

# Herstellung und Immobilisierung flacher Gold-Nanopartikel

Bachelor-Arbeit

zur

Erlangung des Grades eines  
Bachelor of Science

vorgelegt von

Sören Grannemann

Fakultät für Physik



Universität Bielefeld

Bielefeld, Juli 2009



## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe und keine weiteren als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Bielefeld, den 31.07.2009

( Sören Grannemann )

Gutachter:

Prof. Dr. D. Anselmetti

Dipl.-Phys. V. Walhorn



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Rastersondenmikroskopie . . . . .	3
2.1.1	Rastertunnelmikroskopie . . . . .	3
2.1.2	Rasterkraftmikroskopie . . . . .	4
2.1.2.1	Wechselwirkungskräfte . . . . .	4
2.1.2.2	Piezoelektrischer Effekt . . . . .	7
2.1.2.3	Messmodi . . . . .	7
2.1.2.4	Abbildungsfehler . . . . .	10
2.2	Flache Goldsubstrate . . . . .	12
2.3	Kristallwachstum . . . . .	15
2.3.1	Keimbildung . . . . .	15
2.3.2	Wachstum . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>23</b>
3.1	Herstellung der Wachstumslösungen . . . . .	23
3.2	Vorbereitung der Deckgläser . . . . .	25
3.3	Aufbringen der Partikel . . . . .	26
3.4	Funktionalisierung . . . . .	26
3.5	Rasterkraftmikroskopie . . . . .	27
3.6	Datenanalyse . . . . .	27
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>31</b>
4.1	Zitronensäure als Reduktionsmittel . . . . .	31
4.1.1	Diskussion . . . . .	39
4.2	Salicylsäure als Reduktionsmittel . . . . .	42

4.3	Auswirkungen der Substrate . . . . .	46
4.4	Funktionalisierung mit Didecylsulfid . . . . .	51
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>55</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>57</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>62</b>

# 1 Einleitung

Die Rasterkraftmikroskopie und dynamische Kraftspektroskopie haben seit der Vorstellung des ersten Rasterkraftmikroskops vor gut zwanzig Jahren [1] eine rasante Entwicklung durchlaufen. Topographische Abbildungen mit molekularer Auflösung sind ebenso möglich [2, 3] wie die Manipulation einzelner Molekülen [4, 5].

Die Kombination mit anderen, ebenfalls bereits etablierten Methoden wie der Fluoreszenzmikroskopie kann neue Einblicke in die Wechselwirkungen auf molekularer Ebene [6–9] geben.

Diese Kombination wirft jedoch die Frage nach geeigneten Substraten auf. Während für die Rasterkraftmikroskopie verschiedene Substrate, zumeist Mica, Silizium, Glas und Gold verwendet werden, kommt bei der Fluoreszenzmikroskopie vorwiegend Glas zum Einsatz. Gerade die Verwendung von Gold als Substrat ist jedoch für biologische Systeme besonders interessant, da diese Substrate die Möglichkeit bieten, einzelne Moleküle über Thiolchemie zu immobilisieren. Somit sind Goldsubstrate flexibel einsetzbar und ihre Handhabung ist vergleichsweise einfach [10].

Diese Oberflächen, für die es einige unterschiedliche Herstellungsverfahren gibt, müssen dabei je nach Anwendung verschiedene Kriterien erfüllen. So ist beispielsweise die Rauheit der Oberfläche von Interesse, die für viele Anwendungen möglichst gering sein sollte [11]. Die Abbildung besonders kleiner Strukturen mit Abmessungen von wenigen Nanometern wie RNA oder einiger Proteine kann nur dann vernünftige Ergebnisse liefern, wenn das Substrat aufgrund seiner geringen Rauheit nicht einzelne Teile oder gar das ganze Molekül überdeckt.

Für eine Kombination der Rasterkraftmikroskopie mit optischen Methoden ist die Dicke des Substrates ein weiterer wichtiger Parameter, da besonders flache Substrate, möglichst quasi-transparent, benötigt werden.

Ebenso sollten die Oberflächen möglichst monokristallin sein, da so quasi-defektfreie Monolagen aufgebracht werden können. Zudem muss die monokristalline Fläche ausreichend groß für die Immobilisierung und Untersuchung der Moleküle sein. Wie im Grundlagen-

Teil dieser Arbeit noch zu sehen sein wird, gibt es unter den etablierten Substraten keines, dass diese drei Punkte ausreichend gut erfüllt.

Ein Substrat, was zumindest das Potential besitzt, alle diese Anforderungen zu erfüllen, sind flache Gold-Nanopartikel [12].

Deren Herstellung wurde bereits untersucht, jedoch fehlen vor allem Informationen über die Höhe dieser Partikel und die Rauheit ihrer Oberfläche sowie die Möglichkeiten der Immobilisation von Molekülen auf den flachen Gold-Nanopartikeln. Die Immobilisation der Partikel auf Substraten wurde ebenfalls noch nicht in ausreichendem Maße untersucht.

Ziel dieser Arbeit ist folglich, flache Gold-Nanopartikel herzustellen und auf unterschiedlichen Substraten aufzubringen. Ebenso sind die Eigenschaften der Partikel, insbesondere Höhe, Größe und Rauheit ihrer Oberfläche, von Interesse und sollen untersucht werden. Da einer der Vorteile bei der Verwendung von Goldsubstraten die Thiolchemie ist, wird ebenfalls die Stabilität flacher Gold-Nanopartikel-Substrate unter chemischer Modifikation geprüft.

# 2 Grundlagen

## 2.1 Rastersondenmikroskopie

Zur Charakterisierung der flachen Goldsubstrate wird die Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscope, AFM) verwendet.

Die Oberflächen der Substrate könnten grundlegend auch mit einem Rastertunnelmikroskop (engl. Scanning Tunneling Microscope, STM) untersucht werden, jedoch sollen die Substrate später für biologische Systeme verwendet werden. Diese Systeme aber sind mit einem STM nur unter großen Einschränkungen abzubilden. Aus diesem Grund werden alle Substrate bereits mittels eines Rasterkraftmikroskops untersucht. Hierdurch stehen auch schon Vergleichswerte - Abbildungen nicht funktionalisierter Goldpartikel - für den späteren Abgleich mit funktionalisierten Oberflächen zur Verfügung.

### 2.1.1 Rastertunnelmikroskopie

Das STM wurde 1983 von Binnig und Rohrer vorgestellt [13]. 1986 wurde ihnen hierfür der Nobelpreis verliehen.

Das Rastertunnelmikroskop gehört zu den Nahfeld-Mikroskopen, d.h. die Spitze zur Aufnahme des Signals befindet sich in einem Abstand von etwa 1 nm zur Oberfläche.

Beim STM wird ein Tunnelstrom als Signal verwendet; die Stärke dieses Stromflusses kann durch

$$I_T = c_1 \cdot U_T \cdot e^{-\sqrt{\frac{2 \cdot m_e \phi}{\hbar^2}} \cdot d}$$

beschrieben werden [14]. Hierbei ist  $I_T$  der gemessene Tunnelstrom,  $c_1$  eine Konstante, die von der Elektronendichte in Probe und Spitze abhängt,  $U_T$  die angelegte Spannung,  $\phi$  die Höhe der Potentialbarriere,  $m_e$  die Masse eines Elektrons und  $d$  die Länge der Potentialbarriere.

Durch die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand zwischen Sonde und Probenoberfläche kann die Topographie einer Oberfläche vermessen werden.

Das STM kann allerdings nur verwendet werden, wenn die zu untersuchende Probe leitfähig oder zumindest leitfähig beschichtet ist. Dies schränkt die Verwendbarkeit des Rastertunnelmikroskops unter anderem in der Biophysik ein.

### 2.1.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Entwicklung des AFM, das erstmals 1986 vorgestellt wurde [1], konnte hier Abhilfe schaffen. Da das Rasterkraftmikroskop Kräfte misst - und keinen Strom - ist es nicht notwendig, sich auf leitfähige Proben zu beschränken. Außerdem können mit dem AFM vergleichsweise problemlos Messungen an Luft und in Flüssigkeit durchgeführt werden [15].

#### 2.1.2.1 Wechselwirkungskräfte

Die Wechselwirkungskräfte lassen sich grundlegend in lang- und kurzreichweitige Kräfte einteilen [16], wovon diejenigen mit wesentlichem Einfluss auf die Rasterkraftmikroskopie [17] im Folgenden aufgeführt sind:

**Pauli-Abstoßung** Das Pauli-Prinzip sagt aus, dass Teilchen, die in allen Quantenzahlen übereinstimmen, nicht am gleichen Ort sein dürfen. Da die elektronischen Wellenfunktionen der Probenoberfläche und der Spitze aufgrund der Distanz von weniger als einem Nanometer überlappen, kommt es so zu einer repulsiven Kraft. Die Pauli-Abstoßung gehört zu den kurzreichweitigen Kräften.

**Van-der-Waals-Kraft** Diese Kraft setzt sich aus den Wechselwirkungen der einzelnen Dipole untereinander zusammen. Hierbei kann zwischen Dipolen und induzierten Dipolen unterschieden werden. Ebenso wird die London'sche Dispersionswechselwirkung mit einbezogen. Außer bei sehr stark polaren Molekülen dominiert die Dispersion gegenüber den anderen Kräften.

Die Van-der-Waals-Kraft ist im Regelfall attraktiv, kann jedoch in einigen Medien auch repulsiv wirken und gehört zu den langreichweitigen Kräften.

**Coulomb-Wechselwirkung** Die Kraft beschreibt die Wechselwirkungen zwischen geladenden Körpern. Je nach Vorzeichen kann sie sowohl attraktiv als auch repulsiv wirken [17]. Sie gehört zu den langreichweitigen Kräften und genügt der Gleichung

$$F_C = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}$$

mit der Dielektrizitätskonstante des Vakuums  $\epsilon_0$ , der Dielektrizitätskonstante des Mediums  $\epsilon$ , dem Abstand der beiden Körper  $r$  sowie den Ladungen der beiden Körper  $Q_1$  und  $Q_2$ .

**Kapillarkraft** Diese Kraft tritt bei Messungen an Luft, also unter Atmosphärenbedingungen, auf. Festkörper sind unter diesen Bedingungen von einem permanenten Kondensatfilm benetzt [18], der zusätzliche Adhäsionskräfte beim Kontakt von Spitze und Probe hervorruft.

Zur Beschreibung all dieser Kräfte, mit Ausnahme der Coulomb-Kraft und der Kapillarkraft, kann das Lennard-Jones-Potential verwendet werden, das in Abbildung 2.1 qualitativ dargestellt ist.

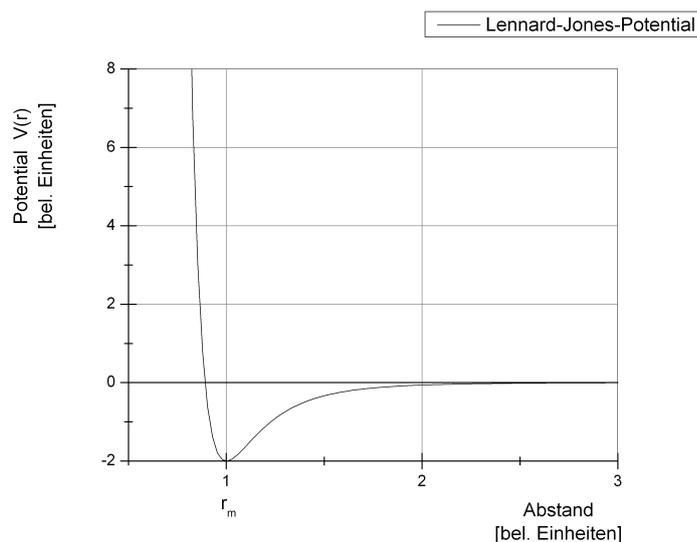


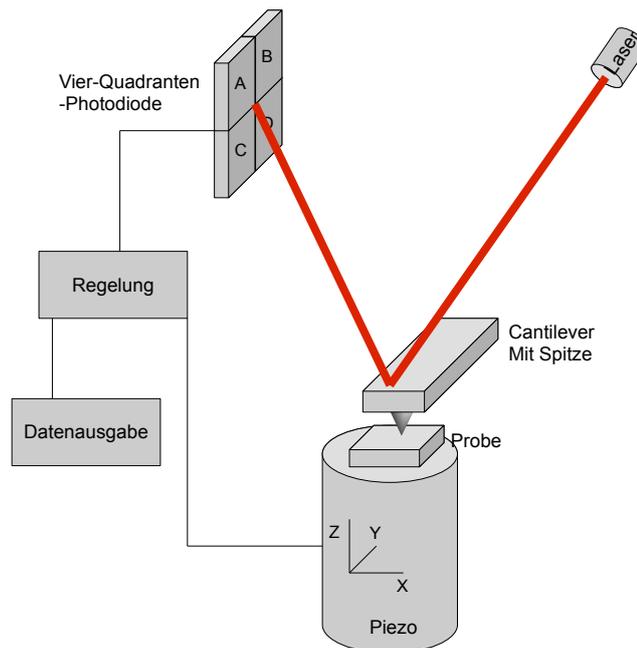
Abbildung 2.1: Qualitative Darstellung des Lennard-Jones-Potentials

Es wird durch den Zusammenhang

$$V(r) = \epsilon \cdot \left( \frac{r_m^{12}}{r^{12}} - 2 \cdot \frac{r_m^6}{r^6} \right)$$

beschrieben. Hierbei ist  $V(r)$  das Potential im Abstand  $r$ ,  $\epsilon$  ist ein Maß für die Größe der Potentialmulde und  $r_m$  ist der Abstand des Potentialminimums vom Ursprung.

Zur Messung dieser Kräfte wird ein kleiner Federarm (engl. cantilever<sup>1</sup>) verwendet, an dem sich eine Spitze befindet. Aus der Verbiegung von Cantilever und Spitze kann auf die Topographie der Oberfläche geschlossen werden. Ein schematischer Aufbau eines solchen Systems findet sich in Abbildung 2.2.



**Abbildung 2.2:** Schematischer Aufbau eines AFM mit optical beam deflection Detektion

Für die Detektion der Verbiegung gibt es verschiedene Verfahren, unter anderem inter-

<sup>1</sup>Der englische Ausdruck hat auch im deutschen Sprachraum eine so verbreitete Anwendung gefunden, dass er in dieser Arbeit ohne gesonderte Kennzeichnung verwendet wird.

ferometrische [19] und kapazitive [20] Messungen, die Verwendung eines STM als Sensor für die Cantilever-Auslenkung [1] und die Lichtzeigermethode [21]. Das für die Messungen dieser Arbeit verwendete Rasterkraftmikroskop nutzt hierbei letztere.

### 2.1.2.2 Piezoelektrischer Effekt

Die Annäherung der Sonde an die Probe und die Rasterung erfolgen durch Einsatz eines Piezo-Kristalls [22].

Hierbei handelt es sich um eine bestimmte Form von Keramiken, die sich bei Anlegen einer äußeren Spannung verformen. Dies ist der sogenannte inverse piezoelektrische Effekt.

