die entnommene Mischung konnte anschließend durch eine Flusszelle gepumpt werden, durch welche die Transmissionsspektren akquiriert wurden.

Aus dem Volumen des Vorratsbehälters und der Pumpgeschwindigkeit ergibt sich folgende Funktion für die Konzentration c nach der Zeit t

$$c(t) = c_0 e^{-5.225\text{E-}4 \frac{1}{s}(t-t_0)} \quad (7.2)$$

t_0 entspricht einer Zeitverzögerung, welche durch die Zuleitung vom Vorratsbehälter zur Flusszelle festgelegt wird und es geht ebenso die Zeit ein, welche zum Austauschen der Lösung in der Flusszelle benötigt wird. Um dieses mathematische Modell zu verifizieren und den Zeitversatz t_0 zu bestimmen, wurden zunächst die Absorptionsspektren einer Trypanblau-Lösung analysiert. Für die Abnahme des Absorptionsmaximums A der Absorptionsbande des Farbstoffes gilt nach dem Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetz:

$$\lg\left(\frac{I_0}{I}\right) \equiv A = \epsilon cd \quad (7.3)$$

Wobei I_0 die Intensität des einfallenden Lichts, I die transmittierte Intensität, ϵ der Extinktionskoeffizient, c die Konzentration der Lösung und d die Schichtdicke der Probe ist [195].

Im hier beschriebenen Experiment wurde nur c variiert, parallel wurden Absorptionsspektren akquiriert und A bestimmt. Diese sind in Abbildung 7.1a dargestellt. In Abbildung 7.1b ist die Intensität der Absorptionsbande in Abhängigkeit der Zeit gezeigt. Die Gleichung 7.2 wurde an die Daten angepasst und der Zeitversatz zu $t_0 = 257.2\text{ s}$ bestimmt (Abb. 7.1b rote Linie).

Vom 2. Spektrum bis zum 32. Spektrum, beziehungsweise für Konzentrationen innerhalb von 90 % bis zu 0.8 % der Anfangskonzentration, lag die experimentelle Abweichung vom exponentiellen Modell unterhalb von 5 % (Abb.

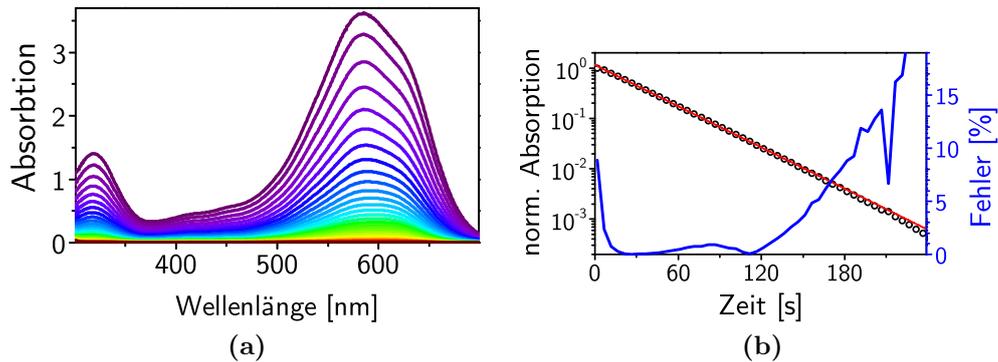


Abbildung 7.1: (a) Absorptionsspektren einer Trypanblau-Lösung mit abnehmender Konzentration. (b) Die normierte Absorption der Absorptionsbande bei 585 nm wurde in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen (Kreise; linke Y-Skala). Die Linie (Rot; linke Y-Skala) entspricht dem mathematischen Modell (siehe Text) und die Abweichung vom Modell ist als Fehler in % eingezeichnet (Blau; rechte Y-Skala).

7.1b blaue Linie; rechte Y-Skala). In der späteren Messung der sensorischen Eigenschaften wurden daher nur diese Spektren ausgewertet.

7.3.3 Simulation

Theoretische Simulationen der Transmissionsspektren und der Überhöhung der Feldstärken wurden in Kooperation mit Rasoul Alaei aus der Arbeitsgruppe von Prof. C. Rockstuhl am KIT und Christoph Menzel aus der Arbeitsgruppe von Prof. T. Pertsch an der Universität Jena angefertigt. Transmissionsspektren und die Überhöhung der Feldstärke (E/E_0) innerhalb der Strukturen wurden mit dem Verfahren „Finite Difference Time Domain“ (FDTD) simuliert [196–198]. Als Modell für die dielektrische Funktion von Gold wurde das Drude-Modell verwendet und mit Daten von Johnson und Christy [199] angepasst. Zur Erstellung der Transmissionsspektren wurde die freie Software Meep [200] verwendet und zur Berechnung der Überhöhung der Feldstärke die Software Comsol Multiphysics.

7.4 Ergebnisse und Diskussion

7.4.1 Herstellung smarter plasmonischer Sensoren

In Abbildung 7.2 ist der Herstellungsprozess für smarte plasmonische Sensoren skizziert. Sie bestehen aus einem periodischen Lochmuster in einem Goldfilm, dessen Löcher mit Gold bedeckten Hydrogelkugeln gefüllt sind. Sie ist an das bereits in Kapitel 6 dargestellte Verfahren für die Erzeugung von „koaxialen“ Goldstrukturen angelehnt [201]. Zunächst wurden PolyNIPAM-Kolloide in einem quasi-hexagonalen Muster auf einer Glasoberfläche abgelegt (Abb. 7.2a). Diese Struktur wurde dann mit APTES funktionalisiert und für 30 min in einer Goldnanopartikel-Lösung inkubiert (Abb. 7.2b). Die Goldnanopartikel bilden auf dem Substrat durch eine anschließende stromlose chemische Goldabscheidung einen homogenen Goldfilm mit periodisch hexagonal angeordneten Löchern (Abb. 7.2c). Danach wurden die Proben erneut in eine

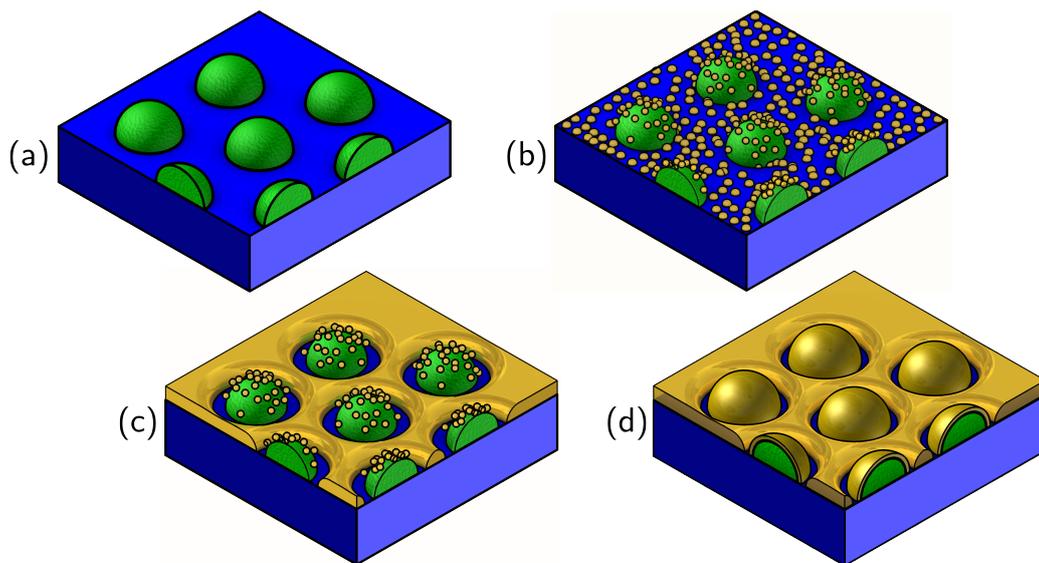


Abbildung 7.2: Herstellungsprozess smarter plasmonischer Sensoren. (a) Hexagonal geordnete PolyNIPAM-Partikel auf einem Glassubstrat. (b) Die Oberfläche wurde mit Goldnanopartikeln bedeckt. (c) Nach der stromlosen chemischen Goldabscheidung wachsen die Goldnanopartikel auf dem Substrat zu einem homogenen Goldfilm mit Löchern, welche mit PolyNIPAM-Kolloiden ausgefüllt sind. (d) Auf den Hydrogelkugeln wachsen die zuvor adsorbierten Goldnanopartikel durch eine UV-Licht induzierte Goldabscheidung zu einer Schicht zusammen und bilden Goldhalbkugelschalen.

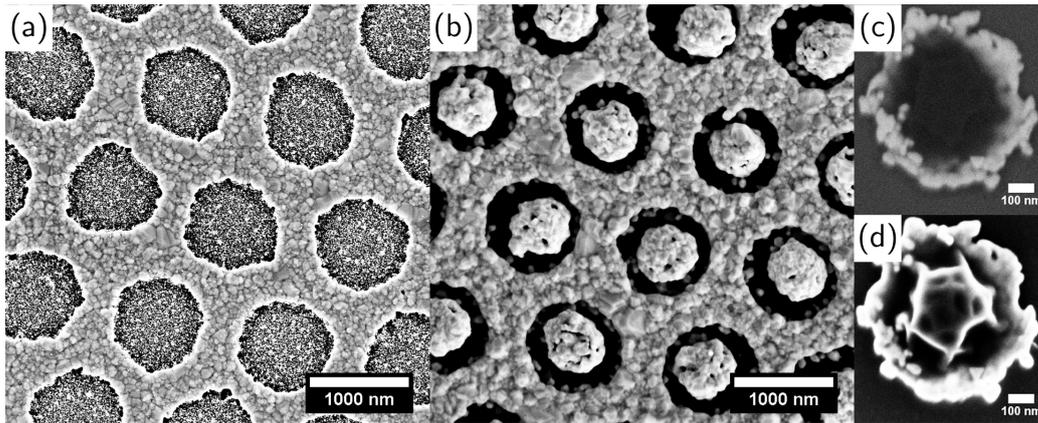
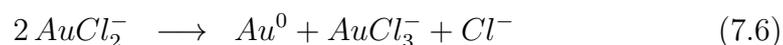
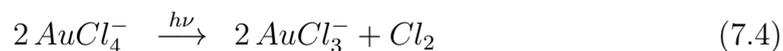


Abbildung 7.3: REM-Aufnahme von einer strukturierten Goldoberfläche (a) vor und (b) nach UV-Licht induzierter Goldabscheidung. Durch die Goldabscheidung bilden die Goldnanopartikel eine geschlossene Goldschicht. Diese formt eine Halbkugelschale, unter welcher sich PolyNIPAM-Kolloide befinden. Abbildungen (c) und (d) zeigen dieselbe einzelne Halbkugelschale auf dem Kopf liegend mit BSD-Detektor (c), bzw. *Inlens*-Detektor (d). Das PolyNIPAM-Mikrogel ist deutlich zu erkennen (d).

Goldnanopartikel-Lösung inkubiert um die Goldnanopartikel-Konzentration auf den PolyNIPAM-Kolloiden weiter zu erhöhen. Erst jetzt unterscheidet sich das Herstellungsverfahren von der Methode, die für die Erzeugung von „koaxialen“ Goldnanostrukturen (siehe auch Abschnitt 6.3.3 und 6.3.4, bzw. Abb. 7.3a) entwickelt wurde.

Durch eine zweite Goldabscheidung wachsen die Goldnanopartikel auf den PolyNIPAM-Kolloiden (Abb. 7.3a) und formen schließlich eine geschlossene Goldschicht (skizziert in Abb. 7.2a; experimentell 7.3b). Für diese Reaktion wurden die Proben in eine Lösung, bestehend aus einem Teil einer wässrigen 8 mM $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Lösung und einem Teil Ethanol, getaucht und mit UV-Licht bestrahlt (in Anlehnung an [202]). Die photochemische Reaktion verläuft nach folgendem Schema [203, 204]:



Die Goldnanopartikel auf dem Hydrogel wirken katalytisch, weshalb auf diesen elementares Gold abgeschieden wird [204]. Die Reduktion von Au(III) zu Au(I) (Gleichung 7.4, 7.5) verläuft schneller durch Zugabe von Alkohol zur Goldsalzlösung [205, 206], jedoch tritt das Goldwachstum (Gleichung 7.6) erst mit UV-Licht Bestrahlung auf, durch Alkohol alleine erfolgt keine Goldreduktion. Dies konnte auch hier beobachtet werden, da sich die Proben optisch nach der Goldabscheidung an den UV-belichteten Stellen deutlich von den nicht belichteten unterscheiden. Nur in den belichteten Bereichen wurden erfolgreich Goldhalbkugelschalen gebildet.

Zur weiteren Charakterisierung wurden die Halbkugelschalen mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Hierfür wurde eine Goldstruktur in H₂O eingelegt und die Halbkugelschalen durch Ultraschallbehandlung von der Oberfläche entfernt. Anschließend wurde die Lösung auf ein neues Substrat übertragen, wobei sich die Goldhalbkugelschalen in zufälliger Ausrichtung auf der Substratoberfläche verteilten. Zuerst wurden Aufnahmen mit Hilfe des BSE-Detektors akquiriert, welcher besonders Materialkontraste in Proben abbildet. In Abbildung 7.3c ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Halbkugel gezeigt. Die Mitte der Halbkugelschale erscheint dunkel, die Ränder hell. Dies zeigt, dass es hier einen Materialkontrast von der hell abgebildeten Goldschale zur Mitte der Goldschale gibt. Mit dem *Inlens*-Detektor, welcher die Topographie der Probe besser abbildet, war ein anderes Material, wahrscheinlich PolyNIPAM, unterhalb der Halbkugelschale deutlich erkennbar (Abb. 7.3d). In allen auf diese Weise abgebildeten Halbkugelschalen konnte das darunterliegende PolyNIPAM-Mikrogel entdeckt werden. Ob diese PolyNIPAM-Kolloide auch immer noch „aktiv“ sind, also ihre Größe in Abhängigkeit externen Stimuli verändern, wird ausführlich in Abschnitt 7.4.4 diskutiert.

