

PRINCIPLES AND APPLICATIONS OF OPTICAL
SWITCHING ASSISTED IMAGING AND STRUCTURING
SCHEMES

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

"Doctor rerum naturalium"

der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm "PROPHYS",

der Georg-August-University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

David Köhne

aus Göttingen

Göttingen, 2017

Betreuungsausschuss:

PD Dr. Alexander Egner,

Institutsleiter, Laser-Laboratorium Göttingen

Dr. Peter Simon,

Abteilungsleiter, Laser-Laboratorium Göttingen

Prüfungsausschuss:

Referent:

PD. Dr. Alexander Egner,

Institutsleiter, Laser-Laboratorium Göttingen

1. Korreferent:

Prof. Dr. Jörg Enderlein

III. Physikalische Institut - Biophysik, Georg-August-Universität Göttingen

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Dr. Peter Simon,

Abteilungsleiter, Laser-Laboratorium Göttingen

Prof. Dr. Claus Ropers

IV. Physikalische Institut - Festkörperphysik, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Wolfram Kollatschny

Institut für Astrophysik, Georg-August-Universität Göttingen

Dr. Florian Rehfeld

III. Physikalische Institut - Biophysik, Georg-August-Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 08.12.2017

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Abschlussarbeit selbstständig und nur unter Verwendung der von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst zu haben. Sowohl inhaltlich als auch wörtlich entnommene Inhalte wurden als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit hat in dieser oder vergleichbarer Form noch keinem anderem Prüfungsgremium vorgelegen.

Datum: _____ Unterschrift: _____

Danksagungen

Bedanken möchte ich mich bei Herrn PD. Dr. Alexander Egner für die Ermöglichung und die Betreuung dieser Arbeit.

Bei Prof. Dr. Jörg Enderlein möchte ich mich für die Übernahme des Korreferats bedanken. Dr. Peter Simon und Dr. Claudia Geisler möchte ich für die Betreuung und die Durchsicht der Arbeit sowie die stete Anregung zu neuen Experimenten und dafür, dass sie stets immer ein offenes Ohr hatten, danken.

Den aktuellen und ehemaligen Kollegen der optischen Nanoskopiegruppe möchte ich für die schöne Zeit am LLG danken. Ebenso für die vielen, manchmal auch nicht-fachlichen, Gespräche, die den Alltag abwechslungsreicher gestaltet haben. Dabei möchte ich ganz besonders Haugen Mittelstädt danken.

Meinen Eltern möchte ich für ihre Unterstützung während der gesamten Zeit des Studiums danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau für die Geduld, die sie gerade in den letzten Wochen der Fertigstellung der Arbeit aufgebracht hat.

Zusammenfassung

Die Entvölkerung des ersten elektronisch angeregten Zustands von Farbstoffen mittels stimulierter Emission (STED) ist eine Methode mit der in der Fluoreszenzmikroskopie die Auflösung unter die Beugungsgrenze gebracht wird. Ein sich in der Fokalebene befindlicher Fluorophor absorbiert dabei zunächst ein Photon eines ersten Laserstrahls, wodurch es in den angeregten Zustand angehoben wird. Ein zweiter Laserstrahl, dessen Photonenenergie der Differenz zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand des Fluorophors entspricht, überführt durch stimulierte Emission das angeregte Fluorophor zurück in den Grundzustand und verhindert somit, dass ein Fluoreszenzphoton ausgesandt wird. Wird eine ausreichend hohe Intensität des zweiten Laserstrahls gewählt und umschließt dessen Intensitätsverteilung den Anregungsfokus, so wird der Bereich, in dem Farbstoffmoleküle noch fluoreszieren können, unter die Beugungsgrenze gebracht.

In dieser Arbeit wird untersucht ob der STED-Effekt verwendet werden kann, die Auflösung eines subtraktiven Lithografieverfahrens zur Oberflächenstrukturierung unter die Beugungsgrenze zu bringen. Hierzu müssen zunächst die fundamentalen Grundlagen erarbeitet sowie geeignete Parameter für die experimentellen Umsetzungen bestimmt werden: Zur Ermittlung eines geeigneten Farbstoffs wird eine umfangreiche Literaturrecherche sowie ein Versuch zur Messung des Absorptionsspektrums im ersten angeregten Zustand durchgeführt. Basierend auf den spektralen Eigenschaften des dabei ermittelten Farbstoffs Rhodamin 6G wird ein, zur Durchführung der weiteren Experimente benötigtes, zweistufiges Farbstofflasersystem aufgebaut. Mit diesem Lasersystem werden zunächst grundlegende Parameter für die Anregung aus dem ersten angeregten Zustand und die anschließende Relaxation hierhin zurück (ESA-Prozess) bestimmt, der Einfluss des STED-Strahls auf den ESA-Prozess untersucht und gezeigt, dass mit dem Farbstofflasersystem die zur Strukturierung notwendigen Prozesse erzeugt werden können. Anschließend werden auf der Oberfläche einer transparenten Probe Ablationsversuche durchgeführt. Dabei wird zunächst verifiziert, dass die durch den

ESA Prozess generierte Wärmeenergie ausreicht um eine Strukturierung hervorzurufen. Anschließend wird der Einfluss von Parametern der eingesetzten Laserpulse auf den Strukturierungsprozess untersucht. Unter Verwendung günstiger Pulsparameter wird anschließend nachgewiesen, dass der Strukturierungsprozess durch den STED-Effekt beeinflusst werden kann. Hierbei wird zunächst ein allgemeiner Einfluss des STED-Effekts auf die Strukturierungstiefe gezeigt und abschließend mit einem geeignet geformten STED-Strahl nachgewiesen, dass auch die Form des erzeugten Materialabtrags beeinflusst werden kann.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	I
Danksagungen	II
Zusammenfassung	III
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	7
2.1 Der STED-Effekt in der Fluoreszenzmikroskopie	8
2.2 Die LIBWE-Methode zur Oberflächenstrukturierung	14
2.3 Kavitationseffekte in Flüssigkeiten	18
2.4 Messung der Absorptionen im angeregten Zustand	22
2.5 Anforderungen an den Farbstoff und Eigenschaften von Rhodamin 6G	26
3 Aufbau	33
3.1 Z-Scan Aufbau für das Farbstoffscreening	34
3.2 Excimer gepumptes Farbstofflasersystem zur Erzeugung eines kurzen, hoch-energetischen Pumpulses	36
3.3 Zweites Laserfarbstoffsystem, mit dem die STED kontrollierten LIBWE Experimente durchgeführt wurden	43
3.4 Pulslängen und Spotgröße der Laserstrahlen	46

4	Ergebnisse	51
4.1	Ergebnisse des Farbstoffscreenings zur Identifizierung eines geeigneten Farbstoffs	52
4.1.1	Rhodamin 6G bei hohen Konzentrationen	63
4.2	ESA und STED Ergebnisse unter Verwendung des neuen Lasersystems . . .	65
4.3	Erste Strukturierungsergebnisse durch LIBWE und Rhodamin 6G	70
4.4	Strukturierungsergebnisse unter Einfluss durch den STED-Strahl	75
4.5	Kontrollierte Strukturierung mittels STED	77
5	Zusammenfassung und Diskussion	79
6	Abkürzungsverzeichnis	89
	Literaturverzeichnis	91

1 Einleitung

Immer komplexer werdende technologische und wissenschaftliche Fragestellungen erfordern zunehmend Nanostrukturen mit immer kleiner werdenden Strukturgrößen. Dies zieht mehr und mehr höhere Ansprüche an die eingesetzten Fertigungstechniken nach sich. Zum Beispiel bei mikro- und nanooptischen Anwendungen besteht das Ziel bei transparentesten Materialien, wie Quarz oder Saphir, Strukturgrößen im Mikrometerbereich und darunter zu erreichen. Optische Lithographieverfahren stellen hierbei eine Schlüsseltechnologie dar und werden insbesondere in der Mikroelektronik- und Halbleiterindustrie [1, 2] erfolgreich eingesetzt. Üblicherweise wird hierbei eine Photomaske mittels einer optischen Abbildung auf einen Photoack projiziert, der in nachfolgenden Prozessschritten als Ätzmaske für die darunterliegende Materialoberfläche dient.

In den letzten Jahren gewannen maskenlose Strukturierungsmethoden, bei denen ein gepulster Laser eng auf das zu bearbeitende Material fokussiert wird und direkt zu dessen Strukturierung führt, zunehmend an Bedeutung [3–5]. Dies ist ein besonders eleganter Ansatz, da er kontaktlos, schnell und sehr flexibel umsetzbar ist und komplexe, dreidimensionale Strukturen erzeugt werden können, die in einer Vielzahl von technischen und biomedizinischen Bereichen Anwendung finden [6]. Insbesondere wurde bereits die Nanostrukturierung von härtesten Materialien wie Quarz [7] und Saphir [8] gezeigt.

Wie auch in der Fernfeld-Lichtmikroskopie ist die erreichbare Auflösung in der optischen Lithographie zunächst durch die Welleneigenschaften des Lichts begrenzt. Im Jahre 1873

stellte Ernst Abbe seine Theorie zur Beugungsgrenze für Licht in der Mikroskopie vor, nach der Objekte, deren Abstand geringer als ungefähr die halbe Lichtwellenlänge ist, nicht als getrennt abgebildet werden können [9].

Der Zusammenhang zwischen diesem minimalen Abstand d , der Lichtwellenlänge λ und der Numerischen Apertur NA der Fokussieroptik lautet:

$$d = \frac{\lambda}{2NA} \quad (1.1)$$

Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die minimale Spotgröße, auf die Licht fokussiert werden kann, beschränkt ist. Für sichtbares Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von $400 - 700nm$ beträgt die minimale, beugungslimitierte Fokusgröße folglich ca. $200nm$. Diese von Abbe für die Lichtmikroskopie postulierte Beugungsgrenze gilt ebenso für optische Lithographieverfahren. Entsprechend Formel 1.1 sind zwei Ansätze zur Verbesserung der Auflösung und damit zur Verkleinerung der Strukturgrößen offensichtlich. Dies ist zum einen die Erhöhung der Numerischen Apertur, welche aber technisch begrenzt ist. Zum anderen bietet sich die Verkürzung der Wellenlänge an, da die erreichbare Auflösung linear mit ihr skaliert. Die Verwendung von ultraviolettem (UV) Licht (wie z. B. den Excimer-Laserwellenlängen $\lambda = 193nm$ und $\lambda = 157nm$) führt jedoch zu höheren Kosten und steigender Komplexität des Lithographieverfahrens. Die Anforderungen an die Transparenz und die Dispersionseigenschaften der Optiken steigen und $\lambda = 157nm$ erfordert aufgrund hoher Sauerstoffabsorption bereits eine Stickstoffatmosphäre. Die weitere Verkürzung der Wellenlänge in den extremen UV-Bereich (z. B. $\lambda = 13,5nm$), die als eine der Lithographietechniken der neuen Generation gehandelt wird [10], bedeutet noch größere Herausforderungen, beispielsweise bezüglich Strahlführung im Hochvakuum und kostspieligen Fokussieroptiken.

Alternative Strukturierungsmethoden, welche mit sichtbarem Licht arbeiten und Strukturgrößen unterhalb der Beugungsgrenze herstellen können, sind folglich von großem wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Interesse.

Die Frage, die sich dabei stellt, ist, ob es eine Möglichkeit gibt, das Beugungslimit der Auflösung zu umgehen. Ein hierfür in der hochauflösenden Fluoreszenzmikroskopie angewendetes Konzept beruht auf der Fluoreszenzlöschung durch stimulierte Emission. Im Jahr 1994 stellten Hell und Wichmann die hierauf basierende Stimulated Emission Depletion (STED) Mikroskopie vor [11, 12], für deren Entwicklung Hell im Jahre 2014 den Chemienobelpreis erhielt. Dies verdeutlicht, dass sich die STED-Mikroskopie in der Zwischenzeit zu einem sehr bekannten und immer breiter angewendeten Verfahren entwickelt hat [13–19]. Die stimulierte Emission wurde Anfang des 20. Jahrhunderts von Albert Einstein postuliert [20]. Befindet sich ein Molekül in dem angeregten elektronischen Zustand S_1 , so relaxiert es nach einer Zeit t mittels spontaner Emission in ein Vibrationsniveau des elektronischen Grundzustands S_0 . Hierbei emittiert es ein Fluoreszenzphoton. Wird das angeregte Molekül allerdings von einem Photon getroffen, dessen Energie der Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand S_1 und einem Vibrationsniveaus des Grundzustand S_0 entspricht, so geht das Molekül mittels stimulierter Emission in den Grundzustand über. Die Energie des hierbei emittierten Photons entspricht dabei genau der Energie des eingestrahnten Photons.

Die STED-Mikroskopie nutzt den Prozess der stimulierten Emission zur Entvölkerung des angeregten Zustands aus. Innerhalb eines beugungsbegrenzten Flecks, von minimal $200nm$, werden Fluorophore mittels eines kurzen Laserpulses in den angeregten Zustand S_1 gebracht. Nach diesem Anregungspuls trifft ein zweiter Laserpuls (STED-Puls) auf den gleichen Bereich. Typischerweise besitzt die fokale Intensitätsverteilung des STED-Lichts im Zentrum ein Intensitätsminimum. Die im angeregten Zustand S_1 befindlichen Fluorophore, die sich nicht im zentralen Intensitätsminimum befinden, werden durch stimulierte Emission in den Grundzustand S_0 zurückgeführt. Nur die Fluorophore im Zentrum können noch Fluoreszenzphotonen aussenden. Die Auflösung, die durch die Größe des fluoreszierenden Bereichs gegeben ist, hängt von der STED-Intensität ab und kann prinzipiell beliebig gesteigert werden. Experimentell wurde bereits eine Auflösung von besser als $10nm$ gezeigt [21].

Der STED-Effekt, also die Entvölkerung des S_1 Zustands durch stimulierte Emission, ermöglicht folglich eine Auflösung weit unterhalb des Beugungslimits, obwohl die fokalen Intensitätsverteilungen nach wie vor beugungslimitiert sind. Dass dieses Konzept auf das Schreiben von nanoskaligen Strukturen mit Fernfeldoptiken übertragbar ist, wurde bereits 2003 von Hell, Jakobs und Kastrup beschrieben [22].

Experimentell wird dies bei der STED-unterstützten Nanostrukturierung umgesetzt, indem mit dem Schaltstrahl nicht wie in der Mikroskopie die Fluoreszenz beeinflusst wird, sondern stattdessen die Polymerisationsrate eines polymer- oder harzbasierten Photolacks [23–25]. Dieser wird im Anschluss entwickelt und nicht vernetzte Bereiche werden vom Substrat entfernt. Das Resultat ist eine auf das Substrat aufgebrachte Nanostruktur, wobei bereits Strukturgrößen von $55nm$ erzeugt wurden [26,27]. Ein Nachteil des beschriebenen Verfahrens ist, dass mehrere Prozessschritte notwendig sind, bis die Strukturierung auf der Oberfläche erreicht wird. Zudem arbeitet es additiv; eine Substratoberfläche wird durch das Hinzufügen von einem Polymer oder Harz strukturiert anstatt das Substrat selbst zu bearbeiten.

Ziel dieser Arbeit ist zu untersuchen, ob der STED-Effekt auf die subtraktive Strukturierung übertragen werden kann, um Strukturen unterhalb des Beugungslimits direkt in Materialoberflächen zu schreiben. Wie oben beschrieben entvölkert der STED-Effekt den ersten angeregten Zustand S_1 von Fluorophoren. Ein subtraktives Strukturierungsverfahren, das über den STED-Effekt räumlich einschränkbar sein soll, sollte demzufolge auf einem physikalischen Prozess basieren, der mit Molekülen im S_1 Zustand startet. Es ist denkbar, dass es eine Reihe von möglichen physikalischen Prozessen dazu gibt. In dieser Arbeit wird exemplarisch das Laser Induced Backside Wet Etching (LIBWE) Verfahren verwendet. Dies ist eine laserinduzierte Ätzung auf der Rückseite eines transparenten Substrats. Hierbei wird ein stark absorbierender Farbstoff in Kontakt mit der Rückseite der zu strukturierenden Oberfläche gebracht. Der Laserstrahl, der durch die transparente Probe auf die Kontaktfläche trifft, überführt die Fluorophore zunächst aus dem Grundzustand S_0 in den angeregten

Zustand S_1 und von dort durch Absorption weiterer Photonen in noch höhere Zustände S_n . Die Lebensdauer der Zustände S_n ist hierbei sehr kurz und der Übergang aus den S_n Zuständen zurück nach S_1 geschieht strahlungslos. Durch die freigesetzte Wärme-Energie entwickeln sich hohe Temperatur- und Drucksprünge, die zu Materialabtrag an der angrenzenden Materialoberfläche führen. Mit dem LIBWE-Verfahren ist es möglich härteste und für UV-Strahlung transparenteste Materialien, wie SiO_2 , CaF_2 , BaF_2 oder Saphir direkt zu bearbeiten [28–36]. Üblicherweise werden hierfür Excimer-Laser verwendet, die sehr hohe Pulsenergien ($> 50mJ$) bei relativ langer Pulsdauer ($\approx 20ns$) im UV-Wellenlängenbereich besitzen. Entsprechend wird typischerweise ein stark im UV-Bereich absorbierender Farbstoff (häufig Pyren) verwendet.

Es ist aus der Theorie von sowohl LIBWE als auch STED bekannt, dass der erste angeregte Zustand S_1 der eingesetzten Fluorophore eine wichtige Rolle spielt. Der LIBWE-Prozess deponiert ausgehend vom angeregten Zustand S_1 Energie im System, während der STED-Effekt den angeregten Zustand durch stimulierte Emission entvölkert. Es existieren jedoch erhebliche experimentelle Unterschiede. Beim LIBWE-Verfahren wird üblicherweise ein Farbstoff im UV-Wellenlängenbereich und in der STED-Mikroskopie einer im sichtbaren Spektralbereich verwendet. Wie oben geschrieben ist es experimentell einfacher und wirtschaftlich dienlicher im sichtbaren Wellenlängenbereich zu arbeiten. Aus der Literatur sind jedoch keine LIBWE-Experimente mit Farbstoffen im sichtbaren Bereich bekannt, da üblicherweise die für den Prozess ideale hohe Pulsenergie des Excimer-Lasers ausgenutzt wird. Daher bestand die erste Aufgabe darin einen Farbstoff zu identifizieren, der im sichtbaren Wellenlängenbereich für beide Prozesse geeignete Eigenschaften aufweist. Dazu wurde ein Versuchsaufbau realisiert, mit dem ein Farbstoffscreening durchgeführt und Rhodamin 6G als geeignetster Farbstoff identifiziert wurde. Um Spektroskopie- und Strukturierungsuntersuchungen mit Rhodamin 6G durchführen zu können, wurde ein von einem Excimer-Laser gepumptes Farbstofflasersystem aufgebaut. Unter Verwendung dieses Lasersystems konnte abschließend gezeigt werden,

dass mit Rhodamin 6G ein LIBWE-Abtrag erzeugt werden kann und dass eine Kombination von LIBWE und STED zu einem subtraktiven Lithografieverfahren mit einer Auflösung unterhalb der Beugungsgrenze möglich ist.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten und für das Verständnis der experimentellen Ergebnisse notwendigen Grundlagen erläutert. Ziel der Arbeit ist die Kombination des STED-Effekts mit der LIBWE-Methode, um ein neues subtraktives Lithografieverfahren zu entwickeln, welches Oberflächen von transparenten Substraten mit Strukturgrößen unterhalb des Beugungslimits strukturieren kann. Zunächst werden die theoretischen Grundlagen von STED als führendem Effekt beschrieben und anschließend die LIBWE-Methode vorgestellt. Bei der LIBWE-Methode wird in Flüssigkeit gelöster Farbstoff in Kontakt mit einer transparenten Oberfläche gebracht, an der anschließend die Strukturierung erfolgt. Aufgrund des hohen Energieeintrags in die Farbstofflösung können Kavitationseffekte auftreten, welche ebenfalls beschrieben werden. Ein wesentliches Kriterium für die Wahl des Farbstoffes ist die Ausbildung einer starken Absorption im ersten angeregten Zustand. Da es in der Literatur nur wenige Daten über die Absorption im angeregten Zustand (Excited State Absorption (ESA)) gibt, wurde ein Farbstoffscreening durchgeführt. Die Theorie hinter diesem Versuch ist im Abschnitt Farbstoffscreening dargelegt. Beim Farbstoffscreening stellte sich heraus, dass Rhodamin 6G der geeignetste unter den getesteten Farbstoffen für die Kombination von STED und LIBWE ist, weshalb im Folgenden auch Eigenschaften dieses Farbstoffs beschrieben werden.

2.1 Der STED-Effekt in der Fluoreszenzmikroskopie

Die Lichtmikroskopie spielt seit vielen Jahrhunderten eine wichtige Rolle in der Erforschung von kleinsten Strukturen wie z.B. Zellen oder Bakterien und sie trug dabei zu vielen Erfolgen in der biologischen und medizinischen Forschung bei. Jedoch unterliegt die Lichtmikroskopie aufgrund der Welleneigenschaften von Licht einer natürlichen Auflösungsgrenze, unterhalb derer Strukturen nicht getrennt voneinander abgebildet werden können.

Als erster beschrieb dies Ernst Abbe und postulierte ein Beugungslimit für die erreichbare laterale Auflösung Δr für ein kohärent beleuchtetes Objekt [9].

$$\Delta r \approx \frac{\lambda}{2n \sin\alpha} \quad (2.1)$$

Das Objekt wird dabei mit Licht der Wellenlänge λ beleuchtet, der halbe Öffnungswinkel des Objektivs ist gegeben durch α und n bezeichnet den Brechungsindex eines Immersionsmediums. Aus Gleichung 2.1 kann geschlussfolgert werden, dass ein Punktobjekt verschwommen abgebildet wird und dass folglich Bilder von Objekten, die sehr nah beieinander liegen, nicht voneinander getrennt werden können.

Für sichtbares Licht mit einer Wellenlänge zwischen 400 – 700 nm liegt die Auflösungsgrenze bei ungefähr 200 nm. Das liegt an der technisch gegebenen Grenze der numerischen Apertur $NA = n \cdot \sin(\alpha)$ von ca. 1,5. Um eine höhere Auflösung zu erhalten kann Licht im ultravioletten Bereich ($\lambda = 200 - 400 \text{ nm}$) oder im Röntgen-Bereich ($\lambda = 2 - 60 \text{ nm}$) verwendet werden [37]. Hierbei ergeben sich aber experimentelle Schwierigkeiten, wie z.B. die Herstellung von Optiken zur Fokussierung des Lichtes oder die Schädigung von biologischen Proben bei kurzen Wellenlängen.

In den letzten zwei Jahrzehnten wurden auf dem Gebiet der Fluoreszenzmikroskopie neue Methoden entwickelt, die das Beugungslimit umgehen. Sie nutzen die photophysikalischen Eigenschaften der Proben, z.B. durch optisches Schalten der Fluoreszenz von Fluoreszenz-

markern, aus [38]. Bevor dies näher erläutert wird, wird im Folgenden eine kurze Einführung in die klassische Fluoreszenzmikroskopie gegeben.

Die Fluoreszenzmikroskopie ist eine weit verbreitete Messmethode in der Biowissenschaft. Strukturen von Interesse z. B. innerhalb einer Zelle werden zunächst gezielt mit einem Fluoreszenzmarker versehen und die Marker anschließend zum Leuchten angeregt. Damit ist es möglich, selektiv und spezifisch Proteinverteilungen sichtbar zu machen. Beispielhaft zeigt Abbildung 2.1 eine fluoreszenzmikroskopische Aufnahme von Zellen, die mit drei spektral unterschiedlichen Markern angefärbt wurden. Zu sehen sind zum einen der Zellkern und zum anderen Aktin und Mikrotubuli, welche beide Bestandteile des Zytoskeletts sind.

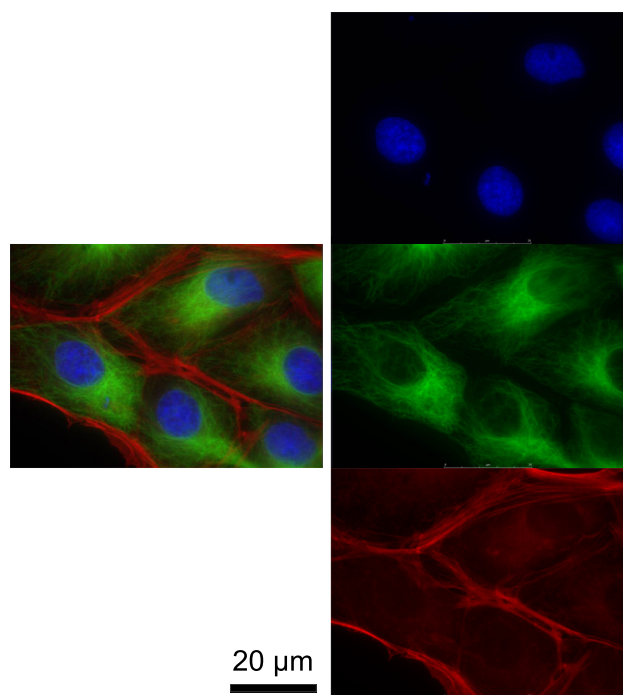


Abbildung 2.1: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von Zellen, bei denen verschiedene Zellbestandteile (Zellkern (blau), Mikrotubuli (grün), Aktin (rot)) mit spektral unterschiedlichen Fluoreszenzmarkern markiert wurden (links). Bei geeigneter Wahl des Anregungs- und Detektionswellenlängenbereichs lassen sich die drei Fluoreszenzmarker und damit die angefärbten Zellstrukturen separat voneinander betrachten (rechts).

Zum Verständnis der für die Fluoreszenzmikroskopie relevanten photophysikalischen Eigenschaften der Marker sind die entsprechenden Energieniveaus und Übergänge in einem Jablonski-Diagramm gezeigt (s. Abb. 2.2).

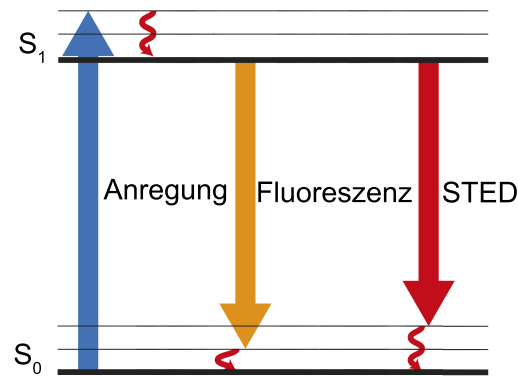


Abbildung 2.2: Energieübergänge in einem Fluoreszenzmarker: Ein Fluoreszenzmarker absorbiert ein Photon und wird dadurch aus dem elektronischen Grundzustand S_0 in ein vibronisch höheres Niveau des ersten angeregten Zustands S_1 angehoben (Anregung, blau). Innerhalb weniger Pikosekunden relaxiert es auf das unterste Niveau des S_1 (rot, geschlängelt). Von dort fällt es entweder unter Abgabe eines Fluoreszenzphotons in den S_0 zurück (Fluoreszenz, gelb) oder durch stimulierte Emission in den S_0 überführt (rot).

Ein Fluoreszenzmarker besitzt einen elektronischen Grundzustand S_0 und einen ersten angeregten Zustand S_1 . Zu beiden Zuständen gibt es jeweils vibronisch höhere Niveaus. Trifft ein Laserpuls geeigneter Wellenlänge auf den Fluoreszenzmarker, kann der Marker ein Photon des Laserpulses absorbieren und nimmt damit die Energie des Photons auf. Damit geht der Fluoreszenzmarker im Einklang mit dem Franck-Condon-Prinzip aus dem S_0 in einen der höheren vibronischen Zustände von S_1 über. Der Marker relaxiert von dort innerhalb weniger Pikosekunden strahlungslos in das vibronisch niedrigste Niveau des S_1 . Dort verweilt der Fluoreszenzmarker bis zu einige Nanosekunden und relaxiert von dort unter Abgabe eines Fluoreszenzphotons wieder zurück in höhere vibronische Niveaus des elektronischen Grundzustands S_0 . Von dort relaxiert er wieder strahlungslos in das unterste Vibrationsniveau. Durch den strahlungslosen Übergang aus den höheren vibronischen Niveaus in das unterste Niveau von S_1 verliert der Fluoreszenzmarker an Energie, wodurch dem ausgesendeten

Fluoreszenzphoton weniger Energie zur Verfügung steht, was sich in einer Rotverschiebung des Fluoreszenzspektrums im Vergleich zum Anregungsspektrum zeigt. Neben der Rotverschiebung des ausgesendeten Fluoreszenzphotons besitzt das Fluoreszenzspektrum eine große spektrale Breite auf Grund der zahlreichen Übergangsmöglichkeiten vom untersten vibronischen Niveau des S_1 in eins der vibronischen Niveaus von S_0 . Neben diesen in Abbildung 2.2 dargestellten Übergängen, gibt es noch weitere wie z. B. Interkombinationsübergänge vom Singulettssystem in das Triplettssystem, die das Termschema deutlich komplexer machen. Diese werden im Weiteren vernachlässigt, da sie für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente keine relevante Rolle einnehmen. Auf Grund der Rotverschiebung der ausgesendeten Fluoreszenzphotonen können diese durch dichroitische Spiegel bzw. Bandpassfilter von der Anregungswellenlänge getrennt und anschließend separat detektiert werden. In der Fokalebene des Objektivs unterliegt die laterale Auflösung dem von Abbe postulierten Beugungslimit. Die außerhalb der Fokalebene liegenden Ebenen werden jedoch verschwommen auf den Detektor abgebildet, was bei einer axial ausgedehnten Probe wie z. B. einer Zelle ein hohes Hintergrundsignal zur Folge hat und die Zuordnung des Fluoreszenzsignals zu einzelnen Ebenen erschwert. Die Entwicklung des konfokalen Mikroskops löst dieses Problem und macht es möglich, die einzelnen Lagen zu separieren [39].