Je nach Vorzeichen und Größe der angelegten Spannung kommt es zu einer mehr oder minder starken Verformung. In dem in dieser Arbeit verwendeten Piezo-Röhrchens befinden sich separate Elektroden, hierdurch ist es möglich, die Probe gezielt zu rastern, da einzelne Richtungen unabhängig voneinander angesprochen werden können.

Die Ausdehnung ist der angelegten Spannung jedoch nur in einem kleinen Bereich direkt proportional. Es kommt zum Auftreten einer Hysterese im Ausdehnungs-Spannungs-Diagramm. Dies kann zu einem 'Versatz' zwischen Hin- und Rückrichtung bei der Aufnahme eines Bildes führen.

### 2.1.2.3 Messmodi

Das Rasterkraftmikroskop kann in verschiedenen Messmodi betrieben werden. Hierbei werden der Kontaktmodus (engl. contact mode), der berührungslose Modus (engl. non contact mode) und der intermittierende Modus (engl. intermittend contact mode oder Tapping Mode™) unterschieden.

**Contact mode** Bei diesem Messmodus steht die Spitze in Kontakt mit der Probe, wodurch hohe repulsive Kräfte aufgrund der Pauli-Abstoßung zustande kommen.

Dieses Verfahren wird noch weiter unterteilt in den geregelten und den ungeregelten Kontaktmodus:

Im ungeregelten Modus (constant height mode) wird die Spitze bei konstanter Höhe über die Probe gerastert. Die Information über die Topographie der Probe wird hier

durch die Auswertung der Auslenkung des Cantilevers erhalten.

Diese Methode der Messung eignet sich vor allem für glatte Oberflächen, da die Beschränkung auf eine konstante Höhe leicht dazu führt, dass sowohl Spitze als auch Probe beschädigt bzw. zerstört werden.

Beim Modus konstanter Kraft (constant force mode), dem geregelten Kontaktmodus, steht die Spitze zwar noch in Kontakt mit der Oberfläche, jedoch wird ihre Höhe hier geregelt. Dies erfolgt über eine Feedback-Schaltung, die die z-Position des Cantilevers anpasst, so dass eine konstante Kraft gewährleistet ist. Dies geschieht durch einen Abgleich des voreingestellten Soll-Wertes mit dem aktuell vorliegenden Ist-Wert und der entsprechenden Anpassung der am Piezo-Kristall anliegenden Spannung.

Die Information über die Topographie der Probe lässt sich nun aus der Piezoregelung der Schaltung bestimmen. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist die geringere Belastung der Oberfläche, da die Spitze nur maximal den vorher gewählten Druck auf die Oberfläche ausüben kann.

**Non contact mode** In diesem Abbildungsmodus berührt die Spitze nicht die Oberfläche, sondern wird nur in ihre Nähe gebracht. Der Cantilever wird durch einen Piezo zum Schwingen angeregt, zudem wird das Signal der Sonden-Auslenkung mit dem Anregungssignal gekoppelt, so dass der Cantilever mit seiner Resonanzfrequenz schwingt. Treten nun Wechselwirkungen mit der Probe auf, so verändert sich die Resonanzfrequenz des Cantilevers. Diese Änderung wird als Signal zur Bilderstellung benutzt.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Änderung der Frequenz als Regelsignal zu verwenden und die Höhenveränderung des Cantilevers aufgrund dieser Regelung als Messsignal zu verwenden.

**Tapping Mode™** Bei diesem Abbildungsmodus wird der Cantilever ebenfalls zum Schwingen angeregt, diesmal jedoch mit einer festen Frequenz; diese liegt in der Nähe der Resonanzfrequenz. Kommt es nun zur Wechselwirkung mit der Oberfläche, ändert sich die Resonanzfrequenz, als Folge ändern sich beim schwingenden System auch Amplitude und Phase.

Zumeist wird die Abweichung der Amplitude vom Soll-Wert als Regelsignal benutzt, es wird also versucht, die Amplitude konstant zu halten. Dies geschieht durch Höhenverstellung des Systems Cantilever-Spitze, da so die Stärke der Wechselwirkung und damit die Resonanzfrequenzverschiebung beeinflusst werden kann.

In diesem Modus tippt (engl. to tap) die Spitze in regelmäßigen Abständen auf die Probe, dies minimiert laterale Kräfte, da die Kontaktdauer in der Größenordnung von  $\mu\text{s}$  liegt [23]. Dieser Messmodus ist geeignet sowohl in Flüssigkeiten als auch unter Umgebungsbedingungen abzubilden. Dies ist ein großer Vorteil gegenüber dem *non contact mode*, da dieser nur unter Schwierigkeiten im Vakuum verwendet werden kann.

Alle Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden, werden daher im *intermittend contact mode* aufgenommen.

Nahezu allen Messmodi ist gemein, dass sie abhängig von bestimmten Größen geregelt werden. Dies bedeutet, dass versucht wird die sogenannte Regelgröße konstant zu halten - im Kontext des AFM sind dies die Höhe, Kraft oder Amplitude.

Hierfür wird die Regelabweichung, also der Unterschied zwischen Soll- und Ist-Wert, durch Stellgrößen, am Beispiel des AFM ist dies die Spannung am Piezo, minimiert.

Diese Regelung geschieht häufig durch sogenannte PI Regler. Diese stellen eine Kombination aus einem Proportional- und einem Integral-Glied dar.

Hierbei verstärkt das P-Glied die anfallende Regelabweichung. Diese Verstärkung erfolgt unmittelbar, also zeitunabhängig, muss jedoch limitiert werden, da die Regelglieder ähnlich einem harmonischen Oszillator in Resonanz geraten können.

Dieses Element wird zudem noch mit dem bereits erwähnten I-Regler gekoppelt. Die Wirkung dieses I-Gliedes wird im AFM-Kontext vor allem dadurch offenbar, dass bei einem stationären Signal die Regelabweichung Null wird. Somit wird hierdurch die eigentliche Messung überhaupt erst möglich gemacht, da erst so ein Null-Niveau entsteht, von dem aus das Höhenprofil vermessen werden kann.

Gravierendster Nachteil des I-Reglers ist seine Geschwindigkeit, da er nicht zeitunabhängig funktioniert - dieses Glied integriert die Regelabweichung über die Zeit.

Die Kombination der beiden Elemente führt also zu einer genaueren, aber auch vergleichsweise langsamen Regelung. Das P-Element sorgt dafür, dass auch kleinste Abweichungen durch den I-Regler korrigiert werden können.

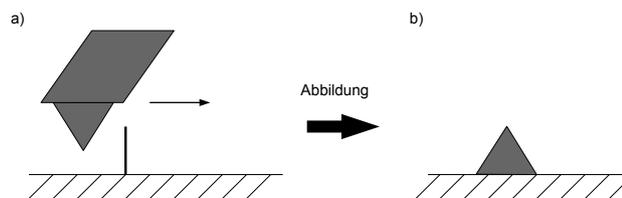
### 2.1.2.4 Abbildungsfehler

Bei Abbildungen mit dem Rasterkraftmikroskop hat die Geometrie der Spitze einen Einfluss auf das aufgenommene Bild. Dieser Fehler tritt insbesondere bei der Abbildung sehr kleiner Objekte oder sehr fein strukturierter Oberflächen auf, wobei klein hier 'kleiner als der Spitzenradius' bedeutet.

Dieses Phänomen entspricht mathematisch etwa einer Faltung, genügt also dem Zusammenhang

$$(f \cdot g)(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) \cdot g(x - \tau) d\tau.$$

Hierbei ist  $f$  die Bildfunktion der Topographie der Oberfläche und  $g$  die Bildfunktion der Spitze. Den Versuch einer anschaulichen Erklärung gibt Abbildung 2.3.



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung eines Abbildungsfehlers. Ist die Topographie der Oberfläche kleiner als die Spitze, wird die Spitze abgebildet.

Die ideale Spitze hat also eine Delta-Funktion als Bildfunktion, wie anhand obiger Gleichung und den Eigenschaften einer Delta-Funktion<sup>2</sup> nachvollzogen werden kann.

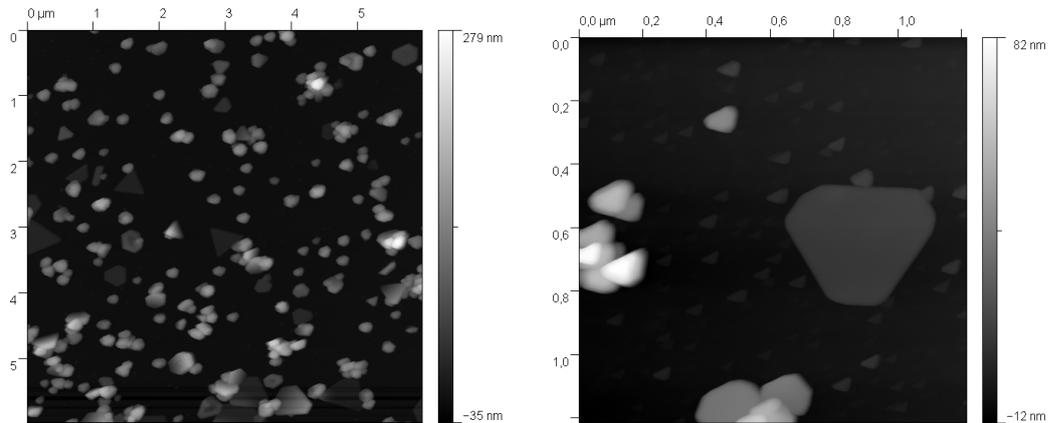
Der Effekt ist jedoch vor allem für laterale Messungen von Bedeutung, da die gemessene Höhe kaum hiervon betroffen ist, wenn auch die Abmessungen der auf manchen Bildern zu sehenden Sphäroide durch die Spitze beeinflusst sein könnten.

Abbildungen können im Nachhinein in Bezug auf diesen Fehler korrigiert werden.

Ein weiterer, auftretender Fehler ist durch den Piezo-Scanner<sup>3</sup> bedingt. Bei besonders großen Auslenkungen in  $z$ -Richtung wirken die aufgenommenen Abbildungen „gewölbt“,

<sup>2</sup>  $\int_{-\infty}^{\infty} dx f(a) \cdot \delta(x - a) = f(x)$

<sup>3</sup> Allerdings nur, sofern es sich um einen *tube-scanner* handelt. Bei separaten Piezos ist der Effekt nicht zu beobachten.



**Abbildung 2.4:** *Typische Spitzenartefakte. Links: Eine stumpfe Spitze, wie an der Ausrichtung aller Sphäroide nach oben rechts zu erkennen ist. Rechts: Ein Artefakt, das durch die Geometrie der Spitze ausgelöst wird - hier kam es zu einer Abbildung der Spitze, nicht der runden Goldpartikel.*

die Abbildungen scheinen in ihrer jeweiligen Mitte „höher“ zu sein.

Dieses Problem kann durch diverse Fit-Korrekturen der entsprechenden SPM-Software korrigiert werden. Inwiefern eine solche Anpassung notwendig ist und unproblematisch durchgeführt werden kann, muss von Abbildung zu Abbildung entschieden werden. Grundsätzlich sind jedoch unkorrigierte Abbildungen zu bevorzugen.

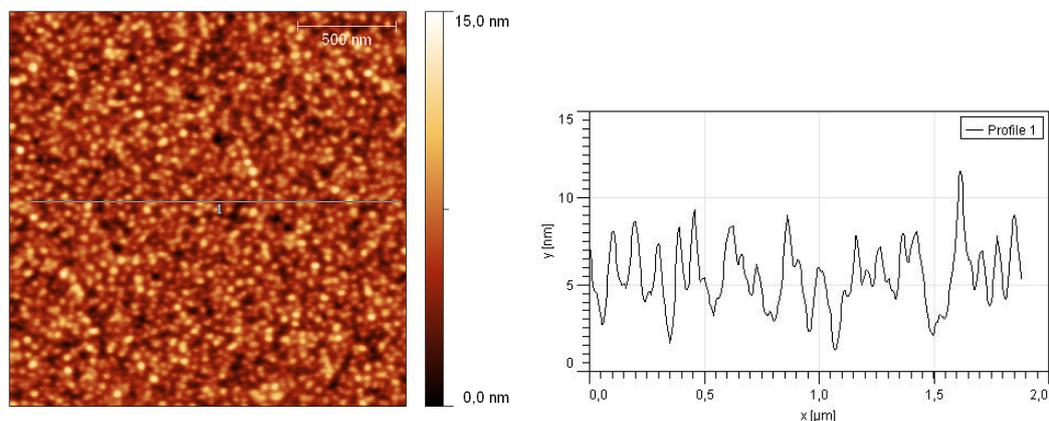
Eine ausführlichere Diskussion findet sich in [24].

## 2.2 Flache Goldsubstrate

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über einige Formen von Gold-Substraten erfolgen.

Eine weit verbreitete Methode besteht im **Aufdampfen von Gold** auf eine Grundlage, hierfür wird zumeist Glimmer (engl. Mica) oder Glas verwendet [25]. Dieses Verfahren ist einfach durchzuführen, besitzt jedoch einige gravierende Nachteile. So lässt sich die Schichtdicke zwar kontrollieren, jedoch muss eine minimale Schichtdicke erreicht werden, um ein homogenes Substrat zu erzeugen. Ebenso liegt die Rauheit deutlich über dem wünschenswerten Maximalwert. Eine solche Oberfläche zeigt Abbildung 2.5.

Ähnlich verhält es sich mit **gesputtertem Gold**. Dieses Verfahren ist leichter zu kon-

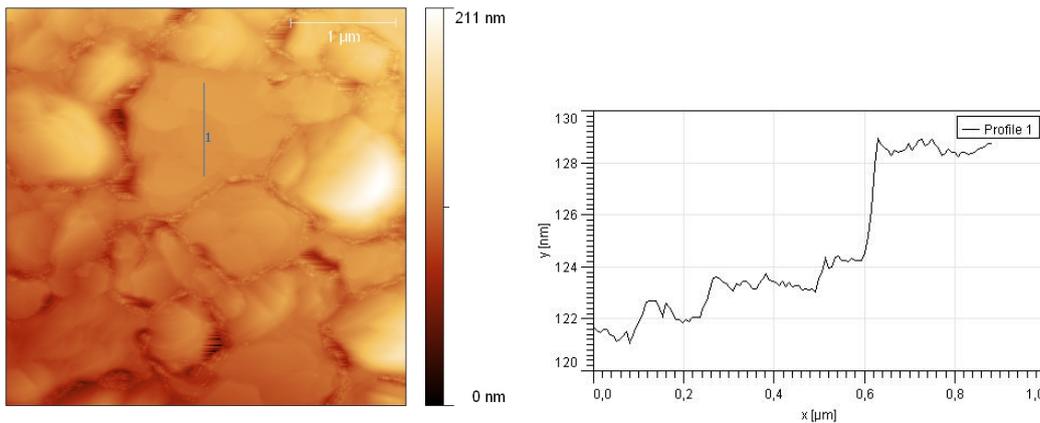


**Abbildung 2.5:** Links: Abbildung einer Goldoberfläche, die auf Glas gedampft wurde. Rechts: Im Profil ist zu sehen, dass die Oberfläche nicht glatt ist.

trollieren, dennoch ist die Rauheit ebenfalls nicht gering genug für die gewünschten Anwendungen.

