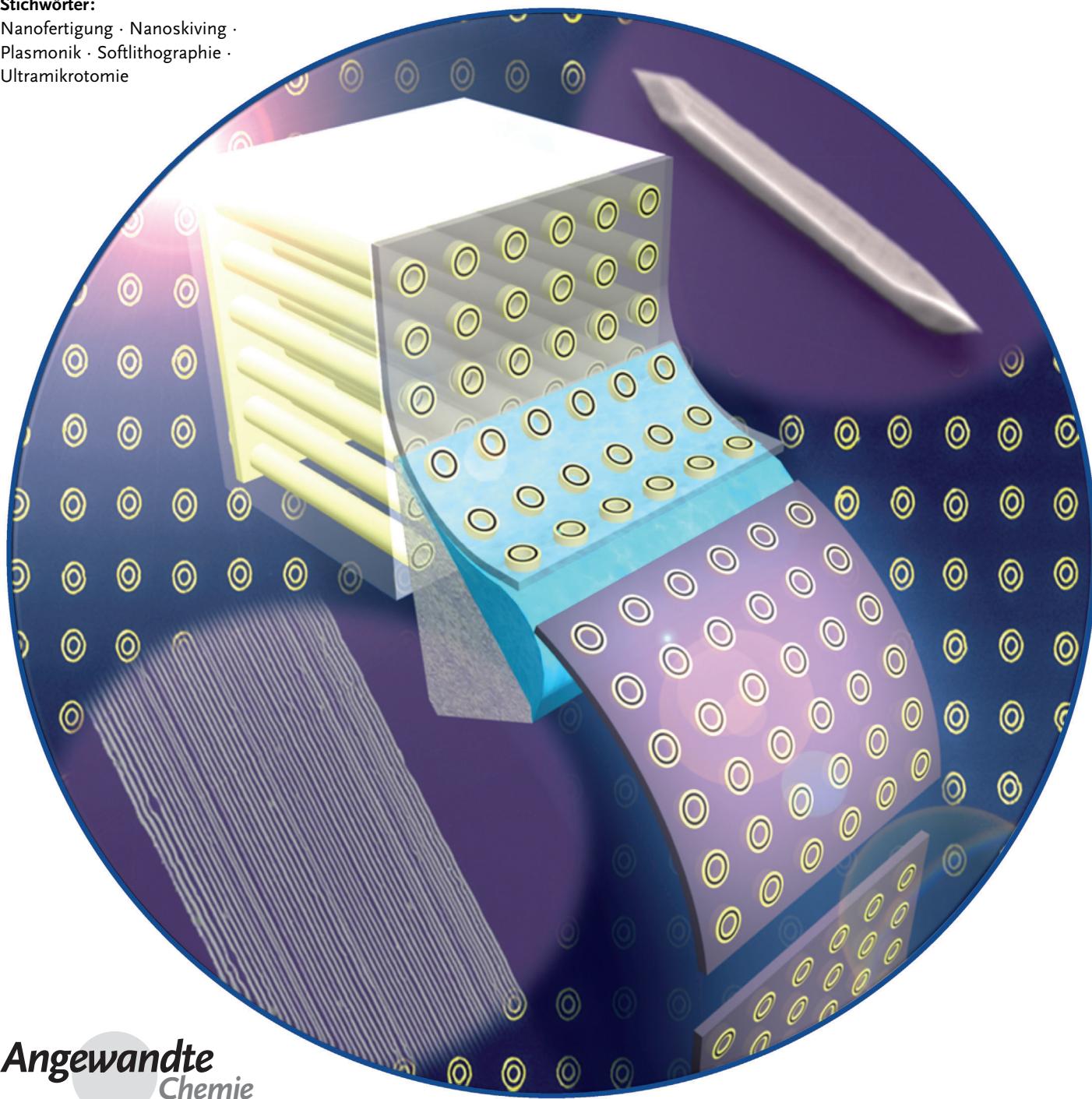


Der Einsatz von Nanoskiving zur Fertigung von Nanostrukturen für elektronische und optische Anwendungen

Darren J. Lipomi, Ramsés V. Martínez und George M. Whitesides*

Stichwörter:

Nanofertigung · Nanoskiving ·
Plasmonik · Softlithographie ·
Ultramikrotomie



Dieser Aufsatz handelt von „Nanoskiving“ (zu Deutsch etwa: Nano-Hartschälen oder Nano-Dünnenschleifen) – einer einfachen und kostengünstigen Methode zur Nanofertigung, die die Notwendigkeit eines Zugangs zu Reinräumen und den dazugehörigen Einrichtungen minimiert, und die es zudem ermöglicht, Nanostrukturen aus Materialien und in Formen zu erstellen, für die herkömmlichere Methoden der Nanofertigung ungeeignet wären. Nanoskiving besteht aus drei Stufen: 1) Auftragung eines metallischen, halbleitenden, keramischen oder polymeren Dünnfilms auf eine Epoxidharz-Oberfläche; 2) Einbetten dieses Films in Epoxidharz, sodass ein Epoxidharzblock entsteht, in dem der Film eingeschlossen ist; und 3) Aufteilen des Epoxidharzblocks in dünne Scheiben mithilfe eines Ultramikrotoms. Die Scheiben, die zwischen 30 nm und 10 µm dick sind, enthalten Nanostrukturen, deren laterale Abmessungen den Stärken der eingebetteten Filme entsprechen. Elektronische Anwendungen der Strukturen, die über diesen Prozess erhalten werden, finden sich in der Fertigung von Nanoelektroden für die Elektrochemie, von chemoresistenten Nano-drähten und von Heterostrukturen organischer Halbleiter. Optische Anwendungen finden sich in den Bereichen der Resonatoren für Oberflächenplasmonen, der plasmonischen Hohlleiter und den frequenzselektiven Oberflächen.

1. Einleitung

1.1. Warum nano?

Viele der wichtigsten Phänomene in der Natur – beispielsweise Protein-Liganden-Wechselwirkungen, die Lichtabsorption durch Moleküle oder die mittlere freie Weglänge von Elektronen in Metallen – bewegen sich in Größenordnungen von 1–100 nm. Prozesse innerhalb dieses Größenbereichs, der bei größeren Molekülen beginnt und bei Objekten endet, die mittels konventioneller Mikroskopie beobachtbar sind, bilden das Kernstück der Forschungsgebiete, welche allgemein als „Nanowissenschaften“ zusammengefasst werden. Nanowissenschaften repräsentieren somit sowohl eine Erweiterung als auch einen Überlapp der Felder Materialwissenschaften, Festphasenphysik, Elektrotechnik, Maschinenbau und Biologie sowie vieler weiterer Disziplinen. Nanostrukturierte Materialien weisen Eigenschaften auf, die sich so nicht in der Bulkmatteire finden. Diese Eigenschaften beinhalten Größeneffekte wie die grüßenabhängigen Bandlücken in Quantenpunkten,^[1] die lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanzen in metallischen Nanopartikeln^[2] oder die außergewöhnliche Stärke und den außergewöhnlichen ballistischen Transport von Elektronen in Kohlenstoffnanoröhren.^[3] Zudem ergeben sich Konsequenzen aus der Tatsache, dass diese Strukturen „allesamt – oder zumindes hauptsächlich – oberflächenartig“ sind.^[4]

Jenseits der entdeckungsbasierten wissenschaftlichen Untersuchungen in diesen Gebieten gibt es auch Möglichkeiten für technologische Entwicklungen. Nanostrukturierte Materialien haben es der Elektronikindustrie bereits ermög-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	8721
2. Ultramikrotomie und Nanoskiving	8723
3. Elektronische Anwendungen von mittels Nanoskiving erhaltenen Strukturen	8728
4. Optische Anwendungen von mittels Nanoskiving erhaltenen Strukturen	8732
5. Zusammenfassung und Ausblick	8736

licht, schnellere, kostengünstigere und effektivere Geräte herzustellen,^[5] haben bereits Eingang in die Medizin gefunden^[6] und trugen darüber hinaus auch in beachtlicher Weise zur Entwicklung von auf Nanophotonik basierenden Abtastphänomenen, Kommunikation und Berechnungen bei.^[7,8] Die Entwicklung von zur Erzeugung und Gestaltung von Nanostrukturen geeigneten Methoden, die zum einen reproduzierbar, skalierbar, kostengünstig und anwendbar auf verschiedenste Arten von Materialien sind, und die zum anderen so vielen potentiellen Anwendern wie möglich zugänglich gemacht werden können, ist daher eine wichtige Triebkraft innerhalb der chemischen Materialforschung und der Nanofertigung.

1.2. Nanofertigung

Als Nanofertigung wird die Herstellung von Mustern bezeichnet, deren individuelle Elemente mindestens eine laterale Abmessung im Bereich zwischen 1 und 100 nm aufweisen.^[9] Methoden der Nanofertigung, im Zusammenspiel mit Mikrfertigung, waren Kernvorrausetzungen für die moderne Wissenschaft und Technik und bilden seit der Vorstellung des integrierten Schaltkreises 1958 die Grundlage für praktisch alle elektronischen Systeme.^[5] Nanofertigung, wie sie innerhalb der Elektrotechnik und verwandten Gebieten praktiziert wird, besteht aus zwei prinzipiellen Arbeits-

[*] Dr. D. J. Lipomi, Dr. R. V. Martínez, Prof. G. M. Whitesides
Department of Chemistry and Chemical Biology, Harvard University,
12 Oxford St., Cambridge, MA 02138 (USA)

E-Mail: gwhitesides@gmwgroup.harvard.edu

Prof. G. M. Whitesides

Kavli Institute for BionanoScience and Technology, School of Engineering and Applied Sciences, Harvard University, 29 Oxford St., Cambridge, MA 02138 (USA)

schritten: Dem (technischen) Mastering (beispielsweise der Herstellung von als Mustern dienenden Strukturen, wie den Amplituden- und Phasenmasken für die Photolithographie) und der Replikation.^[9] Der Masteringprozess kodiert Informationen über die Muster im Nanomaßstab in einer Form, aus der das Muster repliziert werden kann (gewöhnlich geht dies mit einer Verringerung der lateralen Abmessung einher). Innerhalb der Halbleiterproduktion ist das Hauptwerkzeug zum Mastering die Elektronenstrahlolithographie (electron-beam lithography, EBL), mittels derer Muster in einer Photomaske erzeugt werden können. Der Masteringprozess ist zeitintensiv und teuer; das Erstellen einer einzelnen Maske kann bis zu 20 Stunden dauern.^[10] Das Replizieren des Musters erfolgt ähnlich wie bei der Photolithographie, bei der Licht durch die Photomaske fällt und so ein Bild auf einem Wafer erzeugt, der mit einer dünnen Schicht eines lichtempfindlichen Polymers, dem Photolack, überzogen ist. Moderne Belichtungssysteme erzeugen bis zu 1000 Kopien pro Minute.^[10] Nach erfolgter chemischer Stabilisierung kann die Oberfläche des Materials, aus dem der Wafer besteht, an den Stellen modifiziert werden, die nicht von dem Photofilm geschützt wurden (beispielsweise mittels Anätzen, Aufdampfen, Ionen-Einpflanzung oder ähnlichem). Iterative Anwendungen dieser Prozeduren erzeugen die gewünschten Elemente und deren Verbindungen auf dem Träger.

Eine empirisch gefundene Gesetzmäßigkeit – das Moore-sche Gesetz – besagt, dass sich die Anzahl an Transistoren pro Mikroprozessor etwa alle 18 Monate verdoppelt, bei gleichzeitiger Senkung der Kosten und des Energieverbrauchs sowie bei gleichzeitiger Erhöhung der Prozessorgeschwindigkeiten und der Kapazität von Speichermedien.^[11,12] Dieser Trend ist mittlerweile eine sich selbst erfüllende Prophezeiung geworden, die die Entwicklung neuartiger Stepper für die Projektionsphotolithographie,^[13] neuartiger Photolacke^[14] und anderer Technologien vorantreibt.^[5] Modernste Photolithographie liefert Elemente mit durchschnittlichen Half-Pitches von 32 nm in Speichergeräten, unter Verwendung von Licht mit einer Wellenlänge von 193 nm in Kombination mit optischer Immersion,^[15] Phasenverschiebender Masken^[16] und mehrfachen Expositionen.^[17] Lithographiegeräte der nächsten Generation, einschließlich der Extrem-Ultraviolettolithographie (extreme ultraviolet lithography, EUVL),^[18] der Masken-freien Lithographie

(maskless lithography, ML2, welche tausende von Elektronenstrahlen verwendet, um Muster ohne Verwendung eines physikalischen Masters zu erstellen)^[19] sowie der Step-and-Flash-Prägelithographie (step-and-flash imprint lithography, SFIL)^[20] sollen den durchschnittlichen Half-Pitch bis 2019 auf 16 nm senken, entsprechend der International Technical Rodmap for Semiconductors.^[10] Begründete Spekulationen gehen von einem ultimativen Limit für den Half-Pitch von 8 nm aus.

Halbleiter werden unter Verwendung der kompliziertesten Prozesse gefertigt, die je zur Herstellung kommerzieller Produkte eingesetzt wurden. Die Investitionskosten für diese Werkzeuge sind derart hoch (und die Präzision innerhalb der Produktion ist so hoch), dass es keinen Sinn macht, mit diesen, speziell für die Produktion mehrschichtiger Halbleiter ausgelegten Werkzeugen zu konkurrieren. Es gibt jedoch mindestens fünf Gründe, die die Suche nach „unkonventionellen“ Fertigungsmethoden rechtfertigen: 1) Kosten: Photolithographische Stepper und andere Werkzeuge können sehr kostspielig werden, besonders für Universitäten.^[21] 2) Zugangsmöglichkeiten: rasterstrahlolithographische und photolithographische Werkzeuge finden sich in der Regel in Reinräumen, deren Konstruktion, Betrieb und Instandhaltung signifikante finanzielle Lasten für die betreibenden Institutionen darstellen. 3) Inkompatibilität: Organische und biologische Materialien sowie Stoffe, die normalerweise nicht in elektronischen Bauteilen eingesetzt werden (oder nicht mit diesen kompatibel sind), können häufig nicht direkt unter Verwendung der herkömmlichen Geräte gestaltet werden, noch können sie mit denselben Werkzeugen oder in demselben Reinraum behandelt werden wie die elektronischen Bauteile. 4) Formfaktoren: Konventionelle Maschinen sind nicht kompatibel mit nicht-planaren,^[22] mechanisch verformbaren^[23] oder sehr kleinen (<100 µm) Ausgangsmaterialien.^[24] 5) Des Guten zuviel: Es gibt eine Vielzahl potentieller Anwendungen für die Nanotechnologie – in der Biologie, der Optik, der Chemie, im Bereich von Energieumwandlern und -speichern sowie in anderen Gebieten –, die gegenüber Defekten deutlich toleranter als Halbleiter sind, und deren Anforderungsprofil auch mit einfacheren Werkzeugen entsprochen werden kann.



Darren J. Lipomi wurde 1983 in Rochester geboren. Er erhielt seinen B.A. in Chemie mit Nebenfach Physik an der Boston University im Jahre 2005. Unter Prof. James S. Panek lagen die Schwerpunkte seiner Forschung in der Naturstoffsynthese und in methodischen Arbeiten zur asymmetrischen Synthese. Seinen A.M. und seinen Ph.D. in Chemie erhielt er an der Harvard University im Jahre 2008 bzw. 2010 unter Prof. George M. Whitesides. Während seiner Zeit in Harvard entwickelte er unkonventionelle Methoden zur Fertigung von Mikro- und Nanostrukturen für elektronische und optische Anwendungen. Momentan ist er als Intelligence Community Postdoctoral Fellow im Department of Chemical Engineering an der Stanford University tätig.



Ramsés V. Martínez wurde 1981 in Madrid geboren. Er erhielt seinen Bachelor und seinen Masterabschluss in Physik an der Universidad Autónoma de Madrid im Juni 2004; seinen Ph.D. erlangte er 2009 am Spanish High Council of Scientific Research (CSIC) unter Anleitung von Prof. R. García. Momentan absolviert er ein Postdoktorat in der Gruppe von Prof. George M. Whitesides an der Harvard University. Seine derzeitigen Forschungsinteressen liegen in der Entwicklung neuartiger, einfacher und kostengünstiger Methoden zur Nanofertigung.

1.3. Softlithographie

Unter Softlithographie^[25] wird ein Satz von Techniken verstanden, deren Schlüsselschritt der Transfer von Mustern durch Drucken oder Abformen ist, wobei gewöhnlich ein elastischer Stempel oder ein elastisches Formwerkzeug eingesetzt werden, welche häufig aus Poly(dimethylsiloxan) (PDMS), Perfluorpolyethern oder anderen Polymeren hergestellt werden.^[26] Es gibt drei generelle Arten der Softlithographie: 1) Abformen (Replikatformen,^[22,27,28] Solvens-basiertes Mikroformen^[29] und Mikroformen in Kapillaren^[30]); 2) Drucken (Mikrokontaktdrucken,^[31–34] Ladungsdrucken,^[35] und Nanotransferdrucken^[36]); 3) optische Nahfeldlithographie (in zwei oder drei Dimensionen).^[37–39] Die Schlüsselschritte all dieser Arten von Softlithographie beruhen auf physikalischem Kontakt. Die Grenzen der Genauigkeit im Zuge der Vervielfältigung mittels Softlithographie werden nicht durch die Beugung des Lichts oder die Brechung des Strahls geladener Teilchen, sondern vielmehr durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen, die physikalische Deformierung des Stempels, die Aufnahme oder Verteilung der flüssigen Tinten sowie verwandter Prozesse bestimmt.^[9] Die Nanoprägelithographie (nanoimprint lithography, NIL) und die SFIL – Lithographietechniken, die maßgeblich auf Arbeiten von Chou^[9,40,41] und Willson^[20,42] zurückgehen – umgehen Fehler größtenteils durch den Einsatz harter Master.