Jede Art der Fernfeld-Mikroskopie, bei der ein Lichtstrahl mit Linsen fokussiert wird, besitzt eine beugungsbegrenzte Fokusgröße. Werden alle Fluoreszenzmarker innerhalb des Fokus gleichzeitig zum Fluoreszieren gebracht, lassen sie sich räumlich nicht getrennt voneinander abbilden. Schafft man es allerdings die Fluoreszenzmarker innerhalb des Fokus zeitlich separat voneinander auszulesen, würde man die Beugungsgrenze überwinden. Auf dieser Idee basiert die von Hell und Wichmann entwickelte STED-Mikroskopie [11].

Mit einem ersten Laserstrahl werden zunächst alle Fluoreszenzmarker im beugungsbegrenzten Spot in den ersten angeregten Zustand S_1 angehoben. Die Wellenlänge eines zweiten rotverschobenen Laserstrahls ist so gewählt, dass sie am langwelligen Ende des Fluoreszenz-

spektrums des Farbstoffs liegt. Dieser STED-Laser sorgt dafür, dass die Fluoreszenzmarker mittels stimulierter Emission vom untersten vibronischen Niveau des S_1 zurück in ein hohes vibronisches Niveau des Grundzustands S_0 übergehen (s. Abb. 2.2). Gleichzeitig hebt dieser zweite Strahl die Fluoreszenzmarker, die sich im gleichen S_0 Niveau befinden wieder in das unterste Vibrationsniveau des S_1 an. Auf Grund der kurzen Lebensdauer der vibronischen Zustände relaxiert das Molekül jedoch innerhalb von Pikosekunden strahlungslos in das unterste Vibrationsniveau von S_0 , womit ein Konkurrenzprozess zur Wiederanregung entsteht. Dies ermöglicht, dass der S_1 entvölkert wird, wobei dessen Besetzung zeitlich exponentiell abklingt. Aus den eben genannten Gründen ergibt sich keine effektive Entvölkerung des S_1 , wenn man einen sehr kurzen STED-Laserpuls, der nur wenige ps lang ist, direkt nach dem Anregungspuls einstrahlen würde. Ebenso ist eine Pulslänge, die länger als die natürliche Fluoreszenzlebensdauer des Markers ist, nicht sinnvoll.

Üblicherweise besitzt der STED-Laserfokus eine Doughnutform, das heißt dass er genau im Zentrum ein globales Intensitätsminimum besitzt. Dadurch wird erreicht, dass alle angeregten Fluoreszenzmarker, die sich nicht im Zentrum des zweiten Laserfokus befinden durch stimulierte Emission in den Grundzustand S_0 überführt werden und nur die im Zentrum befindlichen Fluoreszenzmarker in der Lage sind zu fluoreszieren. Wird die Intensität des STED-Laserstrahls erhöht, so wird der Bereich, in dem keine stimulierte Emission stattfindet, immer kleiner und man kann immer näher aneinander liegende Objekte getrennt voneinander abbilden. Dies ist von Hell als Erweiterung von Abbes Formel festgehalten worden [40]:

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha \sqrt{1 + I/I_s}} \quad (2.2)$$

I ist dabei die maximale STED-Intensität im Fokus, I_s bezeichnet die Sättigungsintensität, bei der konkurrierende Prozesse ausreichend unterdrückt werden. Sie hängt u.a. vom verwendeten Fluoreszenzmarker und der verwendeten Wellenlänge ab.

Der STED-Effekt wirkt wie beschrieben direkt auf den ersten angeregten Zustand S_1 von Fluorophoren und führt diese über stimulierte Emission wieder zurück in der Grundzustand S_0 . Im Hinblick auf die in dieser Arbeit zu untersuchende Kombinierbarkeit von STED und LIBWE ist zu betonen, dass die STED-Mikroskopie mit Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich arbeitet und dass die verwendeten Pulslängen typischerweise einige $10ps$ für den Anregungspuls und einige $100ps$ bis zu $1ns$ für den STED-Puls betragen. Der kurze Anregungspuls regt zunächst die Fluorophore an, bevor kurz danach der STED-Puls eingestrahlt wird. Der STED-Effekt kann nur wirken, solange sich die Fluorophore noch im angeregten Zustand S_1 befinden. Die Verweildauer in diesem hängt von der jeweiligen Fluoreszenzlebenszeit des Fluorophors ab.

2.2 Die LIBWE-Methode zur Oberflächenstrukturierung

Das LIBWE-Verfahren basiert auf einer laserinduzierten Ätzung auf der Rückseite eines Substrats. Hierbei wird die Oberfläche eines festen, transparenten Materials mit einem in einer Flüssigkeit gelösten, hochkonzentrierten Farbstoff in Kontakt gebracht. Die Farbstoffmoleküle werden benötigt, um die Energie eines durch das Material transmittierten Laserstrahls zu absorbieren und in Wärme umzuwandeln. Durch die hohe Konzentration der Farbstoffmoleküle ist die Eindringtiefe des Laserstrahls in die Farbstofflösung sehr gering. Die Wärme wird demzufolge in unmittelbarer Nähe zur Materialoberfläche erzeugt, was den Materialabtrag und damit die Strukturierung der Oberfläche ermöglicht (s. Abb. 2.3). Wird eine niedrig konzentrierte Farbstofflösung oder gar nur das Lösungsmittel ohne Farbstoffmoleküle verwendet, ist die erzeugte Wärmeenergie nicht ausreichend, um die transparente Oberfläche abzutragen. Der Laserstrahl würde die Oberfläche einfach passieren ohne eine Veränderung dieser herbeizuführen. LIBWE wird insbesondere verwendet, um hochtransparente Materialien zu strukturieren [28–32].

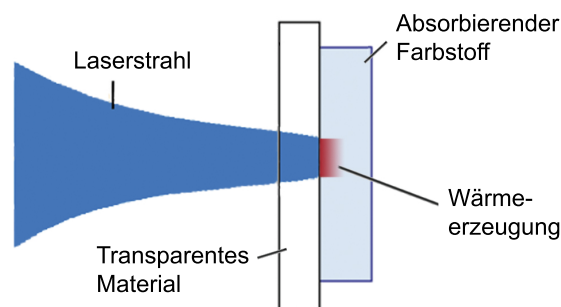


Abbildung 2.3: Darstellung der LIBWE-Methode. Von links gelangt ein Laserstrahl durch das transparente Material zu dem in einer Flüssigkeit gelösten, hochkonzentrierten Farbstoff. Auf Grund der hohen Konzentration des Farbstoffs wird der Laserstrahl sehr nah an der Oberfläche des transparenten Materials absorbiert und in Wärme umgewandelt.

Bei der experimentellen Umsetzung der LIBWE-Methode werden zumeist Excimer-Laser und Pyren als Farbstoff im Reservoir hinter der zu strukturierenden Probe verwendet [33]. Mit dieser Kombination wurden bereits erfolgreich Materialien wie Quarz oder Saphir strukturiert, die als äußerst transparent und hart und damit schwer mit Laserstrahlung zu bearbeiten gelten [34–36].

Um die Entstehung der Wärmeenergie bei LIBWE näher zu erläutern, werden im Folgenden die beteiligten elektronischen Zustände der Farbstoffmoleküle betrachtet. Dazu wird das Jablonski Diagramm in Abbildung 2.4 herangezogen. Die Beschreibung ist beispielhaft und kann je nach betrachtetem Farbstoffmolekül variieren.

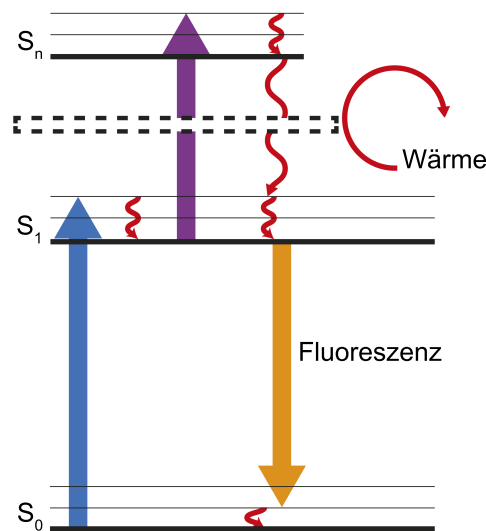


Abbildung 2.4: Beispielhaftes Jablonski Diagramm für den LIBWE-Prozess. Zunächst wird der Fluorophor durch die Absorption eines Photons (blau) aus dem elektronischen Grundzustand S_0 in den ersten angeregten Zustand S_1 angehoben. Während sich der Fluorophor im ersten angeregten Zustand S_1 befindet, absorbiert es ein weiteres Photon und wird in einen noch höheren Zustand S_n angehoben (lila), aus dem der Fluorophore strahlungslos wieder in den S_1 Zustand zurückfällt (rot, geschlängelt). Dieser Übergang generiert die für den Materialabtrag notwendige Wärme und kann aufgrund der im Vergleich zum S_1 kurzen Lebensdauer des S_n wiederholt durchlaufen werden. Aus dem ersten angeregten Zustand S_1 relaxiert der Fluorophor schließlich unter Emission eines Photons (gelb) in den Grundzustand S_0 .

Der Laserstrahl wird auf die Rückseite der transparenten Probe direkt in das Farbstoffreservoir fokussiert. Bevor der Laserstrahl auf die Fluorophore trifft, befinden sich alle Fluorophore im elektronischen Grundzustand S_0 . Absorbiert ein Molekül ein Photon wird es aus dem Grundzustand S_0 in den ersten angeregten Zustand S_1 angehoben. Im Detail wird es in die höheren vibronischen Niveaus des ersten angeregten Zustandes S_1 angehoben, von wo aus es innerhalb weniger *ps* strahlungslos in das unterste vibronische Niveau relaxiert. Der Fluorophor verweilt dort farbstoffspezifisch bis zu ein paar Nanosekunden. Die Lebensdauer der Vibrationsniveaus ist damit wesentlich kürzer, als die Lebensdauer des ersten elektronischen Zustandes S_1 . Im Folgenden wird daher nur noch von der Anhebung in den jeweiligen Zustand gesprochen. Der Fluorophor kehrt anschließend, unter Abgabe eines Fluoreszenzphotons, in den Grundzustand S_0 zurück und gibt dabei den Großteil der durch Absorption eines Photons aufgenommene Energie ab. Die beim Übergang von S_1 nach S_0 durch strahlungslose Relaxation aus den Vibrationsniveaus abgegebene Wärme ist vernachlässigbar.

Der primäre wärmeerzeugende Prozess ist folgender: Moleküle, die sich im ersten angeregten elektronischen Zustand S_1 befinden, können durch Absorption eines weiteren Photons in einen höheren elektronischen Zustand S_n angeregt werden. Der Zustand S_n ist allerdings sehr instabil, weswegen der Fluorophor innerhalb weniger *ps* wieder zurück aus dem S_n in den S_1 relaxiert. Diese Relaxation geschieht strahlungslos und erzeugt Wärmeenergie, die letztendlich den Materialabtrag generiert. Da die Verweildauer im ersten angeregten Zustand S_1 erheblich kürzer als die im S_n ist, kann ein Zyklus aus ESA mit anschließender Relaxation zurück in den S_1 wiederholt durchlaufen werden, bevor der Fluorophor zurück in den Grundzustand relaxiert. Je häufiger der Zyklus durchlaufen wird, desto mehr Energie wird freigesetzt, was förderlich für den Materialabtrag bei LIBWE ist.

Die im ersten angeregten Zustand aufgenommene Photonenenergie wird folglich strahlungslos abgegeben und damit im Wesentlichen in Wärme umgewandelt. Dieser Zyklus wird im folgenden ESA-Prozess genannt. Das Absorptionsspektrum des angeregten Zustands S_1 un-

terscheidet sich von dem Absorptionsspektrum im Grundzustand. So bildet beispielsweise der in dieser Arbeit verwendete Farbstoff Rhodamin 6G bei 440nm ein Absorptionsmaximum im ersten angeregten Zustand S_1 aus, während der Farbstoff im Grundzustand bei dieser Wellenlänge einen sehr geringen Absorptionswirkungsquerschnitt besitzt und sein Absorptionsmaximum bei 530nm liegt.

Durch die hohe Absorption des Laserstrahls in der hochkonzentrierten Farbstofflösung kommt es zu einem sehr ausgeprägten ESA-Prozess, was einen Temperatursprung im absorbierenden Bereich zur Folge hat (s. Abb. 2.3). Wie oben beschrieben wird die Energie des Laserstrahls dabei durch strahlungslose Relaxation der Fluorophore in Wärmeenergie umgewandelt. Dies wird in zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten erläutert [28, 29, 32, 36, 41]. Der hohe Energieeintrag in die Farbstofflösung führt jedoch zu einer Reihe von weiteren Effekten, wie einer Verdampfung der Flüssigkeit und der damit verbundenen Bildung einer Kavitationsblase oder einer Schockwelle, die ebenso einen Abtrag der Materialoberfläche zur Folge haben können [42–45]. Es ist bis dato allerdings noch nicht gezeigt worden, welcher Prozess schlussendlich für den Materialabtrag verantwortlich ist, da alle Prozesse sehr schnell und auf sehr kleinen Skalen stattfinden.

Die bei der LIBWE-Methode üblicherweise verwendeten Excimer-Laser emittieren einen Laserstrahl im UV-Bereich mit einer sehr hohen Pulsenergie ($> 10\text{mJ}$) und einer sehr langen Pulsdauer ($> 10\text{ns}$). Diese beiden Parameter sind ideal für die LIBWE-Methode, da damit zunächst die Absorption aus dem S_0 gesättigt und anschließend wiederholt vom S_1 in den S_n angeregt werden kann, wodurch viel Wärme freigesetzt wird. Diese Parameter liegen jedoch weit entfernt von den üblicherweise bei der STED-Mikroskopie verwendeten.

2.3 Kavitationseffekte in Flüssigkeiten

Kavitationsblasen sind besonders energiereiche Blasen, die in einer Flüssigkeit auftreten, deren Dampfdruck unterschritten oder deren Zugfestigkeit überschritten wird. Aufgrund ihrer nichtlinearen Dynamik bewirken sie eine ganze Reihe zum Teil sehr energetischer Effekte. Dazu gehört ihre Fähigkeit, ruckartig starke Mikroströmungen wie Jetbildung anzuregen [46]. Geschieht dies, während sich eine Blase in der Nähe einer Festkörpergrenzfläche befindet, entstehen sehr starke Scherströmungen. Diese besitzen große praktische Bedeutung und finden zum Beispiel in der Ultraschallreinigung Anwendung [47, 48].

Die Anwesenheit einer Grenzfläche hat einen großen Einfluss auf die Dynamik der Kavitation. Dabei wird meist der dimensionslose Abstandsparameter γ genutzt, für den gilt:

$$\gamma = \frac{d}{R_{max}} \quad (2.3)$$

wobei d der Abstand zur Grenzfläche darstellt und R_{max} den maximalen Radius der Kavitationsblase. Ist $\gamma < 5$, so wird die Dynamik der Kavitationsblase durch die Oberfläche aktiv gestört [49].

In Abbildung 2.5 wird ein Blasen kollaps nahe einer Grenzfläche dargestellt. Die sphärische Blase wird nach einer gewissen Zeit Richtung der Grenzfläche am unteren Bildrand prolat elongiert (zweite Zeile). Anschließend kollabiert die der Grenzfläche entfernten Seite der Kavitationsblase schneller und es bildet sich eine Einstülpung in der Blase (dritte Zeile). Diese Einstülpung bildet den sogenannten Jet, der durch die Blase hindurch auf die Grenzfläche zuschießt [51, 52]. Im letzten Bild sieht man den nach dem Auftreffen des Jets auftretenden Counterjet, der von der Grenzfläche wegläuft. Es wurde nachgewiesen, dass der Kollaps von Kavitationsblasen in der Lage ist Erosionen an Schiffsschrauben herbeizuführen [53].

Neben der beschriebenen Jetbildung ist ein weiterer möglicher Effekt das Auftreten von akustischen Schockwellen. Die akustischen Schockwellen werden in einem Medium generiert,

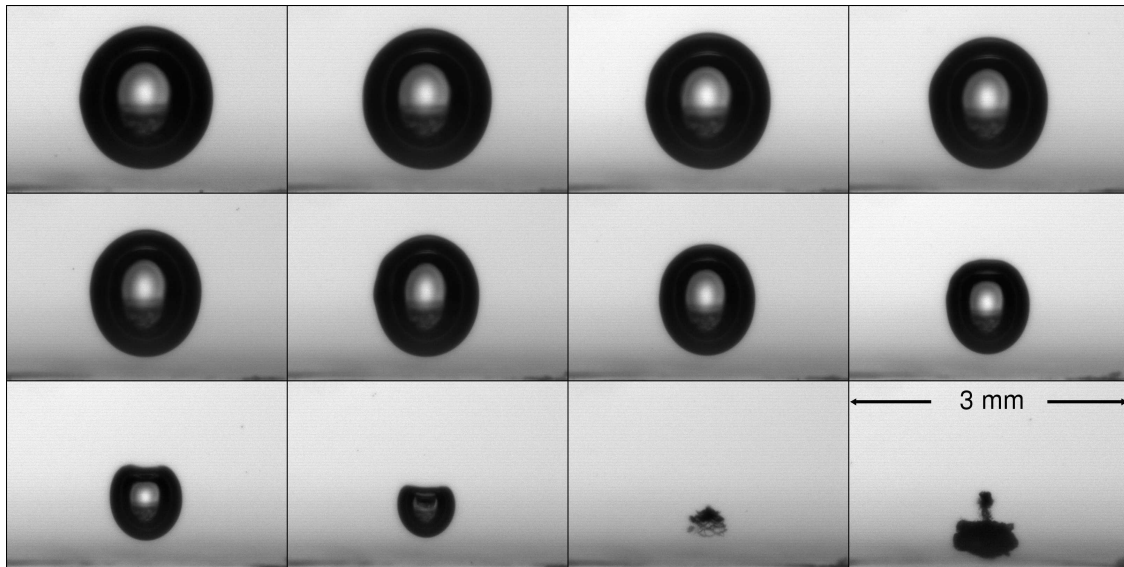


Abbildung 2.5: Bildserie des Kollaps einer Kavitationsblase vor einer am unteren Bildrand befindlichen Grenzfläche. Der zeitliche Bildabstand beträgt $5 \mu s$. $\gamma = 1,3$, $R_{max} = 0,81 \text{ mm}$, erstes Bild: $t = 120 \mu s$ [50]

wenn ein sehr kurzer Laserpuls so viel Energie deponiert, dass thermische Ausdehnung im Medium auf der Zeitskala des Pulses nicht möglich ist. In Abbildung 2.6 sieht man Schlierenaufnahmen, die die Ausbildung von Schockwellen an einem Faserende in einer Farbstofflösung zeigen. Binnen $1 \mu s$ bildet sich die Schockwelle vom Faserende aus, wobei das Ende der Faser im ersten Bild mit einem Pfeil markiert ist. Die Bildung der Kavitationsblase erfolgt erst nach etwa $5 \mu s$. Die theoretische Druckverteilung der Schockwelle wurde in [54] berechnet.

Es ist dabei deutlich zu sehen, dass die negative Druckverteilung ein deutliches Minimum im Zentrum besitzt (s. Abb. 2.7). Es ist denkbar, dass dieser Effekt einen Materialabtrag an einer Oberfläche herbeiführen kann. Buravova et al. [55] beschreiben in ihren Forschungen ebenfalls das Phänomen der Schockwellenausbreitung und stellen ein Modell vor, welches den Materialabtrag durch Schockwellen beschreibt. Durch Schockwellen entstehende Strukturen werden dort als nadelförmig beschrieben.

Das Gebiet der Kavitationsforschung umfasst eine Vielzahl physikalischer und chemischer Bereiche. Was kurz vor und während des Kollapses einer Kavitationsblase geschieht, hängt

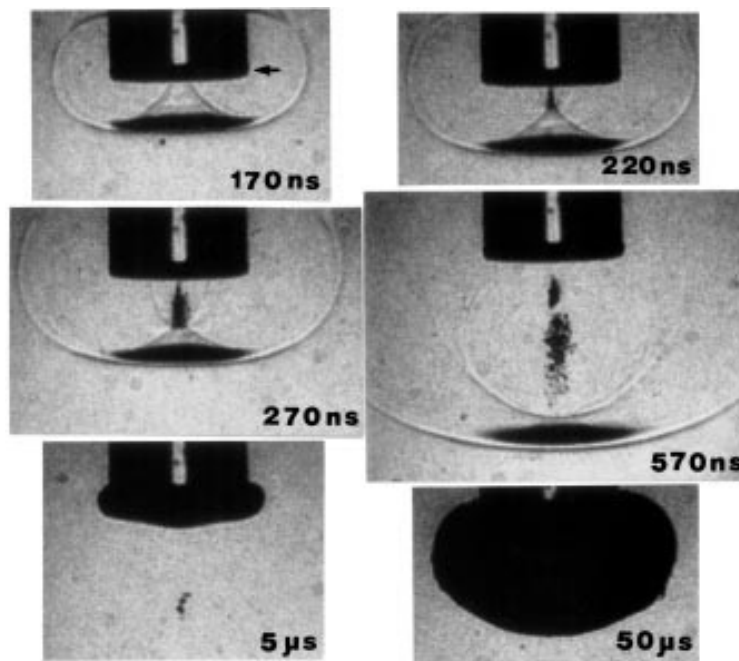


Abbildung 2.6: Schlierenaufnahmen von Schockwellenausbreitung und der Bildung einer Kavitationsblase innerhalb der ersten $50 \mu s$ nach Eintreffen des Laserpulses in einer Farbstofflösung [54]. Der Laserpuls tritt aus der Faser aus, deren Ende in Bild 1 mit einem Pfeil markiert ist.

von sehr vielen Faktoren ab, die aus unterschiedlichsten Bereichen der Physik stammen: Strömungsphysik (Jets), Thermodynamik (Wärmeleitung), Plasmaphysik (Ionisation), Akustik (Stoßwellen), Optik (Lichtaussendung: Schwarzkörperstrahlung oder Bremsstrahlung), und außerdem Vorgänge wie Diffusion, Verdampfung und Kondensation einschließen. Weiterhin spielen Teilbereiche der Chemie wie z.B. Dissoziation der Moleküle und Reaktionen aller Art eine Rolle. Die oben beschriebenen Effekte Jetbildung und Schockwellenausbreitung stellen folglich nur einen kleinen Teil der auftretenden Vorgänge dar. Nichtsdestotrotz geben sie Hinweise darauf, welche physikalischen Prozesse für einen Materialabtrag an einer Oberfläche verantwortlich sein können.

Bei der LIBWE-Methode zur Oberflächenbearbeitung (s. Kap. 2.2) wird ebenfalls ein hoher Energieeintrag in eine Flüssigkeit (Farbstofflösung) direkt hinter einer Grenzfläche zu einem Festkörper geleistet. Es ist nicht auszuschließen, dass beim resultierenden Materialabtrag

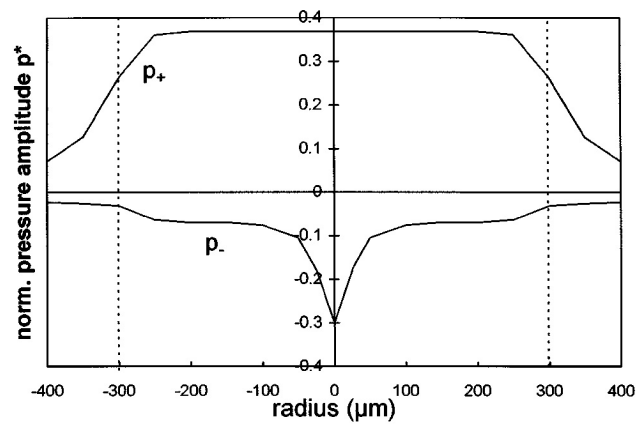


Abbildung 2.7: Berechnete negative und positive Druckamplitude als Funktion des Radius r in einem Abstand von $z = 100 \mu\text{m}$ von dem Faserende. Die gestrichelte Linie stellt den Radius der Faser dar [54].

ebenfalls Kavitationseffekte eine Rolle spielen und diese folglich auch bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit berücksichtigt werden müssen.

2.4 Messung der Absorptionen im angeregten Zustand

In der Literatur kann man umfangreiche Studien zu den Absorptionseigenschaften von Farbstoffen finden [56], wobei in der Regel die Absorptionseigenschaften des elektronischen Grundzustand S_0 untersucht werden. Da jeweils andere Energieniveaus beteiligt sind, unterscheiden sich die Absorptionseigenschaften des Grundzustands und des ersten angeregten Zustands jedoch voneinander. Im Fall von Rhodamin 6G beispielsweise liegt das Absorptionsmaximum im Grundzustand bei $\lambda = 530 \text{ nm}$. Im angeregtem Zustand S_1 liegt es dahingegen bei $\lambda = 440 \text{ nm}$ und damit bei einer Wellenlänge, in der der Grundzustand nahezu transparent ist (s. Kapitel 2.5). Die Absorptionseigenschaften aus dem angeregten Zustand S_1 sind nur wenig dokumentiert. Ein Grund dafür ist, dass selten eine so hohe Photonendichte realisiert wird, dass dieser Effekt eine wesentliche Rolle spielt. Des Weiteren erschwert die kurze Lebenszeit des ersten angeregten Zustand S_1 von ein paar ns die Messung des Absorptionsspektrums im angeregten Zustand. Da in dieser Arbeit die Absorptionseigenschaften von Farbstoffen aus dem ersten angeregten Zustand S_1 eine zentrale Rolle spielen und nicht ausreichend Literaturwerte zur Verfügung stehen, wurde ein experimenteller Aufbau für deren Messung realisiert.

Als geeignete Messmethode wurde die sogenannte Z-Scan Messmethode mit einem von einem Femtosekundenlaser generierten Superkontinuum identifiziert [57]. Der große Vorteil gegenüber anderen Methoden ist, dass ein großer spektraler Bereich für die Absorption im angeregten Zustand erfasst wird. Die Farbstoffe werden somit nicht nur für eine bestimmte Wellenlänge auf Absorption im angeregten Zustand untersucht. Das Messprinzip der Z-Scan Methode wird im Folgenden erläutert, während die technischen Details des Aufbaus in Kapitel 3.1 beschrieben werden.

Ein Femtosekundenlaserpuls wird in ein Wasserreservoir fokussiert, wodurch ein Superkontinuum generiert wird¹. Das erzeugte Superkontinuum besitzt ein breites Spektrum von ca.

¹Die Entstehung des Superkontinuums wird in [58] geschrieben und hier als bekannt vorausgesetzt.

$300 \text{ nm} < \lambda < 750 \text{ nm}$. Die Pulse weisen einen Chirp auf, bei dem die längeren Wellenlängen den kürzeren zeitlich voranlaufen. Dies ist u.a. auf Dispersion im Wasserreservoir zurückzuführen. Die längeren Wellenlängen durchlaufen das Wasser mit einer höheren Geschwindigkeit als die kürzeren. Insgesamt beträgt die Pulslänge des Superkontinuums nur wenige Pikosekunden.

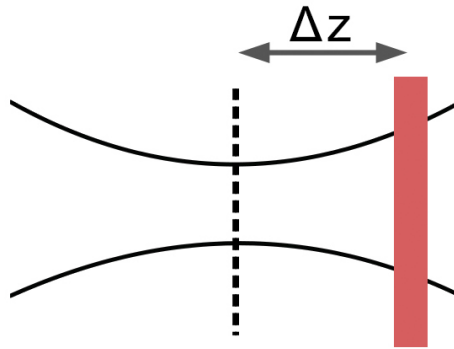


Abbildung 2.8: Bei der Z-Scan Methode wird eine dünne Probe mit Farbstofflösung (rot) durch den Fokus des Laserstrahls geschoben (gestrichelte Linie). Dadurch verändert sich die lokale Intensität und damit die Anzahl der Photonen pro Molekül (bei einer homogenen Verteilung der Moleküle in der Farbstofflösung).

Wird das Superkontinuum in eine dünne Farbstofflösung fokussiert, so heben zunächst die vorlaufenden langwelligeren Photonen Fluorophore aus dem elektronischen Grundzustand S_0 in den ersten angeregten elektronischen Zustand S_1 an. Diese angeregten Fluorophore können dann von dem nachlaufenden kurzwelligeren Pulsteil mittels ESA vom S_1 weiter in den S_n überführt werden. Es ist für die Bestimmung des ESA-Spektrums förderlich, wenn die lokale Intensität hoch genug ist, um im ersten Schritt einen signifikanten Anteil der vorhandenen Moleküle in den S_1 -Zustand zu überführen. Dies wird durch die hohe Pulsenergie des erzeugten Superkontinuums, die sehr kurze Pulsdauer und die Fokussierung in die Probe sichergestellt. Die durch die Farbstofflösung transmittierten Anteile des Superkontinuums werden anschließend von einem Spektrometer vermessen.

Ein wesentlicher Punkt der Z-Scan Methode ist, dass die Transmissionsspektren für unter-

schiedliche axiale Positionen der dünnen Probe aufgenommen werden (s. Abb. 2.8). Diese sind z. B. die Fokalebene und eine dazu verschobene Position („außerhalb Fokalebene“), in der der Strahldurchmesser im Vergleich zum Fokusdurchmesser deutlich vergrößert ist. Beispielhafte Spektren für Rhodamin 6G sind in Abbildung 2.9 gezeigt. Diese entsprechen je einer Messung der Absorptionseigenschaften der Farbstofflösung bei hoher Intensität („Fokalebene“) und bei niedrigerer Intensität („außerhalb Fokalebene“) (unter Annahme einer ausreichend dünnen Probe).