Eine weitere Möglichkeit, atomar flache Gold-Substrate herzustellen, besteht darin, fertig hergestellte Goldsubstrate, wie die zuvor beschriebenen, zu erhitzen. Dies kann durch eine einfache Propangasflamme geschehen und ist daher einfach anzuwenden. Ebenso kann das Gold-Substrat auch in einem Ofen erhitzt werden; beide Varianten führen zu einer Verringerung der Rauheit. Dennoch sind auch diese Substrate für manche Anwendungen nicht geeignet, da abhängig von dem Material, auf das das Gold aufgedampft oder gesputtert wurde, verschiedene Probleme auftreten.

So sind bei der Verwendung von Glas die atomar flachen Areale wenige 10 nm klein.



**Abbildung 2.6:** links: Abbildung einer Goldoberfläche, die im Ofen auf  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt wurde. rechts: Das Profil einer Terrasse aus der Aufnahme links. Auch hier ist zu erkennen, dass zwar eine Verbesserung der Rauheit stattgefunden hat, diese allerdings immer noch zu groß ist.

Zudem ist die Ausbeute sehr gering, da der Ausheiz-Prozess nur schlecht kontrollierbar ist und man so oft Substrate erhält, die nicht glatt genug sind.

Mica hingegen scheint zunächst gut geeignet, da die Areale ausreichend groß und glatt sind. Allerdings treten hier während der Funktionalisierung in heißen Lösungsmitteln Probleme auf.

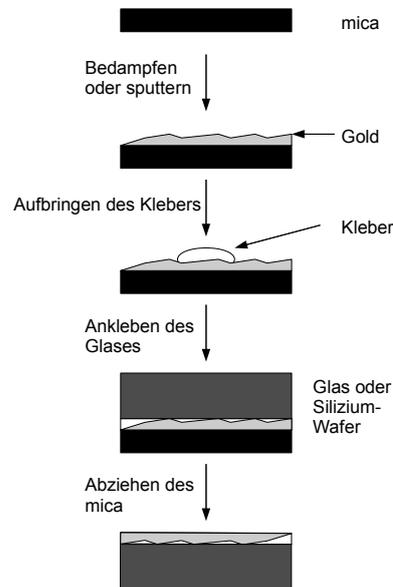
Abbildung 2.6 zeigt eine solche Oberfläche; hier wurde eine Goldschicht auf Glas<sup>4</sup> im Ofen erhitzt.

Eine Methode, insbesondere die Rauheit zu verbessern, bietet das sogenannte **Template - Stripped - Gold**<sup>5</sup>[26, 27]. Hierbei wird auf frisch gespaltenen und über Nacht ausgeheizten Glimmer eine Schicht Gold aufgebracht, die typischerweise zwischen 100 und 200 nm dick ist und zumeist aufgedampft oder gesputtert wird. Auf diese Goldschicht wird nun mittels eines Epoxy-Klebers ein Deckglas aufgeklebt (vgl. Abbildung 2.7).

Nach dem Aushärten des Klebers kann nun das Mica abgezogen werden, man erhält eine deutlich glattere Goldoberfläche als bei den zuvor vorgestellten Verfahren. Dieser letzte Schritt kann unmittelbar vor der Verwendung erfolgen, so dass die Substrate gut gelagert werden können. Die Rauheit liegt bei diesen Proben im Sub-Nanometer-Bereich

<sup>4</sup>sog. Arrandee, siehe auch Kapitel 3

<sup>5</sup>Kurzform: TSG



**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung der einzelnen Arbeitsschritte bei der Herstellung von template-stripped gold Oberflächen.

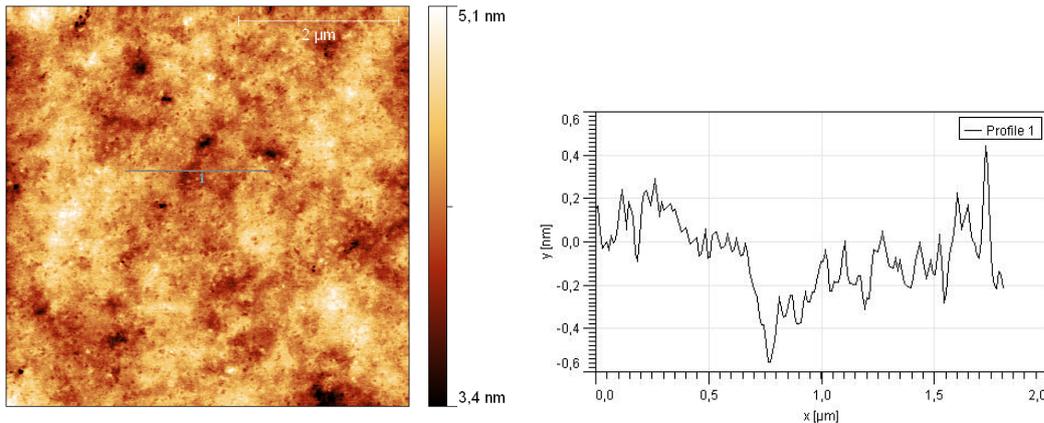
und somit niedrig genug für die eingangs erwähnten Anwendungen. Ein Beispiel einer solchen Oberfläche mitsamt zugehörigem Höhenprofil gibt Abb. 2.8.

Doch auch bei diesen Substraten treten Probleme auf. Zum einen ist die Goldoberfläche immer noch zu dick, so dass der Einsatz optischer Techniken eingeschränkt ist, da die Beleuchtung nicht von der dem Cantilever abgewandten Seite erfolgen kann.

Zudem ist die Oberfläche nicht monokristallin, d.h. trotz großer und flacher Areale sind immer noch Oberflächendefekte zu beobachten. Sollen nun organische Monolayer aufgebracht werden, verhindern diese Defekte eine großflächige 1:1 Koordination von Goldatomen mit Schwefelatomen der organischen Moleküle.

Optimal für die Immobilisierung eines solchen Layers wären also glatte Substrate, die zudem flach und monokristallin sind.

Diese Anforderungen werden von flachen Gold-Nanopartikeln erfüllt [12, 28, 29]. Hierbei handelt es sich um Einkristalle, die in einer Suspension gezogen werden und etwa 10 bis 20 nm hoch werden. Ihre Rauheit ist mit der der TSG's vergleichbar. Genauere Erläuterungen zum Herstellungsprozess und zur Theorie des Kristallwachstums finden sich in Kapitel 2.3 und Kapitel 3.



**Abbildung 2.8:** Links: Abbildung einer template-stripped-gold Oberfläche; hier wurde das Gold auf Mica aufgesputtert. Rechts: ein Höhenprofil der Abbildung links. Deutlich zu erkennen: Die Rauheit ist geringer als bei den zuvor vorgestellten Gold-Substraten.

## 2.3 Kristallwachstum

Bei den in dieser Arbeit behandelten flachen Gold-Nanopartikeln handelt es sich um Gold-Einkristalle, deren hier interessierende Oberfläche der (111)-Ebene<sup>6</sup> entspricht [30]. Die genaue Herstellung der Partikel wird in Kapitel 3 beschrieben. Grundlegend werden sie jedoch aus einer Lösung, bestehend aus Tetrachlorgoldsäure und einem Reduktionsmittel, gezogen. Das Kristallwachstum lässt sich hierbei in zwei wesentliche Abschnitte unterteilen:

Zunächst müssen Keime gebildet werden (Keimbildung, engl. nucleation), die dann durch Anlagerung weiterer Atome wachsen und dabei u.a. die in dieser Arbeit beschriebenen Formen annehmen.

Auf diese beiden Prozesse und die Theorien, die zur Erklärung dieser Phänomene genutzt werden, soll im Folgenden kurz eingegangen werden.

### 2.3.1 Keimbildung

Keimbildung bezeichnet die Entstehung eines kleinen Volumens mit kristalliner Anordnung. Diese Keime entstehen dann, wenn eine treibende Kraft vorhanden ist. Eine solche treibende Kraft kann beispielsweise durch eine Temperaturniedrigung gegeben sein, es

<sup>6</sup>kristallographische Notation unter Verwendung der Miller-Indizes

können aber auch andere Potentiale verändert werden, um eine solche Kraft zu erzeugen. Diese treibende Kraft nimmt Einfluss auf die Stabilität des Systems, da diese unter gegebenen äußeren Bedingungen durch sein thermodynamisches Potential bestimmt wird. Besonders stabile Systeme besitzen hierbei geringe Potentiale. Im für die Keimbildung wichtigen Fall, dass Temperatur und Druck gegeben sind, führt die Verringerung der freien Enthalpie zu einem stabilen System.

Weiterhin können Keime nur entstehen, wenn die statistische Fluktuation der Konzentration der Gold-Atome erlaubt, dass sich zu einem Zeitpunkt eine ausreichend große Menge Gold-Atome in einem kleinen Volumen befinden.

Wird die Lösung nun zudem bis unterhalb des Schmelzpunktes<sup>7</sup> abgekühlt, kann es zu einer Keimbildung kommen. Durch die Ausbildung eines Keims wird Volumenenergie gewonnen, da das Volumen des Keims eine geringere Enthalpie aufweist als die umgebende Lösung. Für die Ausbildung des Keimes muss jedoch Oberflächenenergie aufgewendet werden. Kleine Keime können als Kugeln angenähert werden, so dass für die Energie eines solchen Keimes gilt [31]:

$$\Delta G_K = -\frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_U + 4\pi \cdot r^2 \cdot \gamma$$

Hierbei ist  $\Delta G_K$  die Änderung der freien Enthalpie durch Bildung des Keimes,  $r$  der Radius des Keimes,  $\Delta G_U$  der Unterschied der freien Enthalpie zwischen Keimvolumen und umgebendem Medium und  $\gamma$  der Beitrag der Oberflächenenergie.

Wie in Abb. 2.9 zu sehen ist, führt der oben diskutierte Zusammenhang zu einer Mindestgröße für die Keimbildung. Erst oberhalb eines bestimmten Radius - in dieser Auftragsung die Nullstelle des  $\Delta G_K$  Graphen - wird durch die Keimbildung die freie Enthalpie erniedrigt, somit sind nur Keime, die größer als dieser Radius sind, stabil.

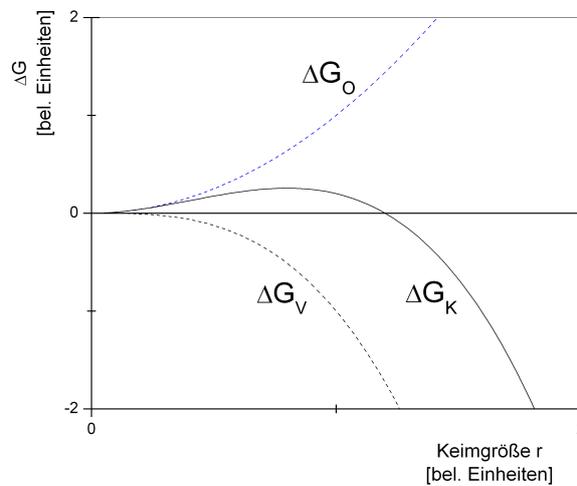
Die Größe eines solchen Keims wurde zu etwa 100 Atomen bestimmt [32].

Neben der hier beschriebenen homogenen Keimbildung kann es auch zu heterogener Keimbildung kommen. Hierbei wird ein Teil der Oberfläche eines oder mehrerer Keime durch Schwebeteilchen, die Wand des Reaktionsgefäßes o.ä. gebildet. Die aufzubringende Oberflächenenergie eines solchen heterogenen Keims ist deutlich niedriger als im homogenen Fall und somit seine Entstehung deutlich wahrscheinlicher.

Es wurde bereits gezeigt [33], dass diese Theorie zu den Beobachtungen bei der Entste-

---

<sup>7</sup>gemeint ist hier der Schmelzpunkt des Kristalles, der gebildet werden soll.



**Abbildung 2.9:** Verlauf der Enthalpie-Änderung mit zunehmender Keimgröße.  $\Delta G_O$  entspricht dem Verlauf der Oberflächenenergie,  $\Delta G_V$  stellt die Entwicklung der Volumenenergie dar und  $\Delta G_K$  die Änderung der freien Enthalpie des Keims in Abhängigkeit der Keimgröße.

hung kolloiden Schwefels passt.

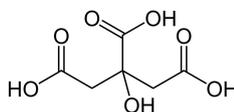
Es gibt jedoch Indizien, dass es deutliche Abweichungen zwischen Experiment und Theorie gibt. So fanden Turkevich et al. durch Trennung der Prozesse Keimbildung und Kristallwachstum durch Verwendung entsprechender Reduktionsmittel<sup>8</sup> heraus, dass bei dem Wachstum von Gold die Keime aus etwa einer Million Atome bestehen müssten [34], was die Entstehung der Keime überaus unwahrscheinlich macht.

Aus diesem Grund wurde für das System Tetrachlorgoldsäure mit Reduktionsmittel eine weitere Theorie entwickelt [35]. Das zentrale Problem der Keimbildung, in einem begrenzten Volumen eine ausreichend hohe Konzentration von Gold-Atomen zu erreichen, kann auch durch eine Komplexbildung von Reduktionsmittel und Gold-Atomen gelöst werden. Hierbei können Makromoleküle entstehen, die eine große Anzahl Gold-Atome enthalten - und damit die Goldkonzentration lokal erhöhen. Es kommt dann zu einer molekularen Umordnung, bei der die Keime durch Zusammenlagerung der einzelnen Gold-Atome eines solchen Komplexes entstehen. Hierbei werden auch Oxidationsprodukte des Reduktionsmittels gebildet.

Dieses Makromolekül als Vorgänger des Keims kann als Copolymer aus Gold-Ionen und

<sup>8</sup>Diese Reduktionsmittel waren ausschließlich Wachstumsreagenzien.

einem 'organizer' aufgefasst werden. Dieser 'organizer' soll hierbei das Reduktionsmittel sein, das in der Lage ist, Verbindungen zwischen den Gold-Ionen herzustellen.



**Abbildung 2.10:** Zitronensäure, eines der in dieser Arbeit verwendeten Reduktionsmittel.

Wichtig für diese These ist, dass das Reduktionsmittel über mehrere Gruppen verfügt, die in der Lage sind, Bindungen mit den Gold-Ionen einzugehen. Wie von Lanford und Quinan berichtet [36] geht Zitronensäure vier Verbindungen mit Kupfer bzw. Eisen ein, was daraufhin deutet, dass es sich bei den Komplexbildenden Gruppen um die Hydroxy-Gruppen handelt.

Es gibt noch eine Reihe weiterer Reduktionsmittel, die nach diesem Postulat in der Lage wären, als 'organizer' zu wirken [37].

### 2.3.2 Wachstum

Sind in einer Lösung Keime entstanden, kommt es zu einer Anlagerung weiteren Materials. Diesen Prozess bezeichnet man als Kristallwachstum. Grundsätzlich wird auch hier der energetisch günstigste Zustand angestrebt, der Kristall wächst so, dass energetisch ungünstige, sprich mit hoher Oberflächenenergie behaftete, Oberflächen möglichst klein bleiben.