Unkonventionelle Herangehensweisen an die Nanofertigung, die ohne Stempel oder Gussform auskommen, beinhalten Lithographievarianten, die verschiedene Mittel aus dem Bereich der Rastersondenmethoden nutzen.^[43] Dip-Pen-Nanolithographie, entwickelt von Mirkin und Mitarbeitern, nutzt die Sonde eines Rasterkraftmikroskops (atomic force microscope, AFM), die kurz in „Tinte“ (z. B. kleine Moleküle, Polymere oder andere Materialien) eingetaucht wird, um dann Muster auf einer Oberfläche zu zeichnen, deren Liniendicke bei einer räumlichen Auflösung von ungefähr 5 nm die Grenze von 10 nm nicht übersteigt.^[44] Diese Methode bedient sich entweder einzelner AFM-Sonden oder paralleler Anordnungen von tausenden von Sonden.^[45] Verwandte Techniken schließen lokale Oxidationen, Nanoschaben und Nanopropfen unter Verwendung einer AFM-Sonde ein.^[46] Indentierungslithographie unter Verwendung eines Diamantprobenkopfes eines kommerziell erhältlichen Nano-

indentierungssystems kann Muster in harten Materialien wie Siliciumoxid erzeugen.^[47]

Eine der effektivsten Strategien zur Entwicklung neuer Ansätze zur Nanofertigung ist die adaptive Wiederverwendung analytischer Instrumente im Herstellungsprozess. In der gleichen Weise wie Photolithographie und Elektronenstrahl-lithographie ihre Grundlagen in der Licht- bzw. Elektronenstrahlmikroskopie haben, basiert die Dip-Pen-Nanolithographie auf der Rasterkraftmikroskopie und die Indentierungslithographie auf der Nanoindentierung von Dünnfilmen und Überzügen.^[47] Das Ultramikrotom ist ein Werkzeug, mit dem Materialien in dünnen Scheiben von 10 nm Dicke zugeschnitten werden können,^[48] dessen Einsatz bis vor kurzem jedoch auf die ursprünglich gedachten Anwendungsgebiete beschränkt geblieben ist: Das Zuschneiden von Proben (normalerweise biologischer oder polymerer Natur) zur anschließenden Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie.^[49] In einer neuen Methode zur Nanofertigung, die wir „Nanoskiving“ getauft haben, wird die Ultradünnchnitt-Technik (Ultramikrotomie) allein oder in Kombination mit Photolithographie oder Softlithographie zur Generierung von Mustern von Nanostrukturen in Materialien und in Geometrien eingesetzt, welche mit anderen Mitteln nur schwer oder gar nicht zu erhalten wären. Zudem sind die benötigten Geräte (das einzige notwendige ist das Ultramikrotom) sowie die Voraussetzungen zur Herstellung der Dünnfilme und zur Ausführung von niedrig auflösender Photolithographie und softlithographischer Formung in der Regel weniger teuer und leichter anwendbar als konventionelle Werkzeuge zur Fertigung von Nanostrukturen.^[50]

2. Ultramikrotomie und Nanoskiving

2.1. Mikrotomie und Mikroskopie

Das Schneiden mittels Mikrotom findet seit der Vorstellung des ersten Gerätes durch John Hill im Jahre 1770 Anwendung innerhalb der Mikroskopie.^[51] Mithilfe des manuell betriebenen Gerätes konnten 25 µm dünne Scheiben aus Holz zur Analyse mittels Lichtmikroskopie erhalten werden.^[51] Der Einsatz des Mikrotoms war größtenteils auf den Einsatz in der Biologie beschränkt, bis in den 1930er Jahren das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) erfunden wurde.^[52] Um die Transmission der Elektronen durch die Proben zu ermöglichen, musste ein Gerät entwickelt werden, welches Probenscheiben mit einer Dicke von < 100 nm liefern konnte. Dieses Gerät wurde unter dem Begriff Ultramikrotom bekannt. Ultramikrotomie ermöglichte die mikrostrukturelle Analyse sowohl von biologischen Proben als auch von anorganischen Materialien. Diese Methode ist die erste Wahl zur Präparation polymerer Proben für die TEM, und sie ist komplementär zur Ionenstrahlabdünnung und zum Elysiertrocknen im Zuge der Präparation harter Materialien.^[48]

Die Geschichte der Mikrotomie ist in zahlreichen Büchern und Übersichtsartikeln wiedergegeben. Bracegirdles Buch beschreibt die Entwicklung der Mikrotomie zwischen 1770 und 1920.^[53] Der Übersichtsartikel von Pease und Porter



George M. Whitesides erhielt seinen A.B. an der Harvard University im Jahre 1960 und seinen Ph.D. am California Institute of Technology im Jahre 1964. Von 1982 bis 2004 war er Mallinckrodt Professor für Chemie; momentan ist er Woodford L. and Ann A. Flowers University Professor. Bevor er der Harvard Fakultät angehörte war er Mitglied der chemischen Fakultät des Massachusetts Institute of Technology. Seine Forschungsin- teressen umfassen physikalische und organische Chemie, Materialwissenschaften, Biophysik, Komplexität, Oberflächenforschung, Mikrofluidik, Selbstorganisation, Mikro- und Nanotechnologie sowie die Biochemie von Zelloberflächen

hält eine Übersicht zur parallelen Entwicklung von Elektronenmikroskopie und Ultramikrotomie bereit,^[52] während der von Malis und Steele den umfassendsten Überblick zur Ultramikrotomie im Bereich anorganischer Materialwissenschaften bis 1990 darstellt.^[48] Das Buch von Goldstein et al. deckt alle Aspekte des Einbettens und des Schneidens harter und weicher Materialien einschließlich histologischer Proben ab.^[54]

2.2. Das Ultramikrotom

Abbildung 1a zeigt ein modernes Ultramikrotom. Es besteht aus einem Stereomikroskop, einer beweglichen Bühne, auf der das Messer angebracht ist, und einem Probenhalter (Abbildung 1b), der den Epoxidharzblock hält und der an einem beweglichen Arm befestigt ist. Der bewegliche Arm

ermöglicht die Feinpositionierung des Probenblocks und kann in 1 nm kleinen Schritten in Richtung eines monokristallinen Diamantmessers (Abbildung 1c) bewegt werden. Der Mechanismus der Feinkontrolle beinhaltet einen mit einer Spindel verbundenen Schrittmotor sowie eine Hebelanordnung, die die mikrometergroßen Verschiebungen der Spindel in nanometergroße Verschiebungen des Armes umwandelt.^[50] Der Arm und somit auch der Epoxidharzblock bewegen sich, von der Seite betrachtet, auf einem elliptischen Weg in Richtung des Messers. Die Geschwindigkeit des Schneidevorgangs liegt bei 0.1 bis 10 mms⁻¹ und liefert Schnitte mit einer Rate von 0.5 bis 2 s⁻¹.

2.3. Der Schneideprozess

Abbildung 1d zeigt eine schematische Darstellung des Schneidevorgangs, welcher ein kompliziertes Zusammenspiel mehrerer Ereignisse ist: Kompression der Probe während der Initiierung des Schneidevorgangs und der Probenscheibe nach erfolgtem Zuschnitt; Spannung senkrecht zur Schnittebene; Erzeugung neuer Oberflächen; Biegung, da sich die Probenscheibe aus der Vertikalen in die Horizontale umorientieren muss; Scherspannung (am größten in Proben mit geringer Flexibilität); Reibung zwischen den Probenscheiben und der Klinge sowie Wärmeerzeugung.^[55] Die frischen Epoxidharzscheiben gleiten auf die Wasseroberfläche in Form individueller Scheiben oder in Form von Bündeln zusammenhängender Scheiben.^[56]

Zwei generelle Mechanismen bzgl. des Schneideprozesses werden in der Literatur zur Ultramikrotomie vorgeschlagen: 1) Echtes Schneiden, bei dem die Kante des Messers sowohl mit der Unterseite der frischen Probenscheibe als auch mit der neuen Oberfläche des Blocks in Kontakt ist, und 2) Erzeugung eines Bruchs und dessen Fortpflanzung.^[57] Echtes Schneiden scheint in den Fällen von Metallen und Legierungen zuzutreffen. Charakteristika echten Schneidens beinhalten das Auftreten von Scherlamellen senkrecht zur Schnitttrichtung bei gleichzeitiger Kompression entlang der gleichen Achse. Mittels Mikrotom gewonnene Proben sowie mikrogefräste Metallsplitter weisen dieselben Merkmale auf.^[48] Mechanismen, die die Erzeugung einer Bruchstelle und die Fortpflanzung dieses Bruchs beinhalten, scheinen vor allem bei brüchigen Materialien wie Mineralien oder Keramiken aufzutreten.^[48] Die Orientierung von Spaltebenen in kristallinen Proben bestimmt ebenfalls den Grad der Fragmentierung im Zuge des Schneidens brüchiger Materialien, wie Antonovsky im Zuge der Untersuchung von Aluminiumproben feststellte.^[58] Malis beobachtete beim Schneiden von hochfestem Stahl, dass echtes Schneiden und die Bruchfortpflanzung simultan bei verschiedenen Körnungen innerhalb ein und derselben Probe auftreten können.^[48]

2.4. Das Einbettmedium

Die meisten Varianten der Ultramikrotomie – und alle Varianten des Nanoskivings – benötigen ein Einbettmedium, das die eingebetteten Strukturen während des Schneidens

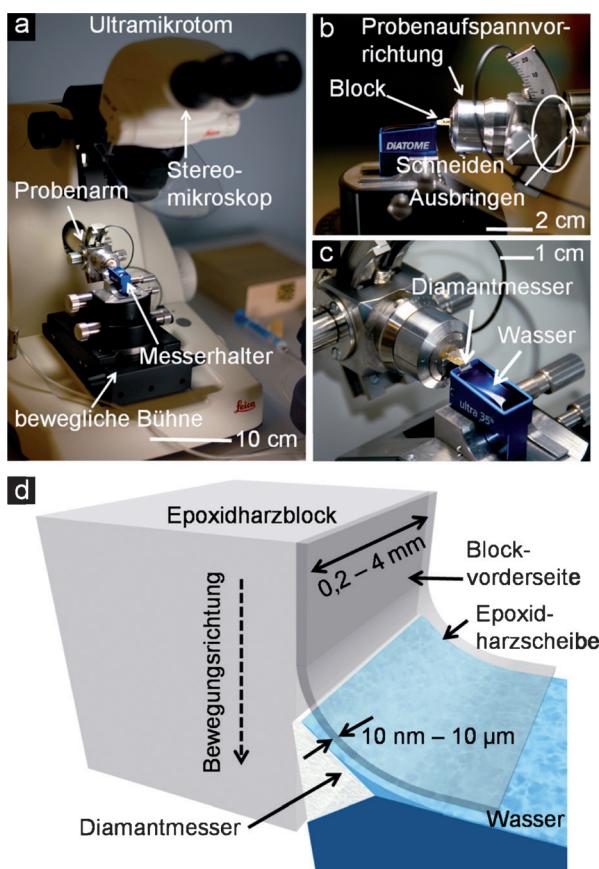


Abbildung 1. Photographien und schematische Darstellung der Werkzeuge der Ultramikrotomie und des Nanoskivings. a) Abbildung eines Leica-UC6-Ultramikrotoms. b) Seitenansicht des Proben- und des Messerhalters zu dem Zeitpunkt, in dem der Epoxidharzblock auf das Messer aufsetzt. c) Aufsicht auf die monokristalline Diamantklinge und die mit Wasser gefüllte Auffangwanne. Die Photographien wurden freundlicherweise von Dr. Ryan Chiechi zur Verfügung gestellt. d) Schematische Darstellung des Schneidevorgangs: Der Epoxidharzblock erreicht das Diamantmesser, und die abgetrennte Epoxidharzscheibe gleitet auf die Wasseroberfläche. Der Schneidevorgang wird so lange wiederholt, bis dass der Nutzer das Ultramikrotom abschaltet und/oder das eingebettete Material aufgebraucht ist. Das Wasser schützt die Probenscheiben, bis dass der Nutzer diese einsammelt.

unterstützt. Innerhalb des Nanoskivings schützt das Einbettmedium zudem die Orientierung der Nanostrukturen innerhalb der Probenscheiben. Das Einbettmedium sollte zwei Eigenschaften aufweisen: 1) einen relativ hohen Wert für den Elastizitätsmodul (ca. 3 GPa; Substanzen, die zu leicht nachgeben, werden durch das Messer eher abgelenkt als abgeschnitten) und 2) eine hohe Streckgrenze, bei deren Überschreitung die Substanz eine plastische Deformation erfährt (ca. 70 MPa, da ansonsten die Probenscheibe während der Schniedevorgangs verformt wird).^[55] Vernetzte Epoxidharze erfüllen in der Regel bei Raumtemperatur diese Kriterien; es ist aber auch möglich, weichere Materialien bei kryogenen Temperaturen zu schneiden. Wir erhielten exzellente Ergebnisse bei der Verwendung von UVO-114 (Epotek), welches UV-härtbar ist,^[59] und gute Ergebnisse bei der Verwendung von Araldite 502^[60] und Epo-Fix (Electron Microscopy Sciences),^[61] die beide thermisch härtbar sind. Die neuen Schnittflächen der Epoxidharzscheiben sind mit einer Oberflächenrauheit von ca. 0.5 nm als glatt zu bezeichnen.^[62]

2.5. Diamantmesser

Das Messer ist die wichtigste Komponente des Ultramikrotoms. Glasmesser stellen billige Einwegartikel dar, doch nutzt sich die Schnittkante schnell ab (bereits nach ein paar Schnitten). Wir benutzen daher 35°-Diamantmesser mit Längen von 1.8–2.4 mm, deren Schnittkanten einen Kurvenradius von 3–6 nm aufweisen.^[63] Die Kosten für ein derartiges Messer liegen bei 2000 bis 3000 US-D. Die Messer müssen etwa alle 6–12 Monate geschärft werden; dies ist etwa halb so teuer wie die Anschaffung eines neuen Messers. Nach unserer Erfahrung erfolgt eine Beschädigung des Messers in aller Regel in Form von Absplitterungen (anstelle eines homogenen „Abstumpfens“). Zersplitterung des Messers hat Riefenbildung in den Epoxidharzscheiben in Schnittrichtung zur Folge. Die meisten Riefen sind dabei zwischen 10 und einigen 100 nm breit. Die zügigsten Abnutzungen des Messers haben wir beim Schneiden dicker Filme (ca. 500 nm stark) harter Materialien (z.B. Titan) und beim Schneiden keramischer Objekte im Mikrometermaßstab (z.B. Glasfaserleiter) beobachtet. Eine signifikante Zersplitterung des Messers wird auch dann beobachtet, wenn harte, anorganische Staubpartikel versehentlich in den Epoxidharzblock mit eingeschlossen werden.