Da die Goldabscheidung in 50 % Ethanol durchgeführt wird, sind die PolyNIPAM-Partikel geschwollen, und die gebildete Goldhalbkugelschale sollten die Form der geschwollenen auf einer Oberfläche adsorbiert PolyNIPAM-Mikrosphären besitzen (skizziert in Abb. 7.4). Um dies zu überprüfen, wurde mit dem AFM ein Höhenprofil von PolyNIPAM-Kolloiden erstellt, die auf einer Glasoberfläche adsorbiert sind und für die Messung in eine 50%ige ethanolische Lösung eingelegt wurden (siehe Abb. 7.4a). Ein weiteres Höhenprofil nach der UV-Licht-induzierten Goldabscheidung, diesmal getrocknet in Luft,

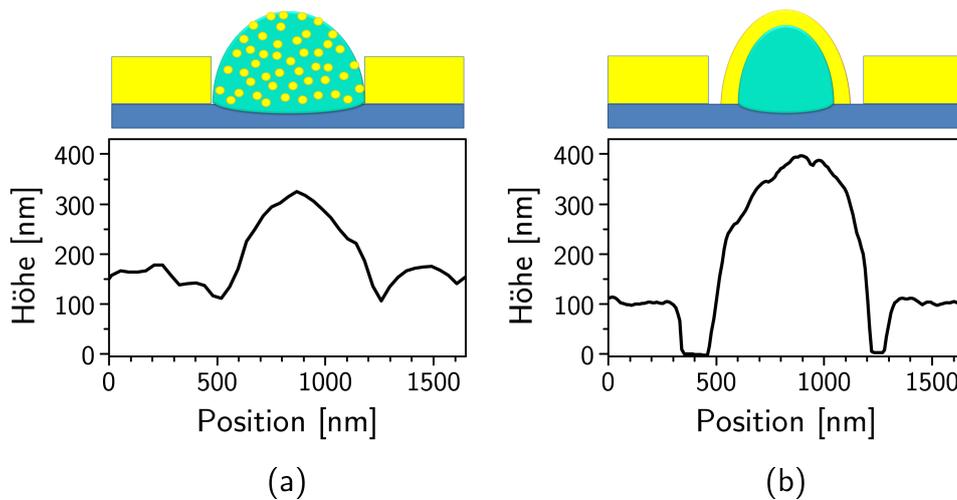


Abbildung 7.4: Höhenprofile (a) eines in 50% Ethanol Wasser eingelegeten, PolyNIPAM-Kolloids umgeben von einem Goldfilm und (b) einer Goldhalbkugelschale in Luft, umgeben von einem Goldfilm. Jeweils darüber sind die Querschnitte skizziert (vgl. auch Abb. 7.2).

ist in Abbildung 7.4b dargestellt. Die geformte Goldhalbkugelschale entspricht genau der Form von geschwollenen auf einer Oberfläche adsorbierten PolyNIPAM-Partikeln.

Da die Größe der PolyNIPAM-Kolloide empfindlich von der Ethanolkonzentration abhängt (siehe Abschnitt 7.4.4), lässt sich die Größe der gebildeten Halbkugelschalen durch Variation der Ethanolkonzentration während der Goldabscheidung gezielt beeinflussen. In 25% Ethanol sind die PolyNIPAM-Kolloide kollabiert, bei 50% hingegen geschwollen [131]. Die Größenabhängigkeit der PolyNIPAM-Mikrosphären von der Ethanolkonzentration wird in Abschnitt 7.4.4 ausführlicher diskutiert.

Während der UV-Licht induzierten Goldabscheidung wurden Proben in 25% oder 50% Ethanol inkubiert und danach die Höhe der Gold-Halbkugelschalen mit dem AFM bestimmt. Es wurde kein Einfluss auf die abgeschiedene Goldmenge festgestellt, allerdings besaßen die Halbkugelschalen eine Höhe von (265 ± 31) nm, bzw. (353 ± 24) nm, für eine Goldabscheidung in 25%, bzw. 50% Ethanol. Dies deckt sich im Rahmen der Messgenauigkeit mit der Differenz der Höhen der PolyNIPAM-Kolloide in 25%, bzw. 50%, Ethanol, welche (53 ± 5) nm beträgt (siehe Abschnitt 7.4.4). Dies ermöglicht es, die Größe der erzeugten Goldhalbkugelschalen gezielt während der Goldabscheidung

durch Variation der Ethanolkonzentration zu beeinflussen.

Für alle folgenden Messergebnisse wurden nur Proben, welche während der photochemischen Goldabscheidung in einer Lösung mit einem Ethanolgehalt von 50 % eingelegt wurden, verwendet.

7.4.2 Strukturparameter von smarten plasmonischen Sensoren

In Abbildung 7.5 ist eine REM Aufnahme mit niedriger Vergrößerung eines plasmonischen Sensors dargestellt. Die Probe wurde wie im vorhergegangenen Kapitel beschrieben hergestellt. Der Goldfilm besitzt hexagonal angeordnete Löcher, in denen jeweils eine Goldhalbkugelschale enthalten ist. Auf der Aufnahme ist außerdem zu sehen, dass die Halbkugelschalen nicht zentral in den Löchern platziert, sondern in zufälliger Richtung zum Goldfilm verschoben sind.

Die Gitterkonstante wurde, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, durch Anpassen einer Gauß-Funktion an das erste Maximum der radialen Verteilungsfunktion ermittelt. Sie beträgt $L = (1.30 \pm 0.15) \mu\text{m}$ und die Halbwertsbreite des ersten Maximums ist $(0.15 \pm 0.03) \mu\text{m}$. Der Bindungsorientierungsfaktor wurde zu $\psi_6 = 0.90 \pm 0.03$ bestimmt. Diese Strukturen besitzen eine gute Fernordnung, die geordneten Domänen sind mit dem Auge erkennbar und besitzen eine Größe im Bereich von Millimetern.

Der Durchmesser der Löcher im Goldfilm beträgt $(1.04 \pm 0.02) \mu\text{m}$. Eine Auswertung von REM Abbildungen in der Aufsicht ergibt einen Durchmesser der Goldhalbkugelschalen von $(0.72 \pm 0.03) \mu\text{m}$, die Höhe wurde im AFM zu $(0.35 \pm 0.02) \mu\text{m}$ bestimmt. Da die Höhe dem halben Durchmesser entspricht, ist die Form der Partikel tatsächlich eine Halbkugel und nicht etwa ein halber Ellipsoid. Die Löcher im Goldfilm machen einen Flächenanteil von 57% aus, die Goldhalbkugelschalen bedecken nochmals 48% der Lochfläche. Daher beträgt, der nicht mit Gold bedeckte, offene Flächenanteil der Struktur $28\% \pm 2\%$. Die Schichtdicke der Halbkugelschalen wurde in REM Abbildungen einzelner auf der Seite, oder auf dem Kopf, liegender Partikel (siehe Abb. 7.3d) auf 30 nm bis 40 nm abgeschätzt.

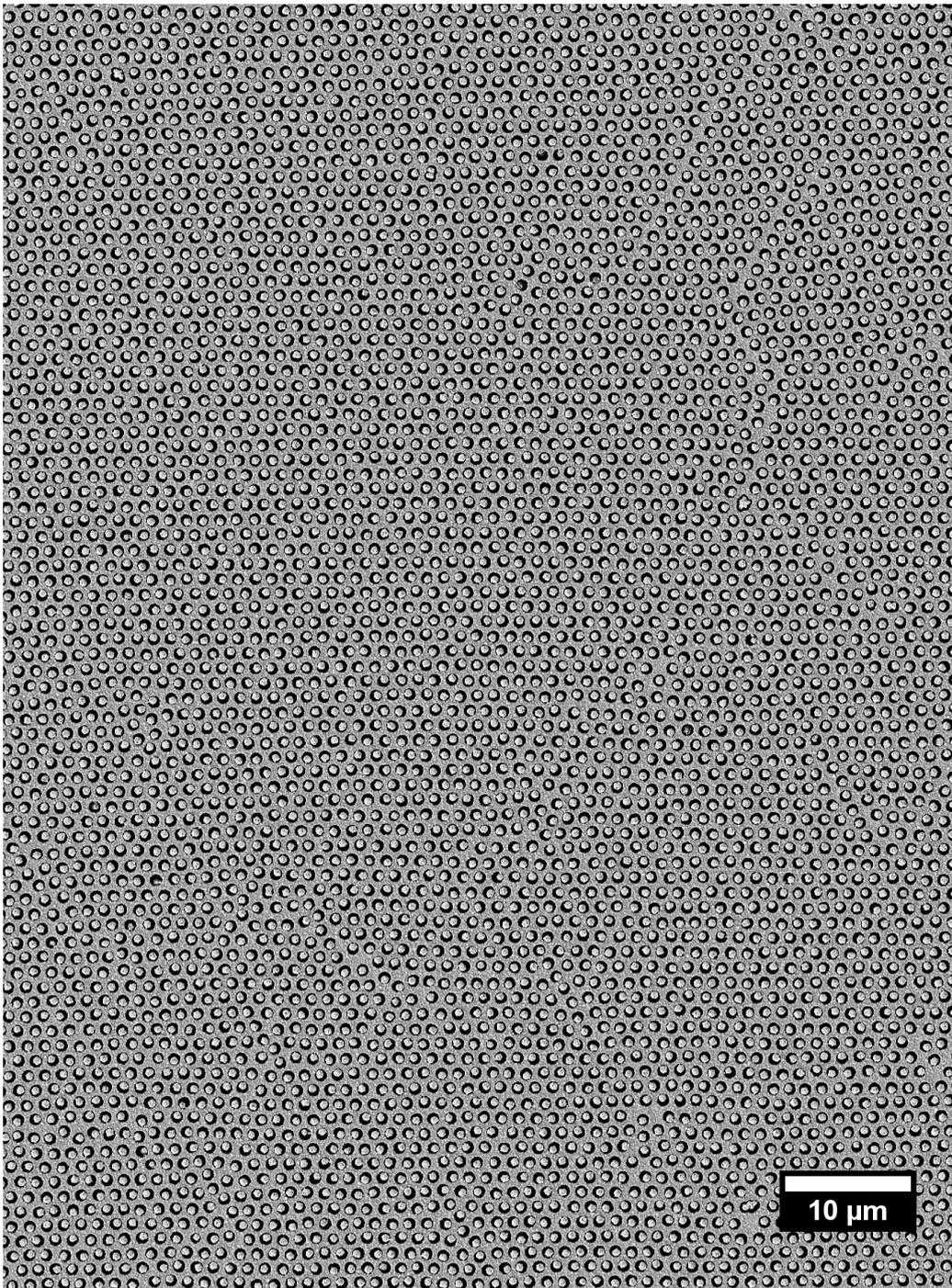


Abbildung 7.5: Großflächige rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines smarten plasmonischen Sensors. Die Oberfläche zeigt hexagonal geordnete Löcher in einem Goldfilm, in jedem befindet sich eine Goldhalbkugelschale, welche nicht zentral in den Löchern platziert ist.

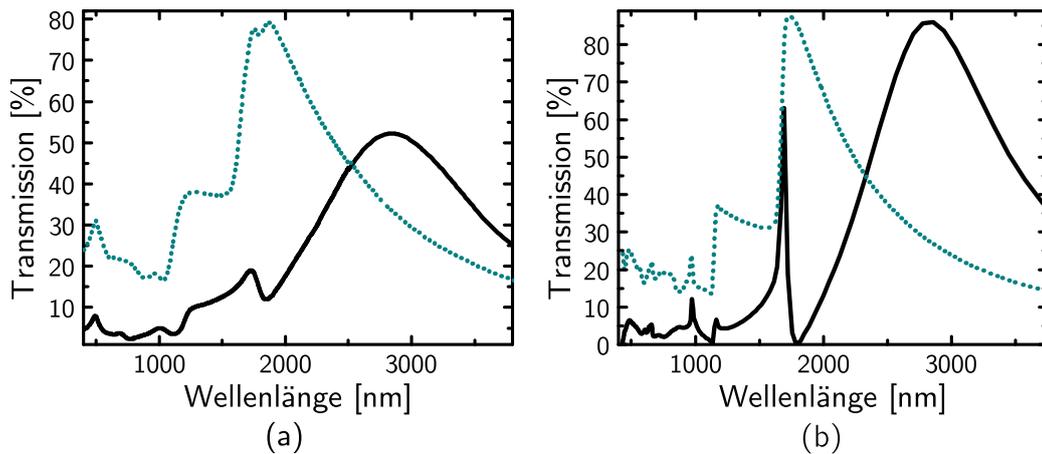


Abbildung 7.6: (a) Experimentelle und (b) simulierte Transmissionsspektren von periodisch angeordneten Löchern in einem Goldfilm (Punkte) und der gleichen Struktur mit in den Löchern eingebetteten Goldhalbkugelschalen (Linie).

7.4.3 Optische Eigenschaften von smarten plasmonischen Sensoren

7.4.3.1 Experimentelle und simulierte Transmissionsspektren

Durch die in den Löchern platzierten Goldhalbkugelschalen änderten sich die optischen Eigenschaften der Sensoren deutlich. In Abbildung 7.6a sind die Transmissionsspektren von hexagonal geordneten Löchern in einem Goldfilm (Punkte) und einer Struktur mit in den Löchern eingebetteten Goldhalbkugelschalen (Linie) dargestellt.

Durch die Ablage von Goldhalbkugelschalen in den Löchern entstand ein neues Transmissionsmaximum bei einer Wellenlänge von 3000 nm. Dieses konnte bei allen Proben mit Goldhalbkugelschalen beobachtet werden. Mit einer Transmission von über 50 % bei einem offenen Flächenanteil von 28 % zeigt das Maximum eine außergewöhnliche optische Transmission. Es ist charakteristisch für die Struktur und kann der TE_{11} Mode eines koaxialen Wellenleiters zugeordnet werden [193, 194]. Von oben betrachtet sieht ein Loch in einem Goldfilm mit der eingebetteten Goldhalbkugelschale wie ein koaxialer Wellenleiter aus. Für ein Modell eines unendlich langen koaxialen Wellenleiters existiert eine Grenzwellenlänge λ_c (*cutoff*), welche die kleinste

ausbreitungsfähige Mode darstellt.

$$\lambda_c = \pi n (a + b) \quad (7.7)$$

Hier sind a und b der äußere, bzw. innere Radius des koaxialen Wellenleiters und n entspricht dem Brechungsindex des umgebenden Mediums [193]. Die Gleichung 7.7 gilt in der Näherung eines unendlichen Leiters. Im Gegensatz dazu hat der hier untersuchte Goldfilm eine Dicke in der Größenordnung von 100 nm und befindet sich auf einem Substrat. Fan et al. [194] bemerkte einen Einfluss des Substrats auf die Lage der Grenzwellenlänge einer ähnlichen koaxialen Goldstruktur. Er stellte fest, dass die Schichtdicke deutlich kleiner als die Wellenlänge des einfallenden Lichts ist und sich Abweichungen von der einfachen Gleichung 7.7 für die Grenzwellenlänge ergeben. Für plasmonische Strukturen, welche auf einem Substrat aufgebracht sind, wird oft der effektive Brechungsindex n_{eff} betrachtet, um den Einfluss des Substrats zu berücksichtigen [207]. Hierdurch ergibt sich folgende Abschätzung für die Lage der Grenzwellenlänge:

$$n_{\text{eff}} = \frac{n + n_s}{2} \quad (7.8)$$

$$\lambda_{c,\text{eff}} = \pi n_{\text{eff}} (a + b) \quad (7.9)$$

Wobei hier n_s dem Brechungsindex des Substrats entspricht. Für die vorliegende Struktur ergibt sich damit eine Grenzwellenlänge von $\lambda_{c,\text{eff}} = 3.4 \mu\text{m}$, welche leicht verschoben zur experimentell bestimmten Position von $3 \mu\text{m}$ liegt.