Das bekannteste Modell zur Beschreibung des Kristallwachstums wurde von Kossel und Stranski vorgestellt [38, 39]. Nach diesem Modell ist der Energiegewinn durch Anbau eines weiteren Atoms vor allem durch die Anzahl und die Entfernung der nächsten Nachbarn bestimmt, da die Kraft bei nichtpolaren Kristallen<sup>9</sup> so schnell abfällt, dass nur diese nächsten Nachbarn betrachtet werden müssen. Die Positionen, die über viele nächste Nachbarn verfügen, sind für eine Anlagerung bevorzugt.

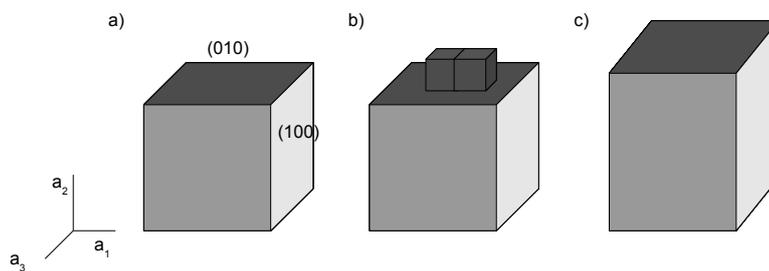
Daher wachsen nichtpolare Kristalle im Gegensatz zu heteropolaren Kristallen von den Flächenmitten aus<sup>10</sup>, neue Atome werden also auf einer bereits vorhandenen Kristallebene angelagert.

---

<sup>9</sup>die hier betrachteten Gold-Kristalle zählen zu den nichtpolaren Kristallen

<sup>10</sup>Bei heteropolaren Kristallen ist eine Anlagerung an den Kanten bevorzugt

Das Wachstum beispielsweise der (100)-Ebene des kubischen Gitters ist dadurch bedingt, dass auf der Ebene senkrecht dazu, in diesem Fall also z.B. auf der (010)-Ebene, weitere Atome angelagert werden und so nach und nach neue Netzebenen entstehen, die zu einer Ausdehnung des Kristalles in  $[010]$ -Richtung<sup>11</sup> führen. Hierdurch wird die (100)-Ebene größer. Abbildung 2.11 zeigt schematisch ein solches Wachstum.



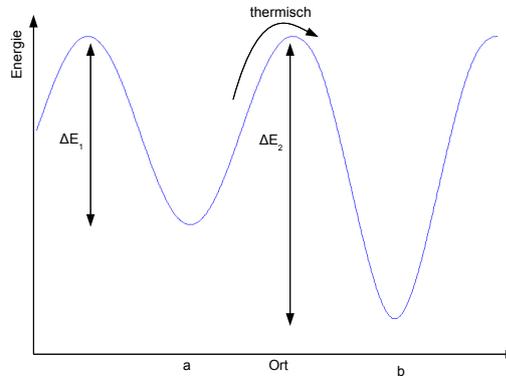
**Abbildung 2.11:** Schematische Darstellung des Kristallwachstums. In Abbildung b) lagern sich weitere Atome auf der (010) Ebene an, es kommt also zu einem Wachstum der (100)-Ebene.

Da Gold über ein  $fcc$ <sup>12</sup> Gitter verfügt, ist die dominierende Fläche des Gold-Einkristalls die (111)-Ebene. Dies liegt darin begründet, dass der Energiegewinn bei einer Anlagerung auf der (111)-Ebene am geringsten ausfällt, da hier die wenigsten nächsten Nachbarn vorliegen. Der geringe Energiegewinn ist gleichbedeutend mit einer geringen sogenannten Verschiebungsgeschwindigkeit, der Kristall wächst also nur wenig in die  $[111]$ -Richtung, wodurch mit zunehmender Wachstumsdauer die (111)-Ebene größer, also dominierend, wird.

Zusätzlich zu dem energetischen Unterschied zwischen den Ebenen gibt es auch Differenzen der einzelnen Anlagerungspositionen auf einer Ebene, so dass eine Anlagerung an der Kante einer Ebene mit weniger Energiegewinn einher geht wie die Anlagerung im Zentrum. Abbildung 2.12 verdeutlicht dies.

<sup>11</sup>Hierbei ist zu beachten, dass die  $[010]$ -Richtung senkrecht auf der (010)-Ebene steht.

<sup>12</sup>face centered cubic, kubisch flächenzentriert



**Abbildung 2.12:** Schematische Darstellung einer Potentiallandschaft einer Kristalloberfläche. Am Ort  $a$  befindet sich ein Potentialminimum. Bei der Anlagerung eines Adatoms an dieser Stelle wird in etwa der Energiebetrag  $\Delta E_1$  frei, der niedriger ist als bei Ort  $b$ . Damit das Atom von  $a$  nach  $b$  diffundieren kann, muss die Energiebarriere, die hier gleich  $\Delta E_1$  ist, überwunden werden. Diese Energiebarriere muss jedoch nicht zwingend den gleichen Betrag haben wie die bei Anlagerung freigesetzte Energie.

Trifft ein Atom nun auf einer energetisch ungünstigen Stelle, also einer Stelle, an der die Potentialmulde flach ist, auf den Kristall, kann ein Positionswechsel erfolgen. Dies passiert durch Oberflächendiffusion, auch Volmer-Diffusion genannt [40]. Für einen solchen Positionswechsel muss die Energiebarriere, die sich zwischen den beiden Positionen befindet, überwunden werden. Dieser Prozess führt bei ausreichend thermischer Energie dazu, dass Atome im Regelfall unabhängig von ihrem Auftreffort an der Position anlagern, an der sie die meisten nächsten Nachbarn hätten - also dem Ort des ausgeprägtesten Potentialminimums.

In Konkurrenz zur Volmer-Diffusion stehen jedoch zwei andere Prozesse: Das Festhalten an der Auftreffstelle sowie das erneute Lösen vom Kristall. Bei Raumtemperatur überwiegt die Volmer-Diffusion jedoch.

Eine genauere Erläuterung und Diskussion der Keimbildung und des Kristallwachstums im Allgemeinen liefert [31].

Die hier vorgestellte Theorie scheint auch auf die hier betrachteten flachen Gold-Nanopartikel anwendbar zu sein [28]. Hier geht man davon aus, dass die Keime zunächst

in allen drei Raumrichtungen in etwa die gleiche Ausbreitung haben und sich erst durch „Zufälligkeiten“ eine Vorzugsrichtung ausbildet. Die Kristalle wachsen nun zunächst in die  $[111]$ -Richtung, bis sie hier schließlich eine Dicke erreichen, die zumeist zwischen 10 und 20 nm liegt. Ab diesem Zeitpunkt wachsen die Plättchen nahezu ausschließlich senkrecht hierzu, wie auch durch experimentelle Messungen mittels eines TEM gezeigt werden konnte [28].

Dieses Verhalten, das Wachstum der dominierenden Fläche, ist nach oben erläuteter Theorie zu erwarten. Das große Verhältnis zwischen glatter (111)-Ebene und Dicke der Plättchen wird also durch die vorteilhaftere Anlagerung auf den Ebenen senkrecht zur (111)-Ebene beeinflusst, wobei nicht abschließend geklärt wurde, warum die Höhe der Plättchen genau im Bereich zwischen 10 und 20 nm liegt.



## 3 Material und Methoden

In diesem Kapitel sollen die einzelnen Arbeitsschritte, die bis zu den im Ergebnis-Teil dieser Arbeit präsentierten Aufnahmen und Daten durchgeführt werden, kurz erläutert werden. Hierbei wird zunächst dargestellt, wie die Lösungen, in denen die Partikel wachsen, hergestellt werden. Im Anschluss wird die Vorbereitung der Substrate aufgezeigt. Nach einer kurzen Erläuterung des Zentrifugationsvorganges wird die Funktionalisierung der Partikel mit Didecylsulfid beschrieben. Den Abschluss des Kapitels bilden die Rasterkraftmikroskopie mitsamt der zugehörigen Analyse der Daten und die Tabellen zum verwendeten Material.

### 3.1 Herstellung der Wachstumslösungen

#### **Zitronensäure**

Zunächst werden 200 ml MilliQ Wasser und 2,4 ml 48 mM Zitronensäure, die unmittelbar vor Verwendung aus dem Kühlschrank genommen wird, in eine 500 ml- Gewindeflasche gegeben. Zu dieser Lösung werden 16,3 mg Tetrachlorgoldsäure gegeben, die mit der Analysewaage abgewogen werden.

Innerhalb der ersten zwei Stunden nach Herstellung der Lösung verändert sich die vormals klare, farblose Lösung zu einer rötlich-braunen Lösung. Abbildung 3.1 zeigt einen solchen typischen Farbton.

Nach Verschließen der Gewindeflasche wird die Lösung einige Tage stehen gelassen. Hierbei wird die Dauer der Lagerung variiert, um unterschiedliche Wachstumszeiten zu untersuchen. Drei Tage werden hierbei jedoch nicht unterschritten.

Die Lagerung wird zumeist bei Raumtemperatur durchgeführt, jedoch kann die Lösung auch im Kühlschrank oder unter Wärmeeinwirkung gelagert werden. Insbesondere bei



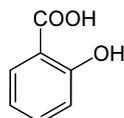
**Abbildung 3.1:** *Typischer Farbton einer Tetrachlorgoldsäure-Zitronensäure-Lösung.*

der Wärmezufuhr ist darauf zu achten, dass diese möglichst homogen erfolgt. In dieser Arbeit wird der Kolben - Gewindeflaschen sind hier nicht geeignet - in ein Silikonöl-Bad getaucht, das auf einer höhenverstellbaren Heizplatte steht. Um übermäßige Verdampfung zu verhindern, kommt ein Rückflusskühler zum Einsatz.

Die entsprechenden Auswirkungen der Parameter Wachstumszeit und Temperatur finden sich in Kapitel 4.

#### **Salicylsäure**

Zunächst wird die bei Raumtemperatur gesättigte Salicylsäure-Lösung hergestellt. Sie sollte kühl gelagert werden.



**Abbildung 3.2:** *Strukturformel der Salicylsäure.*

Für die Wachstumslösung werden 20 mg Tetrachlorgoldsäure abgewogen. Diese werden in eine 500 ml Gewindeflasche gegeben, in der sich bereits 200 ml MilliQ Wasser befinden. Diese Lösung wird nun auf 90° C erhitzt.

Parallel dazu wird die bereits erwähnte Salicylsäure-Lösung ebenfalls auf 90° C erhitzt. Eine zu große Ungenauigkeit bei der Einstellung der Temperatur oder große Schwankun-

gen sollten vermieden werden, da diese Parameter empfindlichen Einfluss auf die Größe der Partikel nehmen.

Sind beide Lösungen erhitzt, wird die Salicylsäure-Lösung tropfenweise in die Gewindeflasche gegeben. Der erwähnte Farbumschlag zu rötlich-braun kann auch hier beobachtet werden, jedoch erst deutlich später.

In dieser Arbeit wird nur eine Lagerungszeit von zwölf Tagen untersucht. Diese soll in Bezug auf die Partikelgröße optimal sein [28], also zu besonders großen Partikeln führen.

## 3.2 Vorbereitung der Deckgläser

### Reinigung

Alle verwendeten Deckgläser werden vor Gebrauch gereinigt. Dies geschieht durch intensives Spülen mit Aceton, Ethanol und MilliQ Wasser. Es ist darauf zu achten, dass beide Seiten des Glases gespült werden. Dieses Vorgehen dient dazu, Schmutzreste und organische Ablagerungen vor Benutzung zu entfernen. Nach dem Spülvorgang werden die Gläser mit Stickstoff trocken geblasen.

Dieses Verfahren wird auch bei der Reinigung der Indium-Zinn-Oxid<sup>1</sup> Substrate angewendet. Hierbei ist insbesondere zu beachten, dass nur eine Seite des Substrates zum Aufbringen der Partikel geeignet ist<sup>2</sup>. Die Erkennung dieser Seiten kann mittels einer Widerstandsmessung mit einem Multimeter erfolgen. ITO ist ein Halbleiter und hat somit einen geringeren Widerstand als das Glas, auf dem es aufgebracht ist. Eine Verwechslung der Seiten hat eine unbrauchbare Probe zur Folge; ein Problem, das auch in späteren Arbeitsschritten auftritt.

### Silanisierung

Werden Deckgläser als Substrate verwendet, müssen diese funktionalisiert werden, um das Binden der Goldpartikel an das Glas zu gewährleisten.

Dies geschieht, indem die Gläser zunächst etwa dreißig Sekunden in Salpetersäure getaucht werden. Im Anschluss werden sie mit MilliQ Wasser und Ethanol gespült und mit Stickstoff getrocknet. Es ist besonders wichtig, hier auf absolute Trockenheit zu achten, da die Gläser nun in trockenes Toluol gegeben werden. Das Toluol befindet sich in einer Glas-Petri-Schale und enthält 1% (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane. Aufgrund

---

<sup>1</sup> engl. Indium Tin Oxide, daher kurz ITO.

<sup>2</sup> Das ITO selbst befindet sich nur auf einer Seite des Glases

des Toluols wird dieser Teil der Präparation unter dem Abzug durchgeführt.

In dieser Lösung werden die aktivierten Gläser nun für etwa eine Stunde belassen. Hierdurch sollen die Silan-Gruppen an das Glas binden. Nach Ablauf der Stunde werden die Deckgläser mit Toluol, Aceton, Ethanol, Wasser und abermals Ethanol gespült und erneut trocken geblasen.

## 3.3 Aufbringen der Partikel

Nach der Aktivierung der Gläschen kann das Aufbringen der Gold-Nanopartikel auf das Substrat durch Zentrifugation erfolgen. Hierbei werden die Deckgläser bzw. das ITO-Substrat auf den Boden des Zentrifugenglases gelegt. Zu beachten ist, dass die ITO Seite bzw. die silanisierte Seite oben liegt.

Nun wird die Lösung mit den Partikeln eingefüllt. Dies muss vorsichtig geschehen, um ein Umdrehen des Glases zu vermeiden. Die Füllhöhe der Lösung im Zentrifugenglas scheint keinen Einfluss auf die Qualität der Probe zu nehmen, jedoch sollten wenigstens ca. 20  $cm^3$  eingefüllt werden, damit ein ausreichendes Volumen und damit eine ausreichende Menge an Partikeln zur Verfügung steht.

Es werden zwei Gläser gleichzeitig zentrifugiert. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Gewichts-differenz zwischen den gefüllten Zentrifugenröhrchen 10 mg nicht übersteigen darf, um eine Beschädigung der Zentrifuge zu vermeiden.

Die Zentrifugation erfolgt bei etwa 2000 Umdrehungen pro Minute für etwa 6 Minuten. Im Anschluss werden die Substrate, die nun eine deutlich sichtbare Goldfärbung aufweisen, aus dem Zentrifugenglas entfernt.

Nach Trocknung durch Stickstoff können die so erhaltenen Substrate in PE-Petri-Schalen gelagert werden.