2.6. Von Dünnfilmen zu Nanodrähten mittels Nanoskiving

Die einfachste eingebettete Struktur, die mittels Nanoskiving geschnitten werden kann, ist ein metallischer, keramischer, halbleitender, polymerer oder anderer planarer Dünnfilm (Abbildung 2). Der Zuschnitt eines Dünnfilms liefert einen Nanodraht mit einem (ungefähr) rechteckigen Querschnitt, dessen Breite durch die Filmdicke und dessen Höhe durch die Ultramikrotomeinstellungen bestimmt werden. Um die Eignung verschiedener Materialien mit Blick auf das Nanoskiving zu testen, haben wir mehrere Dünnfilme untersucht, die mittels verschiedener Methoden hergestellt

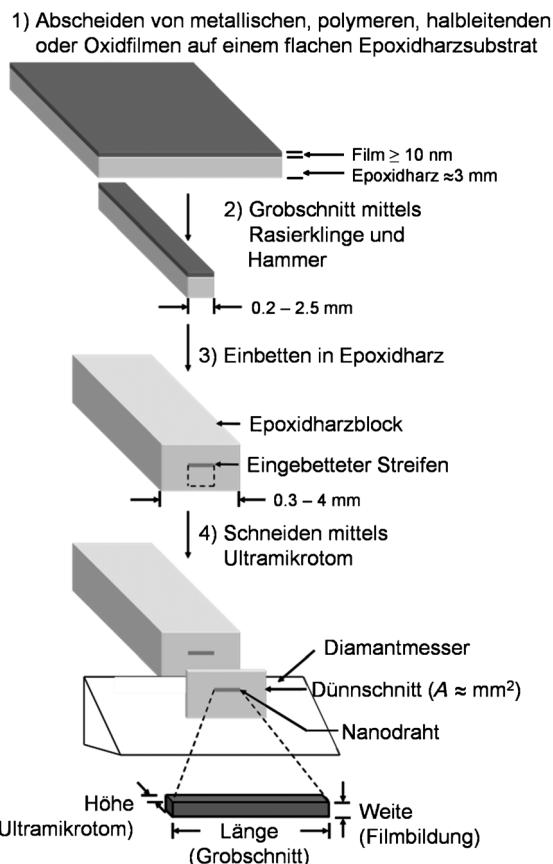


Abbildung 2. Zusammenfassung des Prozesses zur Herstellung von Nanodrähten mit grob definierter Länge ($> 100 \mu\text{m}$) durch das Zuschneiden von Dünnfilmen. 1) Ein Stück flachen Epoxidharzes dient als Substrat zur Abscheidung metallischer, polymerer sowie halbleitender Filme und Oxide. 2) Ein Grobschnitt liefert einen Streifen dieses Films auf dem Epoxidharzträgermaterial, 3) den wir in zusätzlichem Epoxidharz eingeschlossen haben. 4) Ultradünnes Schneiden (Nanoskiving) und Entfernen der Epoxidharzmatrix resultiert in Nanodrähten, deren Abmessungen durch die einzelnen Prozessstufen definiert wurden. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [57]. Copyright 2010, American Chemical Society.

wurden: Bedampfung, Zerstäubungsbeschichtung, chemische Gasphasenabscheidung, stromlose Abscheidung, Abscheidung in einer elektrochemischen Zelle, Rotationsbeschichtung und Flüssigphasensynthese mit anschließender Abscheidung. Die vier Haupt schlussfolgerungen sind: 1) Für aufgedampfte elementare Filme gilt, dass diese im Falle weicher und formbarer Materialien (weicher als Platin, oder allgemein solche Stoffe, deren Härte $< 500 \text{ MPa}$ beträgt) während des Schneidens intakt bleiben, wohingegen die aus harten (härter als Nickel) und steifen Materialien zur Fragmentierung neigen; 2) Platin und Nickel befinden sich an der Grenze zwischen weich und hart, und der Grad der Fragmentierung hängt von der Abscheidungsmethode und der Morphologie des Films ab; 3) der Fragmentierungsgrad ist für parallel zur Schnittrichtung angeordnete Filme höher als für senkrecht zur Schnittrichtung ausgerichtete Filme; 4) die Schneidegeschwindigkeit hat in Bereichen von $0.1\text{--}10 \text{ mm s}^{-1}$ keinen Einfluss auf die Häufigkeit, mit der Defekte auftreten (dies ist in Übereinstimmung mit Jesiors Beobachtung, dass

die Schneidegeschwindigkeit ebenfalls keinen Einfluss auf die Kompression hat).^[64,57] Wir haben erfolgreich Nanostrukturen aus Aluminium, Kupfer, Silber, Gold, Blei, Bismuth, Palladium, Platin, Nickel, Germanium, Siliciumdioxid, aus allen getesteten leitenden und halbleitenden Polymeren sowie aus Filmen bestehend aus Bleisulfid-Nanokristallen hergestellt. Abbildung 3 zeigt Beispiele für vier Klassen von Dünnfilmen, die erfolgreich zu Nanodrähten geschnitten

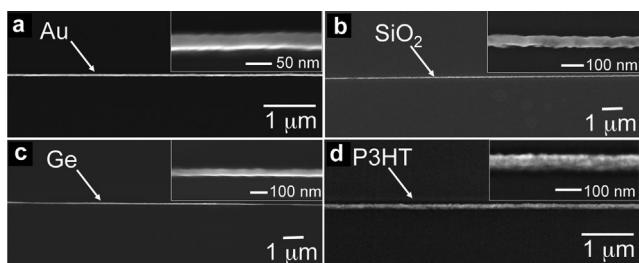


Abbildung 3. Beispiele repräsentativer Spannlängen von Nanodrähten in vier Materialklassen, erhalten durch das Zuschneiden a) metallischer, b) keramischer, c) halbleitender und d) polymerer Dünnfilme. Jeder Draht ist physikalisch gesehen über einen Länge von > 100 μm gleichförmig. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [57]. Copyright 2010, American Chemical Society.

werden konnten, und die über eine Länge von 100 μm intakt waren: metallisch (Gold, Abbildung 3a), keramisch (Siliciumdioxid, Abbildung 3b), halbleitend (Germanium, Abbildung 3c) und polymer (Poly-(3-hexylthiophen) (P3HT), Abbildung 3d).

Abbildung 4 fasst die im Zuge der Materialtestung erhaltenen Ergebnisse zusammen und macht darüber hinaus Vorhersagen für diejenigen Materialien, die wir nicht getestet haben oder für die wir nicht genügend Daten zur Verfügung stehend hatten. Wir nahmen an, dass alle metallischen Dünnfilme mittels Aufdampfen oder Zerstäubungsbeschichtung erhalten wurden und demnach polykristalliner Natur sind. Zudem nahmen wir im Falle kovalent gebundener Feststoffe

(wie Silicium und Germanium) an, dass diese mittels Aufdampfen aufgetragen wurden und daher amorpher Natur sind. Die Zuordnung „intakt“ bedeutet, dass dieses Material beim Zuschneiden nicht splittert usw. Oder anders ausgedrückt: Dieses Material liefert lange, ungebrochene Nanodrähte (> 100 μm), wenn senkrecht zur Kante des eingebetteten Filmes geschnitten wird. Wir benutzen den Ausdruck „fragmentiert“ für all die Fälle, in denen die Filme beim Zuschneiden in Bruchstücke mit einer Länge von < 10 μm zerfielen. Die als „grenzwertig“ bezeichneten Filme weisen Fragmentierungen auf, die stark von der Abscheidungsmethode, der Größe sowie der Geometrie der Struktur an sich (z.B. Nanodrähte oder zweidimensionale Anordnungen von Partikeln im Sub-Mikrometermaßstab) und der Orientierung des Dünnfilms mit Blick auf die Schnittrichtung abhängen. Wir kennzeichnen alle übrigen Materialien der Übersichtstafel entweder als „Vorhersage: intakt“ oder als „Vorhersage: fragmentiert“, basierend auf den wahrscheinlichen mechanischen Eigenschaften der aus diesen Materialien bestehenden Dünnfilme, und wir nehmen an, dass sich erstens ein solcher Film bilden und zweitens unter Inertgasbedingungen zerschneiden lässt. Interessante Materialien, auf die wir bislang das Nanoskiving noch nicht angewendet haben, oder die wir momentan auf ihre Eignung zum Nanoskiving hin testen, schließen solche Stoffe ein, die intern poröse oder laminierte Strukturen aufweisen (z.B. Graphit, Montmorillonit oder Blockcopolymeren).

2.7. Kombination von Nanoskiving und Photolithographie

Durch eine Strukturierung des dünnen Filmes vor dessen Einbettung und Zuschnitt können komplexere Strukturen als Nanodrähte erhalten werden. Abbildung 5 fasst die dazu nötige Prozedur zusammen, die mit der photolithographischen Umwandlung eines auf einem Epoxidharzträger aufgetragenen, metallischen Dünnfilms in Streifen beginnt. Der Film kann entweder auf einem Siliciumträger im Vorfeld in Streifen umgewandelt und dann auf das Epoxidharz übertragen werden,^[65] oder er kann direkt auf dem Epoxidharz bearbeitet werden.^[61] Der Zuschnitt dieser eingebetteten Streifen liefert eine kollinare Anordnung von Nanodrähten.^[65] Das Schlüsselergebnis dieses Experiments ist, dass jede einzelne Abmessung der Drähte präzise festgelegt werden kann: die Länge durch den photolithographischen Schritt, die Weite durch die Dicke des aufgetragenen Films aus Gold und die Höhe durch die am Ultramikrotom einstellbare Scheibendicke. In Abschnitt 4.2 werden die optischen Eigenschaften dieser monodispersen, kollinaren Nanodrähte beschrieben.^[65]

2.8. Kombination von Nanoskiving und Softlithographie

Mittels Nanoskiving können komplexe, zweidimensionale Muster in Prozessen erhalten werden, in denen softlithographisches Formen (z.B. Abgussformung von Epoxidharz unter Verwendung einer PDMS-Form) mit der Abscheidung von Dünnfilmen und dem Nanoskiving verbunden wird. In Ab-

		Elemente													
		B C(g) C(d)													
		Al Si						P S							
Li	Be														
Na	Mg														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
Fr	Ra														
Oxide	Konjugierte Polymere												Nano-kristalle		
SiO _x													PbS		
Al ₂ O ₃													Legende:		
ITO													intakt		
													Vorhersage: intakt		
													grenzwertig		
													Vorhersage: fragmentiert		
													fragmentiert		
													nicht anwendbar		

Abbildung 4. Zusammenfassung der gefundenen Ergebnisse und der Vorhersagen bezüglich der Fähigkeit von Elementen, Oxiden, Polymeren und Nanokristallen, nach dem Zuschneiden entsprechender Dünnfilme Nanodrähte zu bilden. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [57]. Copyright 2010, American Chemical Society.

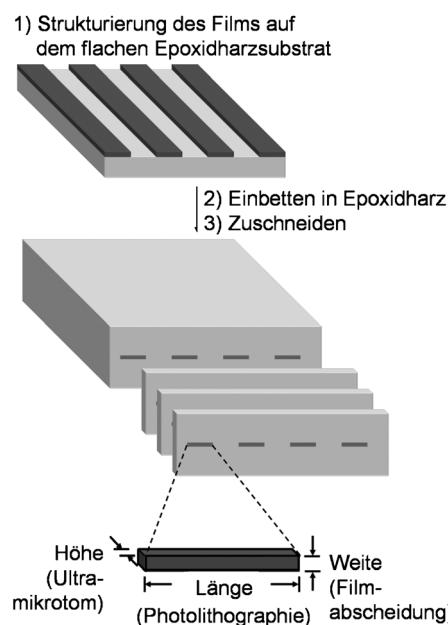


Abbildung 5. Eine Modifikation der in Abbildung 2 gezeigten Prozedur. 1) Photolithographische Strukturierung erzeugt Streifen eines Dünnfilms auf einem Epoxidharzträgermaterial. 2) Das Einbetten dieses Substrats in mehr Epoxidharz liefert einen Block, aus dem mittels Zuschneiden (3) letztlich die kollinearen Anordnungen von Nanodrähten, eingebettet in Epoxidharz, erhalten werden. Jede einzelne Abmessung der Nanodrähte wird durch einen der Arbeitsschritte bestimmt.

Abbildung 6a wird ein Prozess zusammengefasst, durch den sich topographisch gemusterte Dünnfilme zuschneiden lassen, und es werden die zwei Orientierungen – senkrecht und parallel – gezeigt, in denen der Schneideweg den Film teilen kann. Das Schneiden senkrecht zu einem topographisch gemusterten Dünnfilm liefert eine Struktur, deren Geometrie das Querschnittprofil der ursprünglich geformten Struktur darstellt (Abbildung 6b).^[50] Das Schneiden parallel zu einem topographisch gemusterten Dünnfilm liefert parallele Nanodrähte, die den Seitenwänden des topographischen Musters entsprechen (Abbildung 6c).

2.9. Ausrüstung und Materialien: Mindestanforderungen

Beinahe alle für das Nanoskiving benötigten Dinge finden sich bei den meisten Universitäten in gemeinsam genutzten Einrichtungen. Das wichtigste Element für das Nanoskiving ist das Ultramikrotom, das zur Standardausstattung von Laboratorien gehört, die sich der Rasterelektronenmikroskopie bedienen. Neue Ultramikrotome kosten etwa 60000 USD. Wir scheiden metallische Filme in der Regel mittels Aufdampfen oder Zerstäubungsbeschichtung ab. Beide Methoden haben ihre Vorteile. Elektronenstrahl- oder thermisches Bedampfen liefert parallel ausgerichtete Strahlen von Atomen, mit denen mittels Sichtlinienabscheidung selektiv die Seitenwände photolithographisch erzeugter Muster überzogen werden können. Der Vorteil der Zerstäubungsbeschichtung ist, dass die Wände photolithographisch erzeugter Muster einheitlich mit einem Film überzogen werden

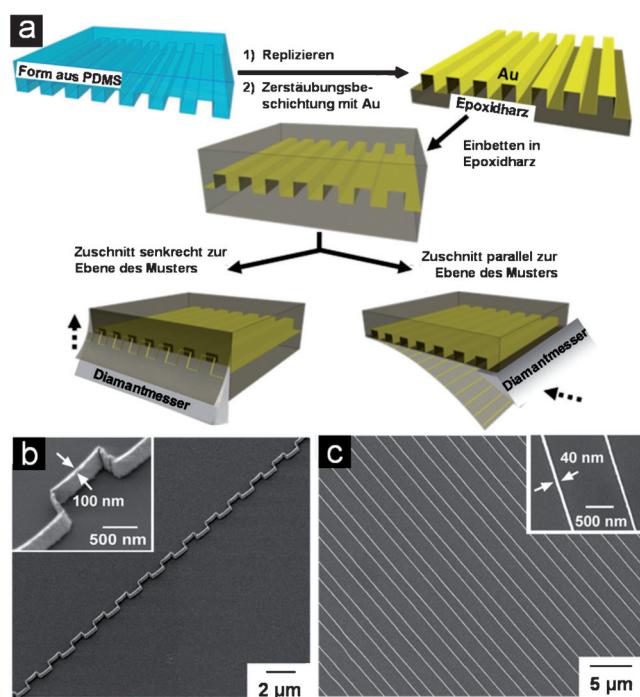


Abbildung 6. a) Zwei generelle Strategien zur Erzeugung von Nanostrukturen mittels Zuschneid von Dünnfilmen, die auf einem polymeren Substrat aufgetragen wurden und die eine Relief-artige Strukturierung aufweisen. Softlithographische Methoden liefern eine Form aus PDMS, die als Schablone zur Erzeugung einer inversen Kopie in Epoxidharz dient. Physikalische Gasphasenabscheidung liefert einen metallischen Film (z.B. aus Gold) auf dieser Kopie. (Zerstäubungstechniken können eingesetzt werden, um das Epoxidharz gleichmäßig zu überziehen, während Abscheidungen dazu eingesetzt werden können, um lediglich die gewünschten Seitenwände unter Anwendung der Sichtlinienabscheidungstechnik zu überziehen.) Zusätzliches Einbetten in Epoxidharz liefert einen Block. Das Zuschneiden dieses Blockes senkrecht zur topographischen Gestaltung liefert Nanodrähte mit der Form des Querschnittsprofils des Musters (b), während der Zuschneid parallel zur topographischen Gestaltung parallele Nanodrähte erzeugt (c), welche von den metallisierten Seitenwänden der eingebetteten Struktur stammen. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [50]. Copyright 2008, American Chemical Society.

können. Rotationsbeschichtung liefert Filme von Polymeren auf ebenen Substraten mit einheitlichen Stärken (von einigen wenigen bis zu mehreren 100 nm). Wir haben zudem Dünnfilme mittels stromloser Abscheidung, durch Abscheidung in einer elektrochemischen Zelle und mittels plasmagestützter, chemischer Gasphasenabscheidung (plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD) erzeugt. Alle diese Methoden liefern Filme, die entweder polykristalliner oder amorpher Natur sind; diese liefern beim Zuschneiden Nanostrukturen, die grob die gleiche (wenn auch wahrscheinlich aufgrund von während des Schneidens auftretenden Kompressions- und Scherkräften rückschrittliche) Morphologie aufweisen wie der Film, aus dem sie zugeschnitten wurden. Die formselektive Synthese von Mikro- und Nanopartikeln aus einer Reihe von Substanzen kann monokristalline Substrate für das Nanoskiving liefern.^[66,67] Monokristalline Mikroplatten aus Gold liefern im Zuge des Zuschneidens monokristalline Nanodrähte aus Gold, die sich wie verlustarme

plasmonische Resonatoren verhalten und die dazu genutzt werden könnten, Licht in Sub-Wellenlängen-Bereichen zu leiten.^[61]

2.10. Übersicht

Dieser Aufsatz wird zum einen von optischen Anwendungen und zum anderen von elektronischen Anwendungen von Strukturen handeln, die mittels Nanoskiving gewonnen wurden. Elektronische Anwendungen schließen den Gebrauch metallischer Nanodrähte als Nanoelektroden für die Elektrochemie, den Einsatz chemoresistenter Nanodrähte aus konjugierten Polymeren und Palladium sowie das Nutzen von Heterostrukturen konjugierter Polymere ein, wobei letztere einen photovoltaischen Effekt ermöglichen, wenn sie zwischen Elektroden unterschiedlicher Arbeitsfunktion platziert werden. Optische Anwendungen umfassen lineare oder zweidimensionale Anordnungen metallischer Nanostrukturen für Prozesse, die auf lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanzen für frequenzselektive Oberflächen basieren, sowie die Verwendung von qualitativ hochwertigen, monokristallinen Nanodrähten aus Gold, die als plasmonische Wellenleiter eingesetzt werden. Zudem beschreiben wir eine Methode zum Aufschichten und Ausrichten dieser Strukturen untereinander oder in Kombination mit anderen, vorab abgeschiedenen Strukturen, die sowohl für elektronische als auch für optische Anwendungen nützlich sein kann.