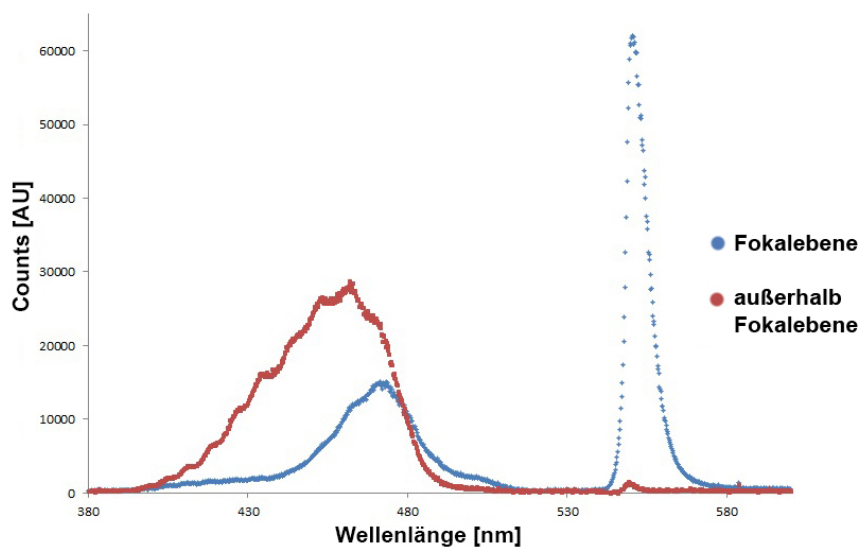


Abbildung 2.9: Mit der Z-Scan Methode aufgenommene Transmissionsspektren des Farbstoffs Rhodamin 6G. Außerhalb der Fokalebene (rot) und in der Fokalebene (blau). Gut zu erkennen ist die Absorption im angeregten Zustand bei 440 nm und die Sättigung der Absorption aus dem Grundzustands bei 530 nm .

Für $\lambda = 440\text{ nm}$ zeigt sich eine Verringerung der Transmission im Fokus. Anders ausgedrückt hat die Farbstofflösung bei dieser Wellenlänge demzufolge eine höhere Absorption bei hohen Intensitäten. Da bei hohen Intensitäten auch mehr Moleküle im S_1 Zustand vorliegen, deutet dies darauf hin, dass die Photonen dieser Wellenlänge von Fluorophoren im angeregten Zustand S_1 absorbiert werden. Außerhalb des Fokus sind nicht genügend angeregte Fluorophore vorhanden, weshalb die Absorption im angeregten Zustand nicht so ausgeprägt ist.

Eine weitere Beobachtung ist die Zunahme der Transmission bei $\lambda = 550 \text{ nm}$, wenn sich die Probe im Fokus befindet, also bei hoher Intensität. Dies deutet auf eine Sättigung der Anregung aus dem S_0 hin, was bedeutet, dass alle vorhandenen Fluorophore bereits in den ersten angeregten elektronischen Zustand S_1 übergegangen sind. (s. Abb. 2.9).

2.5 Anforderungen an den Farbstoff und Eigenschaften von Rhodamin 6G

Zu Beginn dieser Arbeit war unklar, welche Farbstoffe für die Kombination von STED und LIBWE verwendet werden können. Die Bedingungen, welche die Farbstoffe hierfür bestmöglich erfüllen sollten sind (s. Abb. 2.10): Ein hoher Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission und eine ausreichend lange Lebensdauer des ersten angeregten Zustandes S_1 , um die stimulierte Emission effektiv einsetzen zu können.

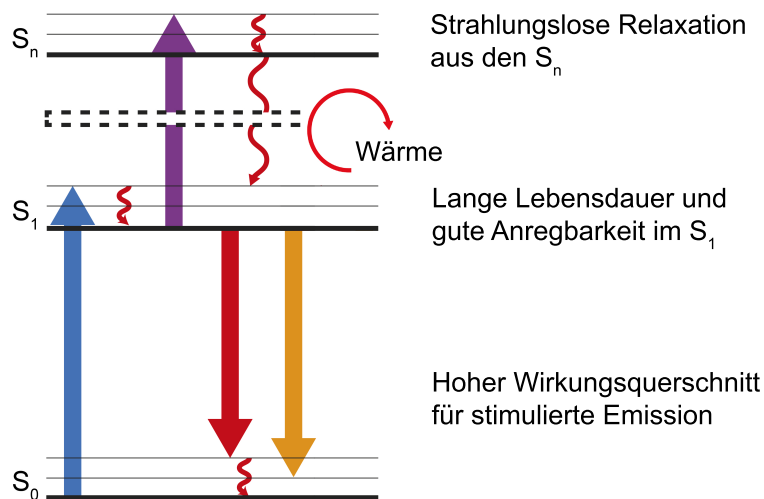


Abbildung 2.10: Jablonski-Diagramm zur Kombination von STED und LIBWE: Durch Absorption eines Photons wird ein Fluorophor aus dem Grundzustand S_0 in den angeregten Zustand S_1 überführt (blau). Wird ein weiteres Photon im angeregten Zustand absorbiert, wird der Fluorophor in noch höhere Energiezustände gebracht (lila). Der Übergang von S_n zurück nach S_1 geschieht strahlungslos (rot, geschlängelt) und generiert damit Wärme. Aufgrund der im Vergleich zum S_1 kurzen Lebensdauer des S_n kann der Übergang $S_1 \rightarrow S_n \rightarrow S_1$ mehrmals durchlaufen werden, bevor der Fluorophor mittels spontaner Emission in den Grundzustand zurückfällt (gelb). Mittels stimulierter Emission wird der S_1 Zustand entvölkert (rot) und somit der ESA-Prozess und damit die Wärmeerzeugung unterdrückt. Rechts sind daraus abgeleitete Eigenschaften eines Fluorophors aufgeführt.

Eine gute Anregbarkeit aus dem ersten angeregten Zustand S_1 in einen höheren angeregten Zustand S_n und strahlungsloses Relaxieren von S_n zurück in den S_1 . Eine im Vergleich zum S_1 sehr kurze Lebensdauer des S_n , um den ESA-Prozess wiederholt durchlaufen und damit viel Wärme für die LIBWE-Methode generieren zu können, bevor das Molekül in den Grundzustand relaxiert. Zudem eine hohe Löslichkeit in einem Lösungsmittel, damit die Wärmeenergie, die durch den ESA-Prozess entsteht, nah an der Oberfläche erzeugt wird, um eine Strukturierung dieser zu ermöglichen. Alle Übergänge zwischen den elektronischen Zuständen sollen möglichst im sichtbaren Wellenlängenbereich liegen.

Zur Prüfung dieser Eigenschaften wurde ein Farbstoffscreening durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass von den getesteten Farbstoffen Rhodamin 6G die an den Farbstoff gestellten Bedingungen am besten erfüllt (s. Kapitel 4). Vorgreifend auf die experimentellen Ergebnisse werden hier daher aus der Literatur bekannte, relevante Eigenschaften von Rhodamin 6G vorgestellt.

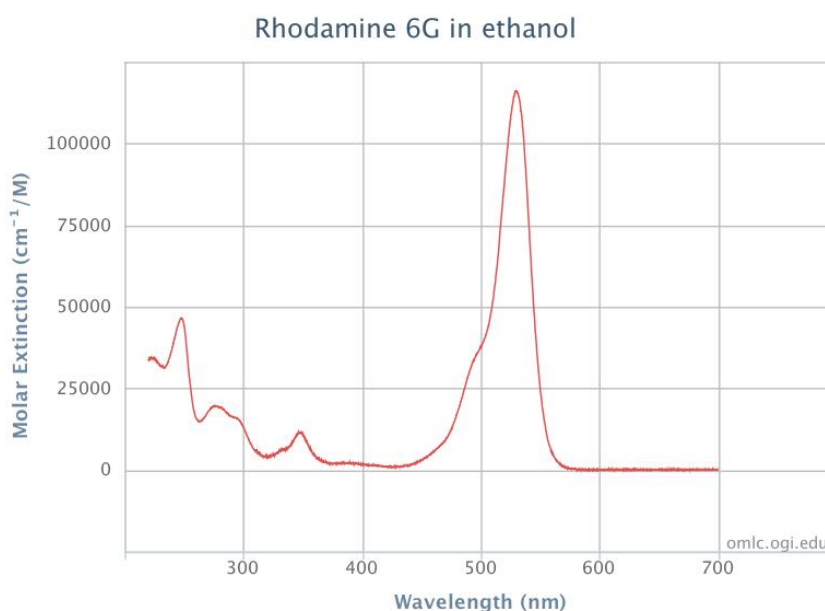


Abbildung 2.11: Absorptionsspektrum von Rhodamin 6G im Grundzustand in Ethanol [59].

Rhodamin 6G ist ein Farbstoff mit einer sehr hohen Fluoreszenzausbeute von über 96 % bei geringen Konzentrationen ($c < 10^{-2} \text{ mol/l}$). Er besitzt im Grundzustand S_0 ein Absorptionsmaximum bei 530nm (s. Abb. 2.11) zur Anregung in den ersten angeregten Zustand S_1 und zeigt im S_1 ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei 440 nm [60]. Der Farbstoff besitzt als Laserfarbstoff einen hohen Wirkungsquerschnitt und sollte damit gut für Stimulated Emission Depletion (STED) Experimente geeignet sein. Des Weiteren ist Rhodamin 6G bis zu einer Konzentration von $c = 0,16 \text{ mol/l}$ in Ethanol und sogar bis zu einer Konzentration von $c = 0,66 \text{ mol/l}$ in Methanol lösbar.

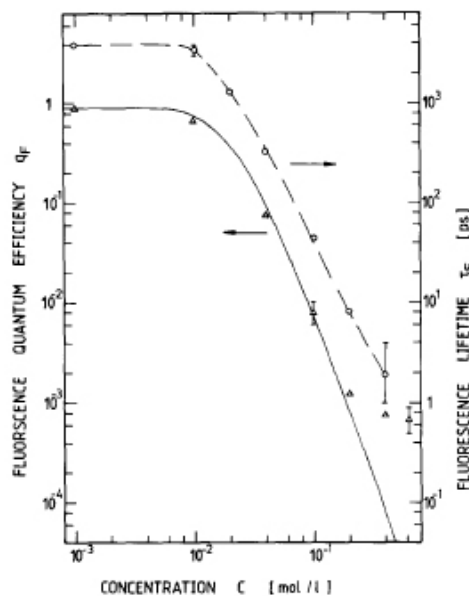


Abbildung 2.12: Fluoreszenzausbeute und Fluoreszenzlebensdauer aufgetragen gegen die Konzentration von Rhodamin 6G in Methanol. Die Dreiecke zeigen die Messwerte der Fluoreszenzausbeute, die durchgezogene Linie eine berechnete Kurve. Die Kreise zeigen die Messwerte der Fluoreszenzlebensdauer, die gestrichelte Linie eine berechnete Kurve [61].

Eine für die späteren Experimente wichtige aus der Literatur gewonnene Erkenntnis über Rhodamin 6G ist die Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer und der Fluoreszenzausbeute für eine Konzentration $c > 10^{-2} \text{ mol/l}$ (s. Abb. 2.12) [61, 62]. Penzkofer et al. erklären dieses Phänomen durch die Bildung von Dimeren. Als Dimere werden in dieser Arbeit so-

wohl zwei chemisch gebundene Monomere, als auch zwei räumlich eng aneinander liegende, miteinander wechselwirkende Monomere ohne chemische Bindung bezeichnet. Die Dimere öffnen einen weiteren strahlungslosen Übergang aus dem ersten angeregten Zustand S_1 in den Grundzustand S_0 (s. Abb. 2.13). Die Lebensdauer im ersten angeregten Zustand der Dimere ist sehr kurz ($\approx ps$). Je größer die Konzentration c des Farbstoffs ist, desto mehr Dimere entstehen, was zu einer immer kürzeren Fluoreszenzlebensdauer führt.

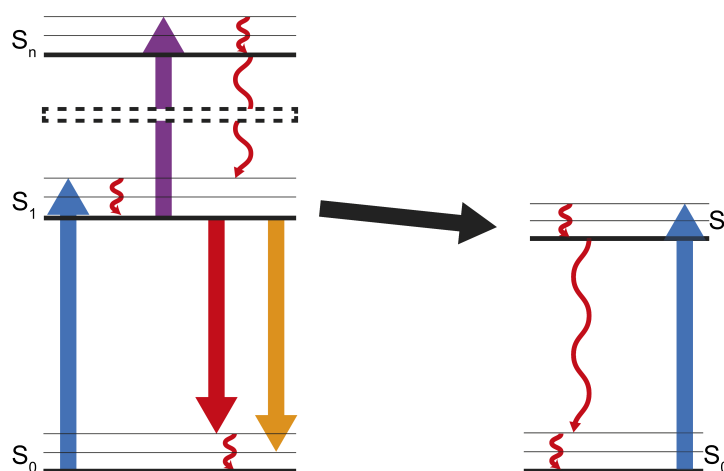


Abbildung 2.13: Jablonski-Diagramm von Rhodamin 6G mit Monomerzustand (links) und Dimerzustand (rechts). Der Dimer eröffnet für angeregte Monomere einen neuen Kanal zur Energieübertragung, der einen Konkurrenzprozess zu den Übergängen innerhalb des Monomers (ESA (lila), spontane (gelb) und stimulierte Emission (rot)) darstellt. Die Energie des angeregten Monomers wird hierbei auf ein Dimer übertragen (schwarz), welches dadurch in den S_1 angehoben wird (blau). Von dort relaxiert das Dimer strahlungslos in seinen Grundzustand (rot geschlängelt), wodurch folglich wie beim ESA-Prozess im Monomer Wärme erzeugt wird. Zudem führt der zusätzliche Kanal von Monomer zum Dimer zu einer Reduzierung der Lebensdauer des angeregten Monomers.

Um das Verhalten der abklingenden Fluoreszenzlebensdauer mit steigendem Anteil an Dimeren zu erklären, wird das Modell in Abbildung 2.14 betrachtet: Es wird angenommen, dass das dargestellte Volumen von einem zur Anregung der Farbstoffmoleküle geeigneten Laserstrahl beleuchtet wurde. Es entsteht daraufhin in dem Volumen folgende Konstellation: Monomere im Grundzustand (Kreise), Dimere im Grundzustand (zwei Kreise umgeben

von einem gestrichelten Kreis), angeregte Monomere (Kreuze) und angeregte Dimere (ein Kreis und ein Kreuz umgeben von einem gestrichelten Kreis). Es können folgende Prozesse ablaufen: Prozess A stellt die Relaxation eines angeregten Monomers unter Abgabe eines Photons, mit der Fluoreszenzlebensdauer τ_0 dar. Prozess B zeigt die Relaxation eines angeregten Dimers unter Abgabe eines Photons, mit einer Fluoreszenzlebensdauer τ_Q . Prozess C stellt die Situation dar, in der ein angeregtes Monomer durch Diffusion auf ein weiteres Monomer, welches sich im Grundzustand befindet, trifft. Die beiden Monomere bilden beim Aufeinandertreffen ein angeregtes Dimer, welches wie in Prozess B, mit einer Fluoreszenzlebensdauer τ_Q relaxiert. Prozess D zeigt einen Dipol-Dipol Energietransfer über mehrere Monomere zu einem Dimer, von dem die Energie strahlungslos abgegeben wird. Dieser sogenannte Förster-Energietransfer (FRET) ist proportional zu R^{-6} , wobei R der Abstand zwischen zwei Dipolen ist [63]. Für eine Konzentration von $c > 10^{-2} \text{ mol/l}$ beträgt der durchschnittliche Molekülabstand $d_M < 4,4 \text{ nm}$. Daraus resultiert, dass Prozess D mit zunehmender Konzentration immer häufiger stattfindet und zum dominanten Prozess wird, was für hohe Konzentrationen eine exponentielle Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer zur Folge hat [62].

Zusammengefasst ist aus der Literatur für diese Arbeit insbesondere mitzunehmen: Je höher die Konzentration c , desto mehr Fluorophore sind pro Volumen vorhanden. Ebenso steigt der prozentuale Anteil der Dimere. Die Dimere eröffnen einen strahlungslosen Relaxationskanal aus dem angeregten Zustand S_1 in den Grundzustand S_0 . Dieser strahlungslose Übergang trägt ebenso zur generierten Wärmeenergie bei, wie der ESA-Prozess im Monomer, der für die Strukturierung verwendet werden soll. Der Anteil an der generierten Gesamtenergie dieses Dimer Übergangs wird umso größer, je höher die verwendete Konzentration ist. Der STED-Effekt kann allerdings diesem strahlungslosen Übergang kaum entgegen wirken, da die Lebensdauer im S_1 Zustands des Dimers sehr klein ist ($\approx ps$). Es muss folglich eine geeignete Farbstoffkonzentration gewählt werden, bei der genug Wärme in unmittelbarer Nähe

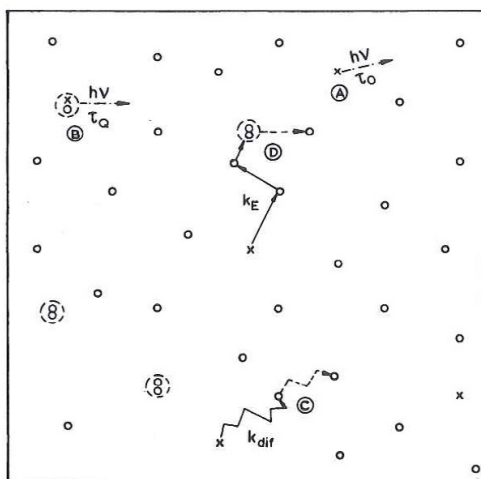


Abbildung 2.14: Darstellung der Auslöschung angeregter Zustände; Kreise: Monomere; Kreuze: angeregte Monomere; gestrichelte Kreise: Dimere; Prozess A: Fluoreszenz eines angeregten Monomers; Prozess B: Fluoreszenz eines angeregten Dimers; Prozess C: Bildung eines angeregten Dimers durch Diffusion; Prozess D: Bildung eines angeregten Dimers durch FRET Energietransfer [62]

zur Oberfläche generiert wird, um Material abzutragen. Gleichzeitig muss, bei der gewählten Konzentration aber auch die Lebensdauer im ersten angeregten Zustands des Monomers noch lang genug sein, um den STED-Effekt wirkungsvoll einsetzen zu können.

Bei Zunahme der Farbstoffkonzentration verändert sich auch das Absorptionsspektrum. Dies liegt daran, dass sich die spektralen Eigenschaften der Monomere und der Dimere unterscheiden. Penzkofer und Leupacher leiteten die Wirkungsquerschnitte für Absorptions- und stimulierte Emission für Monomere und Dimere aus gemessenen Fluoreszenzspektren ab (s. Abb. 2.15) [61]. Hierbei zeigt sich u. a. eine Verbreiterung des Dimer Anregungsspektrum aus dem Grundzustand, was bei der Wahl der Wellenlänge des STED-Lasers im späteren Versuch zu berücksichtigen ist.

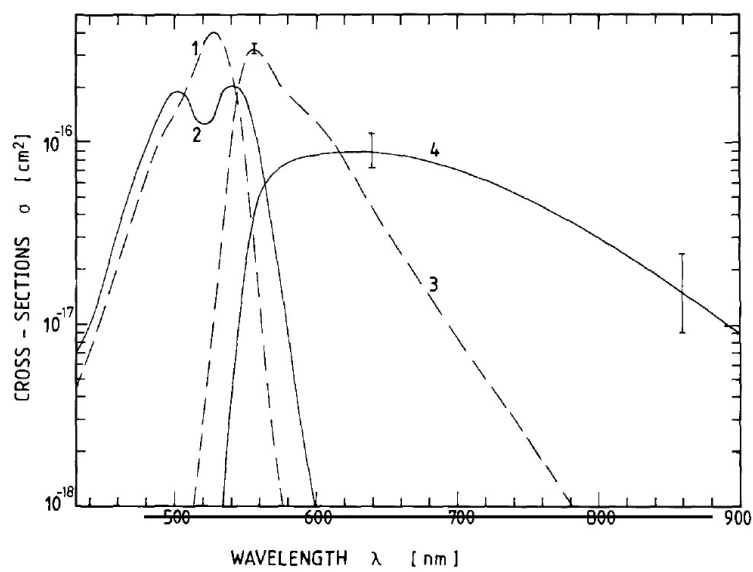


Abbildung 2.15: Wirkungsquerschnitte σ der Absorption und stimulierten Emission von Monomeren und Dimeren von Rhodamin 6G in Methanol. Wirkungsquerschnitt für Absorption des Monomers (Kurve 1), Absorption des Dimers (Kurve 2), stimulierte Emission des Monomers (Kurve 3), stimulierte Emission des Dimers (Kurve 4) [61]

3 Aufbau

Es wird zunächst der Aufbau mit einem *fs* Lasersystem beschrieben, mit dem das Farbstoffscreening zur Suche des Farbstoffs für die Kombination aus STED und LIBWE durchgeführt wurde. Der Aufbau macht es möglich Messungen zur Bestimmung der Absorption im angeregten Zustand bei Farbstoffen durchzuführen.

Anschließend wird in zwei Unterkapiteln der Versuchsaufbau beschrieben, mit dem die Strukturierungsexperimente durchgeführt worden sind. Das Laserscreening hat gezeigt, dass für einen STED kontrollierten LIBWE-Prozess Rhodamin 6G ein gut geeigneter Farbstoff sein sollte, da er von allen untersuchten Farbstoffen die vorher gesetzten Anforderungen am besten erfüllt. Für weitergehende Untersuchungen werden folglich drei Laserquellen mit hoher Pulsenergie benötigt: Erstens eine Laserquelle für die Anregung der Fluorophore aus dem Grundzustand S_0 in den angeregten Zustand S_1 bei einer Wellenlänge um $\lambda = 530 \text{ nm}$. Zweitens eine Laserquelle für die Anregung aus dem angeregten Zustand S_1 in höhere Zustände S_n bei einer Wellenlänge um $\lambda = 440 \text{ nm}$ und schließlich eine dritten Laserquelle für die Entvölkerung des angeregten Zustands S_1 bei einer Wellenlänge von $\lambda > 620 \text{ nm}$. Der Versuchsaufbau ist in zwei Unterkapitel unterteilt, da zunächst in einem ersten Farbstofflasersystem ein hochenergetischer $> 100 \mu\text{J}$ und kurzer $< 10 \text{ ps}$ Pumpstrahl mit einer Wellenlänge von $\lambda = 365 \text{ nm}$ erzeugt wird, der anschließend in ein zweites Farbstofflasersystem geführt wird. Dort regt dieser Pumpstrahl Farbstofflaser mit den gewünschten Wellenlängen und Pulsdauern an.

3.1 Z-Scan Aufbau für das Farbstoffscreening

Bei dem Farbstoffscreening für die Suche eines bestmöglichen Farbstoffes für das spätere Experiment der Kombination von STED und LIBWE, wurden Messreihen zur Absorption im ersten angeregten Zustand durchgeführt. Zur Durchführung dieser Messreihen wurde ein sogenannter Z-Scan Aufbau realisiert (s. Abb. 3.1).

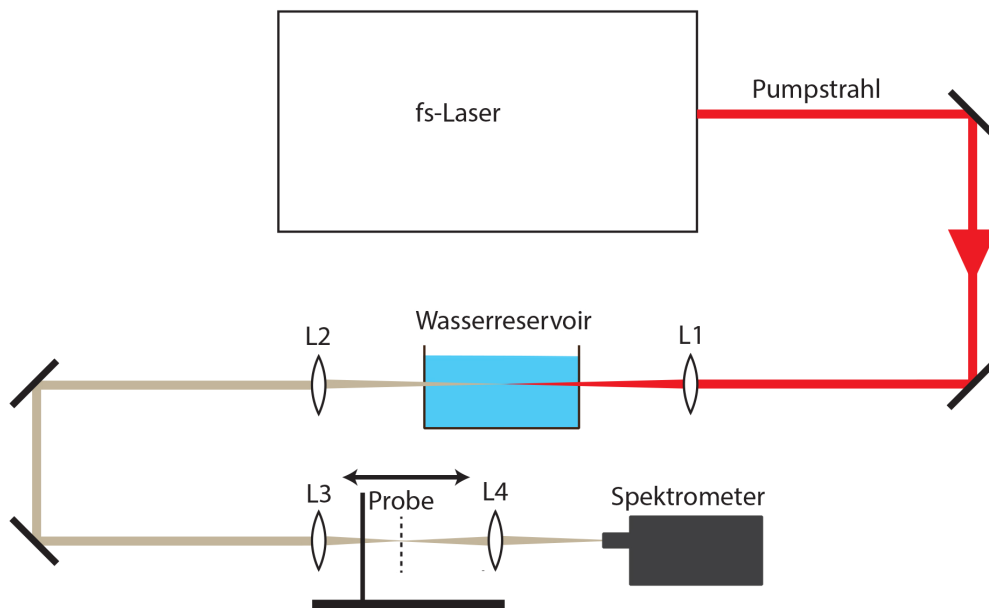


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau zur Messung der Absorption im angeregten Zustand. Ein Femtosekundenlaserpuls wird durch eine Linse (L1) mit einer Brennweite von $f = 40 \text{ mm}$ in ein Wasserreservoir fokussiert. Dort entsteht ein Superkontinuum, welches durch die Linse (L2) kollimiert und nach Umlenkung durch die Linse (L3) fokussiert wird. Im Fokusbereich kann eine Probe parallel zur Strahlrichtung verfahren werden. Abschließend fokussiert eine Linse (L4) die durch die Probe transmittierten Photonen zur Detektion auf ein Spektrometer.

Ein fs Laser¹ emittiert einen Laserpuls mit einer Wellenlänge von $\lambda = 742 \text{ nm}$, einer Pulslänge von ca. 100 fs und einer Pulsenergie von ca. $400 \mu\text{J}$. Der Laserpuls wird mit einer Linse (L1) der Brennweite $f = 40 \text{ mm}$ in ein mit destilliertem Wasser gefülltes Reservoir fokussiert. Durch die nichtlineare Wechselwirkung des fokussierten Laserpulses mit dem Wasser

¹fs-Laser: Spectra fs System, bestehend aus einem Merlin, Millenia und einem Spitfire

entsteht ein Superkontinuum. Das entstandene Superkontinuum wird mit einer Linse (L2) kollimiert und anschließend wiederum mit einer Linse (L3) der Brennweite $f = 40 \text{ mm}$ fokussiert. In der Fokalebene kann die Probe, montiert auf einem Lineartisch, parallel zur Strahlrichtung verfahren und dadurch die Intensität auf der Probe variiert werden. Die Probe besteht aus zwei Deckgläschen, zwischen denen sich eine ca. $100 \mu\text{m}$ dicke Farbstoffschicht befindet. Die Deckgläschen werden mit Nagellack luftdicht verschlossen. Ein Spektrometer detektiert abschließend die durch die Probe transmittierten Photonen.

Eine genaue theoretische Erklärung, welche Prozesse sich auf molekularer Ebene zwischen den Photonen und den Fluorophoren in der Probe abspielen, wurde in Kapitel 2.4 gegeben.

3.2 Excimer gepumptes Farbstofflasersystem zur Erzeugung eines kurzen, hochenergetischen Pumpimpulses

Bei diesem Farbstofflasersystem erfolgt eine sukzessive Pulsdauerverkürzung und Umwandlung eines Excimer-Laserstrahls über mehrere Stufen, sodass am Ende Pikosekundenpulse ($\approx 8 \text{ ps}$) bei der Wellenlänge $\lambda \approx 365 \text{ nm}$ entstehen. Diese Laserpulse dienen anschließend als Anregungspulse für das nachgeschaltete zweite Farbstofflasersystem. Das erste Farbstofflasersystem wird von einem Excimer-Laser (mit einer XeCl Gasfüllung) gepumpt, dessen ca. 20 ns langen Pulse eine Energie von $\approx 50 \text{ mJ}$ bei der Wellenlänge $\lambda = 308 \text{ nm}$ haben.

Es wird hier kurz der Strahlengang beschrieben (s. Abb. 3.4), die Eigenschaften der einzelnen Komponenten werden anschließend genauer erläutert.

Mit einer Abschwächereinheit lässt sich die in das System eingeführte Energie des Excimerlaserpulses kontrollieren (s. zwischen BS1 und PM2)². Der Strahlteiler BS1 reflektiert ca. 10 % der eingeführten Energie des Laserpulses. Dieser reflektierte Anteil trifft dann auf den 10 : 90 Strahlteiler BS2, der den schwächeren Anteil des Laserstrahls auf den QCDL reflektiert und den stärkeren auf die erste Verstärkungseinheit (Amp1) transmittieren lässt. Der vom Strahlteiler BS2 reflektierte Anteil wird auf eine Zylinderlinse ($f = 70 \text{ mm}$) geführt, welche den Laserstrahl auf die Küvette des QCDL fokussiert. Durch das Pumpen des QCDL wird ein Laserstrahl generiert, der anschließend auf den SCDL trifft. Der vom SCDL erzeugte Laserpuls gelangt über zwei Spiegel auf die erste Verstärkungseinheit (Amp1), die mit dem transmittierten Anteil des Strahlteilers BS2, fokussiert mit einer Zylinderlinse ($f = 70 \text{ mm}$), gepumpt wird und durchläuft diese. Nach der Verstärkungseinheit (Amp1) trifft der Laserstrahl auf den GSA. Nach dem GSA durchläuft der Laserpuls die zweite Verstärkungseinheit (Amp2), die ebenfalls mit 10 % der Energie des Excimerlaserpulses gepumpt (BS3) wird,

²Die Abkürzungen beziehen sich im weiteren auf Abbildung 3.4.

welche mit einer Zylinderlinse ($f = 70 \text{ mm}$) auf die Küvette fokussiert wird. In dieser Küvette wird ein Doppeldurchgang realisiert. Zwischen den beiden Verstärkungsdurchgängen ist ein sättigbarer Absorber (SA) montiert. Schließlich gelangt der Strahl in die letzte Verstärkungseinheit (Bethunzelle). Die Bethunzelle ist die größte Verstärkungseinheit. Die Bethunzelle wird mit ca. 80 % der Energie des vom Excimer-Lasers generierten Laserpulses gepumpt. Die Bethunzelle wird vom generierten Laserstrahl zweimal durchlaufen, wobei ein konkaver Spiegel (M14) ($f = 100 \text{ cm}$) direkt hinter der Bethunzelle, den Laserstrahl zum einen nochmal durch die Bethunzelle zurückschickt und zum anderen den Strahl nach durchlaufen eines Zwischenfokus etwas divergieren lässt, ehe er aus dem ersten Farbstoffsystem in das zweite Farbstoffsystem geführt wird.

Genauere Beschreibung der einzelnen Komponenten:

XeCl Excimer-Laser

Der Excimer-Laser, mit einer Xenon-Chlorid Gasmischung ($H = 0,03\%$, $Cl = 0,2\%$, $Xe = 3,2\%$, rest $He - Gasdruck 2,35 \text{ bar}$), dient als Pump Laser für das Farbstoff Lasersystem. Der Excimer-Laser emittiert ca. 20 ns lange Laserpulse mit einer Repetitionsrate von 4 Hz bei einer Wellenlänge von $\lambda = 308 \text{ nm}$. Der vom Excimer-Laser emittierte Laserstrahl wird mit einer Energie von ca. 50 mJ, die mit einer Abschwächungseinheit eingestellt wird in das Farbstoff Lasersystem geführt.