Wie bereits in Kapitel 6 diskutiert wurde, zeigen periodische Lochmuster in Goldfilmen eine außerordentliche optische Transmission (EOT) [10], welche durch Oberflächenplasmonen auf der Goldstruktur erzeugt wird. Die Position des EOT Maximums korreliert daher mit der vom Gitter induzierten Oberflächenplasmonen $\lambda_{SPP}(i, j)$ (siehe Gleichung 2.7). Die (1,0) Gittermode bei einer Wellenlänge von ca. 1700 nm ist in den Spektren (gezeigt in Abb. 7.6) der Strukturen mit und ohne Goldhalbkugelschalen zu finden, wobei der Ursprung für die Strukturen ohne Goldhalbkugelschale in einer Oberflächen-

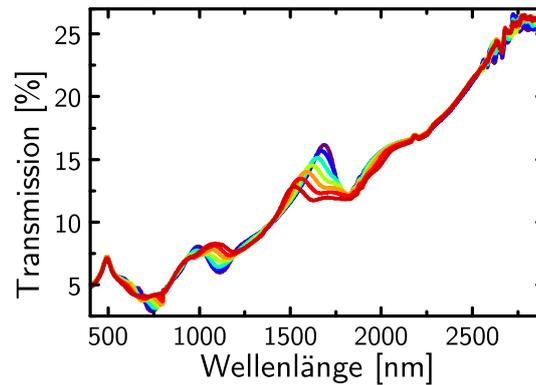


Abbildung 7.7: Transmissionsspektren für die Einfallswinkel 0° , 2° , ... 12° von hexagonal geordneten Löchern in einem Goldfilm mit Goldhalbkugelschalen in den Löchern. Die Spektren zeigen die Unabhängigkeit der koaxialen Wellenleiter Mode TE_{11} bei 3000 nm vom Einfallswinkel.

plasmonenresonanz an der Gold/Glas Grenzfläche liegt, welche bereits in Abschnitt 2.3 diskutiert wurde. Auch Transmissionsmaxima höherer Ordnung sind den Spektren zu entnehmen, jedoch werden diese nicht mehr scharf aufgelöst, da eine Abweichung der Strukturen vom idealen hexagonalen Gitter zu einer Verbreiterung der Maxima führt [208].

In Abbildung 7.6b sind simulierte Transmissionsspektren der beiden Strukturen dargestellt, welche in Kooperation mit Christoph Menzel aus der Arbeitsgruppe von Prof. T. Pertsch an der Universität Jena berechnet wurden. Die Spektren wurden durch FDTD Simulation mit der freien Software Meep erstellt. Wie zu sehen ist, können alle simulierten spektralen Merkmale (Abb. 7.6b) gut experimentell (Abb. 7.6a) reproduziert werden. Sowohl die koaxiale TE_{11} Mode, als auch die Gittermode bei ca. 1700 nm und Moden höherer Ordnung sind im simulierten und im experimentellen Spektrum erkennbar. Die Merkmale werden in den simulierten Spektren deutlich schärfer abgebildet als in den experimentellen Spektren. Dies beruht auf Abweichungen des hexagonalen Gitters von der idealen Gitterstruktur.

7.4.3.2 Transmissionsspektren unter verschiedenen Einfallswinkeln

In Abbildung 7.7 sind Transmissionsspektren für Einfallswinkel von 0° bis 12° in 2° Schritten dargestellt. Wie erwartet wird weder die Lage noch die Transmissionsintensität durch den Einfallswinkel beeinflusst. Es ist bekannt,

dass die TE_{11} Mode bei einer Wellenlänge vom 3000 nm unabhängig vom Einfallswinkel ist [194]. Daher tritt keine Verschiebung oder Aufteilung des Transmissionsmaximums bei 3000 nm für unterschiedliche Einfallswinkel auf. Ganz im Gegensatz dazu zeigt das Spektrum unterhalb einer kritischen Wellenlänge von ca. 2 μm eine starke Abhängigkeit vom Einfallswinkel. Diese Resonanzen sind Gittermoden, welche ab einer kritischen Periodizität d_k auftreten [158]:

$$d_k = \frac{m\lambda_0}{n \sin(\theta) + n_s} \quad (7.10)$$

Hier beschreibt m die Gitterordnung und λ_0 die Wellenlänge des einfallenden Lichts. Ausgehend von dieser Gleichung kann auch eine Wellenlänge λ_k angegeben werden, ab welcher diese Gittermoden angeregt werden. Die Periodizität der Struktur entspricht 1.3 μm , wodurch sich eine kritische Wellenlänge von $\lambda_k = 1.97 \mu\text{m}$ ergibt. Das Ergebnis stimmt mit der beobachteten kritischen Wellenlänge im Spektrum überein.

Das Maximum bei einer Wellenlänge von 1700 nm in Abbildung 7.7 entspricht einer Gittermode. Die Abhängigkeit der Position dieses Transmissionsmaximums vom Einfallswinkel ist deutlich. Durch die Winkelabhängigkeit des Maximums teilt sich dieses ab einem kritischen Winkel und es entstehen mehrere separierte Maxima [158]. Auch bei Moden höherer Beugungsordnung wird die Winkelabhängigkeit ihrer Position im Spektrum beobachtet, jedoch lassen sich die einzelnen Maxima und Minima nur schwer trennen, da diese sich stark überlagern.

7.4.3.3 Simulation der Feldüberhöhung

Werden die Strukturen beleuchtet, bzw. elektromagnetischer Strahlung ausgesetzt, so werden lokalisierte Oberflächenplasmonen induziert. Im Falle einer Resonanz der einfallenden Strahlung mit den lokalisierten Oberflächenplasmonen wird die elektrische Feldstärke im Nahfeld der Oberfläche verstärkt. Bei einer Überhöhung der Feldstärke wird sich die elektromagnetische Strahlung in kleinem Volumen konzentrieren, was in der oberflächenverstärkte Infrarot-Spektroskopie (*surface enhanced infrared absorption* kurz SEIRA) verwendet wird um die Signalintensität um eine bis zwei Größenordnungen zu verstärken.

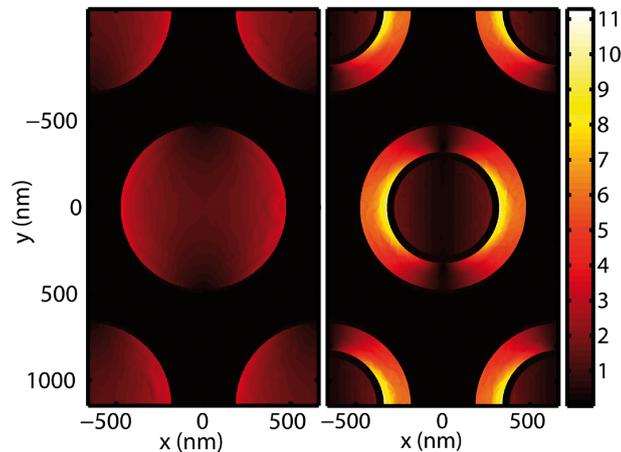


Abbildung 7.8: $|E|/|E_0|$. Simulation der Überhöhung der lokalen elektrischen Feldstärke $|E|$ in der Einheit der Feldstärke der einfallenden Strahlung $|E_0|$ für hexagonal geordnete Löcher in einem Goldfilm (links) und für die gleiche Struktur mit in den Löchern platzierten Goldhalbkugelschalen (rechts).

Diese Überhöhung der lokalen elektrischen Feldstärke $|E|$ in der Einheit der Feldstärke der einfallenden Strahlung $|E_0|$ ist in Abbildung 7.8 für die hexagonal geordneten Löcher in einem Goldfilm, mit und ohne die in den Löchern eingebetteten Goldhalbkugelschalen, dargestellt. Sind keine Goldhalbkugelschalen in den Löchern platziert, ist die Überhöhung der Feldstärke $4 |E|/|E_0|$. Durch die Goldhalbkugelschalen wird eine Überhöhung bis zu $10 |E|/|E_0|$ erreicht.

Aus Symmetriegründen wurden die Goldhalbkugelschalen für die Berechnung in der Mitte der Löcher platziert, wobei diese für die experimentellen Strukturen immer etwas zum Goldfilm verschoben angeordnet sind. Hierdurch sollte die Überhöhung an einigen Punkten („Hotspots“) noch größer sein, wodurch die Überhöhung auf $> 10 |E|/|E_0|$ abgeschätzt werden kann. Die Strukturen könnten sich daher als Substrate für SEIRA-Spektroskopie eignen. Jedoch werden in der Literatur höhere Feldverstärkungen erreicht. Beispielsweise wurde durch die Verringerung des Abstands von Nanoantennen auf 2 nm die Feldverstärkung von 10 – 70 auf einen Faktor von 300 erhöht [209].

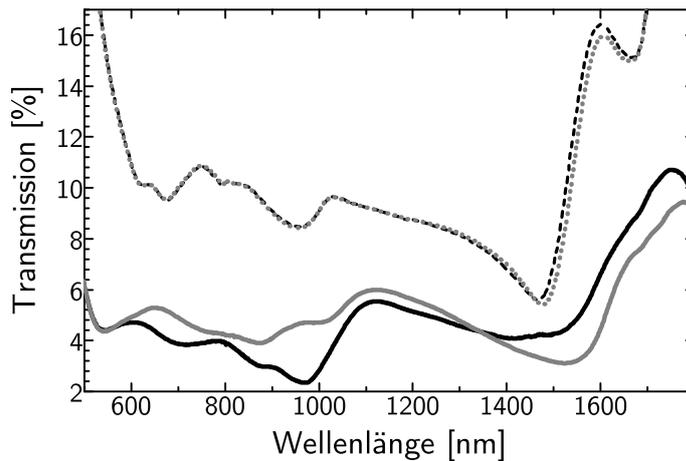


Abbildung 7.9: Transmissionsspektren von einem Goldfilm mit hexagonal geordneten Löchern (gestrichelt), und einer Probe mit in den Löchern platzierten Goldhalbkugelschalen mit eingebettetem PolyNIPAM-Hydrogel (Linie). Dabei waren die Proben jeweils in 40wt% (Schwarz), bzw. 80wt% (Grau), Ethanol inkubiert.

7.4.4 Smarte plasmonische Sensoren für die Detektion von Ethanol

Die in diesem Kapitel beschriebenen plasmonischen Strukturen sollten sich insbesondere für sensorische Anwendungen hervorragend eignen. Änderungen in den optischen Eigenschaften der Gold/Hydrogel Strukturen sollten durch die Einbindung des stimuli-responsiven PolyNIPAMs signifikant verstärkt werden und auf diesem Wege die Sensitivität des Sensors erhöht werden.

In Abbildung 7.9 sind jeweils zwei Transmissionsspektren von einem Goldfilm mit hexagonal geordneten Löchern (gestrichelt), und einer Probe mit in den Löchern platzierten Goldhalbkugelschalen (Linie), dargestellt. Während der Messung der Spektren waren die Proben entweder in 40wt%igem (schwarz) oder 80wt%igem (grau) Ethanol inkubiert. Der Unterschied der Brechungsindizes dieser beiden Flüssigkeiten beträgt $\Delta RI = 0.0074$. Für periodische Lochmuster in Goldfilmen ohne integriertes Polymer führt dieser geringe Unterschied nur zu einer minimalen Veränderung des Spektrums. Dies wird bei der Probe ohne Goldhalbkugelschalen (gestrichelt) deutlich.

Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Messaufbau kann nur eine Verschiebung des Minimums bei ca. 1450 nm um 8 nm detektiert werden, obwohl die Sensi-

tivität des Sensors mit $(1078 \pm 21) \text{ nmRI}^{-1}$ für ein periodisches Lochmuster in einem Goldfilm im Vergleich zu publizierten Werten gut ist [210, 211]. Im restlichen Spektrum überlagern sich die beiden Kurven und es kann keine Verschiebung beobachtet werden. Dagegen zeigen die Spektren der Proben mit in den Löchern platzierten Goldhalbkugelschalen (Linien) starke Abweichungen, wenn sie in 40wt%igem Ethanol (schwarz) oder 80wt%igem Ethanol (grau) eingelegt sind. Dabei werden Transmissionsminima und -maxima, sowohl spektral verschoben, als auch deren Intensität variiert. Nicht nur das Minimum bei ca. 1450 nm weist diese deutliche Abweichung auf, sondern auch Teile im sichtbaren Bereich des Spektrums (400 nm . . . 800 nm). Diese starken Änderungen könnten zu einer Verbesserung der Sensitivität gegenüber konventionellen Sensoren ohne Polymer führen. Eine mögliche Erklärung dieser Abweichungen liefern die noch unter den Goldhalbkugelschalen liegenden PolyNIPAM-Kolloide.

In Wasser sind die PolyNIPAM-Kolloide zunächst geschwollen. Erhöht man die Ethanolkonzentration kollabieren diese bei einer Ethanolkonzentration von 20wt% - 30wt%. Ab einer Ethanolkonzentration von 40wt% beginnen die Kolloide erneut anzuschwellen, wobei die Größenzunahme nur bis zu einer Konzentration von 70wt% anhält [131]. Dieses Verhalten entsteht durch eine Verringerung der Löslichkeit von NIPAM in 20wt% - 30wt% Ethanol, ähnlich wie bei einer Verringerung der Löslichkeit oberhalb der kritischen Temperatur LCST (vgl. Kapitel 5). Diese Ergebnisse wurden durch DLS-Messungen in Lösung gewonnen, jedoch wurde die Größe, bzw. Höhe, von auf einer Oberfläche adhärirten PolyNIPAM-Partikel in der Literatur bisher nur in Abhängigkeit von der Temperatur betrachtet [141]. In Abbildung 7.10 ist die Höhe von auf Oberflächen adhärirten PolyNIPAM-Kolloiden in Abhängigkeit der Ethanolkonzentration dargestellt. Die Bestimmung der Höhe der PolyNIPAM-Kolloide erfolgte durch AFM-Messungen in Ethanol-Wasser Gemischen mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen. Durch eine Variation der Ethanolkonzentration veränderten die PolyNIPAM-Kolloide ihre Größe, wobei dieselbe Abhängigkeit wie in Lösung beobachtet wurde [131]. Zunächst sind die PolyNIPAM-Partikel in Wasser geschwollen, bei zunehmender Ethanolkonzentration kollabieren die Kolloide bei 20wt% - 30wt% Ethanol, und schwellen ab 40wt% Ethanol erneut. Im Gegensatz zur Größenänderung ausgelöst durch Temperaturänderung [129] oder durch

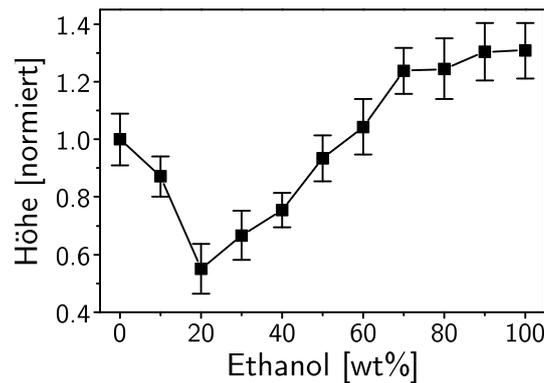


Abbildung 7.10: PolyNIPAM-Kolloide wurden auf einem Substrat adsorbiert und in Ethanol mit unterschiedlicher Konzentration eingelegt. Mittels AFM wurde die Höhe der Kolloide über dem Substrat bestimmt. Das Diagramm zeigt die normierte Höhe in Abhängigkeit der Ethanolkonzentration.