3. Elektronische Anwendungen von mittels Nanoskiving erhaltenen Strukturen

3.1. Einleitung

Konventionelle Methoden zur Nanofertigung sind bereits sehr gut für die Anwendung in nanoelektronischen Bereichen geeignet (für die sie auch entwickelt wurden).^[5] Moderne mikroelektronische Geräte weisen schon seit ungefähr einem Jahrzehnt Abmessungen im Nanomaßstab auf, obwohl die interessanten Effekte, die mit der Verkleinerung im Bereich der Mikroelektronik einhergehen (wie beispielsweise das Tunneln durch löchrige Gate-Dielektrika), lange als etwas gesehen wurden, das es zu unterdrücken galt, anstatt es zu erkunden und zu nutzen.^[68] Echte Nanoelektronik befindet sich momentan in der Erkundungsphase. Sie kombiniert neuartige Materialien und Strukturen – Kohlenstoffnanoröhren,^[3] Graphen^[69] sowie halbleitende, metallische oder dielektrische Nanodrähte^[70] –, die mittels konventioneller Lithographie gewonnen werden sollen. Einige der interessantesten neuen Richtungen beinhalten die Integration nanoelektronischer und nanophotonischer Komponenten auf ein und demselben Chip.^[71]

Dieser Abschnitt beleuchtet fünf auf Nanoskiving beruhende Anwendungen, die mit herkömmlichen Fertigungsmethoden nicht so einfach zu realisieren gewesen wären. Die Strukturen und ihre Anwendungen beruhen auf der Fertigung von: 1) Elektrisch isolierten, geprägten Elektroden für die Elektrochemie;^[72] 2) individuell adressierbaren, parallelen

und durch einen Nanogruben voneinander getrennten Nanodrähten für die Anwendung als Nanoelektroden;^[73] 3) parallelen Nanodrähten aus Metall^[74] und aus Polymeren^[75] mit einem hohen Abstandsmaß für Anwendungen in chemischen Sensoren; 4) Verbindungen verschiedener Nanodrähte, die mittels magnetischer Wechselwirkungen positioniert werden und in verschiedenen Anwendungen eingesetzt werden;^[74] 5) Heterostrukturen konjugierter Polymere für die Anwendung in Photodetektoren.^[62]

3.2. Fertigung von Nanoelektroden für elektrolytische Abscheidungen

Eine der Herausforderungen beim Einsatz geprägter Nanoelektroden in der Elektrochemie besteht darin, die Nanostrukturen derart gestaltet mit dem Elektrometer zu verbinden, dass das leitfähige Trägermaterial von der Lösung getrennt ist, sodass nur die geprägten Nanostrukturen der elektrochemischen Lösung ausgesetzt sind. In der ersten Publikation zum Nanoskiving beschrieben Xu et al. die Herstellung einer Anordnung metallischer Nanodrähte, deren Einbettung in Epoxidharz und deren anschließende Positionierung auf einem Träger, der mit einem Goldfilm überzogen war.^[72] Der Goldfilm hatte Kontakt zur Unterseite der metallischen Nanostrukturen. Die Epoxidharzscheibe deckte den leitfähigen Träger ab, sodass lediglich die Oberflächen der Goldnanodrähte ungeschützt waren. Das Goldsubstrat, die Epoxidharzscheibe sowie die eingebetteten Nanostrukturen wurden sodann in eine Lösung zur elektrolytischen Goldabscheidung getaut. Die Oberflächen der Nanodrähte waren dabei die einzigen Oberflächen, die mit Gold überzogen wurden. Dieses Experiment demonstrierte erstmals die elektrische Kontinuität von Nanodrähten, die mittels Nanoskiving erhalten worden waren.^[72]

3.3. Herstellung einzeln adressierbarer, durch Nanogräben getrennter Nanodrähte

Parallele Nanodrähte, die mittels Gräben im Nanomaßstab lateral voneinander getrennt werden, sind für eine Anzahl von Anwendungen im Bereich des Sensorik,^[76,77] als Elektroden für die Dielektrophorese^[78,79] und die Elektrochemie,^[80] im Bereich der molekularen Elektronik^[81,82] sowie als Plattform für Abfragephänomene nützlich, die im Nanomaßstab beim Ladungstransport^[35] oder im Bereich der Plasmonik^[83] auftreten. Es gibt einige Methoden zur Erzeugung derartiger Nanodrahtelektroden. Elektronenstrahlolithographie, fokussierte Ionenstrahlolithographie sowie Fräsen sind drei geeignete Methoden, doch zusätzlich zu den üblichen Nachteilen wie hohen Kosten, Umständlichkeit und geringem Durchsatz ist es schwierig, Spalten im Nanomaßstab über eine längere Strecke hinweg zu erzeugen. Im akademischen Labormaßstab ist es praktisch unmöglich, mittels Photolithographie Strukturen zu erhalten, die weniger als 100 nm voneinander getrennt sind. Eine einfache Methode zur Erzeugung von Elektroden mit einem Nanogruben könnte jedoch innerhalb der exploratorischen Forschung im

Bereich der Nanoelektronik zu einem wichtigen Werkzeug werden.

Wir haben transferierbare, parallele Elektroden mit einem Nanograben erzeugt, indem wir eine Kombination aus Mikroformung in Kapillaren, physikalischer Gasphasenabscheidung und Nanoskiving eingesetzt haben. Abbildung 7a ist eine schematische Darstellung von drei parallelen

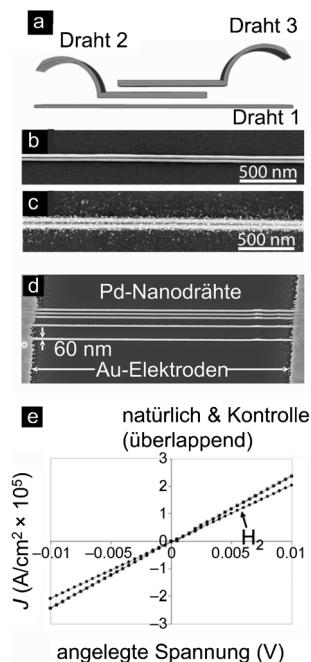


Abbildung 7. a) Schematische Darstellung dreier paralleler, einzeln adressierbarer Goldnanodrähte. b) Parallele Goldnanodrähte, voneinander getrennt durch einen 30 nm breiten Graben. c) Dieselben Nanodrähte, nach der elektrolytischen Abscheidung von Polyanin (PANI). Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [73]. Copyright 2008, American Chemical Society. d) Gruppe von fünf parallelen Nanodrähten aus Palladium, die einen 10 µm breiten Graben zwischen zwei Goldelektroden überspannen. e) Elektrochemisches Ansprechen der Nanodrähte in ihrem natürlichen Zustand, wenn sie einem Strom aus gasförmigem Wasserstoff ausgesetzt sind und wenn sie einem Luftstrom ausgesetzt sind.

Nanodrähten, die in paralleler Richtung durch Gräben mit einer Breite von < 100 nm und in der divergierenden, adressierbaren Region weniger als 10 µm voneinander getrennt sind.^[73] Die elektrische Kontinuität dieser Nanodrähte haben wir über die elektrolytische Abscheidung des leitenden Polymers Polyanin (PANI) in den Nanogräben zwischen den Nanodrähten demonstriert. Wir haben die Nanodrähte individuell adressiert, mittels niedrig-auflösender (> 10 µm) Photolithographie unter Verwendung einer gedruckten Transparenzmaske im Kontaktmodus. Die beiden Nanodrähte dienten als Arbeitselektrode für die Abscheidung von PANI. Abbildungen 7b und c zeigen zwei parallele Nanodrähte, getrennt durch einen Graben von 30 nm, vor und nach erfolgter elektrolytischer Abscheidung. Der Graben zwischen den Drähten wurde durch die PANI-Abscheidung leitend; vor der Abscheidung sowie nach dem Wegätzen der Fasern war er nichtleitend.^[73]

3.4. Fertigung chemoresistiver Nanodrähte aus Palladium

Nanodrähte können mit Blick auf potentielle Anwendungen im Bereich der Sensorik interessant sein, da sie ein hohes Oberfläche/Volumen-Verhältnis aufweisen; diese Eigenschaft erlaubt die rasche Diffusion eines Analyten in den Draht hinein und aus ihm heraus (oder die rasche Adsorption/Desorption von seiner Oberfläche),^[84,85] hat einen starken Einfluss des adsorbierten Materials auf Eigenschaften wie die Leitfähigkeit zur Folge und sorgt für Respons- und Wiederfindungsraten, die denjenigen anderer auf Dünnfilmen oder feinfaserigen Netzwerken beruhender Instrumente und Anwendungen überlegen sind. Ein Beispiel für ein derartiges, nützliches Material im Bereich der Sensorik ist Palladium, da es nicht oxidationsanfällig ist und da es einen reproduzierbaren Rückgang der Leitfähigkeit (einen reproduzierbaren chemischen Widerstand) im Zuge der Adsorption von Wasserstoff aufweist. (Zudem ist es weich genug, um mittels Ultramikrotom ohne Fragmentierungsscheinungen zugeschnitten werden zu können.) Penner und Mitarbeiter stellten Palladiumnanodrähte her und untersuchten ihre Charakteristika sowie ihre Eignung als Wasserstoffsensoren.^[86] Diese Nanodrähte lassen sich unter Verwendung von Schablonen im Zuge elektrolytischer Abscheidung^[77] oder mittels Step-Edge-Dekoration von hochgradig orientiertem, pyrolytischem Graphit oder anderer Template herstellen.^[87] Wir haben Palladiumnanodrähte mit rechteckigem Querschnitt und hohem Abstandsmaß hergestellt, indem wir eine Zweistufensequenz anwendeten: iterative Oberflächenbearbeitung,^[88] gefolgt von Nanoskiving.^[74]

Um die Nanodrähte elektrisch zu charakterisieren, testeten wir diese auf ihre Eignung als Wasserstoffgassensoren. Dazu platzierten wir zunächst eine Epoxidharzscheibe mit fünf Palladiumnanodrähten ($w = 60 \text{ nm}$, $h = 80 \text{ nm}$) auf einem isolierenden Trägermaterial. Anschließend haben wir Goldelektroden mittels einer Schablone im Abstand von 10 µm abgeschieden (Abbildung 7d). Das Wegätzen der Epoxidharzmatrix legte die Seiten der Nanodrähte frei. Abbildung 7e zeigt drei Kurvenverläufe, die bei Auftragung der Stromdichte gegen die angelegte Spannung erhalten wurden. Die erste, „natürliche“ Kurve entspricht der Leitfähigkeit der Nanodrähte in der Laboratmosphäre. Die zweite, „H₂“, gibt die verringerte Leitfähigkeit der einer Wasserstoffatmosphäre ausgesetzten Nanodrähte wieder. Die dritte, „Kontrolle“, repräsentiert ein Kontrollexperiment, in dem wir die Nanodrähte einem Luftstrom aussetzten. Das Kontrollexperiment und die „natürliche“ Leitfähigkeitskurve weisen auf identische elektrische Eigenschaften hin. Aus dem Stromwert bei 10 mV und den Abmessungen der Nanodrähte errechneten wir die Leitfähigkeit zu $2.4 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Zum Vergleich liegt die Leitfähigkeit von massivem Palladium bei $9.5 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

3.5. Fertigung chemoresistiver Nanodrähte aus konjugierten Polymeren

Organische Halbleiter sind eine Klasse von Materialien, die aufgrund ihrer Eigenschaften (beispielsweise dem rever-

siblen Verhalten in Oxidations-Reduktions-Zyklen und der über den Vernetzungsgrad modifizierbaren Leitfähigkeit) für die chemische und biologische Sensorik potentiell attraktiv sind.^[89] Das Einbringen molekularer Erkennungsmerkmale in halbleitende, konjugierte Polymernanodrähte ist im Zuge der Synthese relativ unkompliziert, während die Modifikation von Kohlenstoffnanoröhren oder anorganischen Nanodrähten die der Fertigung nachgeschaltete Funktionalisierung der Oberfläche erfordert.^[90] Andere Anwendungsgebiete für konjugierte Polymernanodrähte finden sich in Bereichen des eindimensionalen Ladungstransports,^[91] der Feldeffekttransistoren,^[92] der Aktoren^[93] oder der Schaltungsträger.^[94]

Bislang hat sich noch keine Methode zur Herstellung von Polymernanodrähten durchgesetzt. Beispiele für Methoden, die zumindest einige der Kriterien bezüglich der Kosten, der Zugänglichkeit und der Anwendbarkeit auf verschiedene Materialen erfüllen, sind die elektrolytische Abscheidung unter Verwendung von Schablonen,^[77] Dip-Pen-Nanolithographie,^[44] Nanoprägelithographie^[95] sowie das Elektrospinnen^[96] – eine gut untersuchte Technik, mit der Matten oder ausgerichtete Ansammlungen von Nanodrähten hergestellt werden können.^[96] Craighead und Mitarbeiter nutzten Rasterelektronenmikroskopie,^[97] um einzelne Polyanilin-^[98] und Poly-(3-hexylthiophen)-Nanodrähte^[92] auf einem rotierenden Substrat aufzutragen, während Xia und Mitarbeiter einen Ansatz zur Abscheidung uniaxialer Ansammlungen von Nanofasern auf einer Reihe anorganischer und organischer Materialien entwickelten.^[99,100]

Indem wir eine Prozedur anwendeten, bei der mittels Rotationsbeschichtung erhaltene Filme konjugierter Polymere übereinander gestapelt werden, konnten wir dann mittels Nanoskiving rechtwinklige Nanodrähte mit hohem Abstandsmaß individuell, in Bündeln oder in paralleler Anordnung herstellen.^[75] Wir begannen mit dem alternierenden Abscheiden (Rotationsbeschichtung) zweier Polymere, Poly(benzimidazobenzophenanthrolin) (BB) und Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinyl) (MEH-PPV), auf demselben Substrat, sodass fünfzig 100 nm starke Lagen von BBL durch fünfzig 100 nm starke Lagen von MEH-PPV getrennt wurden. Ablösen dieses freistehenden, 10 µm dicken Films und anschließendes Zuschneiden senkrecht zur gemeinsamen Ebene der Lagen lieferte einen Querschnitt, der 100 nm breite Streifen der zwei konjugierten Polymere aufwies. Entfernen des MEH-PPV mittels Luftplasma lieferte parallel angeordnete BBL-Nanodrähte (Abbildungen 8a und b), und nach Auflösen des BBL in Methansulfonsäure wurden MEH-PPV-Nanodrähte erhalten (Abbildungen 8c und d). Abbildung 8e zeigt die Kurve, die bei der Auftragung der Stromdichte gegen die angelegte Spannung für eine Gruppe von MEH-PPV-Nanodrähten, wie sie in Abbildung 8d gezeigt sind, erhalten wird, wenn diese Ioddämpfen ausgesetzt wurden.

3.6. Anordnung verschiedenartiger Nanodrähte mittels magnetischer Verankerung

Eine der zentralen Herausforderungen bei der Weiterentwicklung von Entdeckungen zu technischen Anwendun-

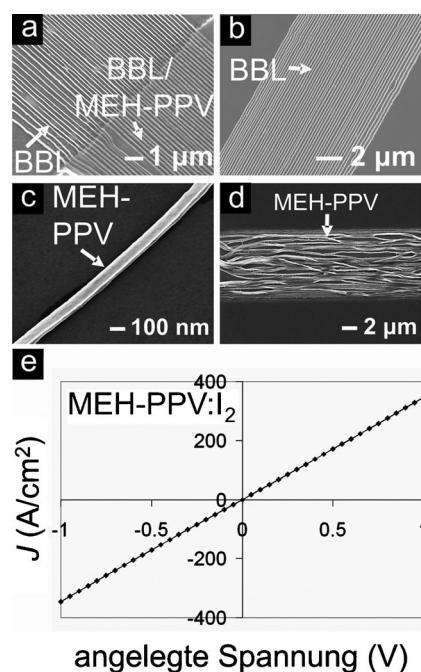


Abbildung 8. a) BBL-Nanodrähte vor (unten rechts) und nach (oben links) dem Wegätzen des Opferpolymers MEH-PPV mittels Luftplasma. Der ungeätzte Bereich wurde durch eine passende PDMS-Schablone geschützt. b) Eine Gruppe von 50 parallelen BBL-Nanodrähten mit 200 nm Abstandsmaß. c) Ein einzelner MEH-PPV-Nanodraht mit einem rechtwinkeligen Querschnitt von 100×100 nm. d) Eine Gruppe von 50 MEH-PPV-Nanodrähten. e) Die J - V -Kurve für MEH-PPV-Nanodrähte aus (d), dotiert mittels Ioddämpfen. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [75]. Copyright 2008, American Chemical Society.

gen in den Nanowissenschaften ist es, Fähigkeiten zu entwickeln, Nanostrukturen auf einer Oberfläche zu manipulieren und zu positionieren. Wir beziehen uns hier spezifisch auf Nanostrukturen, die mittels eines Bottom-up-Ansatzes wie der Flüssigphasensynthese^[66] oder des VLS-Mechanismus^[70] (vapor–liquid–solid) erhalten wurden. (In einer Top-down-Strategie lassen sich nur Strukturen innerhalb der durch die Photomaske vorgegebenen Bereiche erzeugen.) Das herkömmliche Prozedere zur Nutzbarmachung einer Nanostruktur, die in einem Bottom-up-Ansatz hergestellt worden ist, besteht darin, Strukturen lose auf einem Träger aufzubringen, und anschließend eine zufällig korrekt positionierte Struktur auszuwählen, wie beispielsweise einen Nanodraht, der zwei Elektroden miteinander verbindet oder der in der gewünschten Orientierung innerhalb eines Wellenleiters liegt. Je mehr Elemente ein System enthält – wie beispielsweise Nanodrähte, Wellenleiter, Elektroden oder Quantenpunkte – desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass die zufällige Zusammenstellung eine sinnvolle Geometrie liefert. Dieser Abschnitt behandelt eindimensionale Strukturen,^[3] doch sollten sich die beschriebenen Prozesse auch auf andere Strukturen anwenden lassen.