QCDL - Quenched Cavity Dye Laser

Der QCDL ist ein transversal gepumpter Farbstoff Laser, der aus zwei Cavities mit unterschiedlichen Güten und Längen besteht (s. Abb. 3.2) [64, 65]. Die kürzere Cavity geringerer Güte ist durch die Wände der Küvette (*Breite* : 5 mm) begrenzt, in der sich 290 mg PTP Farbstoff gelöst in 250 ml Propylen-Karbonat befindet. 1 % der Energie des Pumpstrahls des XeCl-Excimer-Lasers wird mit einer Zylinderlinse auf die Breite Küvettenseite fokussiert, wodurch die Farbstoffmoleküle angeregt werden und schließlich ein Laserpuls generiert wird. Nah an der Küvettenwand befindet sich

ein hochreflektiver Spiegel, der nahezu 100 % der von dem QCDL emittierten Strahlung unter einem geringen Winkel auf die Küvette zurückschickt und bildet somit die längere Cavity mit höherer Güte. Dadurch werden nach dem ersten Emissionspeak aus der kurzen Cavity alle weiteren Emissionen unterdrückt und es wird ein schwacher, ca. 200 ps langer Laserpuls aus dem QCDL in Richtung SCDL emittiert. Damit wird die Pulslänge effektiv um ca. einen Faktor 100 verkürzt (s. Abb. 3.3).

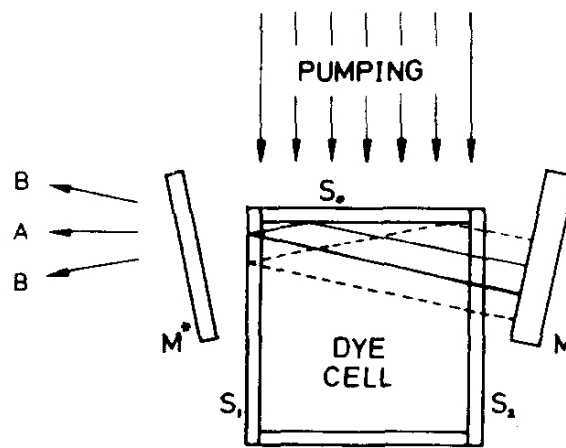


Abbildung 3.2: Die Seitenwände der Farbstoffküvette S_1 und S_2 bilden einen Resonator geringerer Güte (Strahlrichtung "A") um den gepumpten Bereich. Der Resonator höherer Güte, (Strahlrichtung "B") dessen Lichtweg durch die gestrichelten Linien angedeutet ist, umgibt eben genannten Resonator [65].

SCDL - Short Cavity Dye Laser

Der emittierte Laserpuls aus dem QCDL pumpt den SCDL, in longitudinaler Geometrie, welcher eine 0,5 mm lange Cavity besitzt und mit 85 mg B-PDB Farbstoff gelöst in 250 ml Ethanol gefüllt ist [64]. Auf Grund der geringen Länge der Cavity wird die Pulslänge von 200 ps auf ca. 15 ps verringert. Die Emissionswellenlänge aus dieser Stufe beträgt 365 nm.

AMP - Amplifier

Die Amplifier (Amp1, Amp2) sind mit 90 mg B-PDB Farbstoff, gelöst in 500 ml

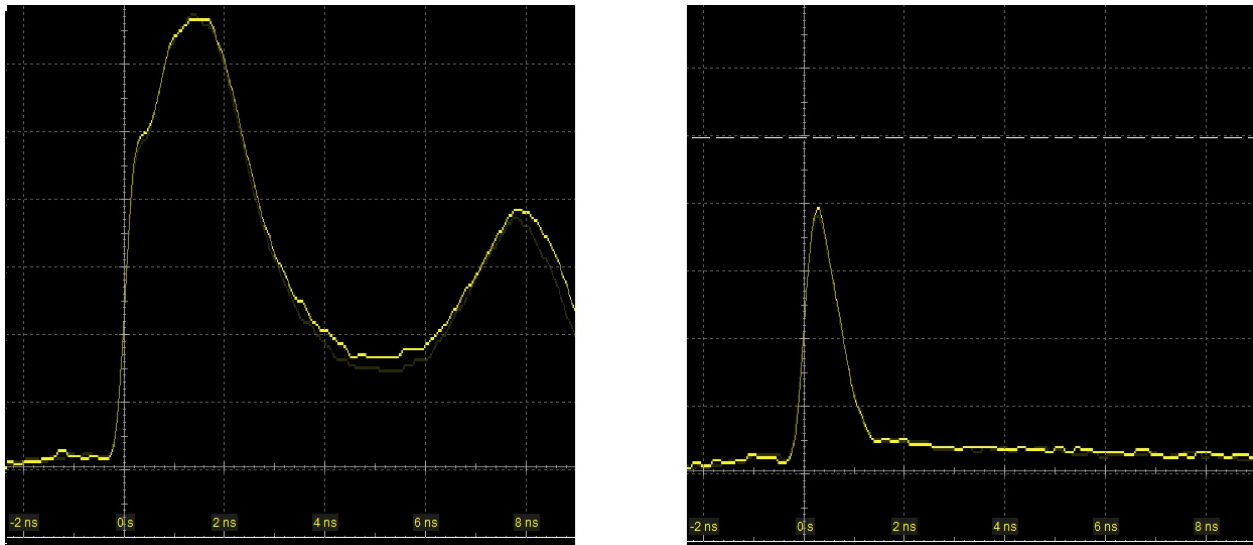


Abbildung 3.3: Darstellung der Wirkung des QCDL. Links: ohne 100 % Spiegel hinter der Küvette. Rechts: mit 100 % Spiegel hinter der Küvette. Es ist eine deutliche zeitliche Verkürzung des gemessenen Laserpulses durch die zweite Cavity zu sehen.

Ethanol gefüllt. Die 2 *cm* breiten Küvetten werden transversal, mit jeweils ca. 10 % der Excimerpulsenergie über eine Zylinderlinse ($f = 70 \text{ mm}$) gepumpt und zeitlich vom Excimer-Laser so angeregt, dass der Farbstoff einen angeregten Zustand erreicht, wenn der vom SCDL generierte, kurze Laserpuls die Küvette erreicht. Dafür wird der Abstand zwischen BS2 und Amp1 bzw. BS3 und Amp2 angepasst. Dadurch kann der zunächst kurze aber schwache Laserpuls durch stimulierte Emission effektiv verstärkt werden.

GSA - Gated Saturable Absorber

Der GSA besitzt eine 1 *mm* lange Cavity, in welcher sich 107 *mg* Farbstoff BBOT gelöst 250 *ml* in Ethanol befindet [64]. Der GSA ist so konzipiert, dass er den ersten Teil des ankommenden Laserpulses aus dem SCDL zunächst vollständig absorbiert. Hat der GSA eine gewisse Photonenzahl absorbiert, schaltet er sich durch Sättigung der Absorption für den aus dem SCDL ankommenden Laserpuls transparent, ehe er anfängt selber zu lasen und durch stimulierte Emission den absorbierenden Grund-

zustand wieder zu bevölkern. Hierdurch kann der Farbstoff wieder absorbieren und die restlichen ankommenden Photonen damit abschneiden. Dadurch erhält man hinter dem GSA einen Laserpuls mit einer definierten Pulslänge von $\approx 9 \text{ ps}$.

SA - Saturable Absorber

Durch die große Gesamtverstärkung der Verstärkerstufen kann es zu einer stark verstärkten spontanen Emission (Amplified Spontaneous Emission, ASE) kommen, wobei die Fluoreszenz aus einer Verstärkerstufe in den nachfolgenden Verstärkungsdurchgängen weiter verstärkt wird. Diese unerwünschte Hintergrundstrahlung wird durch den Einsatz eines sättigbaren Absorbers (SA) stark unterbunden.

Der sättigbare Absorber ist zwischen den Verstärkungsdurchgängen von (AMP2) montiert. Als sättigbarer Absorber wird Coumarin 153 in Ethanollösung, eingefüllt in einer 1 mm breiten Küvette, verwendet. Durch geeignete Wahl der Farbstoffkonzentration im sättigbaren Absorber kann erreicht werden, dass die Fluoreszenz, die vor dem kurzen Puls aus (AMP2) emittiert wird, nahezu vollständig im sättigbaren Absorber absorbiert wird. Erst ab einer gewissen Intensität, die während des kurzen verstärkten Pulses erreicht wird, schaltet der sättigbare Absorber auf transparent, da nahezu alle Farbstoffmoleküle angeregt sind und nicht weiter absorbieren können. Der restliche Puls wird somit transmittiert und kann in den nachfolgenden Stufen weiter verstärkt werden.

Bethunzelle

Die Bethunzelle dient rein zur Verstärkung des erzeugten Laserpulses [66]. Sie wird mit ca. 80 % des Excimer-Laserpulses gepumpt und ist damit die stärkste Verstärkungseinheit in dem aufgebauten Farbstofflasersystem. Eine Bethunzelle ist so konfiguriert, dass in einem gleichschenkligen Quarzprisma ein runder Kanal verläuft, in dem sich die Farbstofflösung befindet. Dieser Kanal wird auf Grund der besonderen Prismenform der Bethunzelle, von jeder Seite gleichstark gepumpt. Damit erhält man eine räumlich

nahezu homogene Verstärkung des Laserstrahls. Im vorliegenden Fall ist der Durchmesser des Kanals $d = 2,5\text{mm}$, der mit $20\text{mgB} - \text{PDB}$ Farbstoff, gelöst in 500ml Ethanol gefüllt ist. Nach zweimaligem Durchlauf der Bethunzelle erhält man einen ca. 9 ps langen Laserpuls, mit einer Energie von $> 100\ \mu\text{J}$ und einer Wellenlänge von $\lambda = 365\ \text{nm}$. Dieser Pumpstrahl wird anschließend über Spiegel in das zweite Farbstoffsystem geführt.

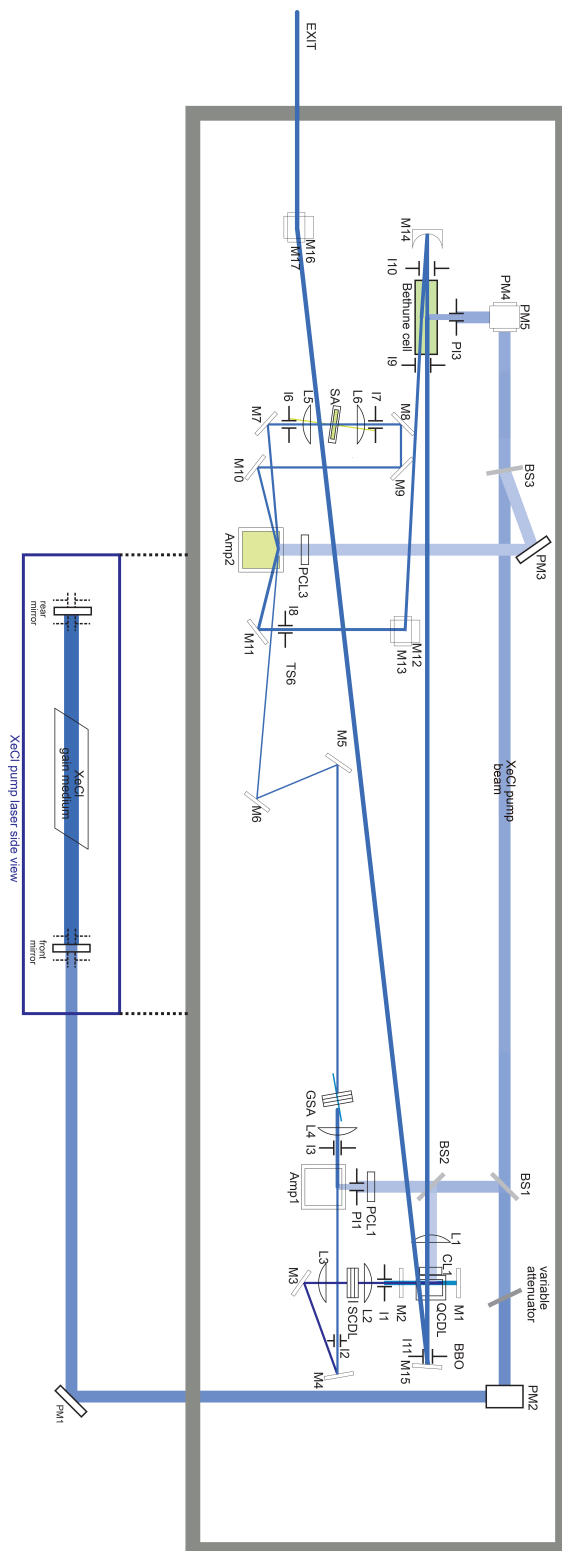


Abbildung 3.4: Aufbau zur Erzeugung eines kurzen Pumpstrahls ($\approx 9 \text{ ps}$) bei einer Wellenlänge von 365 nm mit einer Energie von $> 100 \mu\text{J}$ für das zweite Farbstoffsystem.

3.3 Zweites Laserfarbstoffsystem, mit dem die STED kontrollierten LIBWE Experimente durchgeführt wurden

Zu Beginn der Experimente waren einige benötigte Parameter weitgehend unbekannt. Es war aus den Vorversuchen bekannt, dass man Rhodamin 6G als Farbstoff verwenden wird. Für den gewünschten Gesamtprozess werden nach erster Überlegung drei Laserstrahlen benötigt: Zwei Laserstrahlen für den LIBWE-Prozess, wobei ein Anregungsstrahl verwendet wird, um die Fluorophore aus dem Grundzustand S_0 in den ersten angeregten Zustand S_1 anzuheben, sowie einen weiteren Laserstrahl, um den LIBWE-Prozess zu aktivieren und einen Laserstrahl für den STED-Effekt, der durch stimulierte Emission den ersten angeregten Zustand S_1 entvölkert. Idealerweise liegen die Laserpulse auf den jeweiligen Absorptions- bzw. Emissionsmaxima der jeweiligen Prozesse. Im Fall von Rhodamin 6G wird ein Anregungslaserstrahl bei einer Wellenlänge von $\lambda = 530 \text{ nm}$, ein Laserstrahl für die Absorption im angeregten Zustand (im folgenden ESA-Strahl genannt) bei einer Wellenlänge von $\lambda = 440 \text{ nm}$ und ein STED-Strahl bei einer Wellenlänge von $\lambda > 620 \text{ nm}$ verwendet. Zwei Parameter, die zu Beginn der Experimente unbekannt waren, waren die benötigte Energie und die Pulslänge der einzelnen Laserpulse. Wie in der Theorie zu LIBWE beschrieben, werden dort in der Regel sehr lange Pulse verwendet ($> 10 \text{ ns}$). Für eine Kombination mit STED ist dies aber ungeeignet. Um möglichst flexibel mit den Pulslängen und Pulsenergien arbeiten zu können wurde ein Farbstofflasersystem aufgebaut. Das Farbstofflasersystem bietet eine hohe Flexibilität hinsichtlich der erzeugten Pulslängen und liefert sehr hohe Pulsenergien. Möglichst hohe Pulsenergien müssen erzeugt werden, um einen LIBWE-Prozess generieren zu können, der genug Energie für eine Strukturierung des Probenmaterials hervorruft. Letztendlich mussten die drei Laserstrahlen aufeinander zeitlich synchronisiert und räumlich überlappt werden können. Die beste Möglichkeit dazu bot sich ebenfalls mit einem Laserfarbstoffsystem.

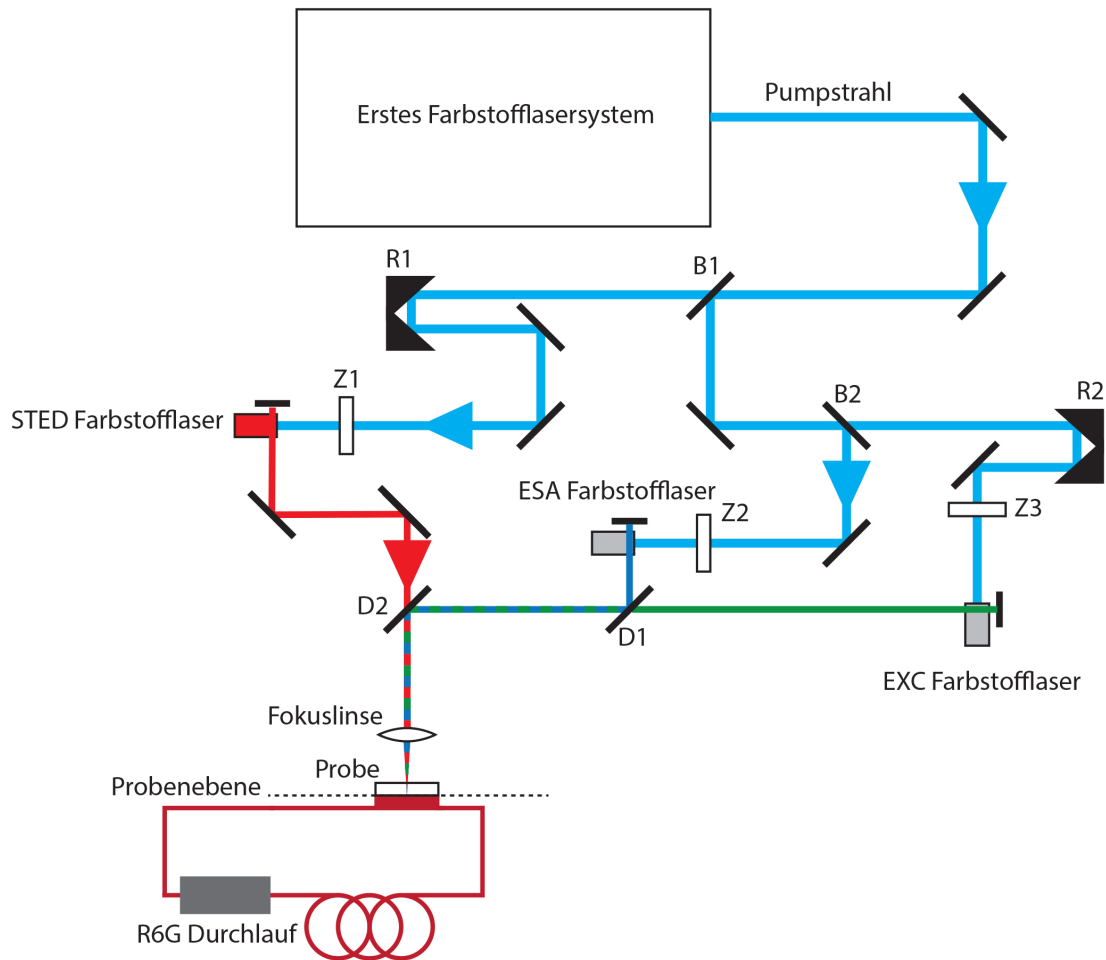


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau des zweiten Farbstofflasersystems. Der Pumpstrahl wird durch zwei Strahlteiler (B1, B2) aufgeteilt. Anschließend pumpt jeder Teilstrahl einen Farbstofflaser. Die Strahlen der drei Farbstofflaser werden wiederum zusammengefügt und auf die Probenebene fokussiert.

Der Pumpstrahl, der im ersten Farbstofflasersystem erzeugt wird, gelangt über zwei Spiegel zum ersten Strahlteiler (B1) (s. Abb. 3.5). 50 % der Intensität des Laserpulses werden an dem Strahlteiler reflektiert. Der am ersten Strahlteiler (B1) reflektierte Anteil gelangt anschließend zu dem zweiten Strahlteiler (B2), wo ebenfalls 50 % der Intensität des Laserpulses reflektiert werden. Der vom zweiten Strahlteiler (B2) reflektierte Anteil wird anschließend von der Zylinderlinse Z2 ($f = 80 \text{ mm}$) auf die 5 mm breite Küvette des ESA-Farbstofflasers fokussiert. Der ESA-Farbstofflaser ist mit 770 mg Coumarin 120, gelöst in 500 ml Ethanol

befüllt. Der aus dem ESA-Farbstofflaser generierte Laserpuls ($\lambda = 440 \text{ nm}$) wird zunächst am ersten Dichroitischen Spiegel (D1) und anschließend am zweiten Dichroitischen Spiegel (D2) reflektiert und gelangt schließlich zur Fokusslinse ($f = 20 \text{ mm}$). Der Fokalebene der Fokusslinse befindet sich an der Rückseite der transparenten Probe. Hinter der Probe befindet sich ein mit Rhodamin 6G gefülltes Reservoir.

Der am zweiten Strahlteiler (B2) transmittierte Anteil gelangt in den zweiten Retrospiegel (R2), mit dem der Laserstrahl zeitlich verzögert werden kann. Nach dem zweiten Retrospiegel (R2) wird der Laserstrahl von der Zylinderlinse Z3 ($f = 80 \text{ mm}$) auf die 5 mm breite Küvette des Farbstofflasers für die Anregung der Fluorophore (EXC) fokussiert. Der EXC-Farbstofflaser ist mit 960 mg Coumarin 152, gelöst in 500 ml Ethanol befüllt. Der aus dem EXC-Farbstofflaser generierte Laserpuls ($\lambda = 530 \text{ nm}$) wird an dem ersten Dichroitischen Spiegel (D1) mit dem Laserpuls aus dem ESA-Farbstofflaser räumlich überlagert und nimmt anschließend denselben Lichtweg auf die Probe.

Der am ersten Strahlteiler (B1) transmittierte Anteil des Pumpstrahls gelangt in den ersten Retrospiegel (R1), mit dem der Laserstrahl ebenfalls zeitlich verzögert werden kann. Nach dem ersten Retrospiegel (R1) wird der Laserstrahl von der Zylinderlinse Z1 ($f = 80 \text{ mm}$) auf die 5 mm breite Küvette des STED-Farbstofflasers fokussiert. Der STED-Farbstofflaser ist mit 1400 mg Rhodamin 101, gelöst in 500 ml Ethanol befüllt. Der aus dem STED-Farbstofflaser generierte Laserpuls ($\lambda = 630 \text{ nm}$) wird an dem zweiten Dichroitischen Spiegel (D2) mit den Laserpulsen aus dem ESA- und aus dem EXC-Farbstofflaser räumlich überlagert und nimmt anschließend denselben Lichtweg auf die Probe.

Die Probe muss mit dem Farbstoff für den LIBWE-Prozess in Kontakt gebracht werden. Dazu wurde ein Halter konzipiert, in dem eine Probe (Breite: 24 mm , Höhe: 22 mm , Tiefe: $1 - 5 \text{ mm}$) auf einen Dichtungsring so eingespannt werden kann, dass der dahinter durchlaufende Farbstoff mit der Probe in Kontakt kommt. Der Kreislauf des dahinter liegenden Farbstoffs ist geschlossen, sobald die Probe eingespannt ist.

3.4 Pulslängen und Spotgröße der Laserstrahlen

Für die LIBWE-Methode und den STED-Effekt hat die verwendete Pulslänge einen großen Einfluss. Bei der LIBWE-Methode generiert der ESA-Prozess die zur Strukturierung verwendete Energie. Liegen ausreichend viele Fluorophore im ersten angeregten Zustand S_1 vor, wird die gewonnene Energie umso größer, je häufiger der ESA-Prozess aktiviert wird. Der Konkurrenzprozess, der den angeregten Zustand S_1 auf natürliche Weise entvölkert, ist die Fluoreszenz. Deren Lebensdauer kann bei niedrigen Konzentrationen bis zu ein paar ns lang sein. Werden ausreichend viele Fluorophore in den S_1 Zustand angeregt, wird der ESA-Prozess am häufigsten generiert, wenn der ESA-Puls die Länge der Fluoreszenzlebensdauer besitzt. In dieser Arbeit regt allerdings der für den ESA-Prozess verwendete Laserpuls die Fluorophore auch aus dem Grundzustand S_0 in den ersten angeregten Zustand S_1 an. Bedingt durch den Aufbau des ESA-Farbstofflasers korreliert die Länge des Laserpulses mit der maximal erzeugbaren Energie des Laserstrahls.

Eine Besonderheit in dieser Arbeit ist, dass der STED-Effekt zur LIBWE-Methode dazu geschaltet wird. Wie schon beschrieben, beeinflusst der STED-Effekt den LIBWE-Prozess durch Entvölkerung des ersten angeregten elektronischen Zustandes S_1 . Damit der STED-Effekt effektiv wirkt, muss dieser Laserstrahl mindestens die gleiche Pulslänge besitzen wie der Laserstrahl, der die Fluorophore aus dem elektronischen Grundzustand in den ersten angeregten Zustand anhebt.

Die Pulslängen der transversal gepumpten Farbstofflaser können aktiv durch den Einbau eines teildurchlässigen Resonatorspiegels beeinflusst werden. Die Farbstofflaser im zweiten Farbstofflasersystem (s. Kap. 3.3) sind transversal gepumpte Farbstofflaser mit jeweils einer 5 mm breiten Küvette. Der Pumpstrahl wird jeweils mit einer Zylinderlinse ($f = 80\text{mm}$) fokussiert. Auf einer Seite der Küvette steht ein hochreflektiver Spiegel, der dem generierten Laserstrahl die Richtung durch die Küvette vorgibt (s. Abb. 3.6).

Die Resonatorspiegel sind dabei um einen kleinen Winkel so geneigt, dass der generier-

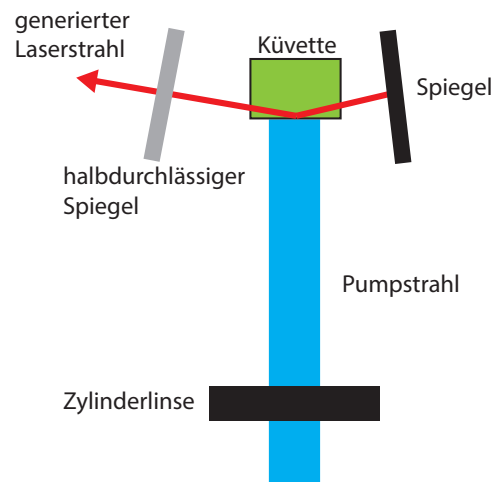


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung eines transversal gepumpten Farbstofflasers. Der Pumpstrahl (blau) wird durch die Zylinderlinse auf die Farbstoffküvette fokussiert. Die Richtung des generierten Laserstrahls (rot) wird vom Resonator vorgegeben. Diesen bilden ein hochreflektierender Spiegel, die vordere Küvettenwand, sowie ein halbdurchlässiger Spiegel.

te Laserstrahl an der vorderen Küvettenwand reflektiert wird. Die Anzahl der durch den Pumpstrahl angeregten Moleküle fällt nach dem Gesetz von Lambert Beer exponentiell von der Frontseite der Küvette, an der der Pumpstrahl auftrifft, ab. Wird ein Laserstrahl parallel zur Küvettenwand zurückreflektiert, erhält man ein stark inhomogenes Strahlprofil. Durch die Reflexion des generierten Laserstrahls an der vorderen Küvettenwand wird hingegen ein wesentlich homogeneres Strahlprofil erzeugt.

Die Länge des generierten Pulses kann durch die gewählte Reflektivität des halbdurchlässigen Spiegels variiert werden. Dabei gilt: Je größer der Anteil der Reflexion des teildurchlässigen Spiegels, desto länger wird der generierte Puls.

Zur genauen Bestimmung der Pulslängen wurde eine Pulslängenmessung mit einem 16 GHz Oszilloskop³ durchgeführt.

Die Pulslängen der generierten Laserstrahlen ohne teildurchlässigen Spiegel betragen 50 ps. Der Puls kann mit einem teildurchlässigen Resonatorspiegel auf bis zu 100 ps verlängert

³Als Photodiode wurde eine upd40-UVIR-P der Firma Alphas verwendet.

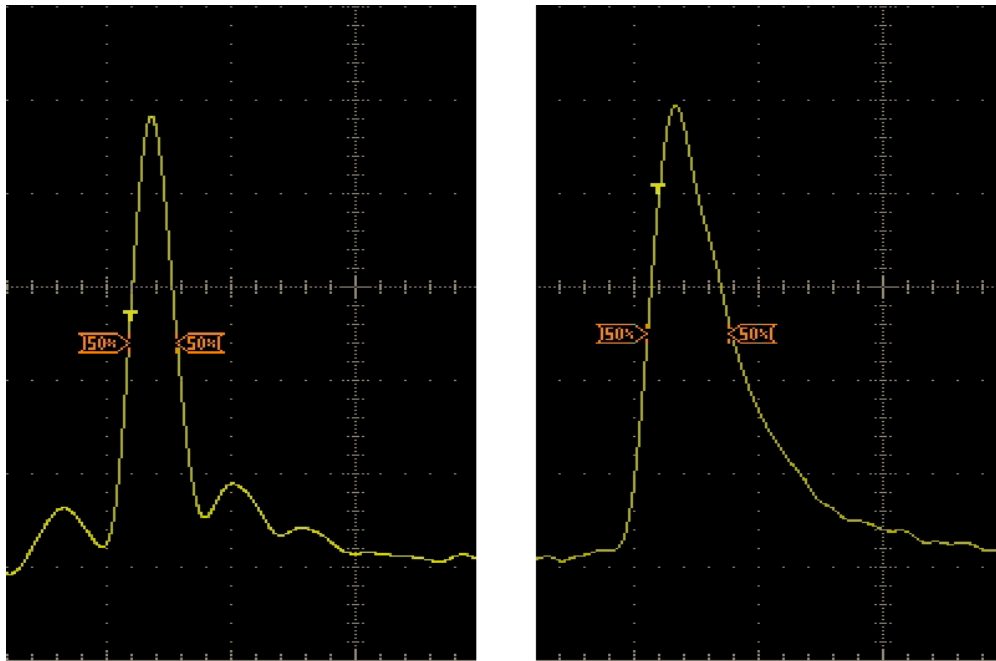


Abbildung 3.7: (Links) 50 ps langer Laserpuls des ESA-Farbstofflasers. (Rechts) 100 ps langer Laserpuls des ESA-Farbstofflasers mit halbdurchlässigem Spiegel, der den Resonator verlängert.

werden (s. Abb. 3.7). Dabei wurde festgestellt, dass es bei dem STED-Farbstofflaser, aufgrund der hohen Konzentration des Rhodamin 101 Farbstoffs, zu Reabsorptionen innerhalb des Farbstoffs in der Küvette kommt, was zu einer damit verbundenen deutlichen Abschwächung der Intensität des Laserstrahls führt. Aufgrund dieses störenden Prozesses und da der STED-Laserpuls nicht kürzer als der ESA-Laserpuls sein darf, wurde in den weiteren Versuchen, weder für den ESA-Farbstofflaser, noch für den STED-Farbstofflaser ein teildurchlässiger Resonatorspiegel verwendet und mit einer Pulslänge von 50 ps gearbeitet.