Änderung der Ionenstärke [174], werden durch Variation der Ethanolkonzentration also zwei Größenänderungen beobachtet.

Auch in der Literatur wurden diese starken Änderungen in den Transmissionspektren für eine ähnliche Struktur beobachtet [192], diese war aus einer chemisch angebondenen Hydrogel Schicht auf einem periodischen Lochmuster in einem Goldfilm aufgebaut. Zur Quantifizierung dieser Spektren führte Mack et al. in der Form eines Integrals aller Änderungen („Integral Response“) ein Maß für die Abweichung ein. Mit diesem konnte der Zustand (geschwollen/kollabiert) einer Hydrogel Schicht detektiert werden. Durch die alleinige Betrachtung der Veränderungen im Integral gehen jedoch einige wertvolle Informationen verloren.

Für diese Arbeit wurde daher stattdessen eine Methode erarbeitet, mit welcher der Zustand der PolyNIPAM-Kolloide und der Brechungsindex des umgebenden Mediums über die Position einzelner Merkmale im Spektrum bestimmt werden kann. Es wurde die Position des Transmissionsmaximums bei ca. 620 nm (siehe Abb. 7.9) bestimmt, während die Probe in unterschiedlich konzentrierten Ethanol-Wasser-Gemischen eingelegt war. Dieses Merkmal des Spektrums wurde ausgewählt, weil es für viele biologische Anwendungen vorteilhaft ist im sichtbare Bereich des Spektrums zu arbeiten [171]. Das Transmissionsmaximum lässt sich nicht eindeutig einer einzelnen Mode zuzuordnen, da in diesem Bereich mehrere Moden höherer Ordnung vorliegen.

Ethanolkonzentration [wt%]	Brechungsindex	Ethanolkonzentration [wt%]	Brechungsindex
0	1.3326	60	1.3588
10	1.3380	70	1.3603
20	1.3443	80	1.3614
30	1.3498	90	1.3616
40	1.3540	100	1.3593
50	1.3569		

Tabelle 7.1: Brechungsindizes von Ethanol-Wasser-Gemischen [212].

Abbildung 7.11a stellt die Abhängigkeit der Position des Transmissionsmaximums vom Brechungsindex dar. Hierbei wurden die Proben in Ethanol-Wasser-Gemischen mit einem Gewichtsprozentanteil von 0wt% bis 100wt% in 10wt% Schritten eingetaucht (Brechungsindizes siehe Tabelle 7.1). Ebenso ist der Datenpunkt in Luft, also bei einem Brechungsindex von 1, abgebildet. Die Referenzprobe mit hexagonal geordneten Löchern in einem Goldfilm (Kreise) zeigt wie erwartet eine lineare Abhängigkeit vom Brechungsindex des umgebenden Mediums, mit einer Sensitivität von $(31 \pm 1) \text{ nmRI}^{-1}$. Sind hingegen Goldhalbkugelschalen mit eingebetteten PolyNIPAM-Partikeln in den Löchern platziert (Quadrate), so erscheinen starke Abweichungen von der linearen Abhängigkeit.

Diese Abweichungen könnten durch die eingebetteten PolyNIPAM-Kolloide hervorgerufen werden, da diese sensitiv auf Änderungen der Ethanolkonzentration reagieren. Um eine mögliche Korrelation aufzuzeigen, wurden zunächst die Datenpunkte mit einer Ausgleichsgeraden angepasst. Hierfür wurden für die Referenzprobe alle Datenpunkte verwendet und bei den Proben mit Goldhalbkugelschalen nur die Datenpunkte für Luft, 20wt% und 30wt% Ethanol, da die PolyNIPAM-Kolloide nur bei diesen Datenpunkten kollabiert vorliegen. Auf diesem Weg kann eine Korrelation des Schwellverhaltens der PolyNIPAM-Kolloide auf die Spektren aufgezeigt werden. Das Ergebnis der Anpassung ist in Abbildung 7.11a als Gerade dargestellt. Die Gerade besitzt eine Steigung von $(53 \pm 2) \text{ nmRI}^{-1}$. Die Abweichung der Datenpunkte von dieser Geraden ist in Abbildung 7.11b gezeigt.

Erneut wird deutlich, dass die Referenzprobe ohne Goldhalbkugelschalen eine lineare Abhängigkeit aufweist. Es sind keine relevanten Abweichungen von der linearen Anpassung zu erkennen. Hingegen können starke Verschiebun-

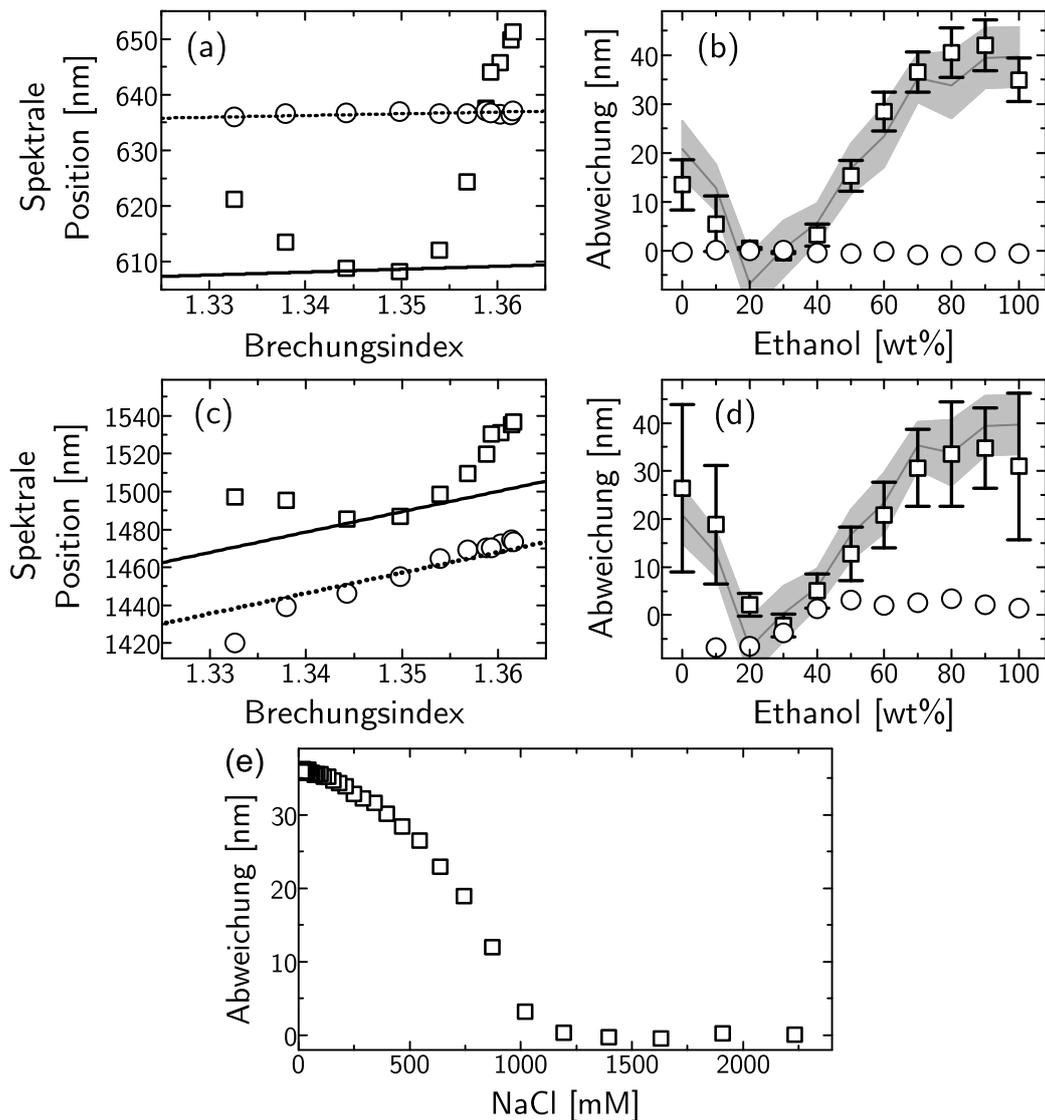


Abbildung 7.11: (a) Veränderungen der Position des Transmissionsmaximums bei 620 nm in den Spektren für hexagonal geordnete Löcher in einem Goldfilm (Kreise) und der gleichen Struktur mit in den Löchern platzieren Goldhalbkugelschalen mit eingebettetem PolyNIPAM-Hydrogel (Quadrate). Die Linien entsprechen einer linearen Anpassung (siehe Text). (b) Abweichung der Datenpunkte von der linearen Anpassung aus (a), die graue Fläche im Hintergrund entspricht der Höhe der PolyNIPAM-Partikel in Abhängigkeit der Ethanolkonzentration bestimmt mittels AFM (in willkürlicher Einheit). In (c) und (d) wird dieselbe Auswertung für das Minimum bei 1500 nm durchgeführt. (e) Veränderung des Minimums bei 620 nm in Abhängigkeit der NaCl Konzentration. Oberhalb von 1000 mM sind die PolyNIPAM-Mikrosphären kollabiert, unter 1000 mM schwellen die PolyNIPAM-Kolloide (siehe Text).

gen von bis zu (42 ± 7) nm in der Position der Transmissionsminima und -maxima beobachtet werden, wenn Goldhalbkugelschalen mit eingebetteten PolyNIPAM-Partikeln in den Löchern der Probe angeordnet sind.

Im Hintergrund der Datenpunkte ist die Größenabhängigkeit der PolyNIPAM-Kolloide von der Ethanolkonzentration in willkürlicher Einheit als graue Fläche dargestellt. Die Höhen wurden mittels AFM bestimmt. Eine Korrelation zwischen der Höhe der PolyNIPAM-Partikel und Verschiebung des Transmissionsmaximums ist deutlich zu erkennen. Ein Schwellen der PolyNIPAM-Kolloide unterhalb der Goldhalbkugelschalen führt zu einer Rotverschiebung des Maximums zu höheren Wellenlängen. Vermutlich dehnt sich das Hydrogel unter der Goldhalbkugelschale aus und verringert so den Abstand von Hydrogel zur Goldschicht, wodurch eine Brechungsindexänderung nahe der Goldschicht induziert wird. Die Korrelation von der Abweichung der Position des Maximums zur Höhe der PolyNIPAM-Mikrosphären in Ethanol beträgt $R = 0.95$. Im Gegensatz zur Volumenänderung durch Variation der Temperatur oder der Ionenstärke sind im Fall der von Ethanol zwei Phasenübergänge sichtbar [131]. Von 0wt% bis zu 20wt% Ethanol kollabieren die Kolloide, ab 40wt% Ethanol schwellen diese wieder an. Beide Übergänge sind auch in der Verschiebung des Transmissionsmaximums zu finden. Zwar weist das Maximum eine starke Abhängigkeit vom Zustand der PolyNIPAM-Kolloide auf, zeigt aber nur eine geringe Sensitivität von (53 ± 2) nmRI⁻¹ gegenüber Änderung des Brechungsindex. Eine geringe Sensitivität ist typisch für Merkmale im sichtbaren Bereich des Spektrums.

Das Transmissionsmaximum bei 620 nm ist aber nicht das einzige Merkmal im Spektrum, bei welchem diese Korrelation zwischen Schwellverhalten und spektraler Verschiebung gefunden wurde. Um diese Beobachtung zu verifizieren, wurde ein weiteres Signal im Transmissionsspektrum des Sensors analysiert. Hierfür wurde das Transmissionsminimum bei ca. 1500 nm ausgewählt. In Abbildung 7.11c sind die Datenpunkte und die Ausgleichsgeraden dargestellt, und in Abbildung 7.11d sind wiederum die Abweichungen der Datenpunkte von der Ausgleichsgeraden aufgetragen. Im Vergleich zum Transmissionsmaximum zeigt dieses Transmissionsminimum eine deutlich höhere Sensitivität gegenüber Veränderungen des Brechungsindex. Sie beträgt (1074 ± 34) nmRI⁻¹ für die Proben mit Goldhalbkugelschalen (Quadrate in Abb. 7.11c), bzw. (1078 ± 21) nmRI⁻¹ für die Referenzprobe (Kreise in Abb.

7.11c).

Bei ca. 1450 nm befindet sich eine starke Absorptionsbande von Wasser hierdurch konnte die Position der Minima für die Datenpunkte mit geringem Ethanolanteil (kleiner als 40 wt%) nur mit einem großen Fehler festgestellt werden. Dennoch kann bei diesem Merkmal dasselbe Verhalten wie für das Maximum bei 620 nm beobachtet werden. Auch hier zeigt die Referenzprobe (Kreise in Abb. 7.11d) keine Abweichung von der Linearität, mit Ausnahme der Datenpunkte mit hohem Wasseranteil. Diese ist wahrscheinlich auf Messfehler, hervorgerufen durch die starke Absorption von Wasser in diesem Wellenlängenbereich, zurückzuführen.

Für die Proben mit Goldhalbkugelschale und eingebettetem PolyNIPAM-Hydrogel zeigt das Transmissionsminimum bei 1500 nm dieselbe Korrelation wie schon das Transmissionsmaximum bei 620 nm. Die Positionen des Transmissionsminimums weichen von der an die Daten angepassten Geraden ab. Diese Verschiebung korreliert mit der Höhe der PolyNIPAM-Kolloide in verschiedenen Ethanolkonzentrationen. Die spektrale Verschiebung des Minimums aufgrund des Volumenphasenübergangs des PolyNIPAMs vom kollabierten zum geschwollenen Zustand beträgt (35 ± 9) nm.