## 3.4 Funktionalisierung

Um die Stabilität bei chemischer Modifikation zu überprüfen, wird versucht, Didecylsulfid auf den Partikeln zu immobilisieren. Hierfür wird eine Lösung angesetzt, die zu gleichen Teilen aus Ethanol und Chloroform besteht. Die für eine Konzentration von 1mM nötige Menge Didecylsulfid wird abgewogen und hinzugegeben. Die fertig hergestellten Goldsubstrate werden nun in dieser Lösung 16 Stunden lang bei 60° C belassen. Nachdem

die Lösung langsam abgekühlt ist, werden die Substrate gründlich mit Dichlormethan, Chloroform, Ethanol und MilliQ Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet.

## 3.5 Rasterkraftmikroskopie

Alle Bilder der Arbeit werden im Tapping Mode™ aufgenommen. Es werden grundsätzlich zuerst Scans mit einer Kantenlänge von  $10\mu\text{m}$  durchgeführt, die einen schnellen Überblick über die Probe ermöglichen.

Aus einem solchen Ausschnitt wird dann ein Partikel für die nähere Untersuchung ausgewählt, der Bildausschnitt wird hierfür in mehreren Schritten verkleinert, bis sich nahezu ausschließlich Partikeloberfläche, und keine Partikelkante, im Scanbereich befindet. Nun ist es möglich, die Regelung zu minimieren, um unerwünschtes Rauschen zu vermeiden. Typischerweise werden hier ein Integral-Gain von 0.1 und ein Proportional-Gain von 0 gewählt.

Ebenso sollte das Rauschen, das von externen Quellen stammt, minimiert werden.

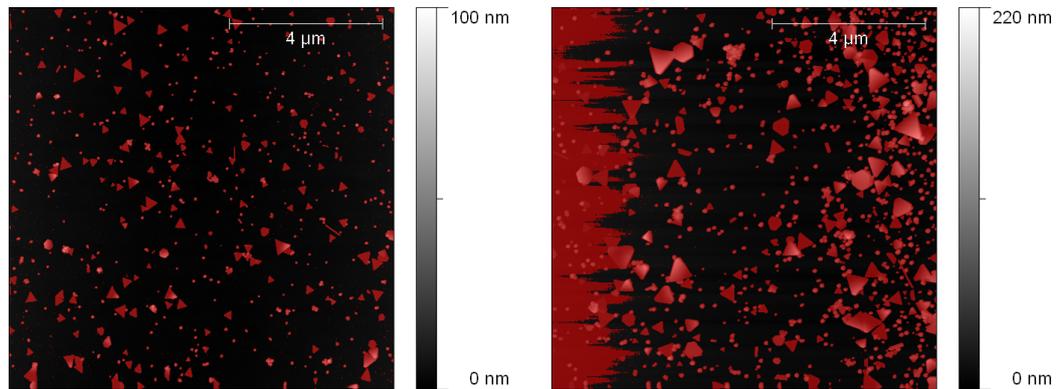
## 3.6 Datenanalyse

Alle mit dem AFM aufgenommenen Daten werden mit der freien SPM-Software Gwyddion bearbeitet.

Jedes Bild wird durch einen *plane fit* erster Ordnung korrigiert, um die möglicherweise vorhandene Neigung der Probe zu minimieren. Des Weiteren erfolgt ein zeilenweiser Median-Abgleich und es werden horizontale Fehlerzeilen, wie Schmissee und Striche, entfernt. Sofern aus dem Bild Höhenprofile abgelesen werden sollen, wird noch das Höhenminimum des Bildes als Nullpunkt gesetzt, um die Profile übersichtlicher zu gestalten.

Für die Größenverteilung in Abhängigkeit verschiedener Parameter, die in Kapitel 4 diskutiert wird, wird die Funktion „Körner mittels Schwellwert markieren“ verwendet. Der Schwellwert wird hierbei manuell so eingestellt, dass ausschließlich die Partikel markiert werden und nicht der Untergrund, Abbildung 3.3 verdeutlicht dies noch einmal.

Von Hand wird nun der Großteil der runden Partikel deselektiert, da diese nicht erwünscht sind und die zu erzeugende Statistik verfälschen würden. Anschließend wird ein Graph erstellt, der die Häufigkeit der verschiedenen Oberflächengrößen aufzeigt. Über



**Abbildung 3.3:** *Links: Eine Markierung mittels Schwellwert, die funktioniert. Es sind nur die Partikel (rot) markiert. Rechts: Eine Markierung, bei der es nicht möglich ist, alle Partikel zu markieren, ohne einen Teil des Untergrundes ebenfalls auszuwählen. Dies könnte an einer starken Verkippung des Bildes liegen.*

die „Cut Graph“-Funktion werden hierbei Partikel mit einer Oberfläche von weniger als  $35 \cdot 10^3 \text{ nm}^2$  aus den Daten entfernt. Diese Oberfläche entspricht einem sphäroiden Partikel mit etwa 100 nm Radius und wird verwendet, um etwaige runde Partikel, die manuell nicht verworfen wurden, aus der Statistik zu entfernen. Hierdurch fallen auch dreieckige Partikel aus der Statistik heraus, deren Kantenlänge unter 300 nm liegt; diese sind jedoch für die weitere Verwendung der flachen Gold-Nanopartikel nicht von Interesse. Für die Statistik erfolgt eine Mittelung über wenigstens 10 Bilder.

<b>Name</b>	<b>Hersteller</b>
Multimode AFM	Veeco Instruments Inc. USA- Plainview, NY 11803
Nanoscope™ IIIa Controller	Veeco Instruments Inc. USA- Plainview, NY 11803
Nanoscope™ 5.30r3sr3 Steuersoftware	Digital Instruments Veeco Instruments Inc. USA- Plainview, NY 11803
Analysewaage	Mettler Toledo GmbH D-35353 Giessen
Ultraschallbad T 490 DH	Elma GmbH und Co. KG D-78224 Singen
Laborfuge II (Leihgabe der Arbeitsgruppe OC I)	Heraeus-Christ GmbH D-37520 Osterode
Origin 8 Pro	Origin Lab Corporation USA - Northampton, MA 01060
Gwyddion 2.14	<a href="http://gwyddion.net">http://gwyddion.net</a>

**Tabelle 3.1:** *Liste der verwendeten Geräte und Programme*

<b>Name</b>	<b>Hersteller</b>	
Tetrachlorgoldsäure	Sigma-Aldrich Chemie GmbH D-89555 Steinheim	p.A., $\geq 49\%$ Au
Salicylsäure	Sigma-Aldrich Chemie GmbH D-89555 Steinheim	99+ %
Zitronensäure	Sigma-Aldrich Chemie GmbH D-89555 Steinheim	technisch
Toluol	Sigma-Aldrich Chemie GmbH D-89555 Steinheim	trocken, $\geq 99,7\%$ , $H_2O \leq 0,005\%$
(3-Mercaptopropyl)- trimethoxysilane	Sigma-Aldrich Chemie GmbH D-89555 Steinheim	95 %
Chloroform	VWR International S.A.S F-42520 Briare	$\geq 99,8\%$
Dichlormethan	Fisher Scientific Limited Leicestershire, UK	99,99 %
Di-n-decylsulfid	Alfa Aesar GmbH und Co. KG D-76185 Karlsruhe	97 %
Stickstoff	Linde AG D-80331 München	
Ethanol	VWR International S.A.S F-42520 Briare	p.A.
Aceton	VWR International S.A.S F-42520 Briare	p.A.
MilliQ biocel	Millipore GmbH D-65760 Eschborn	
Salpetersäure	Merck KGaA D-64721 Darmstadt	65%
Deckgläser 8x8 mm	Gerhard Menzel Glasbearbeitungswerk GmbH und Co. KG D-38116 Braunschweig	
Arrandee 11x11 mm	Dr. Dirk Schröer D-33824 Werter	
AFM - Haft - Aufkleber	Plano GmbH D-35578 Wetzlar	
Indium Zinn Oxid	Sigma-Aldrich Chemie GmbH D-89555 Steinheim	spez. Widerstand 70-100 $\Omega$ /sq
Round Centrifuge Tube	Nalge Nunc International Rochester, USA	
Tap 300 AI cantilever	Budget Sensors Innovative Solutions Bulgaria Limited 1113 Sofia, Bulgarien	

## 4 Ergebnisse

Die im Ergebnisteil präsentierten Abbildungen sind nur ein kleiner Teil der während der Arbeit aufgenommenen Messdaten. Alle weiteren Daten finden sich auf dem dieser Arbeit beigelegten USB-Datenträger.

### 4.1 Zitronensäure als Reduktionsmittel

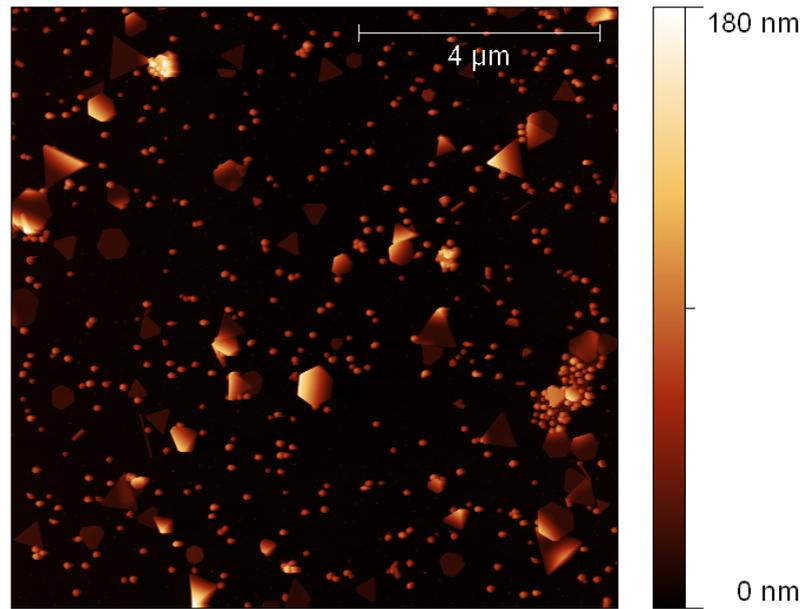
Für das Reduktionsmittel Zitronensäure werden zwei Parameter - Wachstumszeit und Wachstumstemperatur - untersucht. Die Auswirkungen der beiden Parameter auf die Höhe der Partikel, ihre Rauheit und die Größenverteilung sollen hier dargestellt werden. Es werden Wachstumszeiten von 3, 5, 7 und 12 Tagen untersucht. Zunächst sollen für diese Parameterschar die Ergebnisse bei konstanter Temperatur, in diesem Fall Raumtemperatur, beschrieben werden.

Abbildungen 4.1 und 4.2 zeigen zwei typische Oberflächen, je eine für drei Tage bzw. zwölf Tage Wachstum.

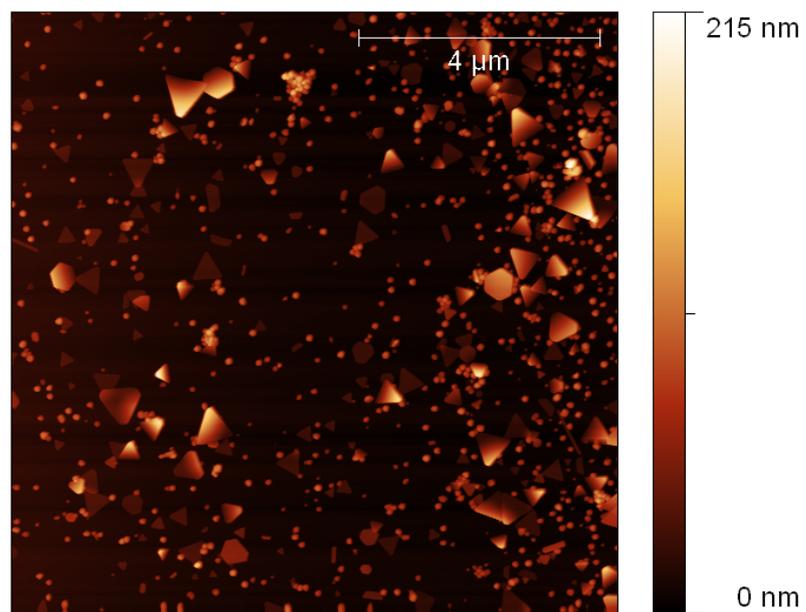
In diesen Bildern werden bereits einige Unterschiede der beiden Proben deutlich: Zum einen enthalten Proben mit zunehmender Wachstumszeit mehr runde Partikel. Dies stellt in gewissem Umfang ein Problem dar, da diese dazu neigen - wie auch auf weiteren Bildern im Verlaufe dieses Kapitels zu sehen sein wird - auf oder unmittelbar neben den flachen Goldpartikeln zu agglomerieren, was zu einer Verringerung der nutzbaren Oberfläche führt. Zum anderen kommt es vor, dass die flachen Goldpartikel einen „Knick“ aufweisen. Dieser wird vermutlich durch Sphäroiden herbeigeführt, die direkt unterhalb des flachen Gold-Nanopartikels<sup>1</sup> liegen.

---

<sup>1</sup>Kurzform: FGNP

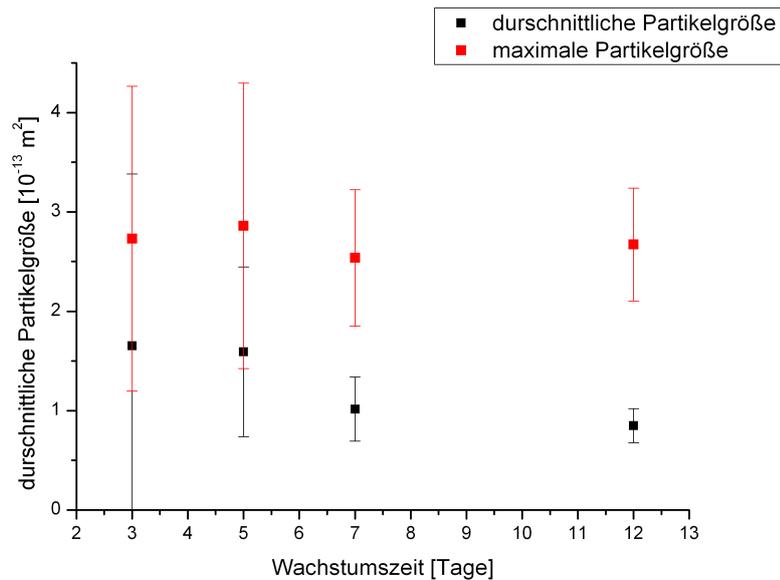


**Abbildung 4.1:** *Eine typische Oberfläche einer Probe, die drei Tage bei Raumtemperatur gewachsen ist.*



**Abbildung 4.2:** *Eine Oberfläche nach zwölf Tagen Wachstumszeit.*

Um eine quantitative Aussage über die Veränderung der durchschnittlichen und maximalen Partikelgröße treffen zu können, werden je 10 Scans mit  $10\ \mu\text{m}$  Kantenlänge betrachtet. Die durchschnittliche und maximale Größe wird nun, wie in Kapitel 3.6 beschrieben, bestimmt. Abbildung 4.3 stellt die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Wachstumszeit dar.



**Abbildung 4.3:** Die Abhängigkeit der durchschnittlichen Partikelgröße (schwarz) und der maximalen Partikelgröße (rot) von der Wachstumszeit. Wie zu erkennen ist, bleibt die maximale Partikelgröße in etwa konstant, die durchschnittliche Größe nimmt jedoch ab. Die Fehlerbalken stammen aus der Standardabweichung der jeweiligen Größe.