Auch die Spotgröße hat einen großen Einfluss auf die vorgestellten Effekte. Da zunächst die Verifizierung des vorgestellten Verfahrens angestrebt wird, wurde dieser Parameter zweckmäßig gewählt. Mit dem verwendeten Lasersystem wird keine vollständige Kohärenz der Strahlquellen erreicht, was zu einer mäßigen Fokussierbarkeit der Laserstrahlen führt. Des Weiteren wird mit einem relativ hohen Arbeitsabstand und einer geringen numerischen Apertur gearbeitet. Dies führt zu einer Spotgröße von ca. $10\mu\text{m}$ im verwendeten Aufbau (s. Abb.

3.8). Mit allen Laserstrahlen konnte diese Spotgröße erreicht werden.

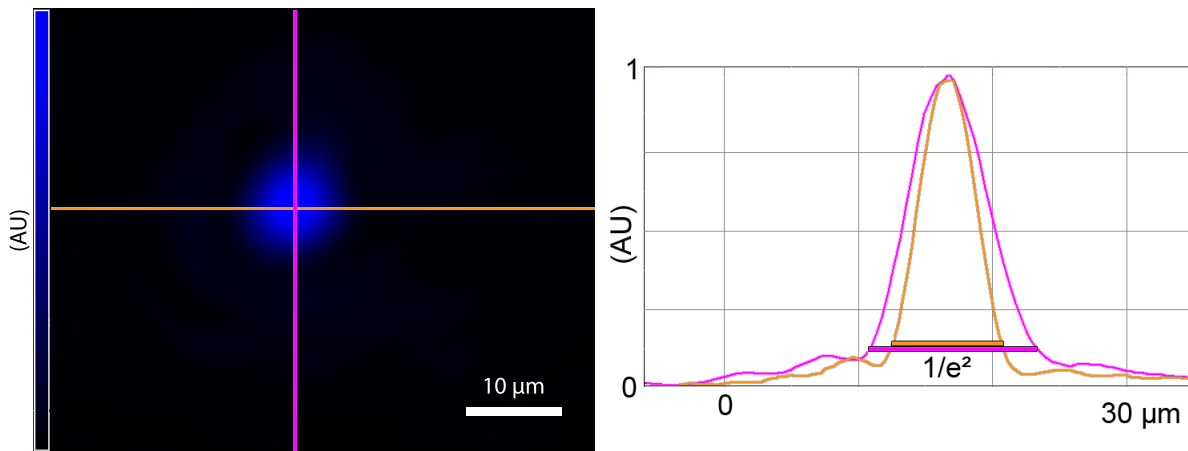


Abbildung 3.8: Detektion des Strahlprofils eines Laserspots des ESA-Laserpulses. Die Spotgröße beträgt im Abstand $1/e^2$ ca. $10\mu m$.

4 Ergebnisse

Im Folgenden werden die experimentellen Ergebnisse dargestellt. Zunächst werden die Ergebnisse der Versuche des Farbstoffscreenings zur Absorption aus dem angeregten Zustand S_1 dargelegt. Wie schon berichtet, ist Rhodamin 6G aus dem Farbstoffscreening als geeignetster Farbstoff hervorgegangen, auf dessen Absorptions- und Emissionseigenschaften ausgerichtet ein Farbstofflasersystem aufgebaut wurde. Dass dieses Farbstofflasersystem, sowohl einen ESA- als auch einen STED-Effekt bei Rhodamin 6G generieren kann, wird im zweiten Ergebnisabschnitt dargestellt. Im dritten Ergebnisabschnitt wird gezeigt, dass mit den verwendeten Parametern mittels LIBWE eine Oberfläche strukturiert werden kann. Abschließend wird gezeigt, wie der STED-Effekt Einfluss auf den durch LIBWE generierten Abtrag nimmt. Dazu wird zunächst ein allgemeiner Einfluss des STED-Effekts gezeigt und abschließend, dass dieser kontrolliert eingesetzt werden kann, um die Form des Abtrags zu beeinflussen.

4.1 Ergebnisse des Farbstoffscreenings zur Identifizierung eines geeigneten Farbstoffs

Für die Identifizierung eines geeigneten Farbstoffs wurde ein Farbstoffscreening durchgeführt. Die Eigenschaften, die der Farbstoff besitzen soll, sind im Kapitel 2.5 beschrieben. Insbesondere die Absorption im angeregten Zustand war ein weitgehend unbekannter Parameter bei den getesteten Farbstoffen. Das Farbstoffscreening kann sowohl diesen, als auch die Absorption aus dem elektronischen Grundzustand für den sichtbaren Spektralbereich offenlegen (s. Kap. 2.4). Die Eigenschaften, dass der Farbstoff ein Absorptionsmaximum aus dem elektronischen Grundzustand S_0 im sichtbaren Spektralbereich, einen hohen Wirkungsquerschnitt für Absorption und stimulierte Emission sowie eine sehr gute Löslichkeit besitzen soll, schränkte die Auswahl nach eingehender Literaturrecherche auf die nachfolgend genannten Farbstoffe ein: Acridin Rot, Atto532, Atto 647n, Merocyanine 540, Rhodamin 700, Rhodamin B sowie Rhodamin 6G. Der verwendete Aufbau für das Farbstoffscreening wurde bereits in Kapitel 3.1 vorgestellt.

Zunächst wurde das Spektrum des erzeugten Superkontinuums bestimmt. Um einer Sättigung des Spektrometers vorzubeugen und im entsprechenden Wellenlängenbereich mit möglichst hoher Sensitivität messen zu können wurden verschiedene, auf den jeweiligen Farbstoff angepasste, Kurzpassfilter eingesetzt (Transmissionsgrenze bei: 550, 600, 650, 700 nm) (s. Abb. 4.1). Es wird jeweils der Durchschnitt aus 30 detektierten Spektren ermittelt, um Schwankungen im Lasersystem auszugleichen.

Im Experiment wird zunächst die Probe mit dem Positioniertisch aus der Fokalebene gefahren und das Spektrum des transmittierten Superkontinuums mit dem Spektrometer bestimmt. Anschließend wird die Probe in die Fokalebene verfahren und ein weiteres Spektrum aufgenommen (s. Kap. 3.1). Da die Spektren durch die Absorptionseigenschaften der Farbstofflösung bei niedriger bzw. hoher Lichtintensität beeinflusst werden, kann aus ihrem

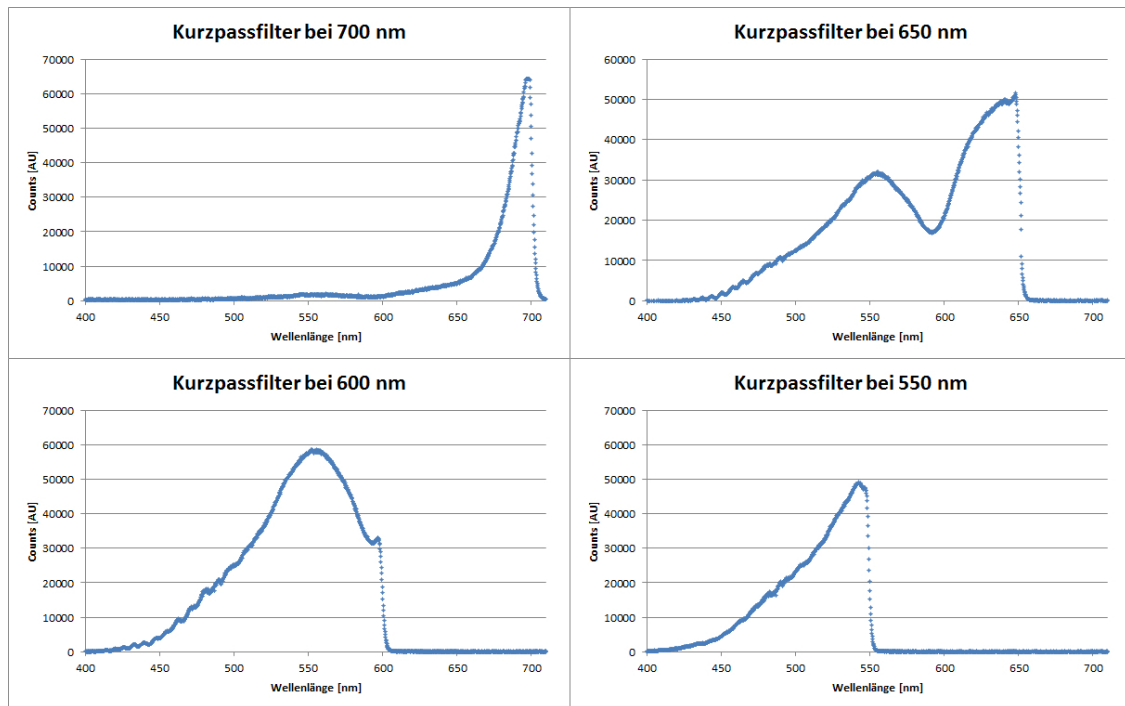


Abbildung 4.1: Spektrum des erzeugten Superkontinuums bestimmt unter Verwendung verschiedener Kurzpassfilter, deren Transmissionsgrenze angegeben ist. Aufgrund des Pumpimpulses bei 742nm werden die gemessenen Counts mit geringer werdendem Abstand zu 742nm exponentiell größer.

Verhältnis auf photophysikalische Eigenschaften der Farbstoffe geschlossen werden. Ist die spektrale Intensität außerhalb der Probenebene, normiert auf das Spektrum in der Probenebene < 1 , so wird bei hohen Intensitäten mehr Licht transmittiert, was durch eine Sättigung der Anregung aus dem elektronischen Grundzustand S_0 erklärt werden kann. Der Farbstoff besitzt folglich einen hohen Wirkungsquerschnitt für die Anregung aus dem Grundzustand S_0 . Ist das Verhältnis der beiden Spektren > 1 , so zeigt der Farbstoff bei der entsprechenden Wellenlänge eine höhere Absorption bei hohen Intensitäten. Da sich bei hohen Intensitäten mehr Farbstoffmoleküle im elektronisch angeregten S_1 Zustand befinden, ist ein Verhältnis > 1 folglich ein Hinweis auf Anregung aus dem ersten angeregten Zustand S_1 .

Aufgrund dessen, dass die Farbstoffe in einem Lösungsmittel vorliegen, ist von einer homogenen Verteilung dieser auszugehen. Daher ist ein Vergleich der beiden Positionen in und

außerhalb der Fokalebene zulässig. Der Farbstoff, der die größte Absorption im angeregten Zustand S_1 und hohe Absorption im Grundzustand S_0 zeigt, besitzt die Voraussetzungen für die weitergehenden Versuche. Es werden jetzt alle Ergebnisse der einzelnen Farbstoffe auf den folgenden Seiten dargestellt:

Acridin Rot

Bei den Messungen einer $100\mu\text{m}$ dicken, $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$ konzentrierten Acridin Rot in Ethanollösung, haben sich folgende Messergebnisse ergeben (s. Abb. 4.2):

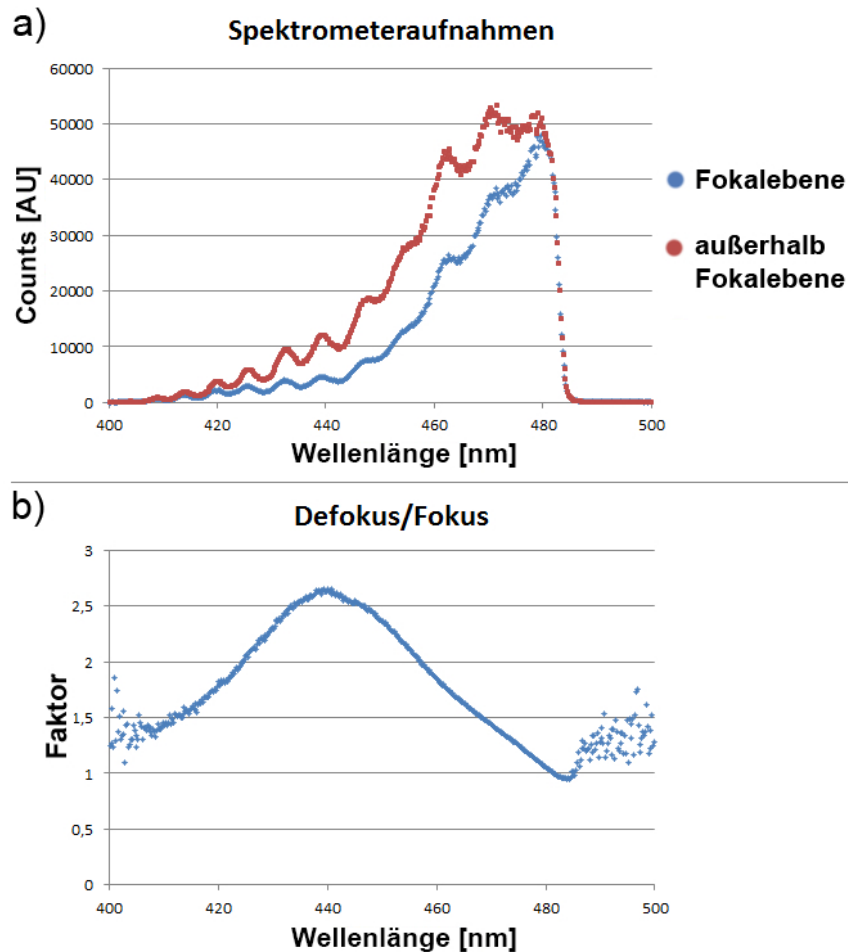


Abbildung 4.2: a) Spektren des transmittierten Superkontinuums für die Farbstofflösung innerhalb (blau) und außerhalb (rot) der Fokalebene. b) Verhältnis der Spektren.

Acridin Rot zeigt eine 2,5-fach stärkere Absorption in der Fokalebene bei einer Wellenlänge von $\lambda = 440 \text{ nm}$, jedoch keine Sättigung der Anregung aus dem Grundzustand.

Atto532

Bei den Messungen einer $100\mu\text{m}$ dicken, $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$ konzentrierten Atto532 in Ethanolösung, haben sich folgende Messergebnisse ergeben (s. Abb. 4.3):

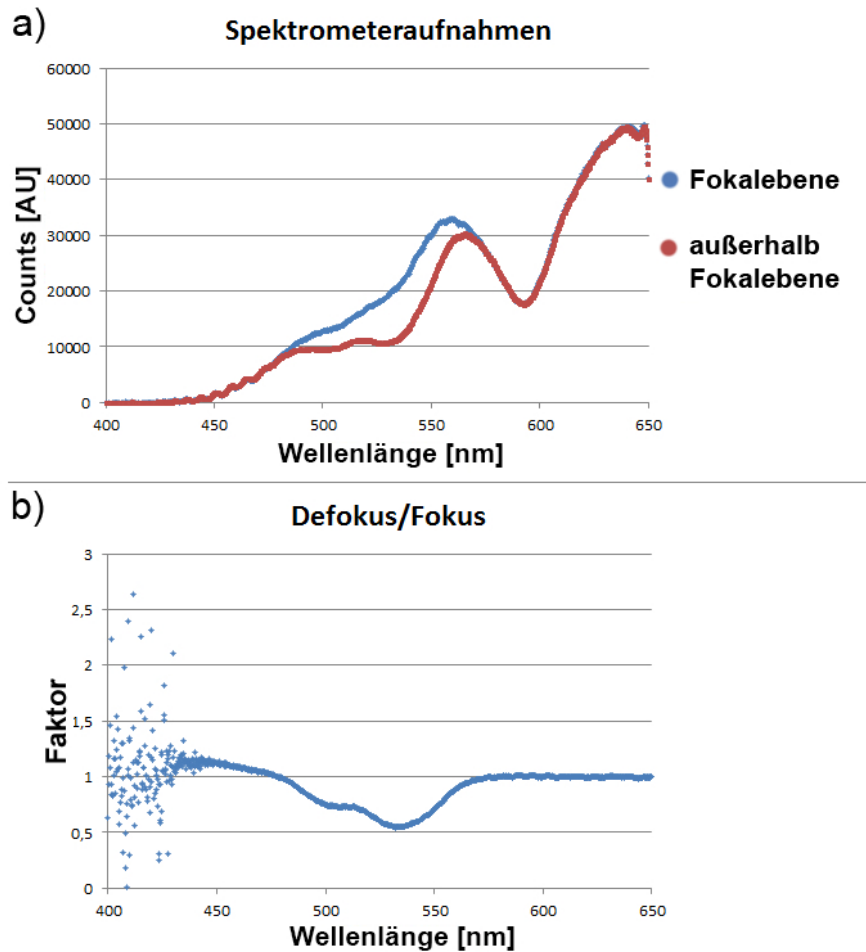


Abbildung 4.3: a) Spektren des transmittierten Superkontinuums für die Farbstofflösung innerhalb (blau) und außerhalb (rot) der Fokalebene. b) Verhältnis der Spektren.

Atto532 zeigt eine Sättigung der Anregung aus dem Grundzustand bei einer Wellenlänge von $\lambda = 530 \text{ nm}$, jedoch keine Absorption aus dem angeregten Zustand S_1 in dem gemessenen Spektralbereich.

Atto647n

Bei den Messungen einer $100\mu\text{m}$ dicken, $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$ konzentrierten Atto647n in Ethanollösung, haben sich folgende Messergebnisse ergeben (s. Abb. 4.4):

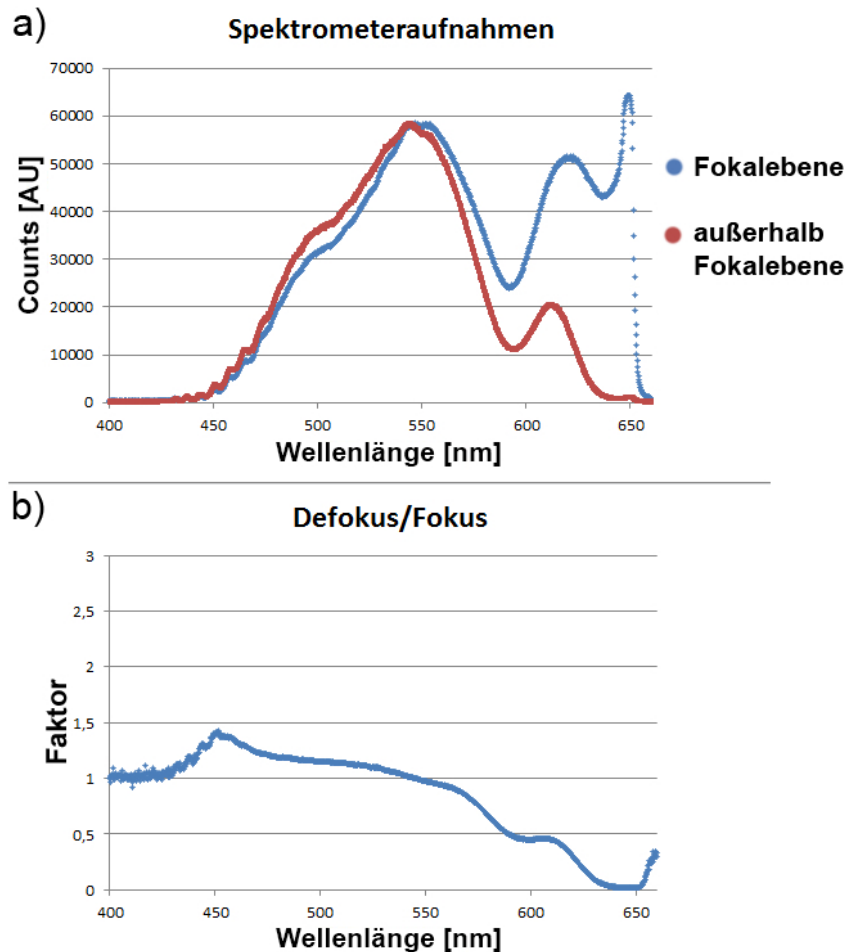


Abbildung 4.4: a) Spektren des transmittierten Superkontinuums für die Farbstofflösung innerhalb (blau) und außerhalb (rot) der Fokalebene. b) Verhältnis der Spektren.

Atto647n zeigt eine 1,5-fach stärkere Absorption in der Fokalebene bei einer Wellenlänge von $\lambda = 450 \text{ nm}$ und einen deutlichen Sättigungseffekt der Anregung aus dem Grundzustand bei $\lambda \approx 650 \text{ nm}$.

Merocyanine 540

Bei den Messungen einer $100\mu\text{m}$ dicken, $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$ konzentrierten Merocyanine 540 in konzentrierten Ethanollösung, haben sich folgende Messergebnisse ergeben (s. Abb. 4.5):

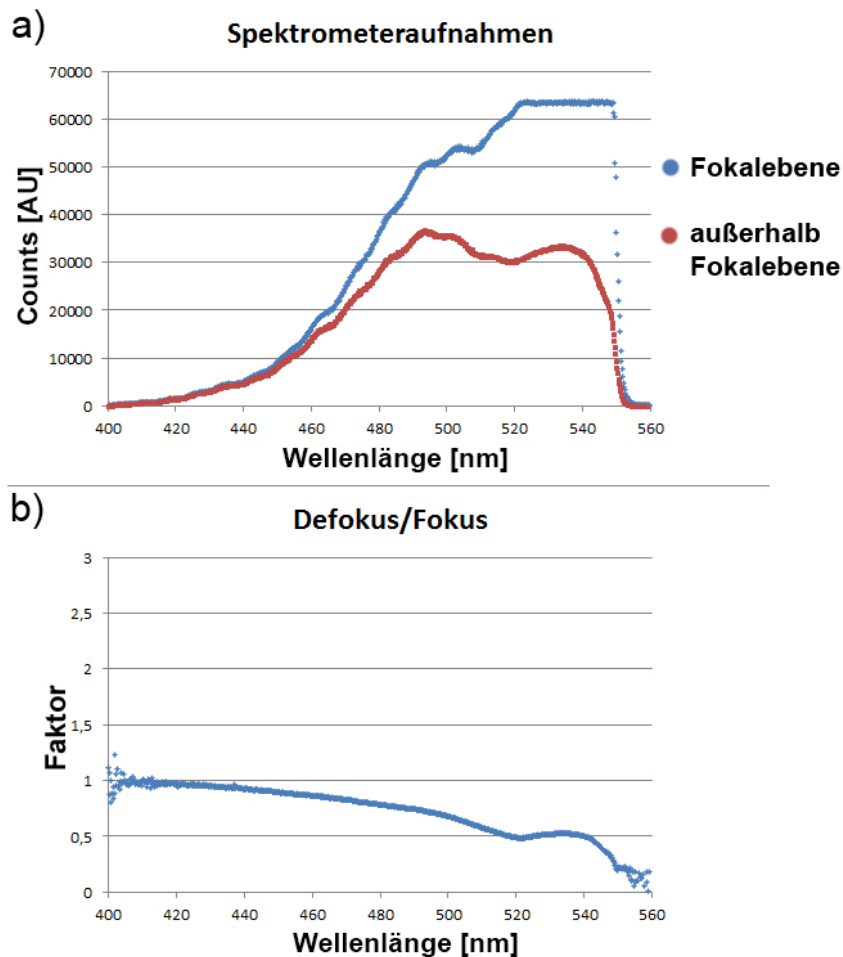


Abbildung 4.5: a) Spektren des transmittierten Superkontinuums für die Farbstofflösung innerhalb (blau) und außerhalb (rot) der Fokalebene. b) Verhältnis der Spektren

Merocyanine 540 zeigt eine Sättigung der Anregung aus dem Grundzustand bei einer Wellenlänge von $\lambda = 550 \text{ nm}$, jedoch keine Absorption aus dem angeregten Zustand S_1 in dem gemessenen Spektralbereich.

Rhodamin 700

Bei den Messungen einer $100\mu\text{m}$ dicken, $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$ konzentrierten Rhodamin 700 in Ethanollösung, haben sich folgende Messergebnisse ergeben (s. Abb. 4.6):

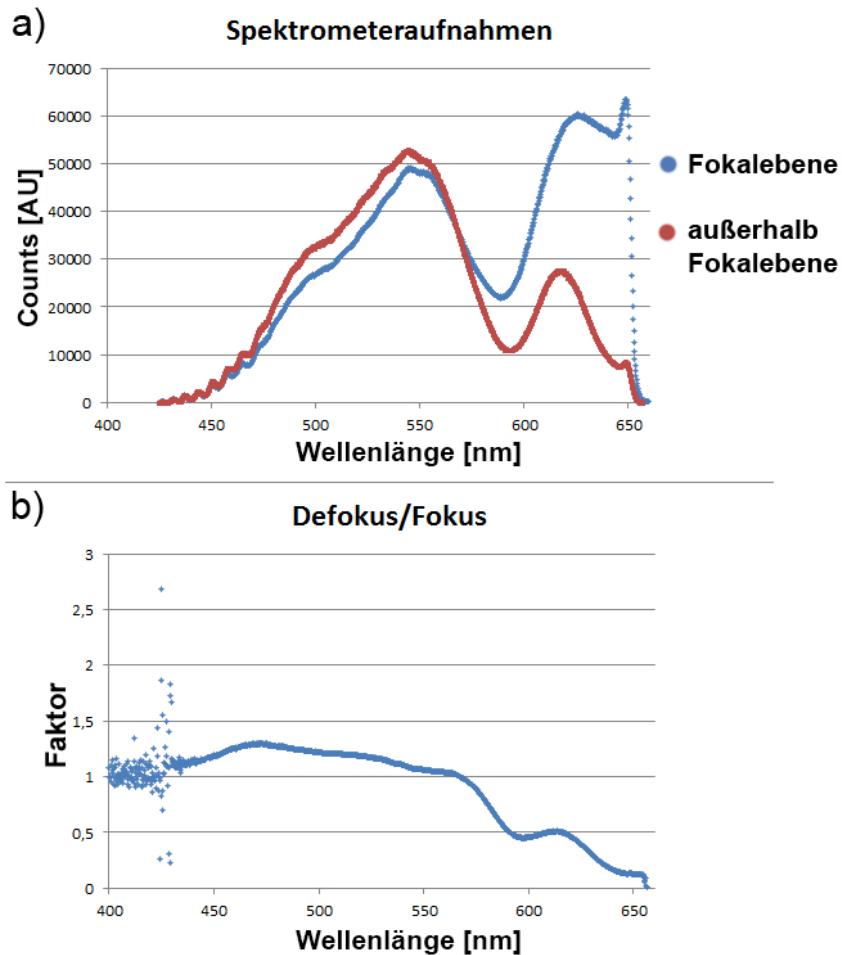


Abbildung 4.6: a) Spektren des transmittierten Superkontinuums für die Farbstofflösung innerhalb (blau) und außerhalb (rot) der Fokalebene. b) Verhältnis der Spektren.

Rhodamin 700 zeigt eine 1,3-fach stärkere Absorption in der Fokalebene bei einer Wellenlänge um $\lambda = 470 \text{ nm}$ und einen deutlichen Sättigungseffekt der Anregung aus dem Grundzustand bei $\lambda \approx 650 \text{ nm}$.

Rhodamin B

Bei den Messungen einer $100\mu\text{m}$ dicken, $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$ konzentrierten Rhodamin B in Ethanollösung, haben sich folgende Messergebnisse ergeben (s. Abb. 4.7):

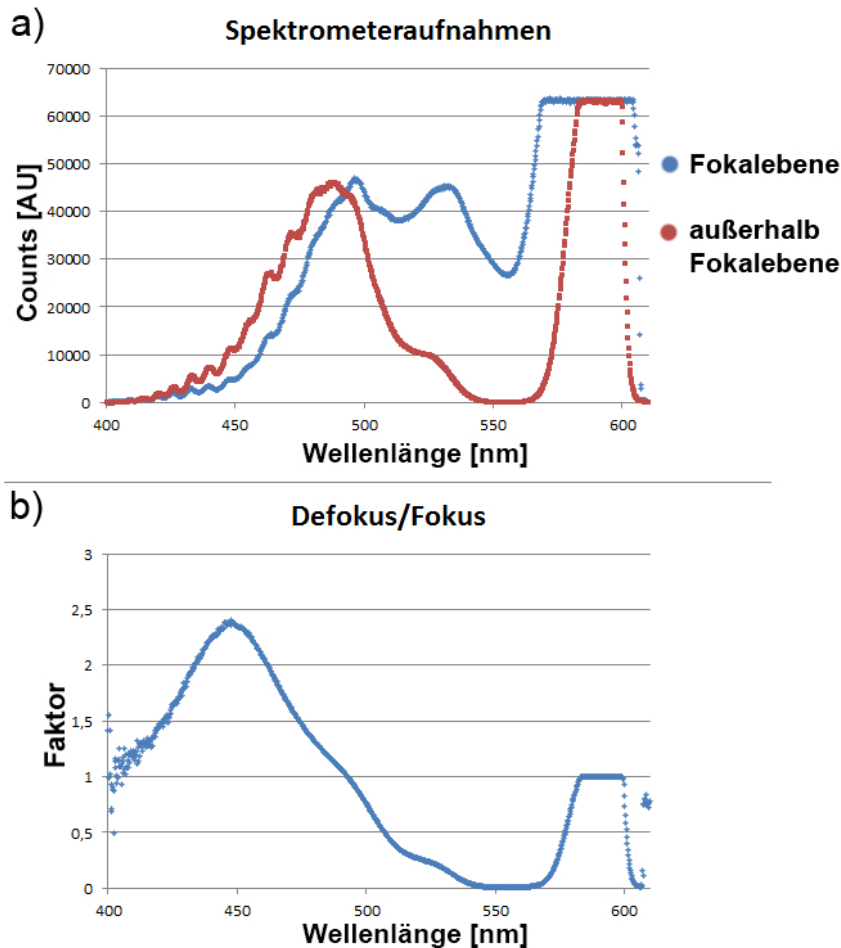


Abbildung 4.7: a) Spektren des transmittierten Superkontinuums für die Farbstofflösung innerhalb (blau) und außerhalb (rot) der Fokalebene. b) Verhältnis der Spektren.