Die aus den bisherigen Experimenten gewonnenen Erkenntnisse wurden nun verwendet, um die Veränderung des Zustands der Kolloide bei unterschiedlicher Ionenstärke zu untersuchen. Es ist bekannt, dass PolyNIPAM-Kolloide unter anderem auch bei großer Ionenstärken kollabieren [174, 213]. Dieser Phasenübergang sollte sich im Transmissionsspektrum der Gold/Hydrogel Strukturen widerspiegeln. Dazu wurde die Position des Maximums bei 620 nm im Transmissionsspektrum erfasst, während die NaCl-Konzentration von 2 M auf 1 mM variiert wurde. Der Fehler der Konzentration lag dabei immer unter 5% (siehe Abschnitt 7.3.2). In Abbildung 7.11e ist wiederum die Abweichung von der Linearität aufgetragen (vgl. Abb. 7.11b). Unterhalb einer Konzentration von 1 M wurde das Maximum zu einer höheren Wellenlänge verschoben, ausgelöst durch ein Anschwellen der PolyNIPAM-Kolloide. Aus den Messwerten zeigte sich, dass bei einer Konzentration von 1 mM die PolyNIPAM-Partikel geschwollen waren und sich das Maximum um 36 nm verschoben hat. Oberhalb der einer NaCl-Konzentration von 1 M NaCl sind die PolyNIPAM-Mikrosphären kollabiert und es wird keine weitere Abweichung des Maximums von der Linearität beobachtet.

Die spektrale Verschiebung des Transmissionsmaximums in den Transmissionspektren des entwickelten plasmonischen Sensors für einen Konzentrationsbereich der NaCl-Lösung von 500 bis 1000 mM beträgt 30 nm. Allerdings ist der Unterschied des Brechungsindex in diesem Bereich kleiner als 0.005. Ein Sensor, welcher nur eine Abhängigkeit vom Brechungsindex aufweist, müsste eine Sensitivität von 6000 nmRI^{-1} besitzen, um dieselbe spektrale Antwort zu erzielen. Im Vergleich dazu besitzen konventionelle LSPR-Biosensoren eine Sensitivität von ca. 400 nmRI^{-1} im sichtbaren Bereich des Spektrums [214, 215]. Die Empfindlichkeit des neu entwickelten Sensors liegt also in diesem Beispiel mehr als eine Größenordnung über konventionellen Sensoren.

7.5 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde ein neues Herstellungsverfahren für einen optischen Sensor vorgestellt, der sich aus einem periodischen Lochmuster in einem Goldfilm und mit Gold bedeckten Hydrogelkugeln zusammensetzt. Die stimuli-responsiven Hydrogel-Kolloide waren hierbei ausschließlich in den Löchern der Goldschicht platziert. Zunächst wurde ein Goldfilm mit hexagonal angeordneten Löchern mit bekannten Methoden hergestellt, welcher eine außergewöhnliche optische Transmission zeigte und daher auch als Brechungsindex-Sensor verwendet werden kann. Unter Ausnutzung der besonderen Eigenschaften der PolyNIPAM-Kolloide konnten in den Löchern gezielt Goldhalbkugelschalen erzeugt werden. Die Größe dieser Schalen wurde über kontrolliertes Schwellen oder Kollabieren der PolyNIPAM-Partikel in den Löchern des Goldfilms während des Herstellungsprozesses beeinflusst. Die Struktur wurde anschließend charakterisiert. Hierbei zeigten sich besondere sensorische Fähigkeiten gegenüber konventionellen plasmonischen Strukturen ohne integriertes Polymer.

Die Sensitivität des Sensors konnte durch die Einbindung des stimuli-responsiven Hydrogels signifikant gesteigert werden. Ein Volumenphasenübergang dieser PolyNIPAM-Kolloide hat einen starken Einfluss auf die optischen Eigenschaften der plasmonischen Struktur. Das Transmissionsspektrum ändert sich dabei grundlegend und über die Position einiger Extrema im Spektrum konnte eine klare Korrelation des Volumenphasenübergangs der PolyNIPAM-Kolloide zu einer spektralen Antwort hergestellt werden.

Die Transduktion des Phasenübergangs zur spektralen Antwort funktioniert dabei derart, dass der Volumenphasenübergang des eingebetteten Hydrogels zunächst eine lokale Veränderung des Brechungsindex erzeugt. Durch die Brechungsindexänderung wird eine Modifikation des Transmissionsspektrum der plasmonischen Struktur bewirkt.

So lässt sich neben der Sensitivität auf Veränderungen des Brechungsindex des umgebenden Mediums auch eine Sensitivität auf Phasenübergängen im Hydrogel angeben. Dabei kann eine Größenänderung der PolyNIPAM-Kolloide von einer Veränderung der Ethanolkonzentration, der Ionenstärke, des pH-Werts oder der Temperatur des umgebenden Mediums ausgelöst werden.

Dies ist hilfreich, da bei einer geringen Veränderung der Ionenstärke oder

des pH-Werts der Brechungsindex der Lösung nahezu unverändert bleibt. Ein konventioneller Goldfilm mit periodischem Lochmuster ist daher schlecht geeignet, eine pH-Wert Änderung zu detektieren. Aktuell wird besonders an mikroskopischen pH-Wert Sensoren zur Bestimmung des Glucose Gehalts des Bluts geforscht. Hierfür wäre der hier vorgestellte Sensor den konventionellen Sensoren überlegen. Durch die Einbindung von maßgeschneiderten Hydrogelkugeln in die Sensorplattform könnten auch biologisch relevante Zielmoleküle bereits in geringen Konzentrationen detektiert werden.

Neben dem hohen Anwendungspotential der Gold/Hydrogel-Strukturen als optische Sensoren besaßen die Strukturen auch weitere interessante optische Eigenschaften. Die Transmissionsspektren zeigten eine koaxiale Mode, welche unabhängig vom Einfallswinkel ist. Die Mode befindet sich bei einer Wellenlänge von $3\ \mu\text{m}$ im NIR-Bereich des Spektrums. Mit FDTD Simulationen konnten die Transmissionsspektren reproduziert werden, außerdem wurde eine Verstärkung der lokalen elektrischen Feldstärke in den Simulationen festgestellt. Durch Hinzufügen der Goldhalbkugelschalen konnte die Überhöhung von $4 |E| / |E_0|$ auf $10 |E| / |E_0|$ mehr als verdoppelt werden. Wegen einer leichten Verschiebung der Goldhalbkugelschalen von der Mitte der Löcher zum Goldfilm hin, wird dieser Wert an einigen Stellen („Hotspots“) vermutlich noch weiter erhöht.

Die Verwendung noch größerer PolyNIPAM-Kolloide könnte die koaxiale Mode in den IR-Bereich verschieben, wodurch sich die Struktur aufgrund der Überhöhung der Feldstärke auch gut als Substrat für SEIRA („Surface enhanced infrared absorption“) Spektroskopie eignen würde.

Literatur

- [1] E. Kretschmann, “Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen”, *Zeitschrift für Physik* **1971**, *241*, 313–324.
- [2] A. J. Haes, R. P. Van Duyne, “A unified view of propagating and localized surface plasmon resonance biosensors”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2004**, *379*, 920–930.
- [3] K. A. Willets, R. P. Van Duyne, “Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing”, *Annual Review of Physical Chemistry* **2007**, *58*, 267–297.
- [4] S. B. Quint, C. Pacholski, “A chemical route to sub-wavelength hole arrays in metallic films”, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 5906–5908.
- [5] S. B. Quint, Diss., Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2011**.
- [6] H. Raether, *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*, Springer, **1988**.
- [7] W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, “Surface plasmon subwavelength optics”, *Nature* **2003**, *424*, 824–830.
- [8] A. Otto, “Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection”, *Zeitschrift für Physik* **1968**, *216*, 398–410.
- [9] B Hecht, H Bielefeldt, L Novotny, Y Inouye, D. Pohl, “Local excitation, scattering, and interference of surface plasmons”, *Physical review letters* **1996**, *77*, 1889.
- [10] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, P. A. Wolff, “Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays”, *Nature* **1998**, *391*, 667–669.
- [11] H. F. Ghaemi, T. Thio, D. E. Grupp, T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, “Surface plasmons enhance optical transmission through subwavelength holes”, *Physical Review B* **1998**, *58*, 6779–6782.

- [12] S. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer US, **2007**.
- [13] H. A. Bethe, “Theory of Diffraction by Small Holes”, *Physical Review* **1944**, *66*, 163–182.
- [14] C. Genet, T. W. Ebbesen, “Light in tiny holes”, *Nature* **2007**, *445*, 39–46.
- [15] W. L. Barnes, W. A. Murray, J. Dintinger, E. Devaux, T. Ebbesen, “Surface plasmon polaritons and their role in the enhanced transmission of light through periodic arrays of subwavelength holes in a metal film”, *Physical review letters* **2004**, *92*, 107401.
- [16] J. V. Coe, J. M. Heer, S. Teeters-Kennedy, H. Tian, K. R. Rodriguez, “Extraordinary transmission of metal films with arrays of subwavelength holes”, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *59*, 179–202.
- [17] F. J. Garcia-Vidal, T. W. Ebbesen, L. Kuipers, “Light passing through subwavelength apertures”, *Reviews of Modern Physics* **2010**, *82*, 729–787.
- [18] S. Teeters-Kennedy, S. M. Williams, K. R. Rodriguez, K. Cilwa, D. Meleason, A. Sudnitsyn, F. Hrovat, J. V. Coe, “Extraordinary infrared transmission of a stack of two metal micromeshes”, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 124–130.
- [19] M. Couture, S. S. Zhao, J.-F. Masson, “Modern surface plasmon resonance for bioanalytics and biophysics”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 11190–11216.
- [20] A. V. Kabashin, P. Evans, S. Pastkovsky, W. Hendren, G. A. Wurtz, R. Atkinson, R. Pollard, V. A. Podolskiy, A. V. Zayats, “Plasmonic nanorod metamaterials for biosensing”, *Nature materials* **2009**, *8*, 867–871.
- [21] J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz, “Surface plasmon resonance sensors: review”, *Sensors and Actuators B: Chemical* **1999**, *54*, 3–15.
- [22] C. Mack, *Fundamental Principles of Optical Lithography: The Science of Microfabrication*, Wiley, **2011**.
- [23] M. E. Stewart, C. R. Anderton, L. B. Thompson, J. Maria, S. K. Gray, J. A. Rogers, R. G. Nuzzo, “Nanostructured plasmonic sensors”, *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 494–521.
- [24] S. Okazaki, “RESOLUTION LIMITS OF OPTICAL LITHOGRAPHY”, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **1991**, *9*, 2829–2833.

-
- [25] E. Abbe, “Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung”, *Archiv für mikroskopische Anatomie* **1873**, *9*, 413–418.
- [26] R. Peeters, S. Lok, J. Mallman, M. van Noordenbrug, N. Harned, P. Kuerz, M. Lowisch, E. van Setten, G. Schiffelers, A. Pirati, J. Stoeldraijer, D. Brandt, N. Farrar, I. Fomenkov, H. Boom, H. Meiling, R. Kool, “EUV lithography: NXE platform performance overview”, *Extreme Ultraviolet (Euv) Lithography V* **2014**, 9048.
- [27] M. Hatzakis, “ELECTRON RESISTS FOR MICROCIRCUIT AND MASK PRODUCTION”, *Journal of the Electrochemical Society* **1969**, *116*, 1033–&.
- [28] J. Melngailis, “FOCUSED ION-BEAM TECHNOLOGY AND APPLICATIONS”, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **1987**, *5*, 469–495.
- [29] D. J. Ehrlich, J. G. Black, M. Rothschild, S. W. Pang, “EMERGING TECHNOLOGY FOR INSITU PROCESSING - PATTERNING ALTERNATIVES”, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **1988**, *6*, 895–899.
- [30] I. Utke, P. Hoffmann, J. Melngailis, “Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication”, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2008**, *26*, 1197–1276.
- [31] W. C. Hu, K. Sarveswaran, M. Lieberman, G. H. Bernstein, “Sub-10 nm electron beam lithography using cold development of poly(methylmethacrylate)”, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2004**, *22*, 1711–1716.
- [32] K. Liu, P. Avouris, J. Bucchignano, R. Martel, S. Sun, J. Michl, “Simple fabrication scheme for sub-10 nm electrode gaps using electron-beam lithography”, *Applied Physics Letters* **2002**, *80*, 865–867.
- [33] W Rechberger, A Hohenau, A Leitner, J. Krenn, B Lamprecht, F. Aussenegg, “Optical properties of two interacting gold nanoparticles”, *Optics Communications* **2003**, *220*, 137–141.
- [34] J. Grand, P.-M. Adam, A.-S. Grimault, A. Vial, M. L. De La Chapelle, J.-L. Bijeon, S. Kostcheev, P. Royer, “Optical extinction spectroscopy of oblate, prolate and ellipsoid shaped gold nanoparticles: experiments and theory”, *Plasmonics* **2006**, *1*, 135–140.
- [35] T Ohno, J. Bain, T. Schlesinger, “Observation of geometrical resonance in optical throughput of very small aperture lasers associated with surface plasmons”, *Journal of applied physics* **2007**, *101*, 083107.

- [36] S Cabrini, A Carpentiero, R Kumar, L Businaro, P Candeloro, M Prasciolu, A Gosparini, C Andreani, M De Vittorio, T Stomeo, “Focused ion beam lithography for two dimensional array structures for photonic applications”, *Microelectronic Engineering* **2005**, *78*, 11–15.
- [37] S. Reyntjens, R. Puers, “Focused ion beam induced deposition: fabrication of three-dimensional microstructures and Young’s modulus of the deposited material”, *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2000**, *10*, 181.
- [38] J. Dintinger, S. Klein, T. W. Ebbesen, “Molecule-Surface Plasmon Interactions in Hole Arrays: Enhanced Absorption, Refractive Index Changes, and All Optical-Switching”, *Advanced materials* **2006**, *18*, 1267–1270.
- [39] M. González, J.-C. Weeber, A.-L. Baudrion, A. Dereux, A. Stepanov, J. Krenn, E Devaux, T. Ebbesen, “Design, near-field characterization, and modeling of 45 surface-plasmon Bragg mirrors”, *Physical Review B* **2006**, *73*, 155416.
- [40] Y. N. Xia, G. M. Whitesides, “Soft lithography”, *Annual Review of Materials Science* **1998**, *28*, 153–184.
- [41] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, “IMPRINT OF SUB-25 NM VIAS AND TRENCHES IN POLYMERS”, *Applied Physics Letters* **1995**, *67*, 3114–3116.
- [42] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, “Nanoimprint lithography”, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **1996**, *14*, 4129–4133.
- [43] L. J. Guo, “Nanoimprint lithography: Methods and material requirements”, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 495–513.
- [44] A. Kumar, G. M. Whitesides, “FEATURES OF GOLD HAVING MICROMETER TO CENTIMETER DIMENSIONS CAN BE FORMED THROUGH A COMBINATION OF STAMPING WITH AN ELASTOMERIC STAMP AND AN ALKANETHIOL INK FOLLOWED BY CHEMICAL ETCHING”, *Applied Physics Letters* **1993**, *63*, 2002–2004.
- [45] H. Schmid, H. Wolf, R. Allenspach, H. Riel, S. Karg, B. Michel, E. Delamarche, “Preparation of metallic films on elastomeric stamps and their application for contact processing and contact printing”, *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 145–153.
- [46] J. Henzie, J. E. Barton, C. L. Stender, T. W. Odom, “Large-area nanoscale patterning: chemistry meets fabrication”, *Accounts of chemical research* **2006**, *39*, 249–257.