Es existieren zahlreiche Methoden zur individuellen oder bündelweisen Ausrichtung von Nanodrähten. Die Möglichkeiten zur Ausrichtung von Bündeln von Nanodrähten beinhalten die Ausrichtung von in einer Flüssigkeit suspendierten

Nanodrähten mittels Scherkräften,^[101–105] einschließlich der Ausrichtung im Wafer-Maßstab unter Verwendung von Luftblasen als Trägern,^[106] das Bürsten von Suspensionen von Nanodrähten über ein lithographisch gemustertes Trägermaterial zur Erzeugung von Bereichen hochgradig geordneter Nanodrähte auf exponierten Flächen^[107] sowie das Ausrichten der Nanodrähte in einer Langmuir-Blodgett-Technik.^[108] Methoden zur Positionierung und Ausrichtung beinhalten die Verwendung optischer^[109] und optoelektronischer Pinzetten,^[110] Methoden zur Manipulation durch direkten Kontakt mit Rastersonden^[111] und Mikromanipulatoren^[112] sowie elektrophoretisches Anordnen von Nanodrähten über vorgefertigte Muster aus Elektroden.^[113]

Beim Nanoskiving ist die Erzeugung der Epoxidharzscheiben – gewöhnlich wird das Epoxidharz als letzter Schritt der Produktionssequenz entfernt – eines der nützlichsten Merkmale dieser Technik. Die Scheiben sind mit dem bloßen Auge zu erkennen und können über die im Trägermaterial vorhandenen Strukturen gelegt werden – mitsamt den in ihnen enthaltenen Nanostrukturen. Wir haben eine Technik entwickelt, die Nanoskiving mit kontaktfreier, magnetischer Manipulation der Epoxidharzscheiben (magnetische Verankerung, „magnetic mooring“, Abbildung 9) verbindet. Der Schlüsselschritt dieser magnetischen Verankerung ist das simultane Einbetten ferromagnetischer Partikel (wir benutzten Nickelfilme oder -pulver) und metallischer oder polymerer Nanostrukturen, die es auszurichten gilt. In einer ersten Anwendung der magnetischen Verankerungstechnik überführten wir Epoxidharzscheiben, die Nickelpartikel und Goldnanodrähte enthielten, auf einen Träger, zusammen mit $\approx 5 \mu\text{L}$ Wasser. Die Scheiben schwammen auf dem Tropfen Wasser, waren demzufolge mobil und konnten mit einem externen, permanenten Magneten, der an einem Mikromanipulator angebracht war (Abbildung 9a), in Position gebracht und dort gehalten werden. Im Zuge des Verdampfens des Wassers setzten sich die Epoxidharzscheiben dann mit den in ihnen eingebetteten Nanostrukturen auf der Trägeroberfläche ab, mit einer mittleren Abweichung von $16 \mu\text{m}$ von der eigentlich angepeilten Position. Diese Ausrichtgenauigkeit ist relativ grob, doch ist sie für die meisten Anwendungen bereits von Nutzen. Abbildungen 9b und c zeigen sich kreuzende mono- und polykristalline Goldnanodrähte.

Um zu demonstrieren, dass es möglich ist, elektrisch leitende Verbindungen zwischen Nanodrähten verschiedenen Typs zu erhalten, platzierten wir einen einzelnen Nanodraht aus Poly(3-hexylthiophen) quer über eine Spalte zwischen zwei parallel angeordneten Goldnanodrähten. Diese geometrische Anordnung könnte sich einerseits zum Messen von Ladungstransporten in optoelektronischen Polymeren im Nanomaßstab, andererseits zur Fertigung chemischer Sensoren^[114] oder zur Herstellung von auf einzelnen Nanodrähten basierenden Feldeffekttransistoren^[92] als nützlich erweisen. Wir brachten zunächst zwei parallele Goldnanodrähte, eingebettet in derselben Epoxidharzscheibe, auf einem Träger auf. Zudem stellten wir einen Nanodraht ($100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ Querschnitt) aus Poly(3-hexylthiophen) her, der zusammen

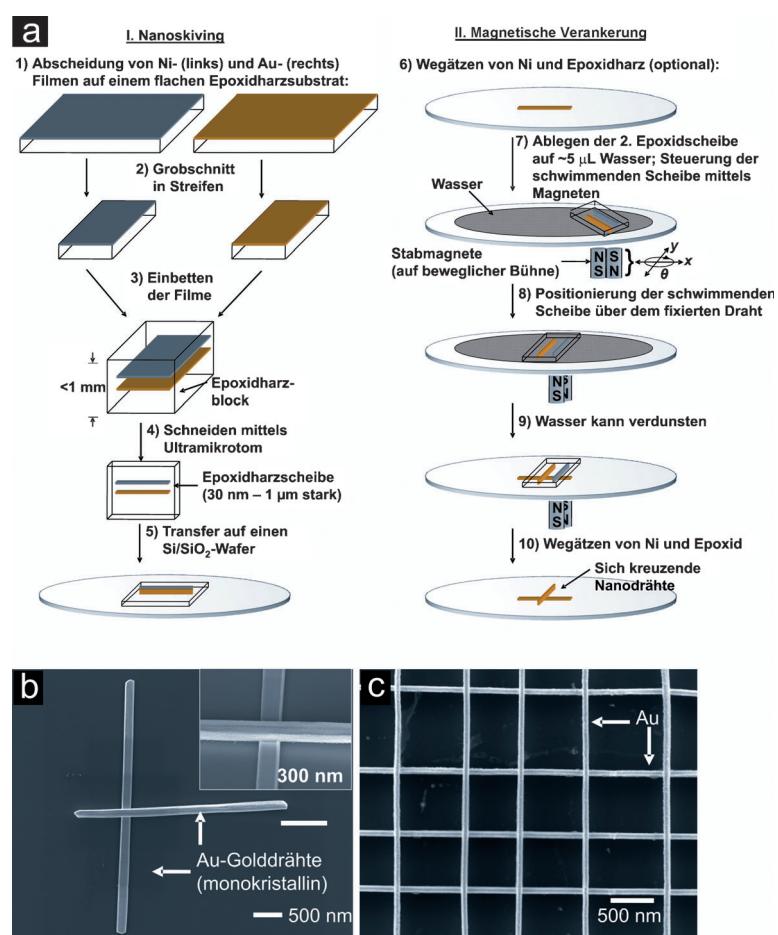


Abbildung 9. a) Schematische Darstellung der zur Fertigung (I. Nanoskiving) und Positionierung (II. magnetische Verankerung, magnetic mooring) von Nanodrähten eingesetzten Methode. b) Monokristalline und c) polykristalline Goldnanodrähte, hergestellt mittels Nanoskiving und positioniert mittels magnetischer Verankerung. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [74]. Copyright 2009, American Chemical Society.

mit Nickelpulver in Epoxidharz eingebettet war. Wir positionierten den Draht derart zwischen den zwei $50 \mu\text{m}$ voneinander entfernten Goldnanodrähten, dass er diese verband. Poly(3-hexylthiophen) durchläuft einen Übergang vom Isolator zum metallischen Leiter, wenn es mit Ioddämpfen behandelt wird.^[115] Anhand elektrischer Leitfähigkeitsmessungen an dem Polymernanodraht – unter Verwendung der Goldnanodrähte als Elektroden – konnte die An- bzw. Abwesenheit eines Iodkristalls in der Nähe des Nanodrahtes detektiert werden. Es sollte darüber hinaus möglich sein, diese Technik auf Vierpunktmetrischen anzuwenden, die es erlauben würden, den Kontaktwiderstand von dem wahren Widerstand des Nanodrahtes zu trennen.^[84]

3.7. Fertigung eines strukturierten Bulk-Heterokontakts konjugierter Polymere

Nanoskiving ist eine der wenigen Techniken zur Mustergestaltung im Nanomaßstab, bei der sich die Muster aus verschiedenen Materialien fertigen lassen, und bei der sich

die aus verschiedenen Materialien gefertigten Komponenten in der lateralen Dimension berühren. Die Ausbildung dicht gepackter Muster, die sich lateral berühren, könnte dazu beitragen, ein altes Problem im Bereich der organischen Photovoltaikzellen zu lösen: Die Fertigung einer Anordnung, in der zwei organische Halbleiter (Elektronendonator und Elektronenakzeptor) in der Größenordnung der Diffusion von Exzitonen, ungefähr 10 nm, lateral voneinander getrennt sind.^[116] Eine bleibende Herausforderung bei der Fertigung organischer Solarzellen ist, dass die Distanz (die Exziton-Diffusionslänge L_D), die ein Exziton vor seiner Auslösung zurücklegen kann, ungefähr zehnmal kleiner ist als die Dicke des Materials, welches für eine effiziente Absorption von Photonen nötig ist (100 bis 200 nm). Die Anordnung, die sowohl L_D als auch den Anforderungen für eine optimale Lichtausbeute gerecht wird, ist als strukturierter Bulk-Heterokontakt bekannt.^[117] Elektronendonator- und Elektronenakzeptorphasen sind in der Größenordnung von L_D gemischt; die Dicke der gemischten Anordnung beträgt 100–200 nm.

Wir nutzen Nanoskiving, um strukturierte Bulk-Heterokontakte zwischen zwei konjugierten Polymeren herzustellen. Der Prozess besteht aus drei Stufen: 1) Rotationsbeschichtung eines Kompositfilms mit 100 alternierenden Lagen von BBL (Elektronenakzeptor) und MEH-PPV (Elektronendonator); 2) Zusammenrollen dieses Multilagenfilms zu einer Spirale; und 3) Schneiden der Spirale mittels Nanoskiving.^[62] Der Querschnitt einer so erhaltenen Spiralscheibe wies eine verflochtene Anordnung der zwei Polymere auf. Die Stärke der Scheibe wurde über das Ultramikrotom bestimmt, und der Abstand der beiden Materialien wurde im Zuge der Rotationsbeschichtung festgelegt. Wir platzierten eine Scheibe zwischen zwei Arbeitselektroden (Zinn-dotiertes Indiumoxid (tin-doped indium oxide; ITO) und eutektisches Gallium-Indium-Gemisch (EGaIn)) mit verschiedenen Arbeitsaufgaben (Abbildung 10a), und wir konnten eine photovoltaische Antwort aufzeichnen, wenn wir die Anordnung mit weißem Licht bestrahlten (Abbildung 10b). Selektives Anregen von BBL (welches allein keinen photoelektrischen Effekt zeigt) mit rotem Licht (welches von MEH-PPV nicht absorbiert wird) bestätigte, dass der photovoltaische Effekt das Ergebnis eines photoinduzierten Ladungstransfers zwischen BBL und MEH-PPV war. Obwohl die Energieumwandlungsraten dieser Strukturen gering war (<0.1 %), halten wir diesen Ansatz zur Fertigung von Donor/Akzeptor-Heterokontakten zur Studie photophysikalischer Effekte für sinnvoll. Letztlich könnte dieser Ansatz neue Wege zur Herstellung von organischen Photovoltaik-Geräten aufzeigen.^[62]

4. Optische Anwendungen von mittels Nanoskiving erhaltenen Strukturen

4.1. Einleitung

Metallische Nanostrukturen mit wohldefinierten Geometrien im Nano- und Mikromafstab dienen als Bausteine innerhalb des Bereichs der Optik, der gemeinhin als Plasmonik bezeichnet wird.^[118,119] Ein Oberflächenplasmon ist ein

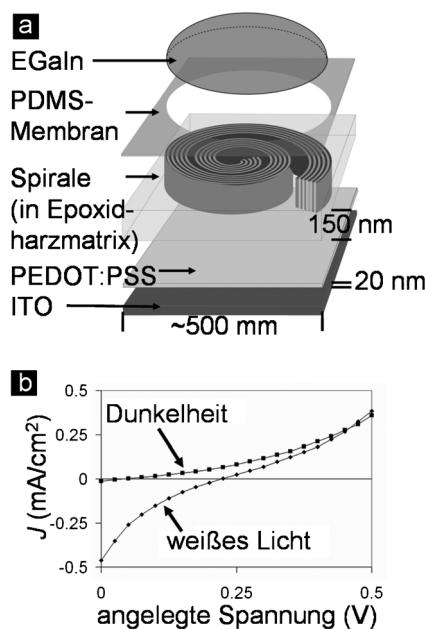


Abbildung 10. a) Schematische Darstellung eines Heterokontakts konjugierter Polymere, eingefasst zwischen zwei Arbeitselektroden mit asymmetrischen Arbeitsfunktionen. b) Bei Bestrahlung mit weißem Licht erzeugen die Übergänge einen photovoltaischen Effekt. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [62].

Oszillationsquant einer Ladung an einem Metall-Dielektrikum-Kontakt, welches durch elektromagnetische Strahlung hervorgerufen wird. Lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanzen (localized surface plasmon resonances; LSPRs) können in Nanopartikeln angeregt werden, deren Abmessungen wesentlich kleiner sind als die Wellenlänge der Anregung. Die Energie der Oberflächenplasmonenresonanz ist sowohl eine Funktion der Größe und der Gestalt eines Teilchens als auch seiner dielektrischen Umgebung.^[118] Anwendungen finden plasmonische Nanopartikel in optischen Filtern,^[120,121] als Substrate für optische Nachweise chemischer und biologischer Analyten mittels Oberflächenplasmonenresonanzen^[122] oder oberflächenverstärkter Raman-Streuung,^[123–125] als Substrate für verbesserte Leuchtkraft,^[126] als Materialien zur Steigerung der Absorption in Dünnschichten in Photovoltaik-Anlagen,^[127] als Metamaterialien^[7,128] mit negativen magnetischen Permeabilitäten^[129] und Brechungsindizes^[130] sowie als Materialien für perfekte Linsen^[131] und Tarnkappen.^[132]

Die kompliziertesten Anordnungen plasmonischer Strukturen werden unter Anwendung von Elektronenstrahlolithographie,^[133] fokussierter Ionenstrahlolithographie^[130] oder mittels direktem Laserschreiben^[134] erhalten. Es existiert zudem eine Anzahl chemischer, softlithographischer sowie in anderer Hinsicht unkonventioneller Ansätze zur Erzeugung plasmonischer Materialien.^[119] Flüssigphasensynthese kann zudem monokristalline, metallische Strukturen in verschiedenen Formen und aus verschiedenen Materialien erzeugen.^[66,135] Die Nanosphärenlithographie, maßgeblich vorangetrieben durch Van Duyne und Mitarbeiter, nutzt selbstorganisierende sphärische Partikel als Schablonen, wobei nur in den freien Zwischenräumen zwischen den Sphären das Auf-

dampfen von Metall auf der Oberfläche möglich ist.^[136,137] Rogers, Odom, Nuzzo und Mitarbeiter nutzten softlithographische Techniken wie das Strukturieren von Photolacken mittels winkelgetreuen phasenverschiebenden Masken^[138] oder die weiche Nanoprägelithographie,^[139] um Anordnungen von Nanolöchern in metallischen Filmen^[140] und pyramidalen Gehäusen^[141] zu erzeugen. Dieser Abschnitt beschreibt den Einsatz von Nanoskiving zur Erzeugung von Nanostrukturen für eine Vielfalt optischer Anwendungen.

4.2. Fertigung von Goldnanodrähten und großenabhängiger Oberflächenplasmonenresonanzen

Die Kombination von Strukturgebung oder Formung, Abscheidung von Dünnfilmen und Zuschneiden erlaubt die Kontrolle jeder einzelnen Dimension der mittels Nanoskiving erzeugten Strukturen.^[50] Plasmonische Anwendungen – beispielsweise bei Sensoren basierend auf Frequenzänderungen innerhalb lokalisierter Oberflächenplasmonenresonanzen, als optische Polarisationsfilter oder als Filter – erfordern eine einheitliche Absorption über Anordnungen von Nanopartikeln. Monodisperse Partikel genügen diesen Anforderungen, während polydisperse Partikel breit absorbieren.^[2] Abbildung 5 (Abschnitt 2.7) fasst eine Methode zur Herstellung kollinearer Anordnungen von optisch nicht unterscheidbaren Goldnanodrähten zusammen, die sich des Nanoskivings bedient.^[65] Die Querschnitte der Nanodrähte hatten Abmessungen von 10 nm × 30 nm; alle Nanodrähte waren 2 µm lang.