Rhodamin B zeigt eine 2,4-fach stärkere Absorption in der Fokalebene bei einer Wellenlänge von $\lambda = 450 \text{ nm}$ und einen deutlichen Sättigungseffekt der Anregung aus dem Grundzustand bei $\lambda \approx 550 \text{ nm}$.

Rhodamin 6G

Der untersuchte Farbstoff mit der ausgeprägtesten Absorption im angeregten Zustand ist Rhodamin 6G. Bei den Messungen einer $100\mu\text{m}$ dicken, $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$ konzentrierten Rhodamin 6G in konzentrierten Ethanollösung, haben sich folgende Messergebnisse ergeben (s. Abb. 4.8):

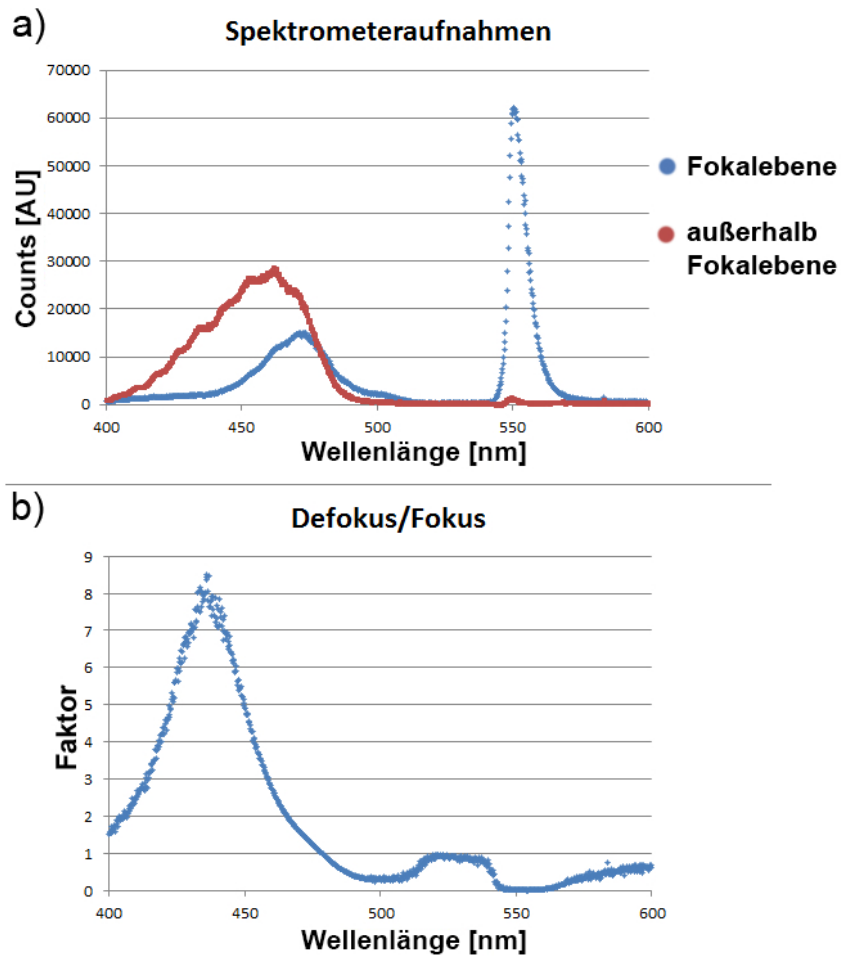


Abbildung 4.8: a) Spektren des transmittierten Superkontinuums für die Farbstofflösung innerhalb (blau) und außerhalb (rot) der Fokalebene. b) Verhältnis der Spektren.

Rhodamin 6G zeigt eine 8-fach stärkere Absorption in der Fokalebene bei einer Wellenlänge von $\lambda = 440 \text{ nm}$ und einen deutlichen Sättigungseffekt der Anregung aus dem Grundzustand um $\lambda \approx 550 \text{ nm}$.

Farbstoff	ESA [λ]	Faktor ESA	Absorption aus dem S_0 [λ]	Faktor aus dem S_0
Acridin Rot	440	2,5	-	-
Atto 532	-	-	530	0,5
Atto 647	450	1,5	650	0
Mecrocyanine 540	-	-	550	0,25
Rhodamin 700	470	1,25	650	0,25
Rhodamin B	450	2,4	550	0
Rhodamin 6G	440	8	550	0

Tabelle 4.1: Die Tabelle zeigt die Ergebnisse aus dem Farbstoffscreening für die einzelnen Farbstoffe. Es wurde jeweils eine Konzentration von $c = 0,01 \text{ mol/l}$ verwendet. Die Spalte *ESA* zeigt, bei welcher Wellenlänge der Farbstoff eine maximale Absorption im angeregten Zustand zeigt. Die Spalte *Faktor ESA* gibt die Größe des größten Quotienten an, der bei der Normierung der Spektren entsteht. Je größer dieser Faktor, desto besser der Wirkungsquerschnitt für die Absorption im angeregten Zustand. Die Spalte *Absorption aus dem S_0* zeigt, bei welcher Wellenlänge der Farbstoff eine maximale Absorption aus dem elektronischen Grundzustand S_0 zeigt. Die Spalte *Faktor aus dem S_0* gibt die Größe des kleinsten Quotienten an, der bei der Normierung der Spektren entsteht. Wird dieser Quotient 0 liegt eine sehr gute Sättigung der vorhandenen Farbstoffmoleküle vor.

Die Ergebnisse des Farbstoffscreenings sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Von den gesichteten Farbstoffen zeigt Rhodamin 6G die höchste Anregung aus dem ersten angeregten Zustand S_1 sowie eine sehr gute Sättigung der Anregung aus dem elektronischen Grundzustand S_0 . Auch Rhodamin B zeigt eine hohe Anregung aus dem ersten angeregten Zustand S_1 und eine sehr gute Sättigung aus dem elektronischen Grundzustand S_0 . Bei allen weiteren Farbstoffen bildet sich nur eine schwache oder keine Absorption im angeregten Zustand S_1 in dem getesteten Spektralbereich aus, mit Ausnahme von Acridin Rot, der allerdings keine Sättigung aus dem elektronischen Grundzustand S_0 in dem getesteten Spektralbereich aufweist.

Rhodamin 6G und Rhodamin B zeigen die geforderten Eigenschaften an den Farbstoff. Da Rhodamin B im Gegensatz zu Rhodamin 6G toxischere Eigenschaften besitzt, wurde für die weiteren Versuchsreihen Rhodamin 6G verwendet.

4.1.1 Rhodamin 6G bei hohen Konzentrationen

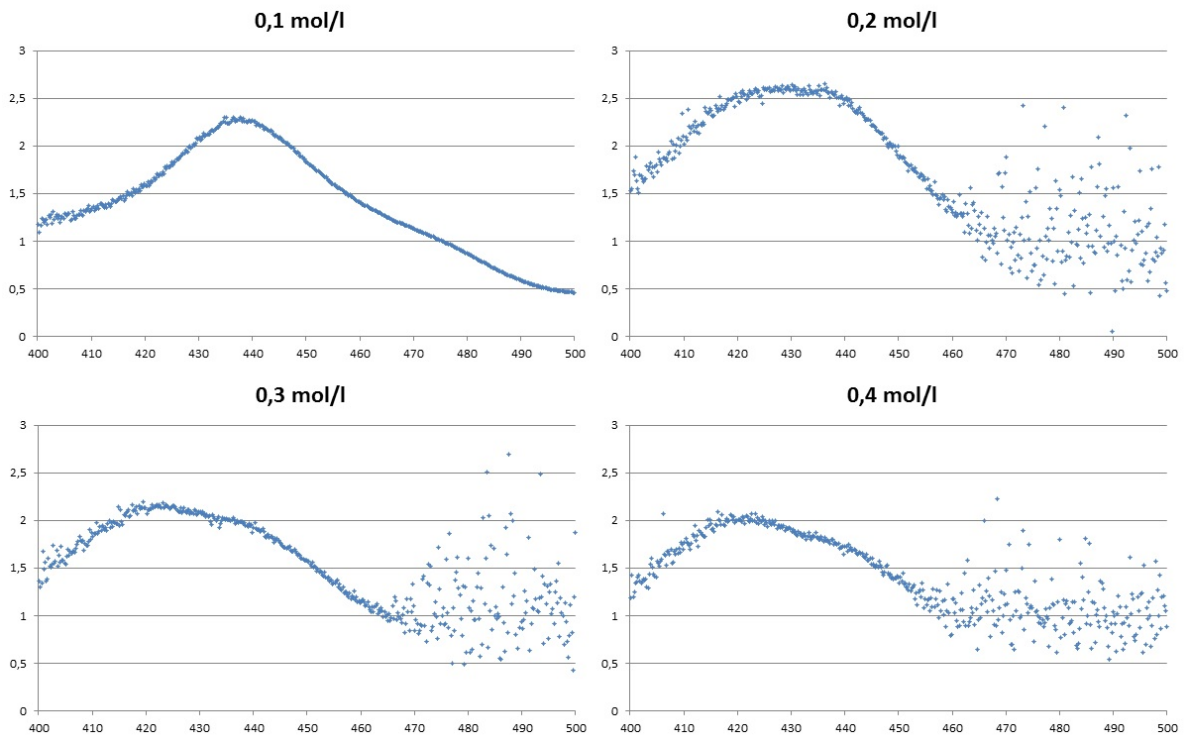


Abbildung 4.9: Verhältnis der zusätzlich in der Probenebene, zu außerhalb der Probenebene absorbierten Photonen bei einer $100 \mu\text{m}$ dicken Rhodamin 6G in Methanol Lösung. Die Konzentration des Farbstoffs ist jeweils angegeben.

Nach der Wahl für Rhodamin 6G als Farbstoff wurden zusätzliche Messungen, mit höheren Farbstoffkonzentrationen durchgeführt. Zum einen wird bei der LIBWE-Methode mit möglichst hohen Konzentrationen gearbeitet, zum anderen war es unbekannt, wie die immer größer werdende Anzahl an Dimeren die Absorption im angeregten Zustand beeinflusst (s. Kap. 2.5). Es musste sichergestellt werden, dass auch mit hohen Konzentrationen eine Absorption im angeregten Zustand S_1 bei Rhodamin 6G vorliegt. Hierzu wurde Methanol als Lösungsmittel eingesetzt um möglichst hohe Farbstoffkonzentrationen zu erreichen. Mit dem bestehenden Versuchsaufbau konnten Messungen bis zu einer Konzentration von $c = 0,4 \text{ mol/l}$ durchgeführt werden. Bei höheren Konzentrationen war die Transmission der Farbstofflösung für das Superkontinuum zu

gering um verlässliche Aussagen zu treffen.

Die in Abbildung 4.9 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass auch bei hohen Konzentrationen eine ausgeprägte Absorption im angeregten Zustand stattfindet. Das Absorptionsmaximum im angeregten Zustand verschiebt sich dabei scheinbar von einer Wellenlänge $\lambda = 440 \text{ nm}$ bei einer Konzentration von $c = 0,1 \text{ mol/l}$, zu einer Wellenlänge von $\lambda = 420 \text{ nm}$ bei einer Konzentration von $c = 0,4 \text{ mol/l}$. Dies ist dadurch zu erklären, dass sich mit zunehmender Konzentration mehr und mehr Dimere in der Farbstofflösung bilden, deren Absorptionsmaximum aus dem ersten angeregten Zustand leicht zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist. Dennoch findet auch bei hohen Konzentrationen eine deutliche Absorption im ersten angeregten Zustand statt.

4.2 ESA und STED Ergebnisse unter Verwendung des neuen Lasersystems

Mit dem in Kapitel 3.3 beschriebenen Laserfarbstoffsystem wurden die finalen Versuche der Kombination der LIBWE-Methode und des STED-Effekts durchgeführt. Nach dem Farbstoffscreening, wurde sich für Rhodamin 6G als Farbstoff für die weitergehenden Versuche entschieden. Rhodamin 6G hat von den getesteten Farbstoffen die geeignetsten Parameter gezeigt (s. Kap. 4.1). Durch das durchgeführte Screening wurden auch die Laserwellenlängen für den Anregungslaserpuls und den Laserpuls für den ESA-Prozess bestimmt. Zudem ist das Emissionsspektrum von Rhodamin 6G aus der Literatur bekannt (s. Kap. 2.5), womit auch die Wellenlänge für den STED-Farbstofflaser ausgewählt werden konnte.

Für die Anregungswellenlänge wurde ein Laserfarbstoff gewählt, der einen Laserpuls bei einer Wellenlänge von $\lambda = 530 \text{ nm}$, für den ESA-Prozess ein Laserfarbstoff, der einen Laserpuls bei einer Wellenlänge von $\lambda = 440 \text{ nm}$ und für den STED-Effekt ein Laserfarbstoff, der einen Laserpuls bei einer Wellenlänge von $\lambda = 625 \text{ nm}$ emittiert (s. Abb. 4.10).

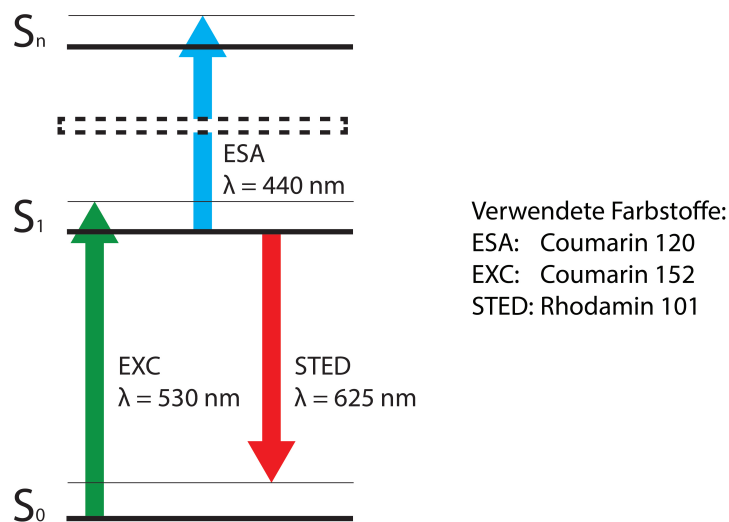


Abbildung 4.10: Darstellung welche molekularen Prozesse im Fluorophor die Laserstrahlen aktivieren sollen. Es sind die verwendeten Farbstoffe der entsprechenden Farbstofflaser angeben.

Zunächst musste mit dem neuen Aufbau sichergestellt werden, dass ein ESA-Prozess und ein STED-Effekt bei Rhodamin 6G generiert werden kann. Für diese Messungen wurde eine dünne Probe Rhodamin 6G Farbstoff ($d = 100 \mu m$) zwischen zwei Deckgläschen eingeschlossen und in dem Strahlengang auf einem Positioniertisch befestigt. Der Positioniertisch kann die dünne Rhodamin 6G Probe durch die Fokalebene verfahren, womit eine Z-Scan Messung möglich gemacht wird. Hinter der Fokalebene wird ein Spektrometer so aufgestellt, dass es die durch die Probe transmittierten Photonen detektiert.

Es wurden Versuche mit dem Anregungslaserpuls und dem Laserpuls für den ESA-Prozess (im weiteren ESA-Puls) durchgeführt. Der Anregungslaserpuls und der ESA-Puls wurden relativ zueinander zeitlich verschoben. Die Pulslänge (s. Kap. 3.2) beträgt für beide Laserpulse ca. $50 ps$ und die Pulsenergie jeweils ca. $300 mJ/cm^2$. Wird der zeitliche Abstand der beiden Strahlen relativ zueinander verändert, so zeigt sich bei einer dünnen Rhodamin 6G Probe mit genannter Konzentration folgendes Verhalten relativ zum zeitlichen Abstand der beiden Strahlen (s. Abb. 4.11).

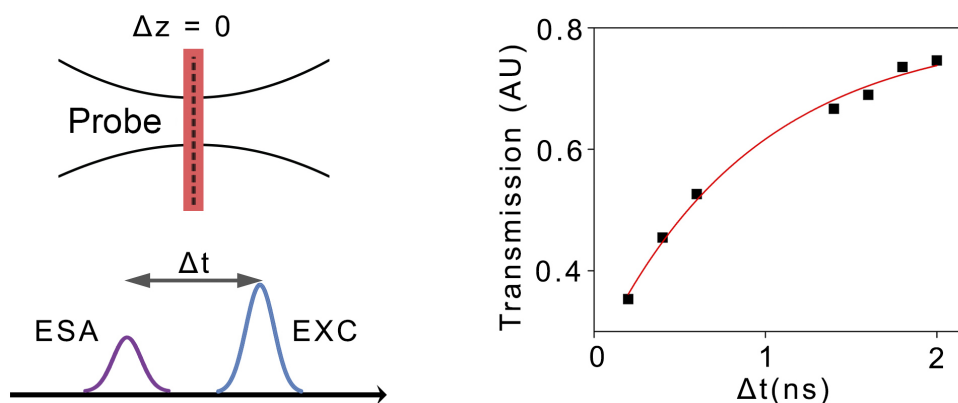


Abbildung 4.11: Links: Die Probe befindet sich in der Fokalebene der räumlich überlappenden Laserstrahlen. Zeitlich werden die Laserstrahlen relativ zueinander verschoben. Rechts: Abklingverhalten des ESA-Prozesses relativ zum zeitlichen Abstand des Anregungs- und ESA-Pulses. Aufgetragen ist die detektierte Anzahl der Photonen im Spektrometer bei einer Wellenlänge von $\lambda = 440 nm$.

Liegen der Anregungslaserpuls und der ESA-Puls zeitlich nah beieinander, so erreichen we-

nige Photonen des ESA-Pulses das Spektrometer. Mit zunehmendem zeitlichem Abstand der beiden Laserpulse erhöht sich die Zahl der im Spektrometer ankommenden ESA-Photonen exponentiell und läuft schließlich auf einen konstanten Wert zu. Dieses gemessene Verhalten ergibt sich aus der Fluoreszenzlebensdauer der Fluorophore. Die angeregten Fluorophore emittieren aufgrund des metastabilen S_1 Zustandes nach einer gewissen Zeit wieder ein Photon und kehren in den Grundzustand S_0 zurück. Je größer der zeitliche Abstand zwischen den beiden Laserpulsen wird, desto weniger Fluorophore befinden sich noch im elektronisch angeregten Zustand S_1 für einen möglichen ESA-Prozess, womit dieser unwahrscheinlicher wird und folglich nicht mehr so häufig stattfinden kann, weshalb mehr Photonen die Rhodaminprobe durchlaufen ohne absorbiert zu werden. Liegen die beiden Laserpulse zeitlich dicht zusammen, so erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für den ESA-Prozess entsprechend, da mehr Fluorophore im angeregten Zustand S_1 für eine Absorption im angeregten Zustand zur Verfügung stehen.

Dieses Messergebnis zeigt die Fluoreszenzlebensdauer der Fluorophore im ersten angeregten Zustand S_1 . Als wichtiges Ergebnis zeigt dieser Versuch, dass mit dem neuen Versuchsaufbau der ESA-Prozess generiert werden kann. Damit erfüllen die emittierten Laserstrahlen der Farbstofflaser die Grundvoraussetzungen für den späteren Versuch einer Strukturierung durch die LIBWE-Methode.

Aus dem Absorptionsspektrum des elektronischen Grundzustand von Rhodamin 6G ist bekannt, dass der Farbstoff den höchsten Wirkungsquerschnitt ($\sigma = 8 \cdot 10^{-16}$) bei einer Wellenlänge von $\lambda = 530 \text{ nm}$ besitzt. Daher wurde die Wellenlänge für den Anregungslaser entsprechend gewählt. Es ist aber in dem Absorptionsspektrum auch ersichtlich, dass der Farbstoff noch einen relativ geringen Wirkungsquerschnitt ($\sigma = 8 \cdot 10^{-18}$) bei einer Wellenlänge von $\lambda = 440 \text{ nm}$ besitzt. Daher wurde geprüft, ob ein ESA-Prozess ohne Zuschalten des Anregungsstrahls erzeugt werden kann. Dies würde den späteren Versuch mit STED erheblich vereinfachen, da anstelle von drei Laserstrahlen nur noch zwei zeitlich synchronisiert

und örtlich überlappt werden müssten, um die angestrebte Kombination aus LIBWE und STED zu verwirklichen.

Dazu wurde ein Z-Scan Versuch durch die Fokalebene des ESA-Pulses mit der dünnen Rhodaminprobe durchgeführt (s. Abb. 4.12).

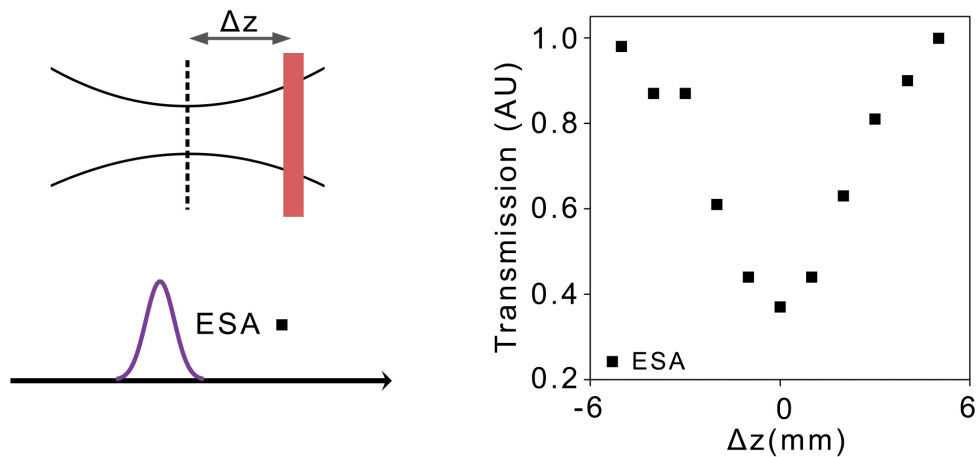


Abbildung 4.12: Links: Die Probe wird durch den Fokus des ESA-Strahls verschoben. Rechts: Counts der ESA-Photonen während eines Z-Scans, gemessen in einem Spektrometer hinter einer dünnen Probe Rhodamin 6G.

Das Messergebnis zeigt, dass es möglich ist in der dünnen Rhodamin 6G Probe einen ESA-Prozess zu generieren. Es werden mehr Photonen absorbiert, je näher die Probe der Fokalebene kommt. Würde keine zusätzliche Absorption im angeregten Zustand S_1 stattfinden, müsste die Anzahl der Photonen konstant bleiben oder gar steigen, wenn kaum noch Fluorophore im elektronischen Grundzustand S_0 vorhanden sind.

Um herauszufinden, ob der STED-Laserpuls direkten Einfluss auf den ESA-Prozess nimmt, wurde wiederum eine dünne Probe Rhodamin 6G in der Fokalebene vor einem Spektrometer positioniert. Anschließend wurden der ESA- und der STED-Laserpuls räumlich überlagert und auf die Probe geschickt. Da der ESA-Prozess direkt vom ESA-Puls erzeugt wird, wird der STED-Strahl auch zeitlich mit dem ESA-Puls synchronisiert. Der STED-Laserpuls besitzt dabei zunächst noch keine spezielle räumliche Struktur, sondern besitzt ebenfalls wie der ESA-Laserpuls ein Gaußprofil. Die im Spektrometer aufgenommenen Counts für den

ESA-Laserpuls, mit und ohne zugeschaltetem STED-Laserpuls, sind in Abbildung 4.13 zu sehen.

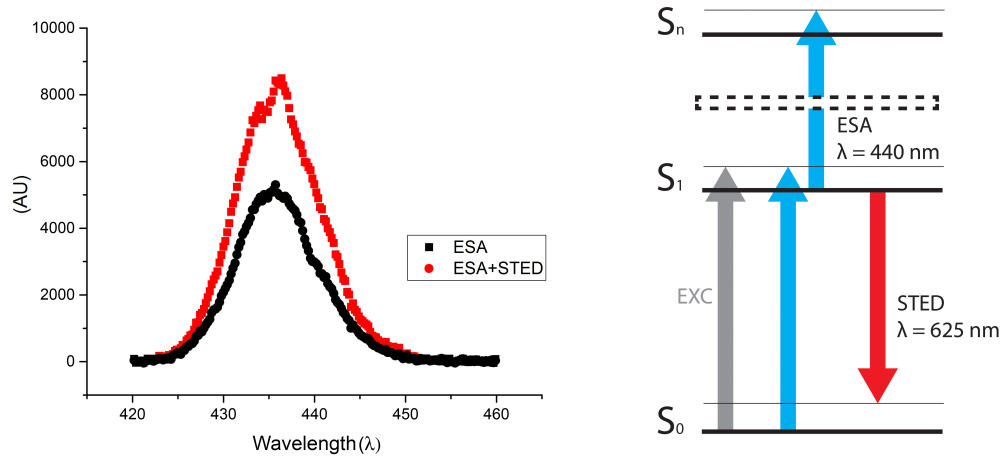


Abbildung 4.13: (Links) Aufgetragen sind die Counts im Spektrometer für den ESA-Puls: Ohne den STED-Laserpuls (Schwarz) und mit dem STED-Laserpuls (rot). (Rechts) Termschema der im Fluorophor ablaufenden Prozesse, die durch die vorhandenen Laserstrahlen generiert werden.

Es ist ersichtlich, dass ohne zugeschalteten STED-Laserpuls weniger Photonen des ESA-Pulses die Detektionsfläche des Spektrometers erreichen. Der Grund dafür liegt an der Beeinflussung der Bevölkerung des ersten angeregten Zustandes S_1 durch den STED-Laserpuls. Zunächst hebt der ESA-Puls die vorhandenen Fluorophore aus dem Grundzustand S_0 in den angeregten Zustand S_1 an. Diesen Prozess kann der STED-Laserpuls nicht beeinflussen. Befinden sich die Fluorophore im angeregten Zustand S_1 , wirkt der STED-Laserpuls durch stimulierte Emission der Bevölkerung dieses Zustandes entgegen. Der STED-Laserpuls entvölkert den angeregten Zustand S_1 der vorhandenen Fluorophore und unterbindet damit die Absorption weiterer Photonen des ESA-Pulses im angeregten Zustand S_1 . Dadurch werden weniger Photonen des ESA-Pulses absorbiert und mehr Photonen erreichen die Detektionsfläche des Spektrometers. Durch diesen Versuch ist gezeigt worden, dass der verwendete STED-Laserpuls direkten Einfluss auf den ESA-Prozess nimmt.

4.3 Erste Strukturierungsergebnisse durch LIBWE und Rhodamin 6G

Für die Strukturierungsversuche durch LIBWE musste zunächst ein geeignetes Probenmaterial gefunden werden. Für das Material der Probe wurde der Kunststoff PMMA (Polymethylmethacrylat) gewählt. PMMA erfüllt die Voraussetzungen der hohen Transmission bei Wellenlängen zwischen $400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$, die notwendig ist, damit alle verwendeten Laserstrahlen ungehindert die Probe durchlaufen. Es wurde zunächst auf die Wahl eines Glases, wie Quarz oder Saphir, verzichtet, um die Schwelle für eine Strukturierung leichter erreichen zu können. Bei anderen Kunststoffen, wie beispielsweise Polycarbonat, ist die Absorption im Material für die verwendeten Laserstrahlen zu stark, so dass Schädigungen innerhalb des Materials entstehen können.

Die Probendicke des verwendeten PMMA, durch die der Laserpuls für eine Strukturierung transmittiert, ist nicht relevant. Es wurden verschiedene Dicken von PMMA getestet (1 mm, 2 mm, 3 mm). Die Probendicke hatte keinen Einfluss auf das Verhalten des Laserstrahls. Die durch den Laserstrahl an der Materialoberfläche erzielten Strukturierungen hatten die gleichen Eigenschaften, so dass mögliche nicht-lineare Effekte, die bei sehr hohen Pulsenergien auftreten, durch das Probenmaterial ausgeschlossen werden können.

Zu Beginn der Versuche zur Strukturierung der Oberfläche wurde mit der höchsten in Ethanol löslichen Konzentration an Rhodamin 6G ($c = 0,16 \text{ mol/l}$) gearbeitet. Es wurde auf Grund der toxischen Eigenschaften darauf verzichtet Methanol zu verwenden, obwohl damit noch eine wesentlich höhere Konzentration von ($c = 0,66 \text{ mol/l}$) mit Rhodamin 6G erreicht werden kann. Die höchst mögliche Konzentration in Ethanol wurde gewählt, um möglichst viele Fluorophore für eine Energieumwandlung nah an die Materialoberfläche zu bringen, um mit der umgewandelten Energie die Oberfläche strukturieren zu können. Je höher die Konzentration des Farbstoffes, desto mehr Fluorophore stehen für eine Energieumwandlung

durch den ESA-Prozess nah genug an der Oberfläche zur Verfügung.

Da gezeigt wurde, dass alleine mit dem ESA-Puls der ESA-Prozess generiert werden kann, wurde versucht die Oberfläche allein mit dem ESA-Puls zu strukturieren. Es ist hier schon beschrieben worden, dass der Abtrag bei der LIBWE-Methode allgemein sehr gering ist, weshalb zunächst jeweils 1000 Pulse pro Spot appliziert worden sind.

Die ersten Strukturierungsversuche zeigten, dass es möglich ist alleine mit der durch den ESA-Puls erzeugten Energie die Oberfläche zu strukturieren (s. Abb. 4.15). Da die Strukturierung bereits ohne den Anregungslaser erfolgt und gezeigt wurde, dass der STED-Laser auf den ESA-Prozess Einfluss nimmt, wurde für sämtliche weiteren Versuche auf den Anregungslaser verzichtet.