-
- [47] J. Henzie, K. L. Shuford, E.-S. Kwak, G. C. Schatz, T. W. Odom, "Manipulating the optical properties of pyramidal nanoparticle arrays", *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 14028–14031.
- [48] S. Y. Chou, P. R. Krauss, W. Zhang, L. Guo, L. Zhuang, "Sub-10 nm imprint lithography and applications", *Journal of Vacuum Science & Technology B* **1997**, *15*, 2897–2904.
- [49] V. Malyarchuk, F. Hua, N. Mack, V. Velasquez, J. White, R. Nuzzo, J. Rogers, "High performance plasmonic crystal sensor formed by soft nanoimprint lithography", *Optics express* **2005**, *13*, 5669–5675.
- [50] M. E. Stewart, N. H. Mack, V. Malyarchuk, J. A. Soares, T.-W. Lee, S. K. Gray, R. G. Nuzzo, J. A. Rogers, "Quantitative multispectral biosensing and 1D imaging using quasi-3D plasmonic crystals", *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103*, 17143–17148.
- [51] R. Garcia, R. V. Martinez, J. Martinez, "Nano-chemistry and scanning probe nanolithographies", *Chemical Society Reviews* **2006**, *35*, 29–38.
- [52] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. H. Hong, C. A. Mirkin, "'Dip-pen' nanolithography", *Science* **1999**, *283*, 661–663.
- [53] Y. Li, H. Sun, H. Chu, "Controlled Preparation of Inorganic Nanostructures on Substrates by Dip-Pen Nano lithography", *Chemistry-an Asian Journal* **2010**, *5*, 980–990.
- [54] W. M. Wang, R. M. Stoltenberg, S. Liu, Z. Bao, "Direct patterning of gold nanoparticles using dip-pen nanolithography", *ACS nano* **2008**, *2*, 2135–2142.
- [55] H. Zhang, S.-W. Chung, C. A. Mirkin, "Fabrication of sub-50-nm solid-state nanostructures on the basis of dip-pen nanolithography", *Nano Letters* **2003**, *3*, 43–45.
- [56] P. Colson, C. Henrist, R. Cloots, "Nanosphere Lithography: A Powerful Method for the Controlled Manufacturing of Nanomaterials", *Journal of Nanomaterials* **2013**.
- [57] B. Gao, M. J. Rozin, A. R. Tao, "Plasmonic nanocomposites: polymer-guided strategies for assembling metal nanoparticles", *Nanoscale* **2013**, *5*, 5677–5691.
- [58] G. M. Whitesides, B. Grzybowski, "Self-assembly at all scales", *Science* **2002**, *295*, 2418–2421.
- [59] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, "BLOCK COPOLYMER THERMODYNAMICS - THEORY AND EXPERIMENT", *Annual Review of Physical Chemistry* **1990**, *41*, 525–557.

- [60] Y. N. C. Chan, R. R. Schrock, R. E. Cohen, "SYNTHESIS OF SINGLE SILVER NANOCCLUSERS WITHIN SPHERICAL MICRODOMAINS IN BLOCK COPOLYMER FILMS", *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 7295–7296.
- [61] M. Antonietti, E. Wenz, L. Bronstein, M. Seregina, "Synthesis and characterization of noble metal colloids in block copolymer micelles", *Advanced Materials* **1995**, *7*, 1000–+.
- [62] M. Antonietti, S. Forster, J. Hartmann, S. Oestreich, "Novel amphiphilic block copolymers by polymer reactions and their use for solubilization of metal salts and metal colloids", *Macromolecules* **1996**, *29*, 3800–3806.
- [63] J. P. Spatz, A. Roescher, M. Moller, "Gold nanoparticles in micellar poly(styrene)-b-poly(ethylene oxide) films-size and interparticle distance control in monoparticulate films", *Advanced Materials* **1996**, *8*, 337–340.
- [64] J. P. Spatz, S. Mossmer, M. Moller, "Mineralization of gold nanoparticles in a block copolymer microemulsion", *Chemistry-a European Journal* **1996**, *2*, 1552–1555.
- [65] J. P. Spatz, S. Sheiko, M. Moller, "Ion-stabilized block copolymer micelles: Film formation and intermicellar interaction", *Macromolecules* **1996**, *29*, 3220–3226.
- [66] T. Lohmueller, D. Aydin, M. Schwieder, C. Morhard, I. Louban, C. Pacholski, J. P. Spatz, "Nanopatterning by block copolymer micelle nanolithography and bioinspired applications", *Biointerphases* **2011**, *6*, MR1–MR12.
- [67] J. J. Giner-Casares, L. M. Liz-Marzán, "Plasmonic nanoparticles in 2D for biological applications: Toward active multipurpose platforms", *Nano Today* **2014**, *9*, 365–377.
- [68] L. Osinkina, T. Lohmüller, F. Jäckel, J. Feldmann, "Synthesis of Gold Nanostar Arrays as Reliable, Large-Scale, Homogeneous Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering Imaging and Spectroscopy", *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 22198–22202.
- [69] J. Gibbs, A. Mark, S. Eslami, P. Fischer, "Plasmonic nanohelix metamaterials with tailorable giant circular dichroism", *Applied Physics Letters* **2013**, *103*, 213101.
- [70] C. Ruan, G. Eres, W. Wang, Z. Zhang, B. Gu, "Controlled fabrication of nanopillar arrays as active substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy", *Langmuir* **2007**, *23*, 5757–5760.

-
- [71] H. Masuda, K. Fukuda, "ORDERED METAL NANO HOLE ARRAYS MADE BY A 2-STEP REPLICATION OF HONEYCOMB STRUCTURES OF ANODIC ALUMINA", *Science* **1995**, *268*, 1466–1468.
- [72] W. Lee, S.-J. Park, "Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures", *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 7487–7556.
- [73] P. Pieranski, "Two-dimensional interfacial colloidal crystals", *Physical Review Letters* **1980**, *45*, 569–572.
- [74] S. M. Yang, S. G. Jang, D. G. Choi, S. Kim, H. K. Yu, "Nanomachining by colloidal lithography", *Small* **2006**, *2*, 458–475.
- [75] C. L. Haynes, R. P. Van Duyne, "Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics", *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 5599–5611.
- [76] J. Ackermann, Handbuch für die Rasterelektronenmikroskope SUPRA(VP) und ULTRA, Zeiss, **2004**.
- [77] D. Bell, N. Erdman, *Low Voltage Electron Microscopy: Principles and Applications*, Wiley, **2012**.
- [78] M. Knoll, "Charge potential and secondary emissions of electron irradiated bodies", *Physikalische Zeitschrift* **1935**, *36*, 861–869.
- [79] M. Von Ardenne, "Das Elektronen-Rastermikroskop", *Zeitschrift für Physik* **1938**, *109*, 553–572.
- [80] V. K. Zworykin, "The Scanning Electron Microscope", *Scientific American* **1942**, *167*, 111–113.
- [81] L. de Broglie, "XXXV. A tentative theory of light quanta", *Philosophical Magazine Series 6* **1924**, *47*, 446–458.
- [82] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, "ATOMIC FORCE MICROSCOPE", *Physical Review Letters* **1986**, *56*, 930–933.
- [83] R. Garcia, R. Perez, "Dynamic atomic force microscopy methods", *Surface Science Reports* **2002**, *47*, 197–301.
- [84] F. J. Giessibl, "ATOMIC-RESOLUTION OF THE SILICON (111)-(7X7) SURFACE BY ATOMIC-FORCE MICROSCOPY", *Science* **1995**, *267*, 68–71.
- [85] Gabriela, *The NanoWizard AFM Handbook*, JPK Instruments, **2005**.
- [86] Y. Martin, C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe, "ATOMIC FORCE MICROSCOPE FORCE MAPPING AND PROFILING ON A SUB 100-A SCALE", *Journal of Applied Physics* **1987**, *61*, 4723–4729.

- [87] T. Sulchek, R. Hsieh, J. D. Adams, G. G. Yaralioglu, S. C. Minne, C. F. Quate, J. P. Cleveland, A. Atalar, D. M. Adderton, “High-speed tapping mode imaging with active Q control for atomic force microscopy”, *Applied Physics Letters* **2000**, *76*, 1473–1475.
- [88] W. Borchardt-Ott, H. Sowa, *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*, Springer Berlin Heidelberg, **2013**.
- [89] G. Voronoi, “Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes quadratiques. Premier mémoire. Sur quelques propriétés des formes quadratiques positives parfaites”, *Journal für die reine und angewandte Mathematik* **1908**, *133*, 97–178.
- [90] C. A. Rogers, *Packing and covering*, Cambridge University Press, **1964**.
- [91] F. P. Preparata, M. Shamos, *Computational geometry: an introduction*, Springer Science & Business Media, **2012**.
- [92] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, M. Ronchetti, “BOND-ORIENTATIONAL ORDER IN LIQUIDS AND GLASSES”, *Physical Review B* **1983**, *28*, 784–805.
- [93] A. S. Keys, C. R. Iacovella, S. C. Glotzer, “Characterizing Structure Through Shape Matching and Applications to Self-Assembly”, *Annual Review of Condensed Matter Physics* **2011**, *2*, 263–285.
- [94] J. Van Duijneveldt, D Frenkel, “Computer simulation study of free energy barriers in crystal nucleation”, *The Journal of chemical physics* **1992**, *96*, 4655–4668.
- [95] B. E. Warren, *X-ray Diffraction*, Courier Corporation, **1969**.
- [96] J. C. Crocker, D. G. Grier, “Methods of digital video microscopy for colloidal studies”, *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, *179*, 298–310.
- [97] J.-P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids: With Applications to Soft Matter*, Academic Press, **2013**.
- [98] F. H. Kaatz, A. Bultheel, T. Egami, “Order parameters from image analysis: a honeycomb example”, *Naturwissenschaften* **2008**, *95*, 1033–1040.
- [99] S. B. Quint, C. Pacholski, “Getting real: influence of structural disorder on the performance of plasmonic hole array sensors fabricated by a bottom-up approach”, *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 7632–7638.

-
- [100] R. Hillebrand, F. Muller, K. Schwirn, W. Lee, M. Steinhart, “Quantitative analysis of the grain morphology in self-assembled hexagonal lattices”, *Acs Nano* **2008**, *2*, 913–920.
- [101] S. Matefi-Tempfli, M. Matefi-Tempfli, L. Piraux, “Characterization of nanopores ordering in anodic alumina”, *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 3735–3740.
- [102] M. J. Abdollahifard, K. Faez, M. Pourfard, M. Abdollahi, “A histogram-based segmentation method for characterization of self-assembled hexagonal lattices”, *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 10443–10450.
- [103] P. Skrabal, *Spektroskopie: Eine methodenübergreifende Darstellung vom UV- bis zum NMR-Bereich*, UTB GmbH, **2009**.
- [104] D. Haarer, H. Spiess, *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Steinkopff, **2013**.
- [105] D. A. Stuart, J. M. Yuen, N. Shah, O. Lyandres, C. R. Yonzon, M. R. Glucksberg, J. T. Walsh, R. P. Van Duyne, “In Vivo Glucose Measurement by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy”, *Analytical Chemistry* **2006**, *78*, 7211–7215.
- [106] P. Freunsch, R. P. Van Duyne, S. Schneider, “Surface-enhanced Raman spectroscopy of trans-stilbene adsorbed on platinum- or self-assembled monolayer-modified silver film over nanosphere surfaces”, *Chemical Physics Letters* **1997**, *281*, 372–378.
- [107] A. J. Haes, W. P. Hall, L. Chang, W. L. Klein, R. P. Van Duyne, “A Localized Surface Plasmon Resonance Biosensor: First Steps toward an Assay for Alzheimer’s Disease”, *Nano Letters* **2004**, *4*, 1029–1034.
- [108] A. V. Whitney, B. D. Myers, R. P. Van Duyne, “Sub-100 nm Triangular Nanopores Fabricated with the Reactive Ion Etching Variant of Nanosphere Lithography and Angle-Resolved Nanosphere Lithography”, *Nano Letters* **2004**, *4*, 1507–1511.
- [109] E. M. Hicks, X. Zhang, S. Zou, O. Lyandres, K. G. Spears, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, “Plasmonic Properties of Film over Nanowell Surfaces Fabricated by Nanosphere Lithography”, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 22351–22358.
- [110] U. C. Fischer, H. P. Zingsheim, “Submicroscopic pattern replication with visible light”, *Journal of Vacuum Science & Technology* **1981**, *19*, 881–885.