Das Bestrahlen von Gruppen dieser Nanodrähte regte Plasmonenresonanzen entlang ihrer transversalen Achsen an. Um die optische Homogenität der Nanodrähte zu testen, nahmen Xu et al. die Spektren von vier Nanodrähten getrennt auf. Die Nanodrähte wiesen deckungsgleiche Spektren gestreuten Lichts auf, was darauf hindeutet, dass sie geometrisch monodispers waren. Es wurde eine Rotverschiebung des gestreuten Lichts mit zunehmender Höhe beobachtet. Diese Beobachtung war im Einklang mit Simulationen innerhalb der Finite-Differenzen-Methode. Die Fähigkeit zur einfachen Bestimmung von Größe, Form und Zusammensetzung der metallischen Strukturen macht das Nanoskiving im Bereich optischer Anwendungen sehr nützlich.^[65]

4.3. Fertigung von monokristallinen Goldnanodrähten zum Einsatz als plasmonische Wellenleiter

Nanophotonische Instrumente, einschließlich photonisch integrierter Schaltkreise, erfordern das Wellenleiten optischer Energien im Sub-Wellenlängendimensionen.^[7,142] Strukturierte Metallstreifen können durch Verwendung von Oberflächenplasmonpolaritonen, die entlang einer Metall-Dielektrikum-Nahtstelle fortschreiten, Licht leiten, doch sind die Bemühungen, effiziente plasmonische Wellenleiter aus diesen Strukturen zu bilden, bislang an den zu rauen Oberflächen der polykristallinen, aufgedampften Filme gescheitert, die nicht zur Aufrechterhaltung des Wellenfortschritts über die nötigen Distanzen hinweg geeignet waren.^[143] Kürzlich haben Dilbacher und Mitarbeiter,^[144] aber auch

andere,^[145] zeigen können, dass qualitativ hochwertige Silbernanodrähte die Energie einfallender Photonen in Form von fortschreitenden Oberflächenplasmonpolaritonen, die sich entlang der longitudinalen Achse des Nanodrahtes bewegen, einfangen und leiten können (in Abschnitt 4.2 wurden lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanzen entlang der transversalen Achse angeregt). So ermöglichen beispielsweise mikrogefertigte Streifen aus Silber eine Laufstrecke von 2.5 µm, wohingegen monokristalline Silbernanodrähte Laufstrecken von 10 µm aufweisen, dank der geringen Verluste aufgrund der glatten Oberflächen.^[144] Goldnanodrähte sollten die Silbernanodrähte mit Blick auf bestimmte Anwendungen noch übertreffen, da Gold an Luft stabil ist. Wie dem auch sei, Studien an Oberflächenplasmonpolaritonen in Goldnanodrähten sind bislang nicht durchgeführt worden, teilweise aus dem einfachen Grund, dass die Herstellung von Silbernanodrähten bereits etabliert war.^[146]

Unter Anwendung einer Prozedur, die die chemische Synthese von Goldmikroplatten^[147] und Nanoskiving miteinander verband (Abbildung 11 a), waren wir in der Lage, kollineare Anordnungen von qualitativ hochwertigen, monokristallinen Nanodrähten zu erzeugen.^[61] Abbildung 11 b zeigt eine Dunkelfeldaufnahme, und Abbildung 11 c zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme. Um festzustellen, ob diese Nanodrähte dazu geeignet waren, Licht in Form von Oberflächenplasmonpolaritonen einzufangen und zu leiten, positionierten wir einen Nanodraht auf einem Prisma und beleuchteten dieses mit nicht-polarisiertem weißem Licht unter Totalreflexion. Wir orientierten den Nanodraht parallel zu den an der Oberfläche des Prismas auftretenden evaneszenten Wellen (Abbildung 11 d). Wir beobachteten Lichtstreuung an beiden Enden („Einlass“ und „Auslass“) des Nanodrahtes; Abbildung 11 e zeigt die Wellenlängenspektren von beiden Enden des Drahtes. Die Minima des Spektrums des Einlassendes und die Maxima des Spektrums des Auslassendes entsprechen den Wellenlängen, bei denen eine maximale Kopplung des Lichts mit dem Nanodraht aufgrund konstruktiver Interferenzen der Modi der Oberflächenplasmonpolaritonen, die zwischen den beiden Enden des Nanodrahtes reflektiert wurden, auftrat. Diese Wellenlängen entsprachen zudem denjenigen Wellen, die sich nach einem kompletten Umlauf selbst reproduzierten. Das Licht wurde nicht vom Zentrum des Nanodrahtes gestreut, da der Wellenvektor des Oberflächenplasmons größer ist als der des Lichts an Luft.^[61]

Diese monokristallinen plasmonischen Wellenleiter könnten prinzipiell aufeinander gestapelt oder auf einem mikrogefertigten polymeren Wellenleiter positioniert werden, beispielsweise mittels magnetischer Verankerung wie in Abschnitt 3.6 beschrieben.^[74] Dieser Prozess könnte zur Herstellung komplexerer Anordnungen von Elementen eingesetzt werden, um Instrumente bestehend aus mehreren Komponenten wie beispielsweise photonischen und plasmonischen Wellenleitern,^[142] halbleitenden Nanodrähten^[71] und Ein-Photonen-Emittern^[7] herzustellen.

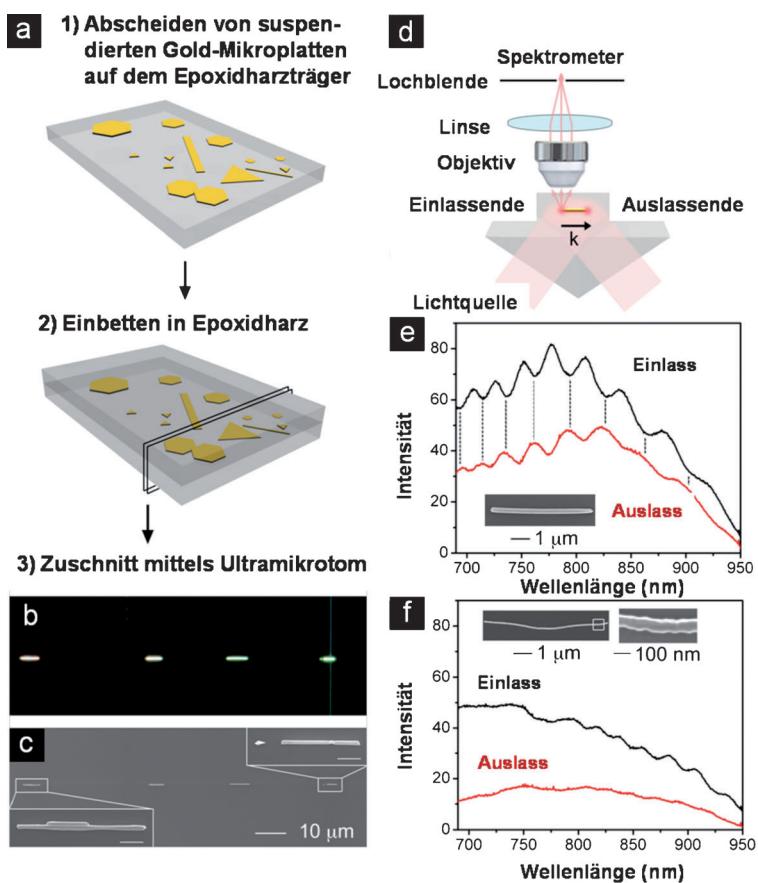


Abbildung 11. a) Prozedur zur Produktion von Nanodrähten durch Aufbringen, Einbetten und Zuschneiden von Goldmikroplatten. b) Dunkelfeld- und c) Raster-Elektronenmikroskopaufnahme einer Gruppe kollinearer, monokristalliner Nanodrähte. d) Schematische Darstellung der Orientierung eines Nanodrahtes auf einem Prisma in Bezug auf den Wellenvektor (k) des einfallenden weißen Lichts. e) Spektren von gestreutem Licht am Einlassende und am Auslassende des Nanodrahtes. Die Minima der Intensitäten am Einlassende und die Maxima der Intensitäten am Auslassende korrespondieren mit den Wellenlängen der maximalen Kopplung im Nanodraht (Fabry-Perot-Resonator). Streuungsspektren eines polykristallinen Nanodrahtes, hergestellt mittels Photolithographie, Aufdampfung und Nanoskiving. Die Spektren zeigen keine Anzeichen fortschreitender Resonatormodi. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit.[61]. Copyright 2008, American Chemical Society.

4.4. Fertigung von 2D-Anordnungen von Nanostrukturen

In den Abschnitten 4.2 und 4.3 wurden eindimensionale Nanostrukturen besprochen. Anwendungen wie optische Filter,^[120,121] Trägermaterialien für die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie^[8,123] oder Metamaterialien^[128,130,133,137] erfordern zweidimensionale Anordnungen von Nanostrukturen. Unter Anwendung eines Prozedere, welches das Replikatormenformen eines nanostrukturierten Templaats (wie beispielsweise einem Satz von Nanodrähten) in Epoxidharz mittels Softlithographie, das Aufdampfen von Dünnfilmen aus Metall auf diese Nanodrähte, das anschließende Einbetten sowie das Zuschneiden parallel zu der die Nanodrähte unterstützenden Ebene beinhaltet, haben wir zweidimensionale Anordnungen von Nanostrukturen unter Einbeziehung des Nanoskivings hergestellt. Abbildung 12 zeigt ein Beispiel. Zunächst haben wir mittels softlithographischer Prägung eine

Anordnung von Nanoposten aus Epoxidharz hergestellt. Diese Anordnung wurde einheitlich mittels Zerstäubungsbeschichtung mit einer Goldschicht überzogen, auf der elektrolytisch Polypyrrol (PPy) abgeschieden wurde, bevor eine zweite Goldschicht per Zerstäubungsbeschichtung aufgebracht wurde. Dieses Vorgehen lieferte eine Ansammlung von dreilagigen, koaxial angeordneten Nanoposten mit radikaliger Symmetrie. Werden diese so hergestellten Nanoposten dann anschließend in Epoxidharz eingebettet und zugeschnitten, erhält man Scheiben mit einer Ansammlung konzentrischer Ringe aus Gold, Polypyrrol und wieder Gold. Diese Anordnungen können praktisch auf alle Arten von Substraten transferiert

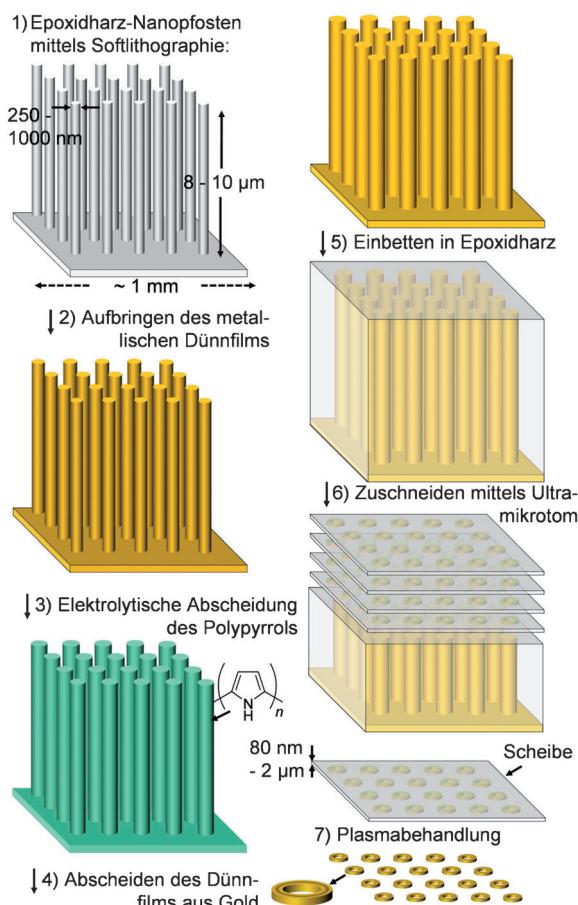


Abbildung 12. Zusammenfassung der Prozedur zur Fertigung konzentrischer Ringe mittels Abscheidung dünner Filme auf und anschließendem Zuschneiden von Nanoposten mit hohem Aspektverhältnis. Zerstäubungsbeschichtung lieferte einen Goldfilm auf einer Nanopostenansammlung (Schritt 1). Dieser Film diente anschließend als Arbeitselektrode zur electrolytischen Abscheidung von Polypyrrol (Schritt 2). Eine weitere Zerstäubungsbeschichtung resultierte dann in einer Ansammlung von Nanoposten mit Kern-Mantel-Kern-Mantel-Zusammensetzung (Schritt 3). Das Einbetten dieser Struktur in zusätzlichem Epoxidharz lieferte einen Block (Schritt 4). Das Zuschneiden dieses Blocks mittels Ultramikrotom führt zu Epoxidharzscheiben, die Nanostrukturen beherbergen (Schritt 5). Diese Strukturen können auf beliebige Substrate aufgebracht werden (nicht gezeigt). Die Behandlung mit Plasma führt zum gleichzeitigen Entfernen der Epoxidharzmatrix und des Polypyrrols zwischen den Goldringen (Schritt 6). Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [59]. Copyright 2010, American Chemical Society.

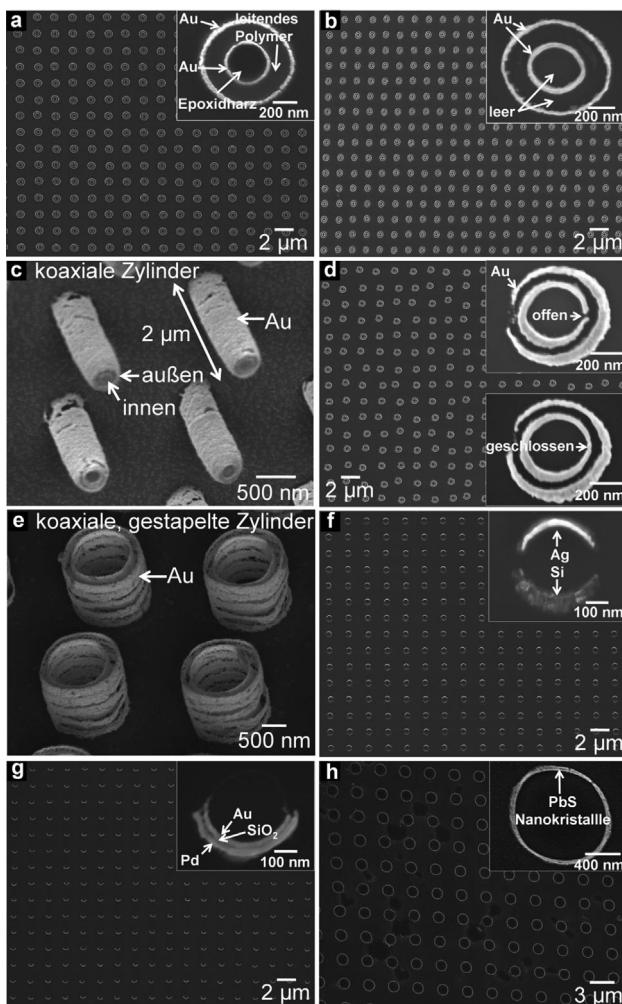


Abbildung 13. Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von zweidimensionalen Anordnungen von Nanostrukturen. a) Doppelringe aus Gold, getrennt durch eine Schicht Polypyrrol. b) Doppelringe aus Gold nach Plasmabehandlung zum Entfernen der organischen Bestandteile. c) Koaxiale Zylinder aus Gold, hergestellt durch das Abschneiden 2 μm starker Epoxidharzscheiben von dem gleichen Block, aus dem die in (b) gezeigten Ringe erhalten wurden. d) Gegenläufige, konzentrische Ringe aus Gold. Die Ansammlung enthält eine Mischung der beiden gezeigten Strukturen. e) Konzentrische, stehende Zylinder aus Gold. Die Zylinder sind segmentiert, da die Seitenwände der Siliciummaske aufgrund des angewendeten Bosch-Prozesses zum reaktiven Ionentiefenätzen abgerundet wurden. f) Sich gegenüberliegende Halbmonde aus Gold und Silber. g) Dreilagige Halbmonde aus Gold (innen), Siliciumdioxid (Mitte) und Palladium (außen). h) Ringe aus Bleisulfid-Nanokristallen, erhalten durch das Zuschneiden einer Anordnung von Epoxidharzposten, die mittels Tropfengussverfahren unter Verwendung einer Lösung der Kristalle in Hexan beschichtet wurden. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [59]. Copyright 2010, American Chemical Society.

werden. Optional können die organischen Komponenten mittels Plasmabehandlung entfernt werden. Der Ätzvorgang liefert eine Anordnung freistehender konzentrischer Ringe aus Gold. Abbildungen 13a–h zeigen eine Reihe von Strukturen, die wie vorgestellt oder über eine ähnliche Prozedur erhalten wurden.

Es gibt mindestens fünf wichtige Eigenschaften der über die geschilderten Prozesse erhaltenen Strukturen, die sich

nicht so einfach, wenn überhaupt, unter Verwendung anderer Techniken reproduzieren ließen: 1) Die Linienbreite der Strukturen werden durch die Stärke des Dünnfilms bestimmt, nicht durch die Abmessungen des ursprünglichen, topografischen Masters; daher muss den Abmessungen im Nanomaßstab nicht schon bei der Elektronenstrahlolithographie oder der fokussierten Ionenstrahlolithographie Rechnung getragen werden, um sie in den endgültigen Strukturen wiederzufinden; 2) die Höhe der Strukturen kann über einen weiten Bereich (80 nm–2 μm , wie in Abbildungen 13b und c gezeigt) eingestellt werden, indem einfach die Stärke der mit dem Ultramikrotom zu erhaltenen Scheiben eingestellt wird; 3) die in einem einzelnen Replikationsschritt zu erhaltenen Strukturen können aus zwei oder mehr Materialien in einer Ebene bestehen; 4) die Komponenten können sich in der lateralen Dimension berühren; und 5) mehrere Epoxidharzscheiben können aus einer einzigen eingebetteten Struktur erhalten werden (wir haben bis zu 60 aufeinander folgende Scheiben, jede 100 nm stark, aus einer einzigen eingebetteten Anordnung von 8 μm langen Gold-überzogenen Epoxidharzposten erhalten).^[59]

4.5. Plasmonische Eigenschaften zweidimensionaler Anordnungen von Nanostrukturen

In Abschnitt 4.2 haben wir sichtbare, lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanzen entlang der kurzen Achse von Goldnanodrähten betrachtet. Es ist auch möglich, lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanzen entlang des Umfangs eines Ringes, zweiteiliger Ringe und L-förmiger Gebilde anzuregen.^[56] Abbildung 14a zeigt Spektren im nahen bis mittleren Infrarotbereich zweier verschiedener Muster – einer zweidimensionalen Anordnung von Ringen mit einem Durchmesser von $d = 330$ nm (gestrichelte Linie), und einer Ansammlung von konzentrischen Ringen, in der der innere Ring einen Durchmesser von $d = 330$ nm und der äußere einen Durchmesser von $d = 730$ nm besitzt. Der einzelne Ring erzeugte eine Resonanz um 2.5 μm . Die Doppelringe liefern zwei Resonanzen (durchgehende Linie), bei denen die Resonanz des inneren Ringes einer höheren Energie im Vergleich mit dem einzelnen Ring gleicher Größe entsprach, was auf einen durch den äußeren Ring erzeugten Effekt zurückzuführen ist. Unsere Beobachtungen stimmten mit Berechnungen nach der Finite-Differenzen-Methode überein (Abbildung 14b). Die Strukturen verhielten sich wie frequenzselektive Oberflächen für IR-Kurzwellen.