Wie gerade beschrieben, ist es für die LIBWE-Methode notwendig mit einer hohen Farbstoffkonzentration zu arbeiten, da die Umwandlung der Photonenenergie zu Wärmeenergie nah genug an der Oberfläche erfolgen muss, um eine Strukturierung dieser zu ermöglichen. Wie in der Theorie zu Rhodamin 6G beschrieben, sinkt allerdings die Fluoreszenzlebensdauer des Farbstoffs, ab einer Konzentration von $c > 0,01 \text{ mol/l}$ durch die sich bildenden Dimere, exponentiell ab. Dadurch haben die sich bildenden Dimere negative Auswirkungen auf den STED-Effekt. Der STED-Effekt kann effektiv nur auf die im Monomer befindlichen angeregten Zustände wirken, da die Lebenszeit des angeregten Zustands im Dimer zu kurz ist.

Die Konzentration des Farbstoffes wurde daher so gering wie möglich gewählt. Gleichzeitig erbrachten die Versuche mit immer geringer werdender Konzentration den Beweis, dass der Abtrag durch die Absorption der Photonen in den in Ethanol gelösten Farbstofffluorophoren generiert wird, da mit geringer werdender Konzentration, bei sonst gleichen Bedingungen, die Strukturierungstiefe geringer wird, bzw. ab einer Konzentration $c < 0,08 \text{ mol/l}$ keine Strukturierung der Oberfläche mehr möglich war (s. Abb. 4.14).

Für die weiteren Versuche wurde eine Konzentration von $c = 0,08 \text{ mol/l}$ gewählt. Bei dieser

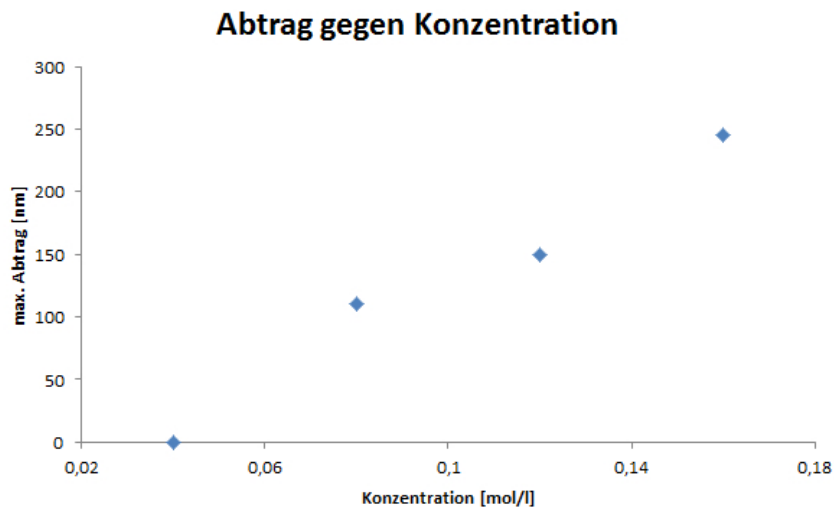


Abbildung 4.14: Maximale Abtragstiefe gegenüber veränderter Konzentration bei einer konstanten Fluenz des ESA-Strahls von 500 mJ/cm^2

Konzentration haben die natürlichen Schwankungen des Lasersystems keine Auswirkungen und es wird immer ein Abtrag an der Oberfläche generiert. Des Weiteren haben wir mit dieser Konzentration noch eine Lebenszeit des angeregten S_1 Zustandes, die für den ESA-Prozess und den STED-Effekt gut geeignet ist.

Um die Eigenschaften der Parameter für die Strukturierung besser zu verstehen, wurde sukzessive die Fluenz des ESA-Laserpulses gesteigert. Dabei wurde festgestellt, dass eine gewisse Schwellfluenz ($Fl_s = 200 \text{ mJ/cm}^2$) benötigt wird, um Abtrag auf der Oberfläche zu erzeugen (s. Abb. 4.15). Aufgetragen ist jeweils die durch einen Gaussfitt ermittelte maximale Tiefe der Strukturierung. Ab der Schwellfluenz wird ein Abtrag erzeugt, der dem gesamten Durchmesser des auf der Oberfläche vorliegenden Laserspots, der bei diesen Versuchen einen Durchmesser von ca. $10 \mu\text{m}$ besitzt, entspricht. Die Abtragstiefe erhöht sich dabei linear mit steigender Fluenz.

Bei höheren Fluenzen des ESA-Pulses ($Fl > 430 \text{ mJ/cm}^2$) wurde festgestellt, dass mindestens ein weiterer Prozess zur Strukturierung an der Oberfläche beiträgt. Der auch bei niedrigeren Fluenzen vorliegende Strukturierungsprozess ist dafür verantwortlich, dass im

gesamten Durchmesser des Laserspots auf der Probenoberfläche eine Strukturierung hervorgerufen wird. Der weitere Prozess sorgt dafür, dass im Zentrum des Laserspots eine Ablation mit einem Durchmesser von ca. $1 \mu m$ generiert wird.

Auch der zweite Prozess wächst linear mit der Intensität. Aufgrund der Komplexität der möglichen Strukturierungsprozesse, der Geschwindigkeit, in der alle Prozesse ablaufen und die gleichzeitig geringe Strukturierungstiefe, die dabei auftritt, kann nicht final geklärt werden, welche Prozesse genau die Strukturierung herbeiführen. Es ist anzunehmen, dass mit höherer Energiezufuhr Kavitationsprozesse, wie Jet Bildung oder Schockwellen, auftreten und zur Strukturierung beitragen. Ebenso ist davon auszugehen, dass bei geringeren Intensitäten weniger Prozesse zur Strukturierung beitragen und die Strukturierung durch direkten Wärmeeintrag generiert wird. Um kontrolliertere Prozessbedingungen für die Zukunft zu schaffen wird zukünftig mit Energien gearbeitet, bei denen so wenige Prozesse wie möglich zur Strukturierung beitragen.

Die Energie, mit der bei den weiteren Versuchen Strukturierung erfolgt, wurde entsprechend auf ca. $300 mJ/cm^2$ für den ESA-Puls festgelegt. Um eine repräsentative Strukturierungstiefe zu erhalten wurden 5000 Pulse appliziert.

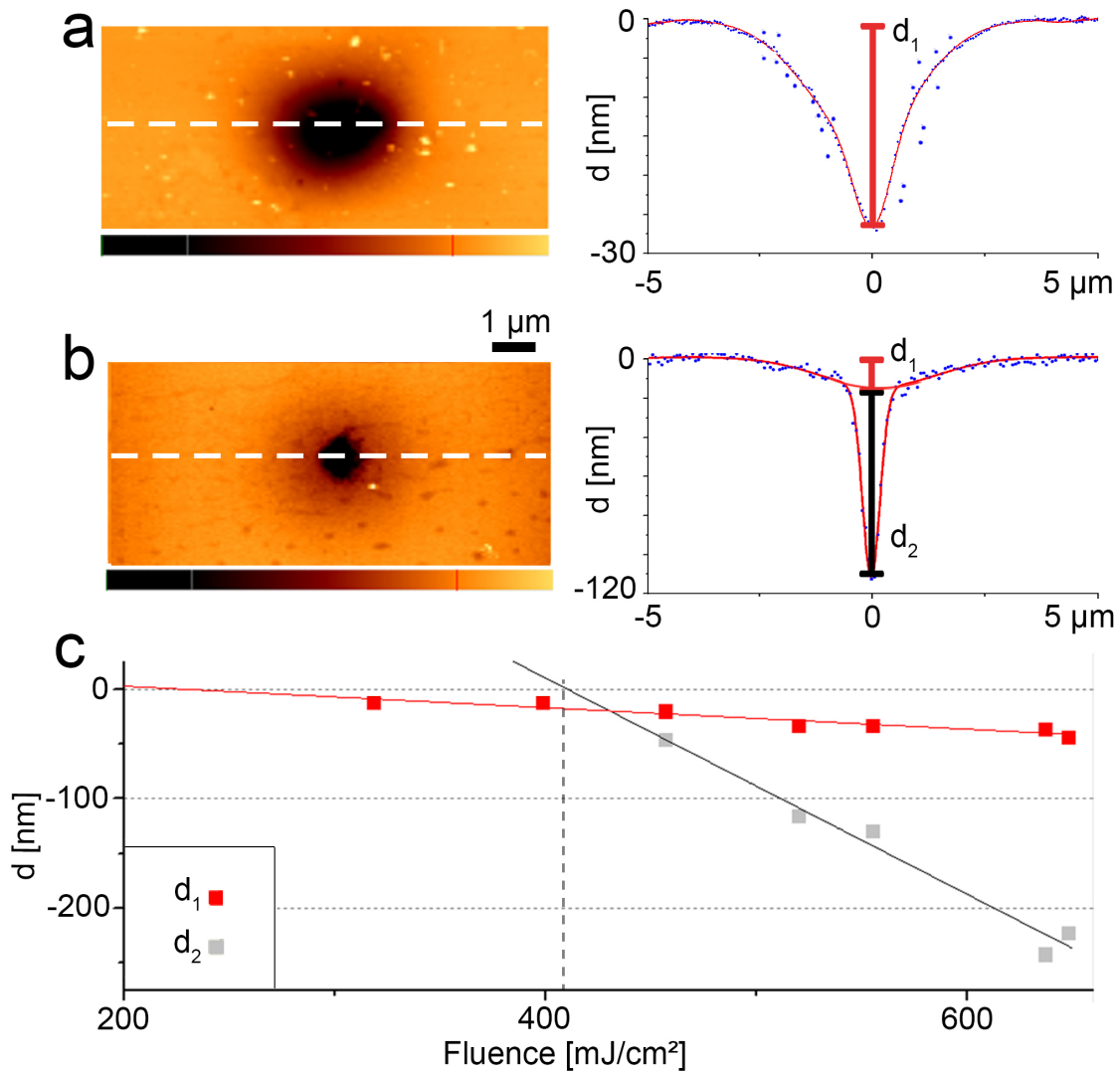


Abbildung 4.15: Darstellung der Strukturierungstiefen bei verschiedenen Intensitäten. a) Die Strukturierungstiefe des schwachen Prozesses, der eine Art Kessel ausbildet (rot). b) Es findet ein zweiter Strukturierungsprozess im Zentrum des Spots statt (schwarz). Der stärkere Ablationsprozess setzt erst ab einem höheren Schwellwert ein. Es wurden jeweils 1000 Pulse bei einer Repetitionsrate von 4 Hz appliziert.

4.4 Strukturierungsergebnisse unter Einfluss durch den STED-Strahl

Es wurde bereits bei einer dünnen Probe Rhodamin 6G gezeigt, dass der STED-Strahl den ESA-Prozess beeinflussen kann. Da der ESA-Prozess der primäre Prozess zur Wärmeerzeugung bei der LIBWE-Methode ist, wird versucht auch den durch LIBWE generierten Abtrag mit STED zu beeinflussen. Dazu wurde der STED-Puls sowohl zeitlich mit dem ESA-Puls synchronisiert, als auch örtlich mit ihm überlappt und auf die Rückseite der PMMA Probe fokussiert, an der sich das Reservoir an Rhodamin 6G Fluorophoren befindet. Es wird zunächst auf eine besondere Form des STED-Lasers verzichtet, um den allgemeinen Einfluss des STED-Strahls zu untersuchen. Aufgrund der langen Versuchsdauer (5000 Pulse bei 4 Hz Repetitionsrate) wurde die Strukturierung mit dem STED-Laser immer zu einer Referenzmessung ohne den STED-Laser verglichen.

Mit steigender Intensität des STED-Laserpulses wird die Strukturierungstiefe, aufgrund des immer stärker werdenden STED-Effektes, geringer, da weniger Energie durch den ESA-Prozess für eine Strukturierung generiert wird. Die Strukturierungstiefen mit und ohne STED-Laser sind in Abbildung 4.16 dargestellt.

In der Messung ist erkennbar, dass eine ausreichende Reproduzierbarkeit der Strukturierungen von zwei aufeinanderfolgenden Strukturen mit und ohne STED-Laser gegeben ist. Des Weiteren ist zu sehen, dass mit Zuschalten des STED-Lasers die Strukturierungstiefe, die durch den ESA-Puls generiert wird, direkt beeinflusst wird. Die Strukturierungstiefe wird bis auf 60% der Strukturierungstiefe ohne STED-Laser reduziert. Mit dieser Messung wurde gezeigt, dass der STED-Strahl direkten Einfluss auf die vom ESA-Puls generierte Strukturierung nimmt. Gleichzeitig macht diese Messung Hoffnung, dass die Form der durch den LIBWE-Prozess erzeugten Strukturierung bei einer speziellen Form des STED-Strahles beeinflusst werden kann.

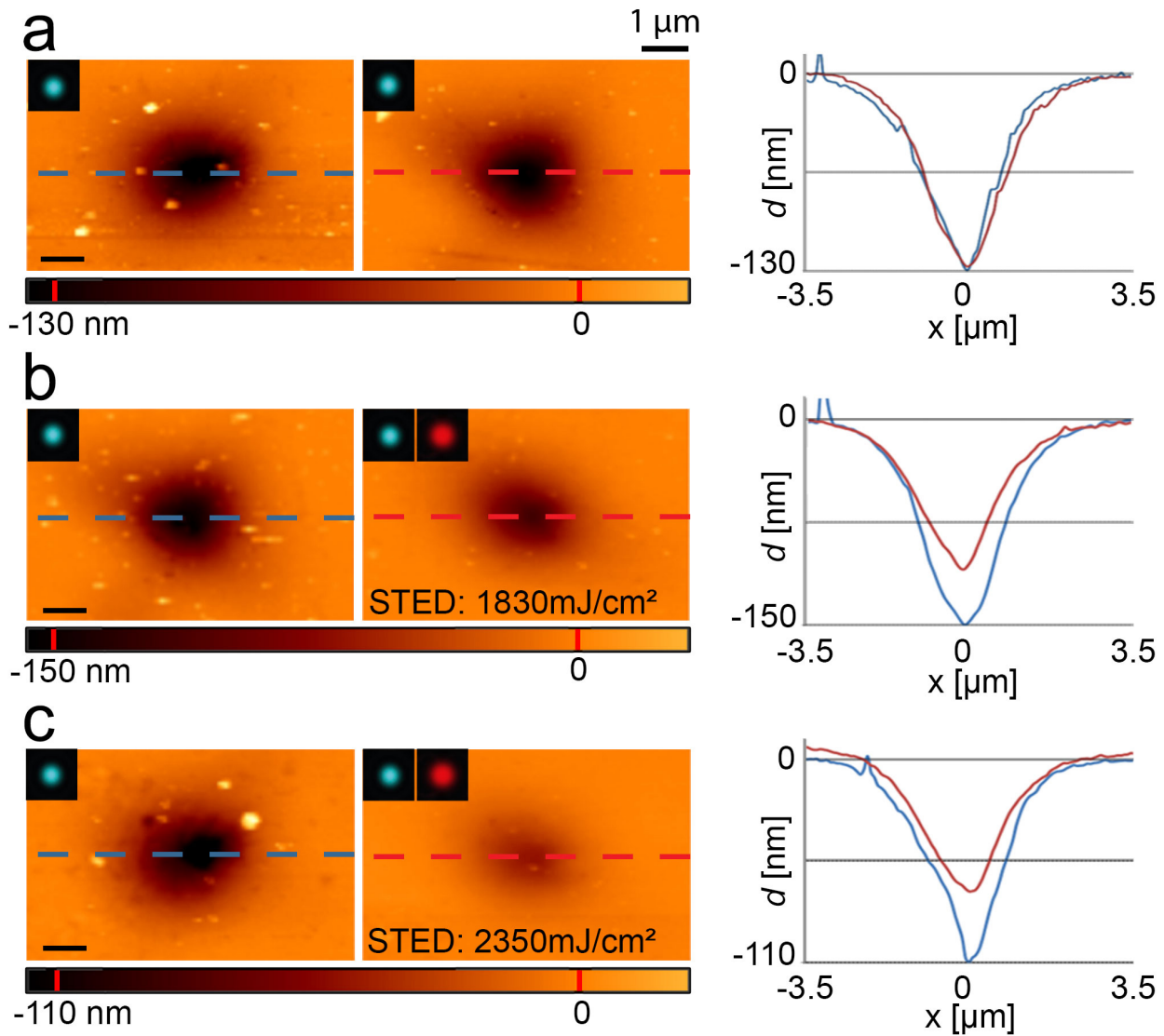


Abbildung 4.16: Reduzierung der maximalen Strukturierungstiefe bei Erhöhung der STED-Fluenz. Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von Oberflächenstrukturierungen in PMMA (links und Mitte) und Profile entlang der gestrichelten Linien (rechts). Vergleich zweier aufeinanderfolgend generierter Strukturen a) jeweils ohne STED-Laserstrahl, b) ohne und mit STED-Laserstrahl mit 1830 mJ/cm^2 , c) ohne und mit STED-Laserstrahl mit 2350 mJ/cm^2 .

4.5 Kontrollierte Strukturierung mittels STED

Dass die Strukturierungstiefe durch Zuschalten des STED-Lasers, wie in Kapitel 4.4, beeinflusst werden kann, gibt große Hoffnung, dass auch die Form der Strukturierung beeinflusst werden kann, wenn der STED-Laser, wie in der Mikroskopie, eine besondere Form annimmt. Dafür wurde in den Strahlengang des STED-Lasers eine π -Plate positioniert. Aufgrund der in den vorherigen Versuchen erzielten Ergebnisse, mit einer Reduzierung der Abtragstiefe auf 60 %, wurde darauf verzichtet eine in der Mikroskopie gängige Doughnutform für den STED-Laser zu verwenden. Es sollte ein größerer Effekt durch die Reduzierung in eine Raumrichtung mit der verwendeten π -Plate eintreten, da mehr Energie pro Fläche zur Verfügung steht, als wenn eine Doughnutform verwendet worden wäre. Die π -Plate ist so konstruiert, dass der STED-Laser einen durch den Fokus laufendes Minimum durch das Zentrum des Laserspots aufweist (s. Abb. 4.17). Durch Drehung der π -Plate wird auch die Ausrichtung der Intensitätsverteilung des STED-Strahls gedreht.

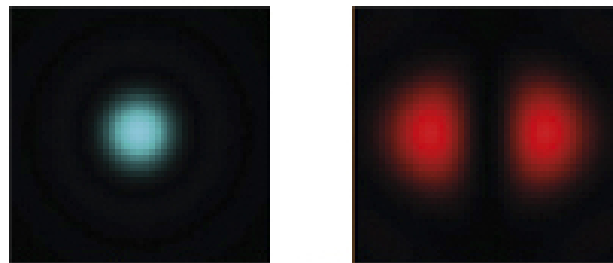


Abbildung 4.17: Der Laserstrahl für den LIBWE-Prozess (links) wird mit dem STED-Strahl (rechts) überlagert. Durch die spezielle Form des STED-Strahls wird versucht die Form der Strukturierung aktiv zu verändern.

Der STED-Laserstrahl, der nun durch die π -Plate läuft und der ESA-Laserstrahl werden wiederum räumlich überlagert und zeitlich synchronisiert. Während der ESA-Prozess im Zentrum des ESA-Pulses ungehindert wirkt, reduziert der STED-Strahl den ESA-Prozess, je nach Ausrichtung der π -Plate, im äußeren Bereich des ESA-Spots. Aufgrund dessen wird erwartet, dass sich die Form der Strukturierung je nach Ausrichtung der π -Plate ändert.

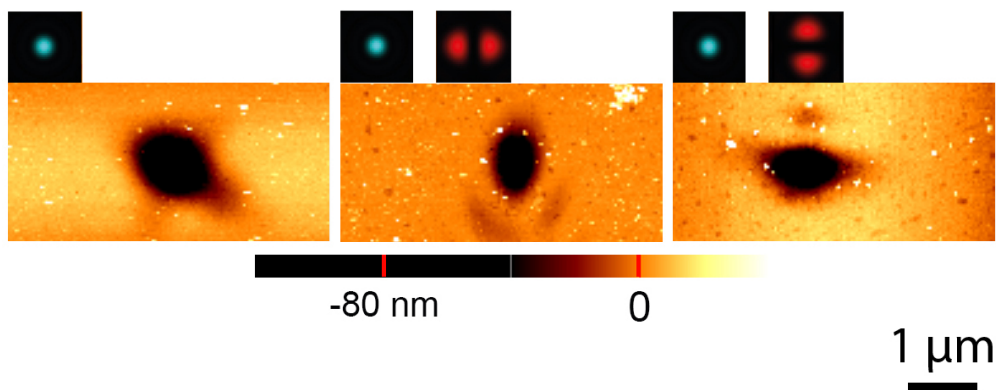


Abbildung 4.18: Drei rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von Oberflächenstrukturierungen auf PMMA. Links: Strukturierung durch den ESA-Laserstrahl ohne STED-Laserstrahl. Mitte: Strukturierung durch den ESA-Laserstrahl, mit STED-Laserstrahl, der vertikal verlaufend ein Minimum besitzt. Rechts: Selbe Einstellungen wie in der Mitte, nur ist die π -Plate um 90° gedreht, so dass das Minimum des STED-Laserstrahls horizontal verläuft.

In Abbildung 4.18 sind die Strukturierungsergebnisse eines ESA-Pulses mit einem STED-Strahl zu sehen, der durch eine π -Plate eine spezielle Form erhalten hat. Es ist zu sehen, dass die Form der Strukturierung aktiv durch den STED-Strahl beeinflusst wird. Ohne den STED-Strahl besitzt die Strukturierung durch den ESA-Puls eine erwartete runde Form. Wird der STED-Strahl hinzugeschaltet, verändert sich die Form der Strukturierung in eine ovale Form. Zunächst ist die π -Plate so gedreht, dass das Minimum in vertikaler Richtung verläuft. Dadurch ändert sich auch die runde Form der Strukturierung zu einer ovalen, die in vertikaler Richtung verläuft. Zur Verifizierung des Ergebnisses wird die π -Plate so gedreht, dass das Minimum in horizontaler Richtung verläuft. Wiederum spiegelt sich die Ausrichtung der π -Plate in der erzeugten Strukturierung wieder.

Dieses Ergebnis zeigt, dass eine Strukturierung durch die LIBWE-Methode aktiv durch Zuschalten eines STED-Stahls räumlich beeinflusst werden kann. Es ist damit möglich ein subtraktives Lithografieverfahren mit STED zu kontrollieren.

5 Zusammenfassung und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals ein subtraktives Strukturierungsverfahren mit dem Prinzip der Entvölkerung durch stimulierte Emission kombiniert und nachgewiesen, dass durch den STED-Effekt der subtraktive Strukturierungsprozess räumlich beeinflusst werden kann.

Dafür wurde zuerst nach einem Strukturierungsverfahren gesucht, bei dem die Bevölkerung des ersten angeregten Zustands S_1 von Atomen oder Molekülen einen Einfluss auf die bei der Strukturierung ablaufenden physikalischen Prozesse hat. Die Wahl fiel dabei auf die Laser Induced Backside Wet Etching (LIBWE) Methode. Beim LIBWE wird die Oberfläche eines festen, transparenten Materials mit einem in einer Flüssigkeit gelösten, hochkonzentrierten Farbstoff in Kontakt gebracht. Die Farbstoffmoleküle werden benötigt, um die Energie eines durch das Material transmittierten Laserstrahls zu absorbieren und in Wärme umzuwandeln. Der Laserstrahl wird auf die Rückseite der transparenten Probe direkt in das Farbstoffreservoir fokussiert. Bevor der Laserstrahl auf die Fluorophore trifft, befinden sich alle Fluorophore im elektronischen Grundzustand S_0 . Absorbiert ein Fluorophor ein Photon, wird es aus dem Grundzustand S_0 in den ersten angeregten Zustand S_1 angehoben. Der Fluorophor verweilt dort farbstoffspezifisch bis zu ein paar Nanosekunden. Fluorophore, die sich im ersten angeregten elektronischen Zustand S_1 befinden, können durch Absorption eines weiteren Photons in einen höheren elektronischen Zustand S_n angeregt werden. Der Zustand S_n ist allerdings sehr instabil, weswegen der Fluorophor innerhalb weniger ps wieder

zurück aus dem S_n in den S_1 relaxiert. Diese Relaxation geschieht strahlungslos und erzeugt Wärmeenergie, die letztendlich den Materialabtrag generiert. Folglich hat die Bevölkerung des Zustands S_1 einen direkten Einfluss auf den Energieeintrag.

Für die Kombination der beiden Methoden ist ein geeigneter Farbstoff gesucht worden, der, möglichst im sichtbaren Spektralbereich, eine gute Anregbarkeit aus dem elektronischen Grundzustand S_0 , einen hohen Wirkungsquerschnitt für die stimulierte Emission aus dem S_1 , einen hohen Wirkungsquerschnitt für die Anregung aus dem S_1 in höher angeregte Zustände S_n und schnelle strahlungslose Übergänge aus den S_n zurück nach S_1 zeigt, sowie eine hohe Löslichkeit in einem Lösungsmittel besitzt. Dafür kamen nach umfangreicher Literaturrecherche sieben Farbstoffe in die engere Auswahl. Da in der Literatur sehr wenige Informationen zur Absorption des angeregten Zustandes, engl. excited state absorption (ESA) zu finden waren, ist zunächst ein Versuch zu deren Bestimmung aufgebaut und mit den sieben identifizierten Farbstoffen durchgeführt worden.

Dieser Versuch basierte auf einer Z-Scan Messmethode mit einem von einem Femtosekundenlaser generierten Superkontinuum. Das erzeugte Superkontinuum besitzt ein breites Spektrum von ca. $300\text{nm} < \lambda < 750\text{nm}$. Die Pulse weisen einen Chirp auf, was bedeutet, dass die längeren Wellenlängen den kürzeren zeitlich voranlaufen. Trifft das Superkontinuum auf Farbstoffmoleküle, so heben die langwelligeren Photonen die Fluorophore aus dem elektronischen Grundzustand S_0 in den ersten angeregten elektronischen Zustand S_1 an. Anschließend treffen noch die Photonen mit kürzerer Wellenlänge auf die angeregten Fluorophore. Diese werden im zuvor erzeugten angeregten elektronischen Zustand S_1 absorbiert und machen die Anregbarkeit aus dem S_1 sichtbar, wenn zuvor genügend Fluorophore in den ersten angeregten Zustand S_1 gelangt sind. Mit diesem Versuch konnten schnell und effektiv die Farbstoffe innerhalb eines großen Spektralbereichs auf ihre Absorption im angeregten Zustand hin überprüft werden. Da alle Farbstoffe mit der gleichen Konzentration und unter Verwendung identischer Laserparameter untersucht wurden, konnten die Ergebnisse inner-

halb gewisser Grenzen verglichen werden. Im Ergebnis hat von den getesteten Farbstoffen Rhodamin 6G die mit Abstand besten Eigenschaften gezeigt, so dass die weiteren Versuche mit diesem Farbstoff durchgeführt wurden.

Rhodamin 6G ist ein Farbstoff der bei geringen Konzentration ($c < 10^{-2} \text{mol/l}$) eine sehr hohen Fluoreszenzausbeute von über 96% aufweist. Er besitzt im Grundzustand S_0 ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 530 \text{nm}$ zur Anregung in den ersten angeregten Zustand S_1 und zeigt im ersten angeregten Zustand S_1 ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei $\lambda = 440 \text{nm}$. Der Farbstoff besitzt als Laserfarbstoff einen hohen Wirkungsquerschnitt für die stimulierte Emission und ist somit gut für Stimulated Emission Depletion (STED) Experimente geeignet. Des Weiteren ist Rhodamin 6G bis zu einer Konzentration von $c = 0,16 \text{mol/l}$ in Ethanol und sogar bis zu einer Konzentration von $c = 0,66 \text{mol/l}$ in Methanol lösbar. Eine für den späteren experimentellen Versuch wichtige und in der Literatur bekannte Eigenschaft von Rhodamin 6G ist die Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer und der Fluoreszenzausbeute ab einer Konzentration höher als $c > 10^{-2} \text{mol/l}$ durch die Bildung von Farbstoffdimeren. Als Dimere wurden in dieser Arbeit sowohl zwei chemisch gebundene Monomere, als auch zwei räumlich eng beieinander liegende Monomere ohne chemische Bindung bezeichnet. Die Dimere öffnen einen weiteren schnellen, strahlungslosen Übergang aus dem ersten angeregten Zustand S_1 in den Grundzustand S_0 .

Nach der Festlegung auf Rhodamin 6G als Farbstoff wurden zusätzliche Messungen, mit höheren Farbstoffkonzentrationen durchgeführt. Zum einen wird bei der LIBWE- Methode mit möglichst hohen Konzentrationen gearbeitet, zum anderen war es unbekannt, wie die immer größer werdende Anzahl an Dimeren die Absorption im angeregten Zustand beeinflusst. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass sich das Absorptionsmaximum aufgrund der größer werdenden Anzahl an Dimeren leicht zu kürzeren Wellenlängen verschiebt. Dennoch findet auch bei hohen Konzentrationen eine deutliche Absorption durch den ersten angeregten Zustand statt.

Mit den gesammelten Erkenntnissen zu den spektralen Eigenschaften von Rhodamin 6G ist ein spezielles Farbstofflasersystem aufgebaut worden, um bei hohen Pulsenergien möglichst flexibel bzgl. der Wellenlängen, der Pulslängen und der Pulsenergien arbeiten zu können. Für den gewünschten Gesamtprozess wurden nach erster Überlegung drei Laserstrahlen benötigt: Zwei Laserstrahlen für den LIBWE-Prozess, wobei ein Anregungsstrahl verwendet wird, um die Fluorophore aus dem Grundzustand S_0 in den ersten angeregten Zustand S_1 anzuheben, sowie einen weiteren Laserstrahl zur Anregung aus dem S_1 . Ein weiterer Laserstrahl wird für den STED-Effekt, der durch stimulierte Emission den ersten angeregten Zustand S_1 entvölkert, benötigt. Idealerweise liegen die Wellenlängen der Laserpulse auf den Absorptions- bzw. Emissionsmaxima der jeweiligen Prozesse. Im Fall von Rhodamin 6G sind das $\lambda = 530nm$ für die Anregung aus dem Grundzustand, $\lambda = 440nm$ für den ESA-Prozess und $\lambda > 620nm$ für STED. Es wurden Pulslängen von jeweils $50ps$ gewählt, weil es bei dem Versuch die Pulslänge des STED-Farbstofflasers darüber hinaus zu verlängern zu starken Verlusten bei der Pulsenergie kam. Die beugungsbegrenzte Spotgröße der Laserstrahlen in der Probe betrug aufgrund der geringen lateralen Kohärenz und des großen Arbeitsabstands der Fokussierungsoptik ca. $10\mu m$.