- [111] H. W. Deckman, J. H. Dunsmuir, “Natural lithography”, *Applied Physics Letters* **1982**, *41*, 377–379.
- [112] H. W. Deckman, J. H. Dunsmuir, “Applications of surface textures produced with natural lithography”, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **1983**, *1*, 1109–1112.
- [113] N. Denkov, O. Velev, P. Kralchevski, I. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, “Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates”, *Langmuir* **1992**, *8*, 3183–3190.
- [114] P. A. Kralchevsky, K. Nagayama, “Capillary forces between colloidal particles”, *Langmuir* **1994**, *10*, 23–36.
- [115] A. J. Haes, S. Zou, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, “A Nanoscale Optical Biosensor: The Long Range Distance Dependence of the Localized Surface Plasmon Resonance of Noble Metal Nanoparticles”, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 109–116.
- [116] A. S. Dimitrov, K. Nagayama, “Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces”, *Langmuir* **1996**, *12*, 1303–1311.
- [117] A. Mihi, M. Ocaña, H. Míguez, “Oriented Colloidal-Crystal Thin Films by Spin-Coating Microspheres Dispersed in Volatile Media”, *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2244–2249.
- [118] S. B. Quint, C. Pacholski, “Extraordinary long range order in self-healing non-close packed 2D arrays”, *Soft Matter* **2011**, *7*, 3735–3738.
- [119] B. van Duffel, R. H. A. Ras, F. C. De Schryver, R. A. Schoonheydt, “Langmuir-Blodgett deposition and optical diffraction of two-dimensional opal”, *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11*, 3333–3336.
- [120] W. Wang, B. Gu, L. Liang, W. Hamilton, “Fabrication of Two- and Three-Dimensional Silica Nanocolloidal Particle Arrays”, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 3400–3404.
- [121] G. Zhang, D. Wang, “Colloidal Lithography - The Art of Nanochemical Patterning”, *Chemistry - An Asian Journal* **2009**, *4*, 236–245.
- [122] T. Kanai, T. Sawada, “New Route to Produce Dry Colloidal Crystals without Cracks”, *Langmuir* **2009**, *25*, 13315–13317.
- [123] J. C. Hulteen, D. A. Treichel, M. T. Smith, M. L. Duval, T. R. Jensen, R. P. Van Duyne, “Nanosphere Lithography: Size-Tunable Silver Nanoparticle and Surface Cluster Arrays”, *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 3854–3863.

-
- [124] J. Sun, C.-j. Tang, P. Zhan, Z.-l. Han, Z.-S. Cao, Z.-L. Wang, “Fabrication of Centimeter-Sized Single-Domain Two-Dimensional Colloidal Crystals in a Wedge-Shaped Cell under Capillary Forces”, *Langmuir* **2010**, *26*, 7859–7864.
- [125] G. Zhang, D. Wang, Z.-Z. Gu, J. Hartmann, H. Möhwald, “Two-Dimensional Non-Close-Packing Arrays Derived from Self-Assembly of Biomineralized Hydrogel Spheres and Their Patterning Applications”, *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 5268–5274.
- [126] S. Tsuji, H. Kawaguchi, “Self-Assembly of Poly(N-isopropylacrylamide)-Carrying Microspheres into Two-Dimensional Colloidal Arrays”, *Langmuir* **2005**, *21*, 2434–2437.
- [127] L. A. Lyon, Z. Meng, N. Singh, C. D. Sorrell, A. St. John, “Thermoresponsive microgel-based materials”, *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 865–874.
- [128] A. S. J. Iyer, L. A. Lyon, “Self-Healing Colloidal Crystals”, *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, *48*, 4562–4566.
- [129] R. H. Pelton, P. Chibante, “Preparation of aqueous lattices with N-isopropylacrylamide”, *Colloids and Surfaces* **1986**, *20*, 247–256.
- [130] J. Zhang, R. Pelton, “Poly(N-isopropylacrylamide) Microgels at the Air-Water Interface”, *Langmuir* **1999**, *15*, 8032–8036.
- [131] H. M. Crowther, B. Vincent, “Swelling behavior of poly N-isopropylacrylamide microgel particles in alcoholic solutions”, *Colloid and Polymer Science* **1998**, *276*, 46–51.
- [132] X. Yan, J. Yao, G. Lu, X. Li, J. Zhang, K. Han, B. Yang, “Fabrication of Non-Close-Packed Arrays of Colloidal Spheres by Soft Lithography”, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 7688–7689.
- [133] F. M. Winnik, M. F. Ottaviani, S. H. Bossmann, M. Garciaagaribay, N. J. Turro, “CONONSOLVENCY OF POLY(N-ISOPROPYLACRYLAMIDE) IN MIXED WATER-METHANOL SOLUTIONS - A LOOK AT SPIN-LABELED POLYMERS”, *Macromolecules* **1992**, *25*, 6007–6017.
- [134] H. G. Schild, “Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application”, *Progress in Polymer Science* **1992**, *17*, 163–249.
- [135] J.-F. Lutz, z. Akdemir, A. Hoth, “Point by point comparison of two thermosensitive polymers exhibiting a similar LCST: is the age of poly (NIPAM) over?”, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 13046–13047.

- [136] S. Tsuji, H. Kawaguchi, “Colored Thin Films Prepared from Hydrogel Microspheres”, *Langmuir* **2005**, *21*, 8439–8442.
- [137] A. Burmistrova, M. Richter, C. Uzum, R. von Klitzing, “Effect of cross-linker density of P(NIPAM-co-AAc) microgels at solid surfaces on the swelling/shrinking behaviour and the Young’s modulus”, *Colloid and Polymer Science* **2011**, *289*, 613–624.
- [138] M. Horecha, V. Senkovskyy, A. Synytska, M. Stamm, A. I. Chervanyov, A. Kiriy, “Ordered surface structures from PNIPAM-based loosely packed microgel particles”, *Soft Matter* **2010**, *6*, 5980–5992.
- [139] D. Ershov, J. Sprakel, J. Appel, M. A. C. Stuart, J. van der Gucht, “Capillarity-induced ordering of spherical colloids on an interface with anisotropic curvature”, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2013**, *110*, 9220–9224.
- [140] I. I. Smalyukh, S. Chernyshuk, B. I. Lev, A. B. Nych, U. Ognysta, V. G. Nazarenko, O. D. Lavrentovich, “Ordered Droplet Structures at the Liquid Crystal Surface and Elastic-Capillary Colloidal Interactions”, *Physical Review Letters* **2004**, *93*, 117801.
- [141] S. Hoefl, L. Zitzler, T. Hellweg, S. Herminghaus, F. Mugele, “Volume phase transition of ”smart” microgels in bulk solution and adsorbed at an interface: A combined AFM, dynamic light, and small angle neutron scattering study”, *Polymer* **2007**, *48*, 245–254.
- [142] S.-H. Kim, S. Y. Lee, S.-M. Yang, G.-R. Yi, “Self-assembled colloidal structures for photonics”, *NPG Asia Mater* **2011**, *3*, 25–33.
- [143] K. Choi, H. Youn, K. Kim, J. Choi, “Sensitivity enhancement of surface plasmon resonance biosensor with colloidal gold”, *Biotechnology and Bioprocess Engineering* **1998**, *3*, 19–23.
- [144] L. A. Lyon, M. D. Musick, P. C. Smith, B. D. Reiss, D. J. Pena, M. J. Natan, “Surface plasmon resonance of colloidal Au-modified gold films”, *Sensors and Actuators B-Chemical* **1999**, *54*, 118–124.
- [145] L. He, M. D. Musick, S. R. Nicewarner, F. G. Salinas, S. J. Benkovic, M. J. Natan, C. D. Keating, “Colloidal Au-enhanced surface plasmon resonance for ultrasensitive detection of DNA hybridization”, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 9071–9077.
- [146] A. Lesuffleur, H. Im, N. C. Lindquist, S. H. Oh, “Periodic nanohole arrays with shape-enhanced plasmon resonance as real-time biosensors”, *Applied Physics Letters* **2007**, *90*.

-
- [147] L. S. Live, M.-P. Murray-Methot, J.-F. Masson, “Localized and Propagating Surface Plasmons in Gold Particles of Near-Micron Size”, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 40–44.
- [148] L. S. Live, A. Dhawan, K. F. Gibson, H.-P. Poirier-Richard, D. Graham, M. Canva, T. Vo-Dinh, J.-F. Masson, “Angle-dependent resonance of localized and propagating surface plasmons in microhole arrays for enhanced biosensing”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2012**, *404*, 2859–2868.
- [149] S. Wu, Q. J. Wang, X. G. Yin, J. Q. Li, D. Zhu, S. Q. Liu, Y. Y. Zhu, “Enhanced optical transmission: Role of the localized surface plasmon”, *Applied Physics Letters* **2008**, *93*.
- [150] L. Pang, H. M. Chen, L. Wang, J. M. Beechem, Y. Fainman, “Controlled detection in composite nanoresonant array for surface plasmon resonance sensing”, *Optics Express* **2009**, *17*, 14700–14709.
- [151] W. Fan, S. Zhang, B. Minhas, K. J. Malloy, S. R. J. Brueck, “Enhanced infrared transmission through subwavelength coaxial metallic arrays”, *Physical Review Letters* **2005**, *94*.
- [152] Y. J. Bao, R. W. Peng, D. J. Shu, M. Wang, X. Lu, J. Shao, W. Lu, N. B. Ming, “Role of interference between localized and propagating surface waves on the extraordinary optical transmission through a subwavelength-aperture array”, *Physical Review Letters* **2008**, *101*.
- [153] J. C. Yang, H. Gao, J. Y. Suh, W. Zhou, M. H. Lee, T. W. Odom, “Enhanced optical transmission mediated by localized plasmons in anisotropic, three-dimensional nanohole arrays”, *Nano Letters* **2010**, *10*, 3173–3178.
- [154] L. Lin, A. Roberts, “Light transmission through nanostructured metallic films: coupling between surface waves and localized resonances”, *Optics Express* **2011**, *19*, 2626–2633.
- [155] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, “THE FORMATION OF COLLOIDAL GOLD”, *Journal of Physical Chemistry* **1953**, *57*, 670–673.
- [156] G Frens, “Particle size and sol stability in metal colloids”, *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* **1972**, *250*, 736–741.
- [157] P. Hanarp, M. Kall, D. S. Sutherland, “Optical properties of short range ordered arrays of nanometer gold disks prepared by colloidal lithography”, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 5768–5772.

- [158] N. Felidj, G. Laurent, J. Aubard, G. Levi, A. Hohenau, J. R. Krenn, F. R. Aussenegg, “Grating-induced plasmon mode in gold nanoparticle arrays”, *Journal of Chemical Physics* **2005**, 123.
- [159] Y. Chu, E. Schonbrun, T. Yang, K. B. Crozier, “Experimental observation of narrow surface plasmon resonances in gold nanoparticle arrays”, *Applied Physics Letters* **2008**, 93.
- [160] R. W. Wood, “XLII. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum”, *Philosophical Magazine Series 6* **1902**, 4, 396–402.
- [161] M. Couture, Y. Z. Liang, H. P. P. Richard, R. Faid, W. Peng, J. F. Masson, “Tuning the 3D plasmon field of nanohole arrays”, *Nanoscale* **2013**, 5, 12399–12408.
- [162] C. D. Keefe, J. E. Pickup, “Infrared optical constants, dielectric constants, molar polarizabilities, transition moments, dipole moment derivatives and Raman spectrum of liquid cyclohexane”, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2009**, 72, 947–953.
- [163] Vincentg.J, “DISPERSION DE QUELQUES LIQUIDES ORGANIQUES DANS LINFRAROUGE . DETERMINATION DES INTENSITES DE BANDES ET DES POLARISATIONS”, *Journal De Physique* **1965**, 26, 289–&.
- [164] J. Rheims, J. Koser, T. Wriedt, “Refractive-index measurements in the near-IR using an Abbe refractometer”, *Measurement Science & Technology* **1997**, 8, 601–605.
- [165] C. B. Kim, C. B. Su, “Measurement of the refractive index of liquids at 1.3 and 1.5 micron using a fibre optic Fresnel ratio meter”, *Measurement Science & Technology* **2004**, 15, 1683–1686.
- [166] R. Zhang, J. Teipel, X. P. Zhang, D. Nau, H. Giessen, “Group velocity dispersion of tapered fibers immersed in different liquids”, *Optics Express* **2004**, 12, 1700–1707.
- [167] L. S. Jung, C. T. Campbell, T. M. Chinowsky, M. N. Mar, S. S. Yee, “Quantitative interpretation of the response of surface plasmon resonance sensors to adsorbed films”, *Langmuir* **1998**, 14, 5636–5648.
- [168] Z. Li, A. W. Clark, J. M. Cooper, “Annular nanoplasmonic void arrays as tunable surface enhanced Raman spectroscopy substrates”, *Applied Physics Letters* **2014**, 105.

- [169] H. Ni, M. Wang, T. Shen, J. Zhou, “Self-Assembled Large-Area Annular Cavity Arrays with Tunable Cylindrical Surface Plasmons for Sensing”, *Acs Nano* **2015**, *9*, 1913–1925.
- [170] M. J. Kofke, D. H. Waldeck, Z. Fakhraai, S. Ip, G. C. Walker, “The effect of periodicity on the extraordinary optical transmission of annular aperture arrays”, *Applied Physics Letters* **2009**, *94*.
- [171] P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, “Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine”, *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 1578–1586.
- [172] S. Lofas, B. Johnsson, “A novel hydrogel matrix on gold surfaces in surface plasmon resonance sensors for fast and efficient covalent immobilization of ligands”, *Journal of the Chemical Society Chemical Communications* **1990**, 1526–1528.
- [173] M. Toma, U. Jonas, A. Mateescu, W. Knoll, J. Dostalek, “Active Control of SPR by Thermoresponsive Hydrogels for Biosensor Applications”, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 11705–11712.
- [174] M. J. Snowden, B. Z. Chowdhry, B. Vincent, G. E. Morris, “Colloidal copolymer microgels of N-isopropylacrylamide and acrylic acid: pH, ionic strength and temperature effects”, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1996**, *92*, 5013–5016.
- [175] A. Jeenanong, H. Kawaguchi, “SPR response of stimuli-sensitive microgel on sensor chip”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, *302*, 403–410.
- [176] A. Jeenanong, H. Kawaguchi, “Effect of pH and temperature on the behavior of microgel in SPR sensor”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *315*, 232–240.
- [177] P. Pareek, H.-J. P. Adler, D. Kuckling in *Characterization of Polymer Surfaces and Thin Films*, (Hrsg.: K. Grundke, M. Stamm, H. J. Adler), Progress in Colloid and Polymer Science, **2006**, S. 145–151.
- [178] M. Mitsuishi, Y. Koishikawa, H. Tanaka, E. Sato, T. Mikayama, J. Matsui, T. Miyashita, “Nanoscale actuation of thermoreversible polymer brushes coupled with localized surface plasmon resonance of gold nanoparticles”, *Langmuir* **2007**, *23*, 7472–7474.
- [179] S. Gupta, P. Uhlmann, M. Agrawal, S. Chapuis, U. Oertel, M. Stamm, “Immobilization of silver nanoparticles on responsive polymer brushes”, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2874–2879.