Die Anordnungen der Ringe waren isotrop, und daher waren auch die Resonanzen nicht polarisationsabhängig. Um die Möglichkeiten zur Produktion anisotroper Strukturen für polarisationsabhängige Anwendungen auszuloten, erzeugten Lu et al. die in Abbildung 14c gezeigten, L-förmigen Strukturen durch eine Kombination von Prägung und Sichtlinienabscheidung von Gold.^[56] Abbildung 14d zeigt die Resonanz der Anordnung als Reaktion auf unpolarisiertes Licht. Sie besteht aus zwei eindeutigen Modi. Der Modus bei 8.4 μm wurde durch eine Oszillation entlang einer Linie, die die beiden Enden der L-förmigen Struktur verbindet, verursacht, welche wiederum durch linear-polarisiertes Licht hervorge-

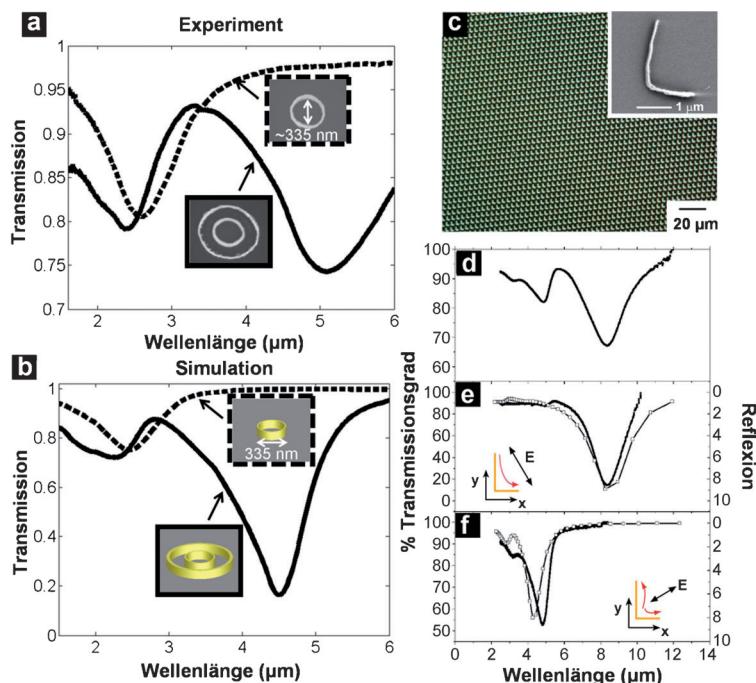


Abbildung 14. Infraspektrien von zweidimensionalen Anordnungen metallischer Nanostrukturen. a) Vergleich von Spektren einzelner Ringe (gestrichelte Linie) und Doppelringsystemen (durchgezogene Linie). b) Simulation der Spektren für die in (a) untersuchten Körper unter Verwendung der Finite-Differenzen-Methode. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [59]. Copyright 2010, American Chemical Society. c) Dunkelfeldaufnahme einer Anordnung L-förmiger Strukturen. Der Einschub ist eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer einzelnen Struktur. d) Mittelwellen-IR-Transmissionsspektrum der Anordnung, angeregt durch unpolarisiertes Licht. e, f) Transmissionsspektren der Strukturen, wenn das Licht parallel (e) oder senkrecht (f) zu der Linie, die die beiden Enden der L-förmigen Struktur verbindet, polarisiert ist. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [56]. Copyright 2007, American Chemical Society.

rufen wurde, das parallel zu dieser Linie eingestrahlt wurde (Abbildung 14e). Der Modus bei 4.8 μm wurde durch Licht angeregt, welches senkrecht zu der Linie, die die beiden Enden der L-Form verbindet, polarisiert war (Abbildung 14f). Diese Polarisation halbiert die Struktur in zwei orthogonale Bereiche, die in Phase schwingen. Auch diese Beobachtungen waren mit Berechnungen nach der Finite-Differenzen-Methode in Übereinstimmung.^[56]

4.6. Integration von plasmonischen Anordnungen mit optischen Fasern

Die dünnen Epoxidharzscheiben, in denen die Strukturen nach dem Nanoskiving eingebettet sind, bieten eine Handhabe, um diese Anordnungen von Strukturen auf Substrate zu übertragen.^[59] Daher scheint das Nanoskiving insbesondere (wenn nicht gar auf eine einzigartige Art und Weise) dazu geeignet, eine der größten Herausforderungen innerhalb der Optik zu lösen – die Modifizierung freier Facetten optischer Fasern mit Anordnungen von Nanostrukturen. Mögliche Anwendungen modifizierter optischer Fasern beruhen auf der Fähigkeit, die Emission von Fasern mittels Filtern und Polarisatoren zu kontrollieren;^[150] so z.B. bei der Fertigung

von Sensoren für die markierungsfreie In-situ-Detektion von chemischen und biologischen Analyten mittels oberflächenverstärkter Raman-Streuung^[148] oder lokalisierter Oberflächenplasmonenresonanzen.^[149] Wie dem auch sei, das Aufbringen plasmonischer Strukturen auf (oder die Bildung dieser Anordnungen auf) freien Facetten von Fasern ist mit herkömmlichen Methoden nicht unkompliziert. Photolithographisches Prägen der Facetten von Fasern würde das Aufbringen, die Belichtung und die Bearbeitung eines Photolackes auf einer kleinen Fläche ($d = 100 \mu\text{m}$) bedeuten, vorausgesetzt, die Faser konnte auf eine Art und Weise korrekt positioniert werden.^[24] Beispiele für unkonventionelle Methoden zur Integration von plasmonischen Elementen mit optischen Fasern beinhalten anisotropes Ätzen zur Herstellung von Anordnungen spitzer Kegel^[151] und das Transferieren von mittels Elektronenstrahlolithographie erhaltenen Goldstrukturen von einer Oberfläche, an der das Gold nur schwach haftet.^[124]

Abbildung 15 fasst eine Methode zusammen, die wir zur Auftragung von Anordnungen metallischer Nanostrukturen auf die Facetten von Fasern entwickelt haben.^[152] Dies gelang, indem wir die mittels Nanoskiving erhaltenen Epoxidharzscheiben, die auf der Wasseroberfläche schwammen, mithilfe der Spitze der optischen Faser in das Wasser eintauchten. Wenn dann die eingetauchten Epoxidharzscheiben zusammen mit der Faser aus dem zum Ultramikrotom gehörenden Wasserbad herausgenommen werden, haften sie an der Spitze der Faser. Nachdem das Wasser an der Spitze der Faser verdunstet ist, können die Nanostrukturen mittels Plasmabehandlung unter Verwendung eines gewöhnlichen Plasmagenerators im Labormaßstab (1 Torr, 100 W, 10 min) auf der Facette der Faser vom Epoxidharz befreit werden (Abbildungen 15b und c).

5. Zusammenfassung und Ausblick

Nanoskiving ist eine experimentell simple Methode zur Erzeugung von Nanostrukturen für optische und elektronische Anwendungen, wobei derzeit die optischen Anwendungen weitaus weiter entwickelt sind als die elektronischen. Das Equipment, welches zum Nanoskiving benötigt wird, ist weit weniger kostspielig (um den Faktor 10–20) und viel weiter verbreitet als die Elektronenstrahl- und fokussierten Ionenstrahlschreiber, die häufig zur Herstellung von Nanostrukturen verwendet werden. Durch das Nanoskiving wird der Schritt des Zuschneidens als Element zum Replizieren von Mustern und zur Generierung charakteristischer Merkmale im Nanomaßstab eingeführt; es ist ein analoger Schritt zum „Drucken“ und „Prägen“ in der Softlithographie und zum „Belichten“ in der Photolithographie. Obgleich die komplexesten Strukturen, die mittels Nanoskiving produziert werden, ein topographisch gemustertes Templat benötigen, haben die Abmessungen im Nanomaßstab in diesem Templat nicht ihren Ursprung. Sie werden vielmehr über die Stärke des Dünnpfils bestimmt, der auf der Oberfläche eines aus Epoxidharz bestehenden Trägers aufgebracht wird (mittels

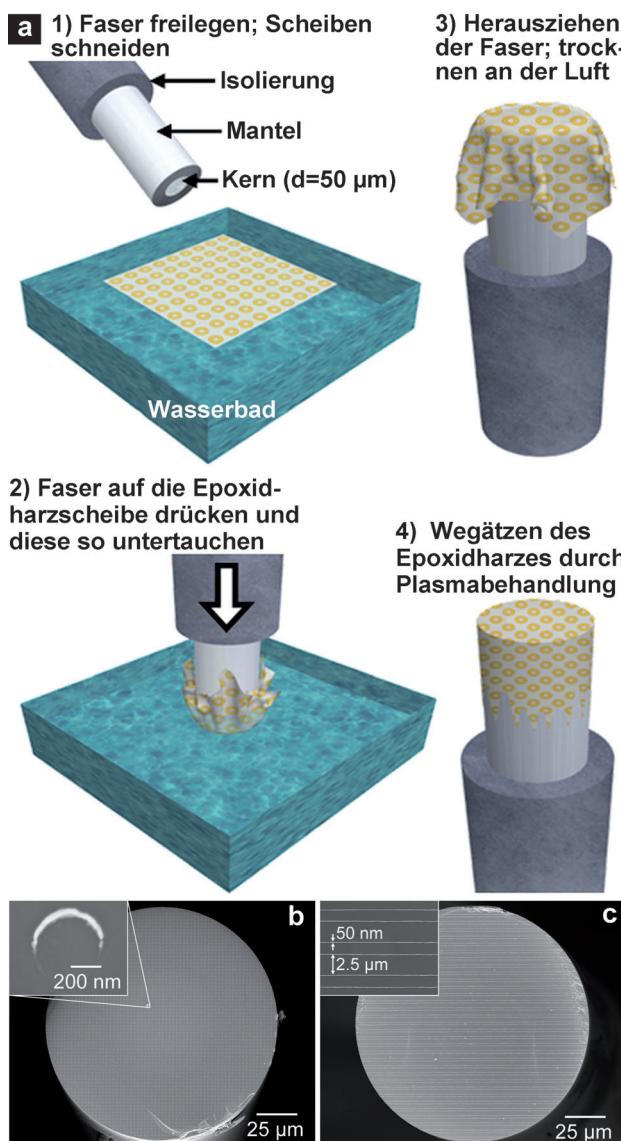


Abbildung 15. a) Prozedur für den Transfer von Anordnungen plasmatischer Nanostrukturen auf die freien Facetten optischer Fasern.
b) Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer Facette einer optischen Faser, auf die eine rechtwinklige Anordnung von Halbmonden aus Gold aufgebracht ist. c) Eine Facette, die eine Anordnung paralleler Goldnanodrähte trägt. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [152]. Copyright 2011, American Chemical Society.

Aufdampfung, Zerstäubungsbeschichtung, Rotationsbeschichtung oder chemischer Abscheidung). In diesem Sinne dient das Nanoskiving gleichzeitig als Technik zur Prägung und zur Replizierung von Informationen im Nanomaßstab. Diese Charakteristik hat kein Analogon in einer der anderen Techniken zur Nanofertigung.

Nanoskiving weist eine niedrige Eintrittsbarriere auf, sowohl im Sinne von Startkapital als auch im Bezug auf die Lernkurve. Die ersten Schritte aller Prozeduren, die in diesem Aufsatz behandelt wurden – wie beispielsweise soft-lithographisches Prägen und die Dünnpfilmbeschichtung – sind wohletabliert, in der Literatur genau beschrieben und weit verbreitet.^[153] Der potentielle Anwender kann nach einem

nur halbtägigen Training und ein paar Übungsläufen qualitativ hochwertige Nanostrukturen produzieren. Zusätzliche Übung verkürzt den Zeitbedarf zur Ausrichtung der Probe und zum Zuschneiden. Die Qualität der erhaltenen Nanostrukturen hängt hauptsächlich von der Präparation des Epoxidharzblocks ab – Prägen, Abscheiden, Einbetten und Orientieren – und nicht so sehr von dem Zuschneiden an sich.

Wie jede Technik hat auch das Nanoskiving seine Nachteile. Es ist auf die Herstellung von sich nicht überschneidenden Linienmustern beschränkt (sich schneidende Muster können jedoch durch ein Übereinanderstapeln mehrerer Epoxidharzscheiben erhalten werden). Die Technik funktioniert am besten für Polymere und Metalle, die weicher als Platin sind; ausgeprägte Fragmentierungsneigung brüchiger Materialien – harte Metalle, kristalline Oxide sowie einige amorphe Halbleiter – limitieren die generelle Anwendbarkeit (obgleich die Anzahl der Materialien, die sich mittels Nanoskiving bearbeiten lassen, sehr groß ist). Das Nanoskiving erfährt all die Nachteile, die mit der Ultramikrotomie einhergehen, insbesondere Riefenbildung und Kompression. Die Riefenbildung kann weitestgehend unterbunden werden, wenn in einer Umgebung frei von harten Staubpartikeln gearbeitet wird. Kompression hat zwei nachteilige Effekte: Erstens führt sie zur Stauchung ursprünglich quadratischer Anordnungen von Nanostrukturen zu rechteckigen Anordnungen (8.5 % Kompression im Fall von UVO-114). Zweitens übt sie auf eingebettete Dünnpfilme, die parallel zur Schnittrichtung liegen, eine Druckspannung aus, die Fragmentierungen dieser Segmente fördert. Durch den Einsatz oszillierender Messer sowie anderer Methoden^[64, 154] werden diese schädlichen Effekte umso mehr abgemildert werden, je weiter sich das Nanoskiving entwickelt.^[155]

Es gibt zahlreiche zukunftsweisende Anwendungen für das Nanoskiving. Innerhalb der Optik sind die beiden hervorstechendsten: 1) die Fähigkeit, Strukturen aus verschiedenen Materialien erzeugen zu können, und 2) die Möglichkeit zur Integration von Anordnungen metallischer Nanopartikel mit optischen Fasern und anderen Komponenten. Die Fertigung dreidimensionaler Strukturen von Metamaterialien ist ebenfalls ein potentiell wichtiges Einsatzgebiet für das Nanoskiving.^[130, 133] Das Stapeln und Laminieren von Strukturen könnte ein Weg zu dreidimensionalen Arrangements mit verschiedenen Geometrien und Kompositionen innerhalb oder zwischen den Lagen darstellen.^[59, 74] Andere Gebiete, in denen das Nanoskiving Potential hat, ist die Elektrochemie,^[80] das Prägen magnetischer Partikel im Nanomaßstab zur digitalen Datenspeicherung,^[156] das Herstellen von Membranen für großen- oder formbasierte Diffusionsprozesse,^[157] die Fertigung von Instrumenten zur Energiespeicherung und -umwandlung^[158] sowie das Prägen funktionaler Oberflächen im Bereich der Biologie.^[159]

Die Fähigkeit zur sequentiellen Herstellung von Querschnitten – quasi Kopien – von Strukturen legt nahe, dass das dünne Zuschneiden innerhalb der verarbeitenden Industrie von Nutzen sein könnte. Das größte Hindernis auf dem Weg zur Weiterentwicklung des Nanoskivings von einer Technik für die Forschung zu einem Werkzeug für die verarbeitende Industrie ist das Ersetzen der manuellen Handgriffe (Ausrichten der eingebetteten Strukturen mit Blick auf die Klinge

und das Einsammeln der Scheiben aus dem Wasserbad) durch automatisierte Vorgänge. Eine neuerliche technologische Entwicklung – Zweirollen-Drehultramikrotomie – sticht als eine mit Blick auf Hochdurchsatz- und großflächiges Nanoskiving potentiell nützliche Errungenschaft hervor.^[160] Nanoskiving könnte letztlich neue Wege zur Nanoproduktion durch Zuschneiden aufzeigen.

Diese Arbeit wurde unterstützt durch die National Science Foundation unter der Fördernummer PHY-0646094 und durch das Office of Naval Research unter der Fördernummer N0014-10-1-0942. Die Autoren machen Gebrauch von gemeinsam genutzten Einrichtungen, die durch die NSF unter dem Programm MRSEC (DMR-0213805 und DMR-0820484) unterstützt werden. Teile dieser Arbeit wurden unter Verwendung von Einrichtungen am Center for Nanoscale Systems (CNS), einem Mitglied des National Nanotechnology Infrastructure Network (NNIN), welches von der National Science Foundation unter dem NSF Award no. ECS-0335765 unterstützt wird, durchgeführt. CNS ist Teil der Faculty of Arts and Sciences an der Harvard University. D.J.L. dankt der American Chemical Society, Division of Organic Chemistry für ein von Novartis finanziertes Graduiertenstipendium. Die Autoren danken Dr. Heiko Lange, Lüdenscheid, für die Übersetzung ins Deutsche.