Zunächst wurde mittels einer erneuten Z-Scan Messung an Rhodamin 6G verifiziert, dass mit dem neuen Versuchsaufbau weiterhin der ESA-Prozess sowie der STED-Effekt beobachtet werden kann. Hierzu wurde zwischen zwei Deckgläschen eine dünne Farbstoffprobe ($d = 100\mu m$) hergestellt und auf einem Positioniertisch im Strahlengang vor einem Spektrometer befestigt. Zur zusätzlichen Verifizierung des ESA-Prozesses wurde der zeitliche Abstand des Anregungs- und des ESA-Pulses zueinander verändert. Hierbei konnte beobachtet werden, dass die Absorption des ESA-Pulses vom Pulsabstand abhängt. Liegen der Anregungslaserpuls und der ESA-Puls zeitlich nah beieinander, so wird der ESA-Puls stark absorbiert. Mit zunehmendem zeitlichem Abstand der beiden Laserpulse, verringert sich die Absorption des ESA-Pulses exponentiell und erreicht schließlich einen konstanten Wert.

Hierbei entspricht die Zeitkonstante des exponentiellen Abfalls genau der Fluoreszenzlebensdauer von Rhodamin 6G und zeigt somit, dass die Absorption des ESA-Pulses aus dem S_1 erfolgt.

Zusätzlich wurde gezeigt, dass trotz des relativ geringen Anregungsquerschnitts von Rhodamin 6G aus dem S_0 ($\sigma = 8 \cdot 10^{-18}$) bei einer Wellenlänge von $\lambda = 440nm$ ($\sigma = 8 \cdot 10^{-16}$ bei $\lambda = 530nm$) die Energie des ESA-Pulses hoch genug ist um den Farbstoff effizient anzuregen. Somit konnte bei allen folgenden Versuchen auf den Anregungspuls verzichtet werden, was die STED-Experimente erheblich vereinfacht hat, da anstelle von drei nur noch zwei Laserpulse zeitlich synchronisiert und örtlich überlappt werden mussten.

Um zu zeigen, dass mittels des STED-Laserpulses der ESA-Prozess unterdrückt werden kann, wurde wiederum eine dünne Probe Rhodamin 6G in der Fokalebene positioniert. Anschließend wurden der ESA- und der STED-Laserpuls räumlich und zeitlich überlagert und die Transmission des ESA-Strahls bestimmt. Hierbei zeigte sich, dass mit zugeschaltetem STED-Strahl die Transmission für den ESA-Strahl deutlich höher ist. Somit entvölkert der STED-Puls erwartungsgemäß den angeregten Zustand S_1 der Fluorophore und unterbindet hierdurch die Absorption weiterer ESA-Photonen. Somit konnte gezeigt werden, dass der ESA-Prozess durch STED unterdrückt werden kann.

Da die notwendigen Prozesse an Farbstoffprobe niedriger Konzentration nachgewiesen werden konnten, wurde anschließend zu den Strukturierungsversuchen mittels LIBWE übergegangen, wobei mit dem Kunststoff PMMA (Polymethylmethacrylat) ein geeignetes Probenmaterial eingesetzt wurde. PMMA besitzt eine hohen Transmission für Wellenlängen zwischen $400nm < \lambda < 700nm$, wodurch alle verwendeten Laserstrahlen ungehindert die Probe durchlaufen können. In einem ersten Strukturierungsexperiment konnte gezeigt werden, dass bei einer maximale Rhodamin 6G Konzentration von $c = 0,16mol/l$ in Ethanol die Probe rein unter Verwendung des ESA-Pulses strukturiert werden kann.

Für die LIBWE-Methode ist es vorteilhaft mit hohen Farbstoffkonzentrationen zu arbeiten,

da die Umwandlung der Photonen- in Wärmeenergie möglichst nah an der Oberfläche erfolgen muss, um eine effektive Strukturierung zu erzielen. Da die Fluoreszenzlebensdauer von Rhodamin 6G allerdings ab einer Konzentration von $c > 10^{-2} \text{mol/l}$, durch die sich bildenden Dimere abfällt, ist jedoch bei hohen Konzentrationen mit einer Verringerung des STED-Effekts zu rechnen. Deshalb wurden Strukturierungsversuche bei immer geringer werdender Farbstoffkonzentration durchgeführt, um mit möglichst niedrigen Konzentration arbeiten zu können. Mit abnehmender Farbstoffkonzentration, bei sonst gleichen Bedingungen, wurde die Strukturierungstiefe proportional geringer, bis ab einer Konzentration $c < 0,04 \text{mol/l}$ keine Strukturierung mehr möglich war. Folglich wurde für die weiteren Versuche eine Farbstoffkonzentration von $c = 0,08 \text{mol/l}$ gewählt.

Im Anschluss wurde der Einfluss der Fluenz des ESA-Pulses auf die Strukturierung genauer untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass eine gewisse Schwellfluenz ($Fl_s = 200 \text{mJ/cm}^2$) benötigt wird, um einen Abtrag der Oberfläche zu erzeugen. Oberhalb dieser Schwelle wird ein Abtrag erzeugt, der der Größe des Laserspots entspricht. Die Abtragstiefe erhöht sich dabei linear mit steigender Fluenz. Bei noch höheren Fluenzen des ESA-Pulses ($Fl > 430 \text{mJ/cm}^2$) trägt zudem mindestens ein weiterer Prozess zur Strukturierung der Oberfläche bei. Dies zeigt sich durch das Auftreten eines zusätzlichen Materialabtrags im Zentrum des Laserspots. Dieser hat einen Durchmesser von ca. einem Zehntel des Strahldurchmessers und steigt ab der Schwelle wiederum linear mit steigender Fluenz an. Um möglichst kontrollierte Prozessbedingungen zu gewährleisten wurde für alle weiteren Versuche eine Fluenz des ESA-Pulses gewählt, die mit 300mJ/cm^2 zwischen den beiden Schwellwerten lag.

Im nächsten Schritt wurde untersucht, ob der durch LIBWE generierte Abtrag durch Entvölkerung des ersten angeregten Zustands unterdrückt werden kann. Hierzu wurden der STED- und der ESA-Puls zeitlich und räumlich überlagert und auf die Rückseite der PMMA Probe fokussiert, an der sich das Reservoir an Rhodamin 6G Fluorophoren befand. Auf eine Formung des STED-Fokus wurde zunächst verzichtet, um rein den allgemeinen Einfluss des

STED-Strahls auf die Strukturierung zu untersuchen. Bei konstanter Fluenz des ESA-Pulses und mit steigender Fluenz des STED-Pulses konnte eine Abnahme der Strukturierungstiefe beobachtet werden, wobei bei der maximal zur Verfügung stehenden STED-Fluenz die Tiefe der erzeugten Strukturen in etwa halbiert werden konnte.

Um zu zeigen, dass der Bereich des Materialabtrags durch STED räumlich eingengt werden kann, wurde abschließend die Form STED-Fokus verändert. Hierfür wurde in den Strahlengang des STED-Lasers eine π -Plate positioniert, was zu einer fokalen Intensitätsverteilung führt, welche eine linienförmige Nullstelle aufweist die von zwei, sich gegenüberliegenden, Flecken hoher Intensität umgeben ist. Es ist bewusst darauf verzichtet worden eine in der Mikroskopie gängige Doughnutform für die Verteilung der STED-Intensität zu verwenden, da mit der durch die π -Plate erzeugten Intensitätsverteilung lokal höhere Fluenzen erzeugt werden können. Während der ESA-Prozess im Zentrum des Fokus ungehindert wirkt, reduziert der STED-Strahl den ESA-Prozess in den äußeren Bereichen. Aufgrund der Form des STED-Fokus sollte, je nach Ausrichtung π -Plate, die Einengung des strukturierten Bereichs in x- bzw. y-Richtung erfolgen. Die Experimente zeigten erwartungsgemäß eine ovale Strukturierung, wobei eine Rotation der Phasenplatte zu einer entsprechenden Rotation der Einengungsrichtung führte. Dies zeigt, dass eine Strukturierung durch die LIBWE-Methode aktiv durch Zuschalten eines STED-Stahls räumlich beeinflusst werden kann und es somit möglich ist ein subtraktives Lithografieverfahren mittels STED zu kontrollieren und unter die Beugungsgrenze zu bringen.

Der bei höheren ESA Intensitäten auftretende zusätzliche Materialabtrag im zentralen Bereich des Laserspots wird womöglich durch Kavitationsprozesse hervorgerufen, da der hohe Wärmeeintrag innerhalb der kurzen Zeitspanne von $50ps$ zur Bildung von dampfgefüllten Hohlräumen in der Farbstofflösung führen kann. Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung solcher Kavitationsblasen ist aufgrund der Geometrie der Experimente im Zentrum des ESA-Strahls und direkt an der Oberfläche des abzutragenden Materials am höchsten. Aus der

Literatur ist bekannt, dass grenzflächennahe Kavitationsblasen in Richtung der Grenzfläche kollabieren und hierbei einen Jet ausbilden, bei dem Flüssigkeit durch die Blase hindurch auf die Grenzfläche zuschießt. Dies kann zu Erosion an der Oberfläche führen.

Die Identifikation eines geeigneten Farbstoffs hat für diese Arbeit eine zentrale Rolle gespielt. Mit Rhodamin 6G wurde ein gut geeigneter Farbstoff gefunden. Die Ausbildung von Dimeren bei hohen Konzentrationen hat jedoch zu einer Abwandlung des zunächst geplanten Versuchsablaufs, die Laserstrahlen zeitlich nacheinander auf die Probe zu applizieren, geführt. Aufbauend auf den erzielten Ergebnissen könnte der STED kontrollierte LIBWE Abtrag optimiert werden, wenn ein Farbstoff gefunden wird, der ähnliche Eigenschaften wie Rhodamin 6G, jedoch keine Dimerbildung zeigt oder bei dem die Bildung von Dimeren erst bei entsprechend höheren Konzentrationen auftritt. Ohne Dimere würde die Entvölkerung des ersten angeregten Zustands durch stimulierte Emission effektiver sein, da ihr kein Konkurrenzprozess entgegenspielt. Des Weiteren würde ohne Dimere die durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer der Farbstofflösung höher sein, womit es möglich wäre den zunächst geplanten Versuchsablauf, mit drei, entsprechend zueinander synchronisierte, Strahlen einzusetzen. Dies würde eine genauere Kontrolle des STED-Prozesses erlauben, da insbesondere die STED- und ESA-Pulse nacheinander wirken könnten.

Die Entscheidung Excimer-gepumpte Farbstofflasersysteme mit einer sehr geringen Repetitionsrate und lateralen Kohärenzlänge für die Strukturierungsversuche zu verwenden hatte primär pragmatische Gründe. So waren die zu verwendenden Wellenlängen, Pulslängen und Pulsenergien schlichtweg nicht bekannt. Die Farbstofflaser boten somit die benötigte Flexibilität bei hinreichend hoher Pulsenergie. Mit den hier vorgestellten Ergebnissen ist es nun möglich geeignetere, Laser gezielt auszuwählen. Insbesondere die Versuchsdauer bei 5000 applizierten Pulsen bei einer Repetitionsrate von $4Hz$ lässt sich zukünftig deutlich verkürzen. Würde man beispielsweise mit einer Repetitionsrate von $1kHz$ die hier vorgestellten Experimente wiederholen, so würde sich die Zeit für die Strukturierung eines Spots von 20 Minuten

auf 5 Sekunden verkürzen. Damit würden sich weitere Optionen hinsichtlich der Pulsanzahl pro Laserspot ergeben. Es wäre z.B. denkbar 100.000 Pulse zur Strukturierung eines Spots zu nutzen und somit tiefere Strukturierungen zu erzielen oder bei geringeren Rhodamin 6G Konzentrationen, mit den entsprechend positiven Effekten bezüglich Dimerbildung und Fluoreszenzlebensdauer, zu arbeiten. Ein zusätzlicher Vorteil im Einsatz geeigneterer Laser wäre deren höhere laterale Kohärenz. Somit wäre es möglich die hier vorgestellten Versuche mit hochnumerischen Objektiven und mit deutlich kleineren Spotgröße im Bereich von wenigen $100nm$ Durchmesser durchzuführen. Dies würde höhere Fluenzen bei sonst identischen Pulsparametern generieren oder es erlauben mit geringeren Pulsenergien zu arbeiten.

Ein weiterer Parameter, der großen Einfluss auf die hier vorgestellten Versuche hat, ist die Pulslänge. Aufgrund der hohen Reabsorptionen im STED-Farbstofflaser war es nicht möglich einen Resonator zur Verlängerung der Pulsdauer aufzubauen. Da die gewonnene Energie bei der LIBWE-Methode von der Anzahl der Durchläufe des ESA-Prozesses abhängig ist, würde eine Verlängerung der Pulslänge zu einer größeren Wärmeumwandlung pro S_0 nach S_1 Anregung führen. Somit könnte der STED-Strahl effektiver wirken.

Zusammenfassend ist mit der hier vorgelegten Arbeit gezeigt worden, dass Laser Induced Backside Wet Etching durch den STED-Effekt kontrolliert und unter die klassische Auflösungsgrenze gebracht werden kann. Aufbauend auf den vorgestellten Ergebnissen eröffnen sich völlig neue Wege. Sei es die gewonnenen Ergebnisse zu optimieren und mittels des STED kontrollierten LIBWE-Prozesses Strukturen von deutlich unter $100nm$ zu erzeugen, hochkontrolliert Energie in Flüssigkeiten oder Stoffmatrices zu deponieren oder andere subtraktive Lithographieverfahren unter die Beugungsgrenze zu bringen. Die Basis dafür ist mit dieser Arbeit gelegt worden.

6 Abkürzungsverzeichnis

ESA Excited State Absorption

FRET Förster-Energietransfer

LIBWE Laser Induced Backside Wet Etching

STED Stimulated Emission Depletion

Literaturverzeichnis

- [1] SEISYAN, R. P.: Nanolithography in Microelectronics: A Review. In: *Technical Physics* 56 (2011), Nr. 8, S. 1061–1073
- [2] ROTHSCHILD, Mordechai: Projection optical lithography. In: *Materials Today* 8 (2005), Nr. 2, S. 18–24
- [3] SUN, Hong-Bo ; MATSUO, Shigeki ; MISAWA, Hiroaki: Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption photopolymerization of resin. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), Nr. 6, S. 786–788
- [4] KAWATA, Satoshi ; SUN, Hong-Bo ; TANAKA, Tomokazu ; TAKADA, Kenji: Finer features for functional microdevices. In: *Nature* 412 (2001), Nr. 6848, S. 697–698
- [5] GISSIBL, Timo ; THIELE, Simon ; HERKOMMER, Alois ; GIESSEN, Harald: Two-photon direct laser writing of ultracompact multi-lens objectives. In: *Nat Photon* 10 (2016), August, Nr. 8, 554–560. <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2016.121>. – ISSN 1749–4885
- [6] KÖNIG, Karsten ; OSTENDORF, Andreas: *Optically induced nanostructures: biomedical and technical applications*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2015
- [7] HERNANDEZ-RUEDA, Javier ; SIEGEL, Jan ; GALVAN-SOSA, Marcial ; CRUZ, Alexan-

- dro R. I. ; SOLIS, Javier: Surface structuring of fused silica with asymmetric femtosecond laser pulse bursts. In: *JOSA B* 30 (2013), Nr. 5, S. 1352–1356
- [8] DOLGAEV, Sergei I. ; LYALIN, Aleksandr A. ; SIMAKIN, Aleksandr V. ; SHAFEEV, Georgii A.: Etching of sapphire assisted by copper-vapour laser radiation. In: *Quantum Electronics* 26 (1996), Nr. 1, S. 65
- [9] ABBE, Ernst: Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung. In: *Archiv für mikroskopische Anatomie* 9 (1873), Nr. 1, S. 413–418
- [10] NEISSER, Mark ; WURM, Stefan: ITRS lithography roadmap: 2015 challenges. In: *Advanced Optical Technologies* 4 (2015), Nr. 4, S. 235–240
- [11] HELL, Stefan W. ; WICHMANN, Jan: Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy. In: *Optics letters* 19 (1994), Nr. 11, S. 780–782
- [12] KLAR, Thomas A. ; JAKOBS, Stefan ; DYBA, Marcus ; EGNER, Alexander ; HELL, Stefan W.: Fluorescence microscopy with diffraction resolution barrier broken by stimulated emission. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 97 (2000), Nr. 15, S. 8206–8210
- [13] WILLIG, Katrin I. ; KELLNER, Robert ; MEDDA, Rebecca ; HEIN, Birka ; JAKOBS, Stefan ; HELL, Stefan W.: Nanoscale resolution in GFP-based microscopy. In: *Nature methods* 3 (2006), Nr. 9, S. 721–723
- [14] WILLIG, Katrin I. ; RIZZOLI, Silvio O. ; WESTPHAL, Volker ; JAHN, Reinhard ; HELL, Stefan W.: STED microscopy reveals that synaptotagmin remains clustered after synaptic vesicle exocytosis. In: *Nature* 440 (2006), Nr. 7086, S. 935–939
- [15] KITTEL, Robert J. ; WICHMANN, Carolin ; RASSE, Tobias M. ; FOUQUET, Wernher ; SCHMIDT, Manuela ; SCHMID, Andreas ; WAGH, Dhananjay A. ; PAWLU, Christian

- ; KELLNER, Robert R. ; WILLIG, Katrin I. u. a.: Bruchpilot promotes active zone assembly, Ca²⁺ channel clustering, and vesicle release. In: *Science* 312 (2006), Nr. 5776, S. 1051–1054
- [16] SIEBER, Jochen J. ; WILLIG, Katrin I. ; KUTZNER, Carsten ; GERDING-REIMERS, Claas ; HARKE, Benjamin ; DONNERT, Gerald ; RAMMNER, Burkhard ; EGGELING, Christian ; HELL, Stefan W. ; GRUBMÜLLER, Helmut u. a.: Anatomy and dynamics of a supramolecular membrane protein cluster. In: *Science* 317 (2007), Nr. 5841, S. 1072–1076
- [17] WESTPHAL, Volker ; RIZZOLI, Silvio O. ; LAUTERBACH, Marcel A. ; KAMIN, Dirk ; JAHN, Reinhard ; HELL, Stefan W.: Video-rate far-field optical nanoscopy dissects synaptic vesicle movement. In: *Science* 320 (2008), Nr. 5873, S. 246–249
- [18] EGGELING, Christian ; RINGEMANN, Christian ; MEDDA, Rebecca ; SCHWARZMANN, Günter ; SANDHOFF, Konrad ; POLYAKOVA, Svetlana ; BELOV, Vladimir N. ; HEIN, Birka ; MIDDENDORFF, Claas von ; SCHLNL, Andreas u. a.: Direct observation of the nanoscale dynamics of membrane lipids in a living cell. In: *Nature* 457 (2009), Nr. 7233, S. 1159–1162
- [19] D'ESTE, Elisa ; KAMIN, Dirk ; BALZAROTTI, Francisco ; HELL, Stefan W.: Ultrastructural anatomy of nodes of Ranvier in the peripheral nervous system as revealed by STED microscopy. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 114 (2017), Nr. 2, S. E191–E199
- [20] EINSTEIN, Albert: Zur quantentheorie der strahlung. In: *Physikalische Zeitschrift* 18 (1917), S. 121–128
- [21] RITTWEGER, Eva ; HAN, Kyu Y. ; IRVINE, Scott E. ; EGGELING, Christian ; HELL,

- Stefan W.: STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution. In: *Nature Photonics* 3 (2009), Nr. 3, S. 144–147
- [22] HELL, SW ; JAKOBS, S ; KASTRUP, L: Imaging and writing at the nanoscale with focused visible light through saturable optical transitions. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 77 (2003), Nr. 7, S. 859–860
- [23] SCOTT, Timothy F. ; KOWALSKI, Benjamin A. ; SULLIVAN, Amy C. ; BOWMAN, Christopher N. ; MCLEOD, Robert R.: Two-color single-photon photoinitiation and photoinhibition for subdiffraction photolithography. In: *Science* 324 (2009), Nr. 5929, S. 913–917
- [24] LI, Linjie ; GATTASS, Rafael R. ; GERSHGORIN, Erez ; HWANG, Hana ; FOURKAS, John T.: Achieving $\lambda/20$ resolution by one-color initiation and deactivation of polymerization. In: *Science* 324 (2009), Nr. 5929, S. 910–913
- [25] HARKE, Benjamin ; BIANCHINI, Paolo ; BRANDI, Fernando ; DIASPRO, Alberto: Photopolymerization Inhibition Dynamics for Sub-Diffraction Direct Laser Writing Lithography. In: *ChemPhysChem* 13 (2012), Nr. 6, S. 1429–1434
- [26] WOLLHOFEN, Richard ; KATZMANN, Julia ; HRELESCU, Calin ; JACAK, Jaroslaw ; KLAR, Thomas A.: 120 nm resolution and 55 nm structure size in STED-lithography. In: *Opt. Express* 21 (2013), May, Nr. 9, 10831–10840. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.21.010831>. – DOI 10.1364/OE.21.010831
- [27] KLAR, Thomas A. ; WOLLHOFEN, Richard ; JACAK, Jaroslaw: Sub-Abbe resolution: from STED microscopy to STED lithography. In: *Physica Scripta* 2014 (2014), Nr. T162, S. 014049
- [28] DING, Ximing ; KAWAGUCHI, Yoshizo ; SATO, Tadatake ; NARAZAKI, Aiko ; KUROSAKI, Ryozo ; NIINO, Hiroyuki: Micron-and submicron-sized surface patterning of silica glass

- by LIBWE method. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 166 (2004), Nr. 1, S. 129–133
- [29] BÖHME, R ; BRAUN, A ; ZIMMER, K: Backside etching of UV-transparent materials at the interface to liquids. In: *Applied surface science* 186 (2002), Nr. 1, S. 276–281
- [30] KOPITKOVAS, G ; LIPPERT, Thomas ; MURAZAWA, N ; DAVID, C ; WOKAUN, Alexander ; GOBRECHT, J ; WINFIELD, R: Laser processing of micro-optical components in quartz. In: *Applied Surface Science* 254 (2007), Nr. 4, S. 1073–1078
- [31] KOPITKOVAS, G ; DECKERT, V ; LIPPERT, T ; RAIMONDI, F ; SCHNEIDER, CW ; WOKAUN, A: Chemical and structural changes of quartz surfaces due to structuring by laser-induced backside wet etching. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 10 (2008), Nr. 22, S. 3195–3202
- [32] YASUI, Y ; NIINO, H ; KAWAGUCHI, Y ; YABE, A: Microetching of fused silica by laser ablation of organic solution with XeCl excimer laser. In: *Applied surface science* 186 (2002), Nr. 1, S. 552–555
- [33] KOPITKOVAS, G ; DECKERT, V ; LIPPERT, T ; RAIMONDI, F ; SCHNEIDER, CW ; WOKAUN, A: Chemical and structural changes of quartz surfaces due to structuring by laser-induced backside wet etching. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 10 (2008), Nr. 22, S. 3195–3202
- [34] WANG, Jun ; NIINO, Hiroyuki ; YABE, Akira: Micromachining of transparent materials with super-heated liquid generated by multiphotonic absorption of organic molecule. In: *Applied surface science* 154 (2000), S. 571–576
- [35] BÖHME, R ; BRAUN, A ; ZIMMER, K: Backside etching of UV-transparent materials at the interface to liquids. In: *Applied surface science* 186 (2002), Nr. 1, S. 276–281

- [36] YASUI, Y ; NIINO, H ; KAWAGUCHI, Y ; YABE, A: Microetching of fused silica by laser ablation of organic solution with XeCl excimer laser. In: *Applied surface science* 186 (2002), Nr. 1, S. 552–555
- [37] GUTTMANN, P ; NIEMANN, B ; REHBEIN, S ; KNÖCHEL, Ch ; RUDOLPH, D ; SCHMAHL, G: The transmission X-ray microscope at BESSY II. In: *Journal de Physique IV (Proceedings)* Bd. 104 EDP sciences, 2003, S. 85–90
- [38] HELL, Stefan W.: Microscopy and its focal switch. In: *Nature methods* 6 (2009), Nr. 1, S. 24–32
- [39] MINSKY, Marvin: Memoir on inventing the confocal scanning microscope. In: *Scanning* 10 (1988), Nr. 4, S. 128–138
- [40] HELL, Stefan W.: Far-field optical nanoscopy. In: *science* 316 (2007), Nr. 5828, S. 1153–1158
- [41] KOPITKOVAS, G ; LIPPERT, Thomas ; MURAZAWA, N ; DAVID, C ; WOKAUN, Alexander ; GOBRECHT, J ; WINFIELD, R: Laser processing of micro-optical components in quartz. In: *Applied Surface Science* 254 (2007), Nr. 4, S. 1073–1078
- [42] BURAVOVA, SN ; GORDOPOLOV, Yu A.: Cavitation erosion as a kind of dynamic damage. In: *International journal of fracture* 170 (2011), Nr. 1, S. 83–93
- [43] BURAVOVA, SN: Superdeep penetration revisited. In: *Technical Physics* 59 (2014), Nr. 8, S. 1257–1259
- [44] BLAKE, JR ; PEARSON, A ; OTTO, SR: Boundary integral methods for cavitation bubbles near boundaries. In: <http://resolver.caltech.edu/cav2001:lecture.004> (2001)
- [45] OHL, Claus-Dieter ; ARORA, Manish ; DIJKINK, Rory ; JANVE, Vaibhav ; LOHSE, Detlef:

- Surface cleaning from laser-induced cavitation bubbles. In: *Applied physics letters* 89 (2006), Nr. 7, S. 074102
- [46] LAUTERBORN, Werner ; KURZ, Thomas: Physics of bubble oscillations. In: *Reports on Progress in Physics* 73 (2010), Nr. 10, S. 106501
- [47] PHILIPP, A ; OHL, CD ; LAUTERBORN, W: Single bubble erosion on a solid surface. In: *Proceedings of the International Symposium on Cavitation (CAV1995), Deauville, France, 1995*, S. 297–303
- [48] ISSELIN, Jean-Christophe ; ALLONCLE, Anne-Patricia ; AUTRIC, Michel: On laser induced single bubble near a solid boundary: contribution to the understanding of erosion phenomena. In: *Journal of Applied physics* 84 (1998), Nr. 10, S. 5766–5771
- [49] GEISLER, Reinhard: *Untersuchungen zur laserinduzierten Kavitation mit Nanosekunden-und Femtosekundenlasern*. Universität tsverlag Göttingen, 2004
- [50] KRÖNINGER, Dennis A.: Particle-tracking-velocimetry-Messungen an kollabierenden Kavitationsblasen. (2008)
- [51] BENJAMIN, T B. ; ELLIS, Ao T.: The collapse of cavitation bubbles and the pressures thereby produced against solid boundaries. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 260 (1966), Nr. 1110, S. 221–240
- [52] VOGEL, A ; LAUTERBORN, W ; TIMM, R: Optical and acoustic investigations of the dynamics of laser-produced cavitation bubbles near a solid boundary. In: *Journal of Fluid Mechanics* 206 (1989), S. 299–338
- [53] YOUNG, F R.: *Cavitation*. World Scientific, 1999

- [54] FRENZ, M ; PALTAUF, G ; SCHMIDT-KLOIBER, H: Laser-generated cavitation in absorbing liquid induced by acoustic diffraction. In: *Physical review letters* 76 (1996), Nr. 19, S. 3546
- [55] BURAVOVA, SN ; GORDOPOLOV, Yu A.: Cavitation erosion as a kind of dynamic damage. In: *International journal of fracture* 170 (2011), Nr. 1, S. 83–93
- [56] BRACKMANN, Ulrich: Lambdachrome laser dyes. In: *Goettingen: Lambda Physik GmbH, 1986* (1986)
- [57] DE BONI, Leonardo ; ANDRADE, Acácio A ; MISOGUTI, Lino ; MENDONÇA, Cléber R ; ZILIO, Sérgio C: Z-scan measurements using femtosecond continuum generation. In: *Optics express* 12 (2004), Nr. 17, S. 3921–3927
- [58] LIU, Jiansheng ; SCHRÖDER, Hartmut ; CHIN, SL ; LI, Ruxin ; XU, Zhizhan: Nonlinear propagation of fs laser pulses in liquids and evolution of supercontinuum generation. In: *Optics express* 13 (2005), Nr. 25, S. 10248–10259
- [59] BIRGE, RR: Kodak laser dyes. In: *Kodak publication JJ-169* (1987)
- [60] DOLAN, Giora ; GOLDSCHMIDT, Chmouel R.: A new method for absolute absorption cross-section measurements: rhodamine-6G excited singlet-singlet absorption spectrum. In: *Chemical Physics Letters* 39 (1976), Nr. 2, S. 320–322
- [61] PENZKOFER, Alfons ; LEUPACHER, W: Fluorescence behaviour of highly concentrated rhodamine 6G solutions. In: *Journal of luminescence* 37 (1987), Nr. 2, S. 61–72
- [62] PENZKOFER, Alfons ; LU, Y: Fluorescence quenching of rhodamine 6G in methanol at high concentration. In: *Chemical physics* 103 (1986), Nr. 2-3, S. 399–405
- [63] FÖRSTER, Theodor: *Fluoreszenz organischer verbindungen*. Vandenhoeck & Ruprecht, 1982

- [64] SZATMÁRI, S: Pulse shortening of 5×10^{-3} by the combined pulse forming of dye oscillators, saturated amplifiers and gated saturable absorbers. In: *Optical and Quantum Electronics* 21 (1989), Nr. 1, S. 55–61
- [65] SZATMARI, S ; SCHÄFER, FP: Simple generation of high-power, picosecond, tunable excimer laser pulses. In: *Optics communications* 48 (1983), Nr. 4, S. 279–283
- [66] BETHUNE, DS: Dye cell design for high-power low-divergence excimer-pumped dye lasers. In: *Applied optics* 20 (1981), Nr. 11, S. 1897–1899