- [180] I. Tokareva, S. Minko, J. H. Fendler, E. Hutter, “Nanosensors Based on Responsive Polymer Brushes and Gold Nanoparticle Enhanced Transmission Surface Plasmon Resonance Spectroscopy”, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 15950–15951.
- [181] S. Lee, V. H. Pérez-Luna, “Dextran-Gold Nanoparticle Hybrid Material for Biomolecule Immobilization and Detection”, *Analytical Chemistry* **2005**, *77*, 7204–7211.
- [182] S. Lee, V. H. Pérez-Luna, “Surface-Grafted Hybrid Material Consisting of Gold Nanoparticles and Dextran Exhibits Mobility and Reversible Aggregation on a Surface”, *Langmuir* **2007**, *23*, 5097–5099.
- [183] S. Gupta, M. Agrawal, P. Uhlmann, F. Simon, U. Oertel, M. Stamm, “Gold Nanoparticles Immobilized on Stimuli Responsive Polymer Brushes as Nanosensors”, *Macromolecules* **2008**, *41*, 8152–8158.
- [184] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li, M. I. Stockman, “Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers”, *Nano Letters* **2004**, *4*, 899–903.
- [185] I. Tokarev, I. Tokareva, V. Gopishetty, E. Katz, S. Minko, “Specific Biochemical-to-Optical Signal Transduction by Responsive Thin Hydrogel Films Loaded with Noble Metal Nanoparticles”, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 1412–+.
- [186] J. M. Weissman, H. B. Sunkara, A. S. Tse, S. A. Asher, “Thermally switchable periodicities and diffraction from mesoscopically ordered materials”, *Science* **1996**, *274*, 959–960.
- [187] J. H. Holtz, S. A. Asher, “Polymerized colloidal crystal hydrogel films as intelligent chemical sensing materials”, *Nature* **1997**, *389*, 829–832.
- [188] J. H. Holtz, J. S. W. Holtz, C. H. Munro, S. A. Asher, “Intelligent polymerized crystalline colloidal arrays: Novel chemical sensor materials”, *Analytical Chemistry* **1998**, *70*, 780–791.
- [189] Z. Hu, X. Lu, J. Gao, “Hydrogel Opals”, *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1708–1712.
- [190] P. A. Rundquist, P. Photinos, S. Jagannathan, S. A. Asher, “Dynamical Bragg diffraction from crystalline colloidal arrays”, *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *91*, 4932–4941.
- [191] M. R. Islam, A. Ahiabu, X. Li, M. J. Serpe, “Poly (N-isopropylacrylamide) Microgel-Based Optical Devices for Sensing and Biosensing”, *Sensors* **2014**, *14*, 8984–8995.

-
- [192] N. H. Mack, J. W. Wackerly, V. Malyarchuk, J. A. Rogers, J. S. Moore, R. G. Nuzzo, “Optical Transduction of Chemical Forces”, *Nano Letters* **2007**, *7*, 733–737.
- [193] F. I. Baida, D. Van Labeke, G. Granet, A. Moreau, A. Belkhir, “Origin of the super-enhanced light transmission through a 2-D metallic annular aperture array: a study of photonic bands”, *Applied Physics B-Lasers and Optics* **2004**, *79*, 1–8.
- [194] W. J. Fan, S. Zhang, K. J. Malloy, S. R. J. Brueck, “Enhanced mid-infrared transmission through nanoscale metallic coaxial-aperture arrays”, *Optics Express* **2005**, *13*, 4406–4413.
- [195] H. Perkampus, *UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg, **2013**.
- [196] Y. Kane, “Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell’s equations in isotropic media”, *Antennas and Propagation IEEE Transactions on* **1966**, *14*, 302–307.
- [197] A. Taflove, S. Hagness, *Computational Electrodynamics: The Finite-difference Time-domain Method*, Artech House, **2005**.
- [198] U. Inan, R. Marshall, *Numerical Electromagnetics: The FDTD Method*, Cambridge University Press, **2011**.
- [199] P. B. Johnson, R. W. Christy, “Optical Constants of the Noble Metals”, *Physical Review B* **1972**, *6*, 4370–4379.
- [200] A. F. Oskooi, D. Roundy, M. Ibanescu, P. Bermel, J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, “Meep: A flexible free-software package for electromagnetic simulations by the FDTD method”, *Computer Physics Communications* **2010**, *181*, 687–702.
- [201] M. Weiler, S. B. Quint, S. Klenk, C. Pacholski, “Bottom-up fabrication of nanohole arrays loaded with gold nanoparticles: extraordinary plasmonic sensors”, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 15419–15422.
- [202] C. Morhard, Diss., Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2010**.
- [203] K. Mallick, Z. L. Wang, T. Pal, “Seed-mediated successive growth of gold particles accomplished by UV irradiation: a photochemical approach for size-controlled synthesis”, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2001**, *140*, 75–80.
- [204] T. Haertling, A. Seidenstuecker, P. Olk, A. Plettl, P. Ziemann, L. M. Eng, “Controlled photochemical particle growth in two-dimensional ordered metal nanoparticle arrays”, *Nanotechnology* **2010**, *21*.

- [205] I. Tanahashi, T. Mitsuyu, “PREPARATION AND OPTICAL-PROPERTIES OF SILICA-GELS IN WHICH SMALL GOLD PARTICLES WERE GROWN BY PHOTOREDUCTION”, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, *181*, 77–82.
- [206] M. Harada, H. Einaga, “In situ XAFS studies of au particle formation by photoreduction in polymer solutions”, *Langmuir* **2007**, *23*, 6536–6543.
- [207] F. Neubrech, T. Kolb, R. Lovrincic, G. Fahsold, A. Pucci, J. Aizpurua, T. W. Cornelius, M. E. Toimil-Molares, R. Neumann, S. Karim, “Resonances of individual metal nanowires in the infrared”, *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, 253104.
- [208] S. Quint, C. Pacholski, “Getting real: influence of structural disorder on the performance of plasmonic hole array sensors fabricated by a bottom-up approach”, *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 7632–7638.
- [209] J. Aizpurua, G. W. Bryant, L. J. Richter, F. G. De Abajo, B. K. Kelley, T. Mallouk, “Optical properties of coupled metallic nanorods for field-enhanced spectroscopy”, *Physical Review B* **2005**, *71*, 235420.
- [210] A. G. Brolo, R. Gordon, B. Leathem, K. L. Kavanagh, “Surface plasmon sensor based on the enhanced light transmission through arrays of nanoholes in gold films”, *Langmuir* **2004**, *20*, 4813–4815.
- [211] J. Yao, M. E. Stewart, J. Maria, T. W. Lee, S. K. Gray, J. A. Rogers, R. G. Nuzzo, “Seeing molecules by eye: Surface plasmon resonance imaging at visible wavelengths with high spatial resolution and sub-monolayer sensitivity”, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 5091–5095.
- [212] H. Landolt, R. Börnstein, *Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, neue Serie: Geophysik u. Weltraumforschung. Physikalische Eigenschaften d. Gesteine*, Springer, **1982**.
- [213] M. Karg, I. Pastoriza-Santos, B. Rodriguez-González, R. von Klitzing, S. Wellert, T. Hellweg, “Temperature, pH, and Ionic Strength Induced Changes of the Swelling Behavior of PNIPAM-Poly(allylacetic acid) Copolymer Microgels”, *Langmuir* **2008**, *24*, 6300–6306.
- [214] A. Cattoni, P. Ghenuche, A.-M. Haghiri-Gosnet, D. Decanini, J. Chen, J.-L. Pelouard, S. Collin, “Lambda3/1000 plasmonic nanocavities for biosensing fabricated by soft UV nanoimprint lithography”, *Nano letters* **2011**, *11*, 3557–3563.

- [215] Y. Shen, J. Zhou, T. Liu, Y. Tao, R. Jiang, M. Liu, G. Xiao, J. Zhu, Z.-K. Zhou, X. Wang, C. Jin, J. Wang, “Plasmonic gold mushroom arrays with refractive index sensing figures of merit approaching the theoretical limit”, *Nat Commun* **2013**, *4*.

Abkürzungen

AFM	<i>Atomic Force Microscope</i>
Abb.	Abbildung
α	Polarisierbarkeit
APTES	3-Aminopropyltriethoxysilan
BCML	<i>Block Copolymer Micellar Nanolithography</i>
BIS	N,N'-Methylenbisacrylamid
BSA	<i>Bovine Serum Albumin</i>
BSE	<i>Backscattered Secondary Electrons</i>
c	Lichtgeschwindigkeit
δ	Delta-Funktion
E	elektrische Feldstärke $\left \vec{E} \right $
e -Beam	<i>Electron Beam</i>
ε_d	Dielektrische Funktion des Dielektrikums
ε_m	Dielektrische Funktion des Metalls
EOT	<i>Extraordinary Optical Transmission</i>
eV	Elektronenvolt
FDTD	<i>Finite Difference Time Domain</i>
FIB	<i>Focused Ion Beam</i>
h	Plancksches Wirkungsquantum
hcp	<i>hexagonal close packed</i>
ICM	<i>Intermittent Contact Mode</i>
k	Wellenvektor
k_0	Wellenvektor im Vakuum
λ	Wellenlänge

Abkürzungen

λ_0	Wellenlänge im Vakuum
LCST	<i>Lower Critical Solution Temperature</i>
LSP	<i>Localized Surface Plasmon</i>
LSPR	<i>Localized Surface Plasmon Resonance</i>
NaOH	Natriumhydroxid
ncp	<i>non close packed</i>
NIPAM	N-Isopropylacrylamid
NSL	<i>NanoSphere Lithography</i>
η	Brechungsindex
η_B	Transmissionseffizienz
ω	Kreisfrequenz
ω_0	Resonanzfrequenz
ω_P	Plasmafrequenz
ω_τ	Dämpfung
P	Gitterkonstante
p	relativistischer Impuls
ψ_6	Bindungsorientierungsfaktor
PolyNIPAM	Poly-(N-isopropylacrylamid)
R	Korrelationskoeffizient
RDF	<i>Radial Distribution Function</i>
RI	<i>Refractive Index</i>
SE	<i>Secondary Electrons</i>
SEIRA	<i>Surface Enhanced Infrared Absorption</i>
SERS	<i>Surface Enhanced Raman Spectroscopy</i>
SPP	<i>Surface Plasmon Polariton</i>
SPR	<i>Surface Plasmon Resonance</i>
UPM	Umdrehungen pro Minute
V	Volumen
VV	Versuchsvorschrift

Veröffentlichungen

1. R. F. Balderas-Valadez, M. Weiler, V. Agarwal, C. Pacholski, „Optical characterization of porous silicon monolayers decorated with hydrogel microspheres“, *Nanoscale Research Letters* **2014**, 9, 7.
2. M. Weiler, S. B. Quint, S. Klenk, C. Pacholski, „Bottom-up fabrication of nanohole arrays loaded with gold nanoparticles: extraordinary plasmonic sensors“, *Chemical communications (Cambridge England)* **2014**, 50, 15419-22.
3. M. Weiler, R. Alaei, C. Menzel, C. Rockstuhl, C. Pacholski, „Tuning plasmonic resonances of hybrid biosensors based on periodic hole arrays with embedded poly(NIPAM) hydrogels“, (in Vorbereitung)
4. M. Weiler, J. Häcker, C. Pacholski, „Colloidal lithography with stimuli-responsive poly(NIPAM) microgels“, (in Vorbereitung)

Danksagung

Nach drei Jahren Forschung ist meine Dissertation vollendet. Ich möchte mich an dieser Stelle ganz herzlich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ganz besonders möchte ich mich bei Prof. Dr. Joachim Spatz bedanken, welcher mir die Möglichkeit eröffnet hat, meine Doktorarbeit am Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme zu schreiben und mich finanziert hat. Die hervorragenden Labore, wissenschaftlichen Geräte und Arbeitsbedingungen haben wesentlich zu dem Erfolg meiner Arbeit beigetragen. Ebenso möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, an Konferenzen, Weiterbildungen und unserem jährlichen Gruppenseminar teilzunehmen.

Bei Prof. Dr. Annemarie Pucci möchte ich mich für die Erstellung des Zweitgutachtens meiner Arbeit bedanken.

Herzlich möchte ich mich bei Dr. Claudia Pacholski bedanken, welcher ich nicht nur mein Promotionsthema zu verdanken habe, sondern welche mich auch immer mit hilfreichen Diskussionen und konstruktiver Kritik unterstützt hat. Sie ermöglichte die Finanzierung meiner Stelle aus eigenen Projektgeldern. Durch ihr reges Interesse an meiner Forschungsarbeit konnte sie mich immer motivieren und mir mit Rat und guter Laune aus so manch verzweifelten Situation helfen. Neben dem unermüdlichen Korrigieren dieser Arbeit unterstützte sie mich auch beim Schreiben von Veröffentlichungen.

Hauptsächlich war sie mir immer ein warmherziger und zuverlässiger Ansprechpartner und half mir stets bei meiner Arbeit.

Ebenso möchte ich meinen Kooperationspartnern für die erfolgreiche Zusammenarbeit danken. Die Computersimulationen wurden von Rasoul Alaei aus der Arbeitsgruppe von Prof. C. Rockstuhl am KIT und Christoph Menzel aus der Arbeitsgruppe von Prof. T. Pertsch an der Universität Jena angefertigt. Phillip Roder aus der Arbeitsgruppe von Dr. Carsten Hille und Prof. Dr. H.-G. Löhmannsröben an der Universität Potsdam half bei der Bedienung des *FluidFM* zur punktuellen Wasserbenetzung meiner Proben.

Für die Messung von winkelabhängigen IR-Spektren möchte ich mich bei Dr. Frank Neubrech von der Universität Stuttgart bedanken.

Beim Korrigieren dieser Arbeit halfen Christoph Stanglmair, Dr. Claudia Pacholski, Dr. Günter Majer, Dr. Jennifer Young, Michael Thaller und Dr. Sarah Jahn. Vielen Dank.

Auch für die experimentelle Unterstützung möchte ich mich bedanken. Bei der Herstellung von Proben unterstützen mich die wissenschaftlichen Hilfskräfte Simon Klenk und Joachim Häcker. Unseren Technikern Ioanis Grigoridis, Cornelia Miksch und Christine Mollenhauer danke ich für die Einweisung in die wissenschaftlichen Geräte und der Hilfestellung bei deren Verwendung.

Für die Administration unserer EDV-Infrastruktur möchte ich Dr. Moyu Watari danken, welche mir bei Software- und Hardware-Problemen immer zur Seite stand.

Neben der wissenschaftlichen Unterstützung möchte ich mich bei Dr. Andrew Holle, Christoph Stanglmair, Dr. Claudia Pacholski, Dr. Jennifer Young, Johannes Frohnmayer, Dr. Günter Majer, Michael Thaller und Dr. Sarah Jahn für die tolle Zeit und die netten Gespräche während der Mittags- und Kaffeepausen bedanken. Für die gute Arbeitsatmosphäre möchte ich mich auch bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe bedanken, die ich hier nicht namentlich aufgeführt habe.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mich im Studium und während der Doktorarbeit bestmöglich unterstützt haben.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei Julia Schlotthauer für ihre Unterstützung und Geduld während der letzten drei Jahre und besonders in den letzten Wochen.