Eingegangen am 10. Februar 2011
Online veröffentlicht am 13. Juli 2011

- [1] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545.
- [2] P. Mulvaney, *MRS Bull.* **2001**, *26*, 1009.
- [3] P. Avouris, *Phys. Today* **2009**, *62*, 34.
- [4] G. M. Whitesides, D. J. Lipomi, *Faraday Discuss.* **2009**, *143*, 373.
- [5] R. F. Pease, S. Y. Chou, *Proc. IEEE* **2008**, *96*, 248.
- [6] B. Y. S. Kim, J. T. Rutka, W. C. W. Chan, *N. Engl. J. Med.* **2010**, *363*, 2434.
- [7] A. V. Akimov, A. Mukherjee, C. L. Yu, D. E. Chang, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, H. Park, M. D. Lukin, *Nature* **2007**, *450*, 402.
- [8] E. Cubukcu, N. F. Yu, E. J. Smythe, L. Diehl, K. B. Crozier, F. Capasso, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2008**, *14*, 1448.
- [9] B. D. Gates, Q. B. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1171.
- [10] C. G. Willson, B. J. Roman, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1323.
- [11] R. K. Cavin, V. V. Zhirnov, D. J. C. Herr, A. Avila, J. Hutchby, *J. Nanopart. Res.* **2006**, *8*, 841.
- [12] M. Lundstrom, *Science* **2003**, *299*, 210.
- [13] M. Gower, *Microlithogr. World* **2004**, *13*, 16.
- [14] H. Ito, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2008**, *21*, 475.
- [15] J. López-Gejo, J. T. Kunjappu, J. Zhou, B. W. Smith, P. Zimmerman, W. Conley, N. J. Turro, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3641.
- [16] K. Ronse, *C. R. Phys.* **2006**, *7*, 844.
- [17] C. A. Mack, *IEEE Spectrum* **2008**, *45*, 46.
- [18] D. Bratton, D. Yang, J. Y. Dai, C. K. Ober, *Polym. Adv. Technol.* **2006**, *17*, 94.
- [19] C. N. Berglund, R. C. Leachman, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* **2010**, *23*, 39.
- [20] C. G. Wilson, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2009**, *22*, 147.
- [21] B. J. Wiley, D. Qin, Y. N. Xia, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3554.
- [22] Y. N. Xia, E. Kim, X. M. Zhao, J. A. Rogers, M. Prentiss, G. M. Whitesides, *Science* **1996**, *273*, 347.
- [23] D. H. Kim, J. A. Rogers, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4887.
- [24] E. J. Smythe, M. D. Dickey, G. M. Whitesides, F. Capasso, *ACS Nano* **2009**, *3*, 59.
- [25] Y. N. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 550.
- [26] C. Goh, K. M. Coakley, M. D. McGehee, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1545.
- [27] Q. B. Xu, B. T. Mayers, M. Lahav, D. V. Vezenov, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 854.
- [28] Y. N. Xia, J. J. McClelland, R. Gupta, D. Qin, X. M. Zhao, L. L. Sohn, R. J. Celotta, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 147.
- [29] E. Kim, Y. N. Xia, X. M. Zhao, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 651.
- [30] N. L. Jeon, I. S. Choi, B. Xu, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 946.
- [31] R. S. Kane, S. Takayama, E. Ostuni, D. E. Ingber, G. M. Whitesides, *Biomaterials* **1999**, *20*, 2363.
- [32] Y. N. Xia, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1997**, *13*, 2059.
- [33] H. A. Biebuyck, N. B. Larsen, E. Delamarche, B. Michel, *IBM J. Res. Dev.* **1997**, *41*, 159.
- [34] Y. N. Xia, D. Qin, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 1015.
- [35] T. B. Cao, Q. B. Xu, A. Winkleman, G. M. Whitesides, *Small* **2005**, *1*, 1191.
- [36] M. Q. Xue, Y. H. Yang, T. B. Cao, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 596.
- [37] D. J. Shir, S. Jeon, H. Liao, M. Highland, D. G. Cahill, M. F. Su, I. F. El-Kady, C. G. Christodoulou, G. R. Bogart, A. V. Hamza, J. A. Rogers, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 12945.
- [38] J. Maria, S. Jeon, J. A. Rogers, *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *166*, 149.
- [39] J. A. Rogers, K. E. Paul, R. J. Jackman, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 2658.
- [40] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 3114.
- [41] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, *Science* **1996**, *272*, 85.
- [42] T. C. Bailey, S. C. Johnson, S. V. Sreenivasan, J. G. Ekerdt, C. G. Willson, D. J. Resnick, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2002**, *15*, 481.
- [43] R. Garcia, R. V. Martinez, J. Martinez, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 29.
- [44] W. Shim, A. B. Braunschweig, X. Liao, J. N. Chai, J. K. Lim, G. F. Zheng, C. A. Mirkin, *Nature* **2011**, *469*, 516.
- [45] K. Salaita, Y. H. Wang, J. Fragala, R. A. Vega, C. Liu, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7220.
- [46] L. G. Rosa, J. Liang, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 483001.
- [47] J. L. Gong, D. J. Lipomi, J. D. Deng, Z. H. Nie, X. Chen, N. X. Randall, R. Nair, G. M. Whitesides, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2702.
- [48] T. F. Malis, D. Steele, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, *199*, 3.
- [49] W. Villiger, A. Bremer, *J. Struct. Biol.* **1990**, *104*, 178.
- [50] Q. B. Xu, R. M. Rioux, M. D. Dickey, G. M. Whitesides, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1566.
- [51] J. Hill, *The Construction of Timber*, Imperial Academy, London, **1770**.
- [52] D. C. Pease, K. R. Porter, *J. Cell Biol.* **1981**, *91*, 287s.
- [53] B. M. Bracegirdle, *A History of Microtechnique*; Cornell University Press, Ithaca, **1978**.
- [54] J. N. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Analysis*, 3. Aufl., Springer, Berlin, **2003**.
- [55] J. D. Acetarin, E. Carlemalm, E. Kellenberger, W. Villiger, *J. Electron Microsc. Tech.* **1987**, *6*, 63.
- [56] Q. B. Xu, J. M. Bao, R. M. Rioux, R. Perez-Castillejos, F. Capasso, G. M. Whitesides, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2800.
- [57] D. J. Lipomi, R. V. Martinez, R. M. Rioux, L. Cademartiri, W. F. Reus, G. M. Whitesides, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 2503.
- [58] A. Antonovsky, *Microsc. Res. Tech.* **1995**, *31*, 300.

- [59] D. J. Lipomi, M. A. Kats, P. Kim, S. H. Kang, J. Aizenberg, F. Capasso, G. M. Whitesides, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4017.
- [60] Q. Xu, R. M. Rioux, G. M. Whitesides, *ACS Nano* **2007**, *1*, 215.
- [61] B. J. Wiley, D. J. Lipomi, J. M. Bao, F. Capasso, G. M. Whitesides, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3023.
- [62] D. J. Lipomi, R. C. Chiechi, W. F. Reus, G. M. Whitesides, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3469.
- [63] T. R. Matzelle, H. Gnaegi, A. Ricker, R. Reichelt, *J. Microsc.* **2003**, *209*, 113.
- [64] J. C. Jesior, *J. Ultrastruct. Mol. Struct. Res.* **1986**, *95*, 210.
- [65] Q. B. Xu, J. M. Bao, F. Capasso, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3631.
- [66] Y. Xia, Y. J. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 62; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60.
- [67] C. Burda, X. B. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025.
- [68] J. Robertson, *Rep. Prog. Phys.* **2006**, *69*, 327.
- [69] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183.
- [70] Y. N. Xia, P. D. Yang, Y. G. Sun, Y. Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. D. Yin, F. Kim, Y. Q. Yan, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 353.
- [71] A. L. Falk, F. H. L. Koppens, C. L. Yu, K. Kang, N. D. Snapp, A. V. Akimov, M. H. Jo, M. D. Lukin, H. Park, *Nat. Phys.* **2009**, *5*, 475.
- [72] Q. B. Xu, B. D. Gates, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1332.
- [73] M. D. Dickey, D. J. Lipomi, P. J. Bracher, G. M. Whitesides, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4568.
- [74] D. J. Lipomi, F. Ilievski, B. J. Wiley, P. B. Deotare, M. Lonçar, G. M. Whitesides, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3315.
- [75] D. J. Lipomi, R. C. Chiechi, M. D. Dickey, G. M. Whitesides, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2100.
- [76] K. Ramanathan, M. A. Bangar, M. H. Yun, W. F. Chen, A. Mulchandani, N. V. Myung, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1237.
- [77] M. H. Yun, N. V. Myung, R. P. Vasquez, C. S. Lee, E. Menke, R. M. Penner, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 419.
- [78] A. Bezryadin, C. Dekker, G. Schmid, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 1273.
- [79] R. Holzel, N. Calander, Z. Chiragwandi, M. Willander, F. F. Bier, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 128102.
- [80] R. W. Murray, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2688.
- [81] N. J. Tao, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 173.
- [82] E. A. Weiss, J. K. Kriebel, M. A. Rampi, G. M. Whitesides, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2007**, *365*, 1509.
- [83] J. B. Lassiter, J. Aizpurua, L. I. Hernandez, D. W. Brandl, I. Romero, S. Lal, J. H. Hafner, P. Nordlander, N. J. Halas, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1212.
- [84] H. Q. Liu, J. Kameoka, D. A. Czaplewski, H. G. Craighead, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 671.
- [85] D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537.
- [86] E. C. Walter, F. Favier, R. M. Penner, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 1546.
- [87] E. C. Walter, B. J. Murray, F. Favier, G. Kaltenpoth, M. Grunze, R. M. Penner, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11407.
- [88] E. A. Weiss, G. K. Kaufman, J. K. Kriebel, Z. Li, R. Schalek, G. M. Whitesides, *Langmuir* **2007**, *23*, 9686.
- [89] M. E. Roberts, A. N. Sokolov, Z. N. Bao, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3351.
- [90] K. Ramanathan, M. A. Bangar, M. Yun, W. Chen, N. V. Myung, A. Mulchandani, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 496.
- [91] J. L. Duvail, P. Retho, V. Fernandez, G. Louarn, P. Molinie, O. Chauvet, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18552.
- [92] H. Q. Liu, C. H. Reccius, H. G. Craighead, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 253106.
- [93] E. Smela, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 481.
- [94] S. Samitsu, T. Shimomura, K. Ito, M. Fujimori, S. Heike, T. Hashizume, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 233103.
- [95] B. Dong, N. Lu, M. Zelmann, N. Kehagias, H. Fuchs, C. M. S. Torres, L. F. Chi, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1937.
- [96] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5770; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5670.
- [97] J. Kameoka, D. Czaplewski, H. Q. Liu, H. G. Craighead, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1503.
- [98] Siehe Lit. [84].
- [99] G. Li, V. Shrotriya, J. S. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 864.
- [100] J. T. McCann, J. I. L. Chen, D. Li, Z. G. Ye, Y. N. Xia, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *424*, 162.
- [101] C. A. Stover, D. L. Koch, C. Cohen, *J. Fluid Mech.* **1992**, *238*, 277.
- [102] Z. H. Zhong, D. L. Wang, Y. Cui, M. W. Bockrath, C. M. Lieber, *Science* **2003**, *302*, 1377.
- [103] Y. Cui, C. M. Lieber, *Science* **2001**, *291*, 851.
- [104] Y. Huang, X. F. Duan, Q. Q. Wei, C. M. Lieber, *Science* **2001**, *291*, 630.
- [105] B. Messer, J. H. Song, P. D. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10232.
- [106] G. H. Yu, A. Y. Cao, C. M. Lieber, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 372.
- [107] Z. Y. Fan, J. C. Ho, Z. A. Jacobson, R. Yerushalmi, R. L. Alley, H. Razavi, A. Javey, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 20.
- [108] S. Jin, D. M. Whang, M. C. McAlpine, R. S. Friedman, Y. Wu, C. M. Lieber, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 915.
- [109] P. J. Pauzauskis, A. Radenovic, E. Trepagnier, H. Shroff, P. D. Yang, J. Liphardt, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 97.
- [110] A. Jamshidi, P. J. Pauzauskis, P. J. Schuck, A. T. Ohta, P. Y. Chiou, J. Chou, P. D. Yang, M. C. Wu, *Nat. Photonics* **2008**, *2*, 86.
- [111] H. W. C. Postma, A. Sellmeijer, C. Dekker, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1299.
- [112] D. J. Sirbuly, M. Law, P. Pauzauskis, H. Q. Yan, A. V. Maslov, K. Knutson, C. Z. Ning, R. J. Saykally, P. D. Yang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 7800.
- [113] P. A. Smith, C. D. Nordquist, T. N. Jackson, T. S. Mayer, B. R. Martin, J. Mbainyo, T. E. Mallouk, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 1399.
- [114] M. Q. Xue, Y. Zhang, Y. L. Yang, T. B. Cao, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2145.
- [115] R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 93.
- [116] B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 62; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58.
- [117] K. M. Coakley, M. D. McGehee, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4533.
- [118] S. A. Maier, H. A. Atwater, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 011101.
- [119] M. E. Stewart, C. R. Anderton, L. B. Thompson, J. Maria, S. K. Gray, J. A. Rogers, R. G. Nuzzo, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 494.
- [120] J. C. Love, K. E. Paul, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 604.
- [121] D. M. Wu, N. Fang, C. Sun, X. Zhang, W. J. Padilla, D. N. Basov, D. R. Smith, S. Schultz, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 201.
- [122] A. K. Sharma, R. Jha, B. D. Gupta, *IEEE Sens. J.* **2007**, *7*, 1118.
- [123] K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, R597.
- [124] E. J. Smythe, M. D. Dickey, J. M. Bao, G. M. Whitesides, F. Capasso, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1132.
- [125] X. F. Liu, C. H. Sun, N. C. Linn, B. Jiang, P. Jiang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14804.
- [126] E. Fort, S. Gresillon, *J. Phys. D* **2008**, *41*, 013001.
- [127] P. Peumans, V. Bulovic, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2650.
- [128] T. A. Klar, A. V. Kildishev, V. P. Drachev, V. M. Shalaev, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2006**, *12*, 1106.
- [129] J. B. Pendry, A. J. Holden, D. J. Robbins, W. J. Stewart, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **1999**, *47*, 2075.

- [130] J. Valentine, S. Zhang, T. Zentgraf, E. Ulin-Avila, D. A. Genov, G. Bartal, X. Zhang, *Nature* **2008**, *455*, 376.
- [131] J. B. Pendry, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 3966.
- [132] J. B. Pendry, D. Schurig, D. R. Smith, *Science* **2006**, *312*, 1780.
- [133] N. Liu, H. C. Guo, L. W. Fu, S. Kaiser, H. Schweizer, H. Giessen, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 31.
- [134] J. K. Gansel, M. Thiel, M. S. Rill, M. Decker, K. Bade, V. Saile, G. von Freymann, S. Linden, M. Wegener, *Science* **2009**, *325*, 1513.
- [135] A. Ahmadi, S. Ghadarghad, H. Mosallaei, *Opt. Express* **2010**, *18*, 123.
- [136] C. L. Haynes, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5599.
- [137] M. C. Gwinner, E. Koroknay, L. W. Fu, P. Patoka, W. Kandulski, M. Giersig, H. Giessen, *Small* **2009**, *5*, 400.
- [138] K. E. Paul, C. Zhu, J. C. Love, G. M. Whitesides, *Appl. Opt.* **2001**, *40*, 4557.
- [139] M. E. Stewart, N. H. Mack, V. Malyarchuk, J. Soares, T. W. Lee, S. K. Gray, R. G. Nuzzo, J. A. Rogers, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 17143.
- [140] J. Henzie, J. E. Barton, C. L. Stender, T. W. Odom, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 249.
- [141] J. Lee, W. Hasan, C. L. Stender, T. W. Odom, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1762.
- [142] A. L. Pyayt, B. J. Wiley, Y. N. Xia, A. Chen, L. Dalton, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 660; B. J. Wiley, Y. N. Xia, A. Chen, L. Dalton, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 660.
- [143] P. Nagpal, N. C. Lindquist, S. H. Oh, D. J. Norris, *Science* **2009**, *325*, 594.
- [144] H. Ditlbacher, A. Hohenau, D. Wagner, U. Kreibig, M. Rogers, F. Hofer, F. R. Ausseneck, J. R. Krenn, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 257403.
- [145] M. Allione, V. V. Temnov, Y. Fedutik, U. Woggon, M. V. Artymyev, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 31.
- [146] A. Graff, D. Wagner, H. Ditlbacher, U. Kreibig, *Eur. Phys. J. D* **2005**, *34*, 263.
- [147] C. X. Kan, X. G. Zhu, G. H. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4651.
- [148] A. Lucotti, G. Zerbi, *Sens. Actuators B* **2007**, *121*, 356.
- [149] A. K. Sharma, R. Jha, B. D. Gupta, *IEEE Sens. J.* **2007**, *7*, 1118.
- [150] A. Leung, P. M. Shankar, R. Mutharasan, *Sens. Actuators B* **2007**, *125*, 688.
- [151] V. Guieu, D. Talaga, L. Servant, N. Sojic, F. Lagugne-Labarthet, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 874.
- [152] D. J. Lipomi, R. V. Martinez, M. A. Kats, S. H. Kang, P. Kim, J. Aizenberg, F. Capasso, G. M. Whitesides, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 632–636.
- [153] D. Qin, Y. N. Xia, G. M. Whitesides, *Nat. Protoc.* **2010**, *5*, 491.
- [154] J. C. Jesior, *J. Ultrastruct. Res.* **1985**, *90*, 135.
- [155] D. Studer, H. Gnaegi, *J. Microsc.* **2000**, *197*, 94.
- [156] J. Shi, S. Gider, K. Babcock, D. D. Awschalom, *Science* **1996**, *271*, 937.
- [157] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 675.
- [158] K. Shah, W. C. Shin, R. S. Besser, *Sens. Actuators B* **2004**, *97*, 157.
- [159] D. B. Weibel, W. R. DiLuzio, G. M. Whitesides, *Nat. Rev. Microbiol.* **2007**, *5*, 209.
- [160] N. Kasthuri, K. Hayworth, J. C. Tapia, R. Schalek, S. Nundy, J. W. Lichtman, *Soc. Neurosci. Abstr.* **2009**.