Wie oben bereits erwähnt, nimmt der Anteil an Sphäroiden mit steigender Wachstumszeit zu. Diese runden Partikel agglomerieren sehr häufig auf oder unmittelbar neben den flachen Nanopartikeln. Für die Software stellt der Nanopartikel gemeinsam mit dem Aggregat eine zusammenhängende Fläche dar, daher werden diese manuell aus der Auswertung entfernt.

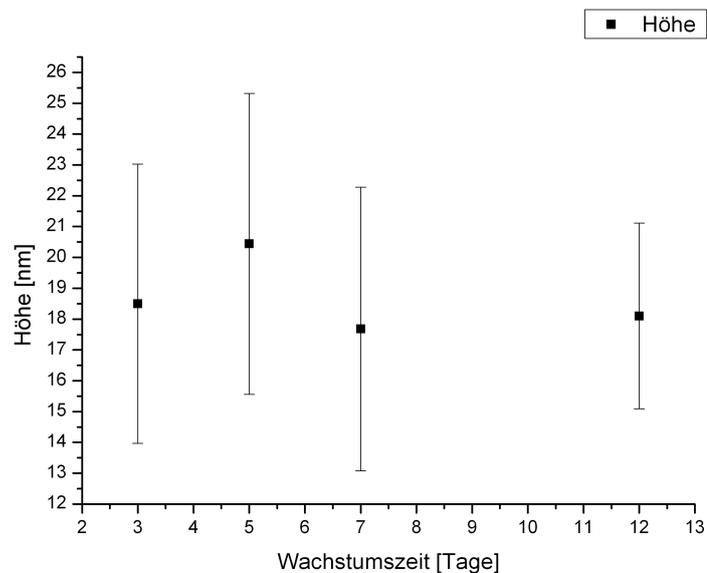
Die größeren Partikel werden häufiger entfernt, da es bei ihnen öfter zur Aggregatanlagerung kommt, so dass es zu einer Verschiebung der Durchschnittsgröße kommen kann. Im Vergleich zwischen den bereits gezeigten Bildern und der Graphik ist zu beachten, dass die Graphik Oberflächen darstellt. Die Differenzen hier erscheinen also zunächst recht groß, resultieren aber insgesamt in einer Veränderung der Kantenlänge von 'nur'

einigen zehn Nanometern.

Dennoch bestätigen auch die aufgenommenen Bilder, dass es bei zunehmender Wachstumsdauer auch kleinere Partikel gibt. Dies ist so zu verstehen, dass es zusätzlich zu den Partikeln, die in den drei Tage gelagerten Proben vorliegen noch eine Reihe Partikel gibt, die wesentlich kleiner sind.

Es haben also zwei Faktoren Einfluss auf die sich verändernde Durchschnittsgröße, daher sollten die Werte für die durchschnittliche Partikelgröße als Tendenz aufgefasst werden.

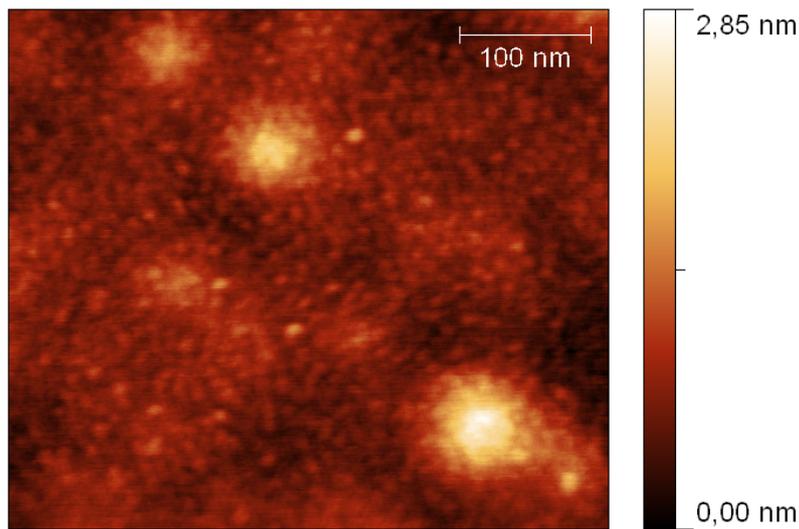
Ebenso kann der Einfluss der Wachstumszeit auf die Höhe untersucht werden. Hierfür werden in insgesamt 10 Bildern je 5 Partikel mit einem Höhenprofil untersucht. Aus diesen wird der Mittelwert gebildet.



**Abbildung 4.4:** Die Abhängigkeit der Höhe der flachen Gold-Nanopartikel von der Wachstumszeit. Wie zu sehen ist, gibt es insbesondere unter Einbeziehung der Fehlerbalken keine Veränderung der Höhe.

Wie in Abbildung 4.4 zu sehen ist, hat die Zeit der Lagerung anscheinend keinen oder zumindest nur wenig Einfluss auf die Höhe der Partikel.

Ein weiterer Parameter, der von großem Interesse ist, ist die Rauheit. Um diese in Abhängigkeit der Wachstumszeit zu untersuchen, werden je fünf Scans von den Partikeloberflächen aufgenommen. Abbildung 4.5 zeigt eine solche beispielhafte Oberfläche.

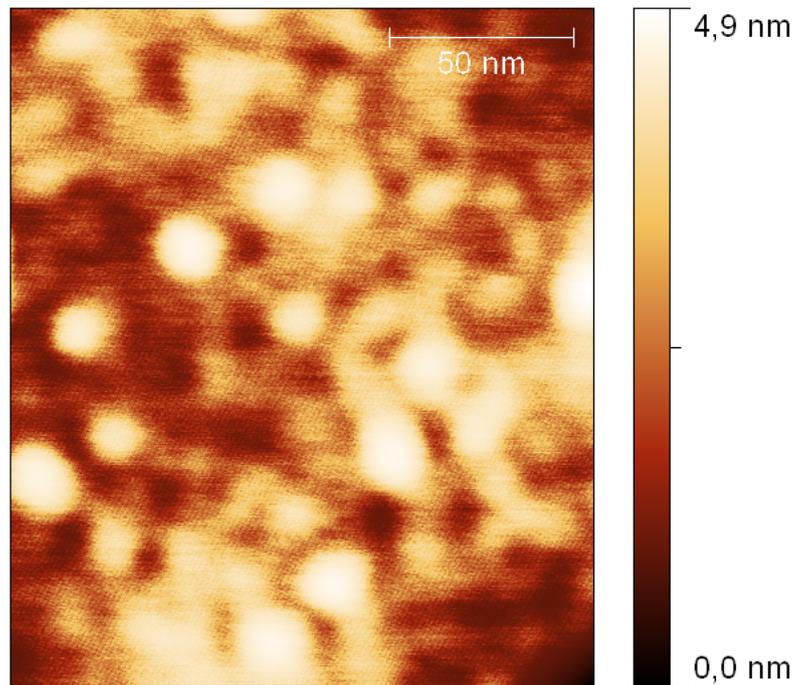


**Abbildung 4.5:** Eine beispielhafte Partikel-Oberfläche eines Partikels, der aus einer Lösung, die drei Tage gelagert war, stammt. Es sind u.a. Erhebungen zu erkennen, deren Abmessungen relativ stark von denen der interessierenden Moleküle abweichen, wodurch eine Unterscheidung möglich ist. Für eine genauere Diskussion zu diesen Erhebungen siehe auch Kapitel 4.2 und 4.3.

Aus diesen kann dann die Rauheit<sup>2</sup> bestimmt werden, hierbei wird die Bestimmung der Rauheit auf einen Bereich von 100 nm x 100 nm eingeschränkt. Dies soll die Vergleichbarkeit zwischen unterschiedlich großen Partikeln, die vermessen werden, gewährleisten. Da die Rauheit bei drei Tagen bei  $1,4 \pm 0,3 \text{ \AA}$  liegt und bei zwölf Tagen  $1,2 \pm 0,2 \text{ \AA}$  beträgt, hat die Wachstumszeit anscheinend keinen Einfluss auf die Rauheit der Probe.

Bei den Angaben zur Rauheit sollte beachtet werden, dass Artefakte, die aus den Messungen stammen, einen Einfluss auf den Wert haben. So können insbesondere unerwünschte Schwingungen dazu führen, dass Rauschen auftritt. Dieses Rauschen kann unter Umständen so ausgeprägt sein, dass das Bild nicht für eine Analyse der Rauheit genutzt werden kann. Abbildung 4.6 zeigt eine solche Aufnahme.

<sup>2</sup>genauer: Rauheit (rms)

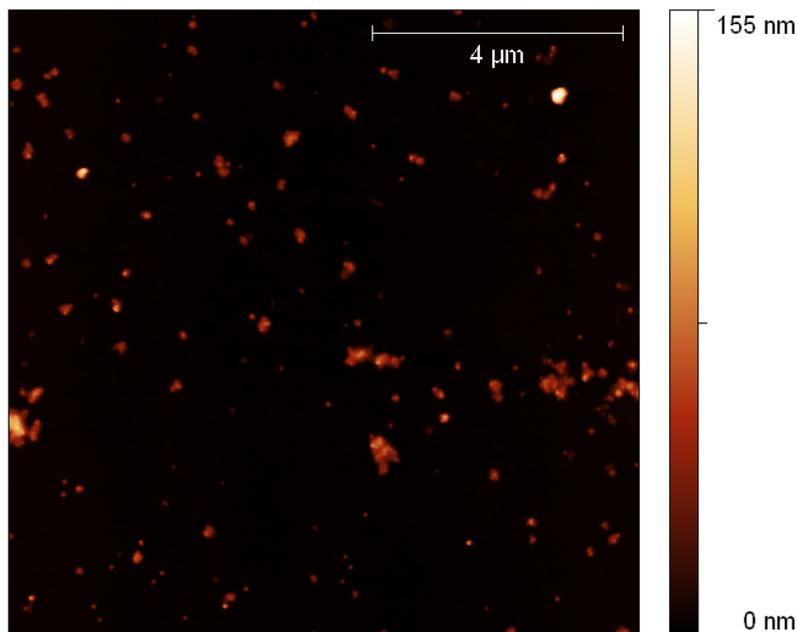


**Abbildung 4.6:** *Eine Aufnahme eines Partikels, die stark verrauscht ist, wie an den von rechts oben nach links unten verlaufenden Streifen zu erkennen ist. Ein solches Bild kann zur Auswertung der Rauheit nicht verwendet werden.*

Die hier angegebenen Werte können also ein wenig zu groß zu sein.

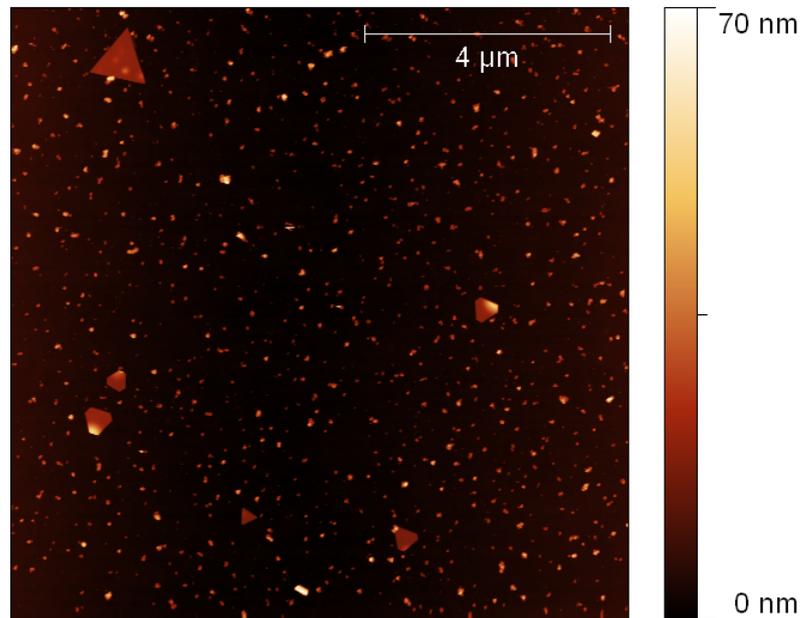
Weiterhin werden auch die Auswirkungen verschiedener Temperaturen auf die bereits weiter oben besprochenen Parameter untersucht. Hierfür werden Lösungen bei +4° C, Raumtemperatur und +60° C für drei Tage gelagert. Die Herstellung unterscheidet sich ansonsten nicht von den anderen Proben.

Hierbei wird jedoch schnell klar, dass eine Erhöhung der Temperatur auf 60° C für die Herstellung von flachen Gold-Nanopartikeln kontraproduktiv ist. Wie Abbildung 4.7 zeigt, gibt es bei diesem Satz von Parametern nahezu keine flachen Partikel.



**Abbildung 4.7:** *Eine typische Oberfläche für 3 Tage Wachstum bei 60° C. Es liegen keine flachen Gold-Nanopartikel vor.*

Daher werden für die Untersuchung der Höhe, der durchschnittlichen bzw. maximalen Partikelgröße und der Rauheit nur noch die bei +4° C gelagerten Proben mit den Raumtemperatur-Proben verglichen.



**Abbildung 4.8:** *Abbildung einer Oberfläche, die mit einer Lösung, die 3 Tage im Kühlschrank gelagert wurde, hergestellt wurde. Deutlich zu erkennen: Es gibt nur sehr wenige verwendbare Partikel.*

Die durchschnittliche Partikeloberfläche beträgt bei Wachstum im Kühlschrank  $(68,22 \pm 20,13) \cdot 10^3 \text{ nm}^2$  und liegt damit unterhalb der Durchschnittsgröße von  $(165,3 \pm 172,8) \cdot 10^3 \text{ nm}^2$  für Lagerung bei Raumtemperatur. Gleiches gilt für die maximale Partikelgröße, die hier  $(76,03 \pm 64,11) \cdot 10^3 \text{ nm}^2$  - im Gegensatz zu  $(273,2 \pm 153,4) \cdot 10^3 \text{ nm}^2$  für Raumtemperaturproben - beträgt.

Die Rauheit der Partikeloberfläche liegt mit  $2,1 \pm 0,4 \text{ \AA}$  merklich über der Rauheit der bei Raumtemperatur gewachsenen Partikel. Diese lag bei  $1,4 \pm 0,3 \text{ \AA}$ .

Mit einer Höhe von  $14,462 \pm 4,712 \text{ nm}$  sind die Partikel zudem etwas flacher als diejenigen, die bei Raumtemperatur gewachsen sind.

### 4.1.1 Diskussion

In diesem Abschnitt soll versucht werden, die im vorigen Teil präsentierten Ergebnisse zur Reduktion mit Zitronensäure unter verschiedenen Bedingungen zu hinterfragen und mögliche Erklärungsansätze auf Basis der in Kapitel 2.3 umrissenen Theorie vorzustellen.

Zunächst ist auffällig, dass sowohl bei erhöhter Wachstumsdauer als auch bei einer Lagerung im Kühlschrank die durchschnittliche und maximale Partikelgröße sinken. Da jedoch Dauer und Temperatur unterschiedliche Parameter des Systems verändern, könnte der Mechanismus bei diesen beiden Proben unterschiedlich gelagert sein:

Bei der Veränderung durch die Zunahme der Wachstumsdauer wäre es möglich, dass bei den Proben mit kürzerer Wachstumszeit das vorhandene Material für Keimbildung und -wachstum, also die Gold-Atome, nicht vollständig an den Gold-Nanopartikeln angelagert ist. Hierdurch könnte es über den gesamten Prozess der Lagerung, also insbesondere auch noch nach dem dritten Tag, zu weiterer Keimbildung kommen. Können diese Keime jedoch aufgrund der sinkenden Gold-Atom-Konzentration nicht mehr die Ausmaße der direkt zu Anfang gebildeten Partikel erreichen, würden sie den Durchschnittswert der Partikelgröße senken. Hierzu würde auch die größere Anzahl an runden Partikeln passen, da diese, wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, eine Vorstufe in der Entstehung der flachen Gold-Nanopartikel sein könnten.

Die sinkende durchschnittliche und maximale Partikelgröße bei den gekühlten Proben könnte durch die Veränderung der thermischen Energie des Systems zu Stande kommen, die einen Einfluss auf die Volmer-Diffusion [40] hat. Diese beschreibt, dass auf Kristall-Ebenen auftreffende Atome auf der Ebene Platzwechsel durchlaufen können. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Platzwechsels in eine energetisch bessere Position ist hierbei u.a. von der thermischen Energie abhängig [31]. Dieses Phänomen des Platzwechsels tritt hier also aufgrund der geringeren Temperatur seltener auf, wodurch Adatome öfter an energetisch ungünstigen - und damit bei der Ausbildung der Kristallebenen spät zu besetzenden - Positionen angelagert werden könnten, wie beispielsweise den Kanten des Kristalls. Dies könnte dazu führen, dass neu auftreffende Atome sich nicht anlagern können. Hierbei ist zu bedenken, dass die Atome in der Lösung nicht alle die gleiche Energie haben.

Zudem ist diese Volmer-Diffusion einer von mehreren, miteinander konkurrierenden Prozessen. Neben der Bindung am Auftreffort und eben der Diffusion kann auch ein erneutes

'Lösen' des Adatoms erfolgen. Ist die Volmer-Diffusion nun durch die verringerte Energie der Partikel gehemmt, könnten mehr Atome wieder in die flüssige Phase gelangen, da sie an Positionen mit - wenn überhaupt - geringem Energiegewinn auftreffen und nicht auf der Oberfläche zur energetisch besten Stelle diffundieren können.

Diese Diffusion könnte auch mit der geringeren Höhe der Partikel, die im Kühlschrank gezogen werden, zusammenhängen. Diese deutet darauf hin, dass weniger Wachstum in der [111]-Richtung stattgefunden hat. Die Dominanz der (111)-Ebene rührt daher, wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, dass die Anlagerung auf der (111)-Ebene durch wenige nächste Nachbarn<sup>3</sup> am wenigsten Energiegewinn bedeutet, sie ist also energetisch am ungünstigsten. Kann es nun auf dieser Ebene nur eingeschränkt zur Volmer-Diffusion kommen, wäre die Energiedifferenz zwischen freiem und angelagertem Atom unter Umständen minimal, da der Energiegewinn durch Anlagerung an ungünstiger Stelle auf einer ungünstigen Ebene minimal ist, und das Adatom könnte sich wieder lösen.

Löst sich das Adatom nicht wieder, könnte es einen Einfluss auf die Rauheit nehmen, die ja durch die Abkühlung deutlich zugenommen hat. Dies könnte auf unvollständige Gitterebenen hindeuten, wie sie entstehen könnten, wenn Atome auf der Oberfläche nicht diffundieren können, sich aber auch nicht wieder lösen.

Das Fehlen der flachen Gold-Nanopartikel beim Erhitzen der Probe könnte darauf hindeuten, dass der Unterschied zwischen einer Anlagerung auf der (111)-Ebene und den Ebenen senkrecht dazu vergleichsweise gering sein könnte, so dass durch die Erhöhung der thermischen Energie statistisch betrachtet kein Unterschied in den Wachstumsgeschwindigkeiten besteht, der ein nicht-isotropes Wachstum hervorrufen könnte.

Dies würde natürlich nur eine Erklärung liefern, wenn die Höhe der Potentialmulde der Ebenen mit hoher Verschiebungsgeschwindigkeit in der gleichen Größenordnung wie die thermische Energie bei dieser Temperatur liegt, denn nur dann würde es auch auf diesen Ebenen zum erneuten Ablösen der Adatome kommen. Dies würde die Wachstumsgeschwindigkeit der zu (111) senkrechten Ebenen herabsetzen und zu dem ausschließlichen Vorkommen runder Partikel passen.

Die verringerte Anzahl an Partikeln hingegen könnte eher mit dem Einfluss der Temperatur auf die Keimbildung zu tun haben. Die verringerte thermische Energie bedingt weniger Fluktuationen und somit ist die lokale Gold-Atomkonzentration seltener ausreichend groß für die Bildung eines Keimes.

---

<sup>3</sup>Hierbei ist zu beachten, dass es um die nächsten Nachbarn eines neu angelagerten Atoms geht. Dieses besitzt zunächst nur drei nächste Nachbarn bei einer Anlagerung auf der (111)-Ebene.

Ebenso könnte die Temperatur auch einen Einfluss auf die „organizer“-Theorie, die in Kapitel 2.3.1 skizziert wurde, haben. Der Schritt der molekularen Umlagerung, bei dem die Gold-Liganden zu einem stabilen Keim zusammengeführt werden, könnte ähnlich verlaufen wie z.B. Konformationsänderungen in Molekülen. Hierbei muss eine Energiebarriere überwunden werden - und dafür könnte die thermische Energie genutzt werden, die in diesen gekühlten Proben geringer ist.

Zudem soll versucht werden, die Konstanz der Höhe bzw. Rauheit bei der Veränderung der Wachstumsdauer zu erklären:

Die Höhe der Partikel kommt dadurch zustande, dass eine Anlagerung auf bestimmten Kristallebenen aufgrund einer großen Zahl nächster Nachbarn bevorzugt ist, da der Energiegewinn größer ist. Da hier nur die Dauer des Wachstums, nicht jedoch die Temperatur, variiert wird, ändert sich an der Energie der Atome, die angelagert werden, nichts - somit sollte die Höhe in etwa konstant bleiben.

Auch die dargestellte Konstanz in der Rauheit geht mit der Theorie konform. Die Rauheit einer Probe auf der hier interessierenden Skala resultiert aus Gitterfehlern. Die Anzahl und Auswirkungen der Gitterfehler können zwar durch äußere Umstände beeinflusst werden [28], jedoch vor allem dann, wenn die Geschwindigkeit der Ebenenausbildung erhöht wird. Da hier jedoch weder die Konzentration der Reaktanden noch die Temperatur der Lösung verändert werden, ist eine Änderung der Ausbildungsgeschwindigkeit der Ebenen unwahrscheinlich, da diese vor allem bei einer Veränderung der vorliegenden Energien auftreten sollte.

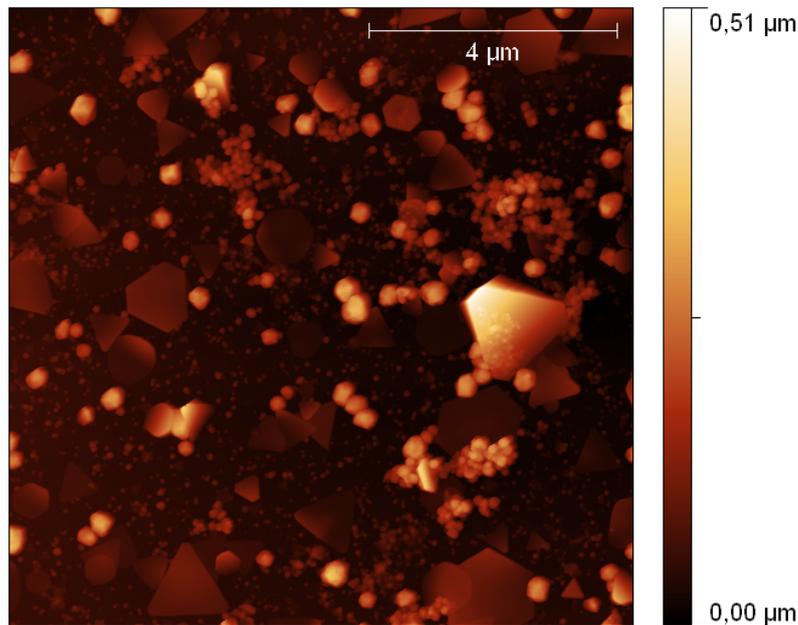
Insgesamt ist jedoch zu bedenken, dass der Einfluss des Reduktionsmittels, dessen Einfluss auf das Wachstum bisher nicht vollständig verstanden ist, bei diesen Erklärungsansätzen überwiegend nicht mit betrachtet wird. Es handelt sich hierbei also ausdrücklich um Hypothesen.

## 4.2 Salicylsäure als Reduktionsmittel

Um die Eigenschaften der Partikel weiter zu optimieren - insbesondere die Größe besitzt noch Verbesserungspotential - wird auf Salicylsäure als weiteres Reduktionsmittel zurückgegriffen.

Die Herstellung dieser Partikel ist in Kapitel 3 beschrieben, die Auswertung erfolgt genauso wie bei den Zitronensäure-Partikeln.

Einen typischen Übersichtsscan einer so hergestellten Probe zeigt Abbildung 4.9.



**Abbildung 4.9:** *Ein Scan einer Salicylsäure-Probe. Auffällig ist sowohl das Vorkommen vieler vergleichsweise großer Partikel als auch die großen Sphäroide. Zu Beachten ist noch, dass auch Scans einer Probe vergleichsweise heterogen sein können, so dass nicht davon ausgegangen werden sollte, dass die Salicylsäure-Proben grundsätzlich mehr Sphäroide enthalten. Eine genauere Diskussion der Heterogenität findet sich am Ende dieses Kapitels.*

Wie zu erkennen ist, gibt es vergleichsweise viele große Partikel. Zudem sind einige Partikel vorhanden, die merklich größer sind als die größten Partikel der mit Zitronensäure hergestellten Proben.

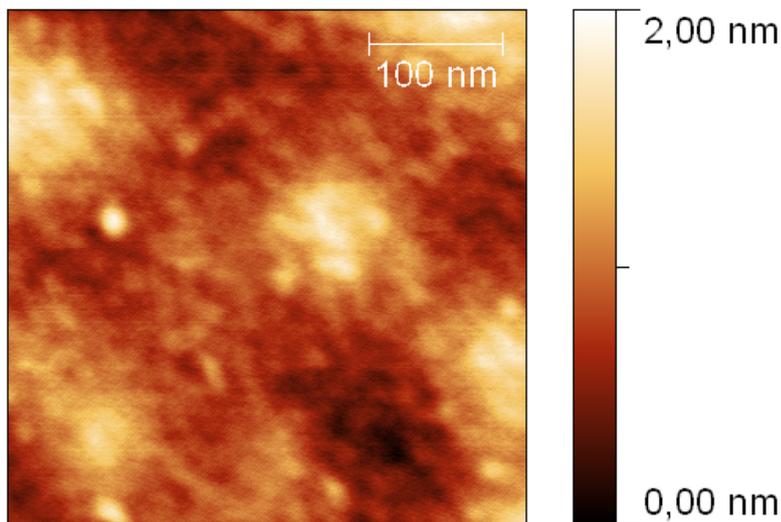
Um die Veränderung der Partikelgröße quantitativ zu erfassen, wird auch hier wieder die durchschnittliche und maximale Partikelgröße bestimmt. Die Durchschnittsgröße der Partikeloberfläche liegt mit  $(225 \pm 134) \cdot 10^3 \text{ nm}^2$  in etwa in dem Bereich, den auch

Zitronensäure-Partikel erreichen. Die maximale Partikelgröße ist mit  $(512 \pm 381) \cdot 10^3 \text{ nm}^2$  jedoch um einiges größer als die Ergebnisse bei der Verwendung von Zitronensäure als Reduktionsmittel.

Betrachtet man die Bilder der Oberflächen, so lässt sich auch der Versuch einer Erklärung machen: Genau wie die flachen Gold-Nanopartikel sind auch die Sphäroide größer geworden und fallen damit nicht mehr per se aus der Auswertung heraus, sondern müssen vollständig von Hand entfernt werden. Hierbei sind etwaige Fehler selbstverständlich nicht auszuschließen.

Zudem enthält auch die Salicylsäure-Lösung Partikel, die in etwa die Größe - und auch die Größenverteilung - der Zitronensäure-Variante haben. Somit finden sich zwar einige überaus große Partikel, dies führt zum beobachteten Anstieg der maximalen Größe, aber eben auch eine große Zahl Partikel, die sich in Bezug auf die Größe nicht von den weiter oben besprochenen Partikeln unterscheiden und somit eine nur geringe Veränderung der durchschnittlichen Größe hervorrufen.

Auch für die Salicylsäure-Partikel ist die Rauheit der Oberfläche entscheidend. Daher wurden auch hier Aufnahmen erstellt, von denen Abbildung 4.10 eine Beispielhafte zeigt.



**Abbildung 4.10:** *Abbildung eines Bereichs auf einem Salicylsäure-Partikel. Hier treten ebenfalls Erhebungen auf, wie sie bereits bei dem Scan zu drei Tage gewachsenen Zitronensäure-Partikeln zu sehen waren.*

Bei der gezeigten Oberfläche ist zu beachten, dass die Abmessungen der Erhebungen insbesondere in der x-y-Ebene durch den Spitzenradius beeinflusst sind. Da die Erhebungen jedoch laut Daten einen Radius von etwa 90 nm haben, kann zumindest ausgesagt werden, dass die Erhebungen deutlich größer als die Moleküle sind, die immobilisiert werden könnten. Hierdurch sollte eine Unterscheidung möglich sein.

Für die Angabe der durchschnittlichen Rauheit wird auch hier wieder über fünf Partikeloberflächen gemittelt. Es ergibt sich ein Wert von  $1,5 \pm 0,7 \text{ \AA}$ , der in etwa den bisher erhaltenen Werten für das Wachstum mit Zitronensäure als Reduktionsmittel entspricht.

Wie bereits erwähnt, ist auch die Höhe der Partikel von nicht geringem Interesse. Hier wird zum einen die durchschnittliche Höhe betrachtet, die analog zu den bereits vorgestellten Höhen bestimmt wird, als auch die mittlere Höhe der besonders großen Partikel<sup>4</sup>. Die durchschnittliche Höhe der großen Partikel liegt mit  $23,6 \pm 7,9 \text{ nm}$  etwas oberhalb der über alle Partikelgrößen bestimmten Höhe von  $18,3 \pm 5,4 \text{ nm}$ . Die große Standardabweichung des ersten Wertes deutet hierbei jedoch bereits darauf hin, dass große Partikel sehr unterschiedlich hoch sein können. So finden sich Partikel, die ähnlich hoch bzw. flach sind wie die wesentlich kleineren FGNP, ebenso jedoch Partikel die mit etwa 30 nm Höhe fast doppelt so hoch sind. Hier scheint es auch keinen Zusammenhang zwischen der Größe der Partikel und der Höhe zu geben.

Die Zunahme in der Größe mancher Partikel lässt sich nur schwer mit den bisher dazu gewonnenen Daten erklären. Für die Herstellung dieser Partikel werden im Vergleich zu der Reduktion mit Zitronensäure mehrere Parameter verändert: die Temperatur, die hier zudem nicht konstant während des Wachstums ist, die Konzentration an Reduktionsmittel und Tetrachlorgoldsäure und das Reduktionsmittel selbst. Hierdurch ist eine, wenn auch ausschließlich qualitative, Diskussion anhand der bekannten Theorien erst dann sinnvoll, wenn für dieses System mehr Messdaten, möglichst mit je nur einem veränderten Parameter, zur Verfügung stehen.

Insgesamt tritt bei der Herstellung der flachen Gold-Nanopartikel das Problem auf, dass sich Proben, die aus zwei gleich angesetzten Lösungen stammen, unterscheiden können - unter anderem auch in Bezug auf die Partikelgröße. Bei Proben aus der gleichen

---

<sup>4</sup>Als unterer Grenzwert wird hierbei eine Kantenlänge von  $1 \mu\text{m}$  verwendet.

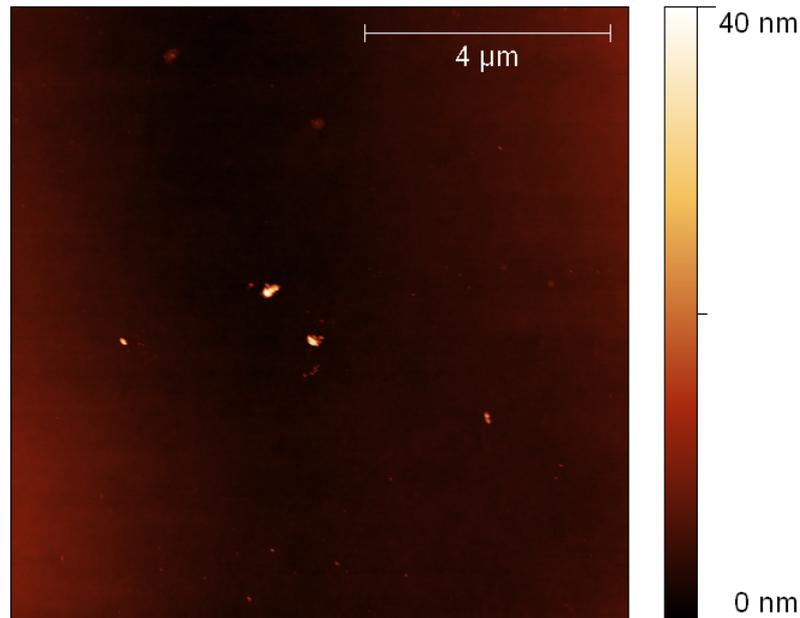
Lösung ist das so nicht zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass die Heterogenität durch die Lösung selbst bedingt ist, also beispielsweise durch Verschmutzung und dadurch mögliche heterogene Keimbildung oder durch Fehler im Abwiegen der Konzentrationen. Die angegebenen Größen sind also nur eine Tendenz, da die Partikel einzelner Lösungen stark von den Durchschnittswerten abweichen können.

Interessanterweise sind jedoch die Rauheit und die Höhe der Partikel von Lösung zu Lösung nicht in diesem Maße unterschiedlich. Dies könnte als weiterer Hinweis auf eine Temperaturabhängigkeit dieser beiden Größen gesehen werden, da die Temperatur zwischen den einzelnen Lösungen mit gleichen Parametern nicht variiert wird.

Die bisher vorgestellten Ergebnisse lassen jedoch trotz ihrer mitunter vorhandenen Heterogenität zu, je nach Anwendung eine bestimmte Form der Präparation zu verwenden. Insbesondere die Nutzung von Salicylsäure als Reduktionsmittel hat sich als erfolgreich herausgestellt, da wesentlich mehr große Partikel vorhanden sind. Ist die Höhe jedoch der entscheidene Parameter, sollte die Tetrachlorgoldsäure mit Zitronensäure reduziert werden, da die Höhe hier einheitlicher ist.

### 4.3 Auswirkungen der Substrate

Es werden verschiedene Substrate sowie deren Einfluss auf die Partikel untersucht. Die einfachste Variante der Präparation, die Partikel mit der Zentrifuge auf gesäuberte, aber unbehandelte Glasoberflächen aufzubringen, funktioniert hierbei nicht. Abbildung 4.11 zeigt deutlich, dass keine flachen Gold-Nanopartikel vorhanden sind. Für das voll-



**Abbildung 4.11:** *Eine Oberfläche, wie sie nach Zentrifugation der Partikel auf unbehandeltes Glas zu beobachten ist.*

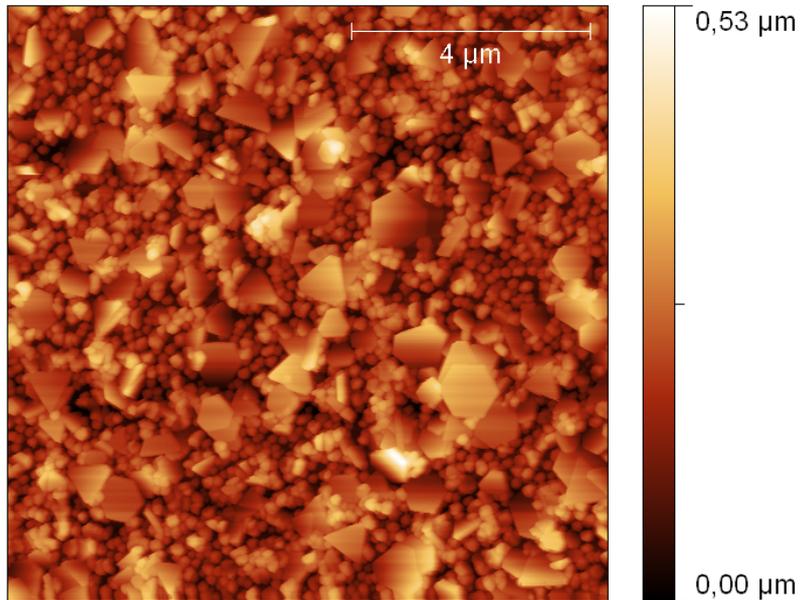
ständige Fehlen der Partikel könnte die fehlende Adhäsion zwischen Gold und Glas verantwortlich sein.

Aufgrund dieses Ergebnisses ist unbehandeltes Glas für die weiteren Untersuchungen nicht weiter von Interesse und wird daher auch nicht weiter behandelt.

Durch die in Kapitel 3 beschriebenen Methoden ist es jedoch möglich, Glas als Substrat zu verwenden. Alle Bilder in den vorherigen Kapiteln werden mit diesem aktivierten und mit den Mercaptosilanen funktionalisiertem Glas als Substrat aufgenommen. Hier ist also eine Haftung der Partikel auf der Oberfläche gewährleistet.

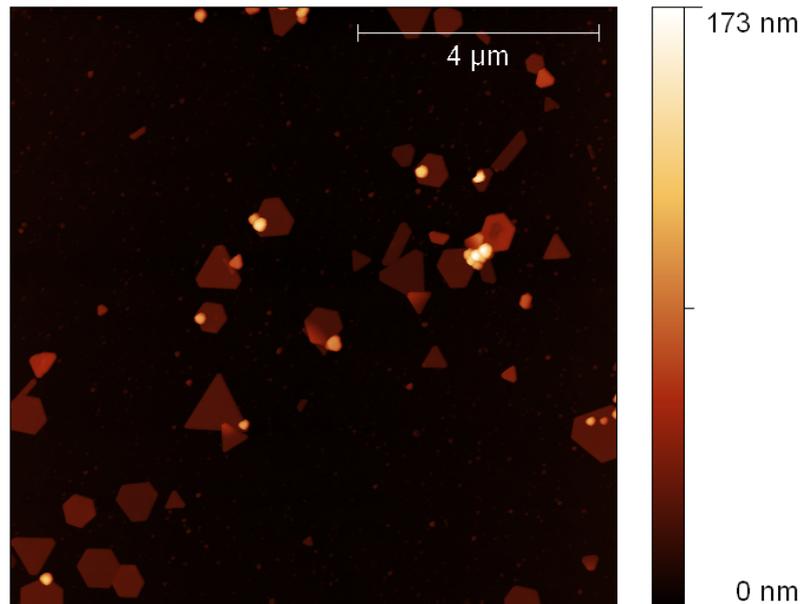
Es kann jedoch dazu kommen, dass manche Proben mit sehr vielen Partikeln bedeckt sind. Abbildung 4.12 zeigt einen solchen Scan.

Mit solchen Proben ist ein weiteres Arbeiten nur erschwert möglich. Um nicht mit



**Abbildung 4.12:** *Eine Oberfläche, die vollständig von Partikeln bedeckt ist. Weder kann hier eine Aussage über die Anzahl der Schichten an Partikeln getroffen werden, noch gibt es eine genügende Anzahl Partikel, die groß genug für weitere Messungen sind und über ausreichend wenig Aggregate verfügen.*

dieser Oberflächenbeschaffenheit weiter arbeiten zu müssen, kann versucht werden, einen anderen Ausschnitt zu wählen. Insbesondere an den Rändern des Glas-Substrates finden sich oft Bereiche, die mehr den bisher vorgestellten Partikelanzahlen entsprechen. Da dies jedoch nicht der Fall sein muss, werden die Auswirkungen des Ultraschall-Bades auf diese Proben untersucht. Eine Zeit von 10 Minuten im Ultraschallbad entfernt einen Großteil der Partikel, so dass auf einer Oberfläche, wie in Abbildung 4.13 gezeigt, weiter gearbeitet werden kann.



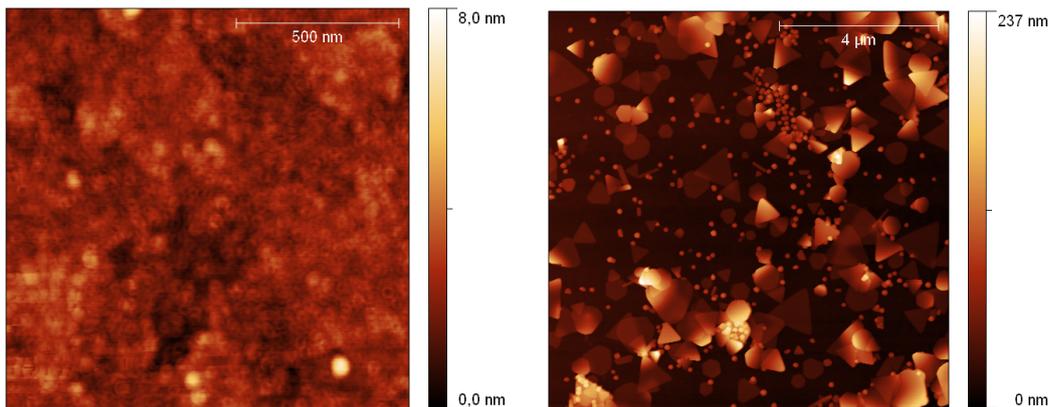
**Abbildung 4.13:** Die gleiche Probe wie in Abbildung 4.12, nachdem sie 10 Minuten im Ultraschall-Bad belassen wurde.

Hierbei kann natürlich nicht ausgeschlossen werden, dass der gezeigte Scan nicht durch das Ultraschall-Bad bedingt ist, da wie oben bereits erwähnt, auch eine einzige Probe bereits Schwankungen in der Dichte der Partikel auf der Oberfläche zeigen kann. Bei der Aufnahme der Ausschnitte wird daher darauf geachtet, in gleichen Regionen des Substrates zu messen - also mittig auf dem Deckglas, da an diesen Orten die Partikelkonzentration zumeist höher ist als an den Rändern. Zudem wird das Ultraschall-Bad unmittelbar nach dem ersten Scan verwendet, ebenso wie der zweite Scan direkt im Anschluss an die Ultraschall-Behandlung erfolgt.

Ebenso kann nicht ausgeschlossen werden, dass es aufgrund des Ultraschalls zu einer Veränderung der Partikeloberfläche kommt, da ein Ablösen der Partikel von der Oberfläche mit einem Lösen der Mercaptosilane einher gehen könnte. Diese könnten sich nun auf den Partikeln anlagern und so zu einer veränderten Oberfläche - sowohl in Bezug auf die Rauheit als auch die verwendbare Chemie - führen. Um dies zu untersuchen sind noch weitere Messungen nötig. Erst mit einer ausreichenden Menge Abbildungen vor und nach dem Ultraschall-Bad<sup>5</sup> kann hierüber eine Aussage getroffen werden.

<sup>5</sup>Hier sind Abbildungen von Partikel-Oberflächen gemeint. Übersichtsscans liegen in ausreichendem Maße vor.

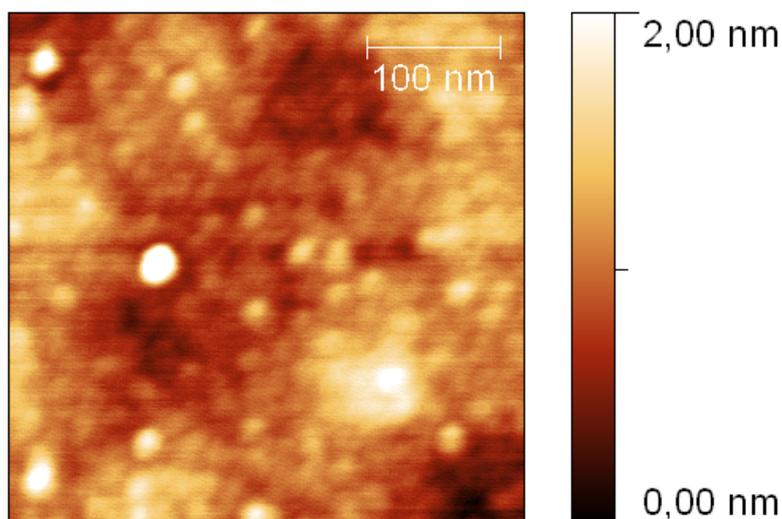
Es ist also naheliegend, weitere Substrate zu überprüfen, daher werden auch Messreihen auf ITO durchgeführt. Um zunächst einen Überblick über dieses Substrat zu erhalten, wird eine unbehandelte, also ausschließlich gereinigte, ITO Oberfläche abgebildet ( links in Abbildung 4.14 ).



**Abbildung 4.14:** *Links: Eine unbehandelte Probe ITO. Rechts: Abbildung einer Probe die nach drei Tagen Wachstum bei Raumtemperatur auf ITO zentrifugiert wurde. Es scheint hier zwar mehr große Partikel zu geben, dies ist jedoch vermutlich eher auf die Heterogenität der Proben zurück zu führen. Gleiches gilt für die Anzahl an Sphäroiden.*

ITO bietet, neben einigen anderen interessanten Eigenschaften [41–43], die Möglichkeit, die Goldpartikel ohne vorherige chemische Funktionalisierung der Oberfläche anzubinden. Hierdurch sollen diese Partikel, sofern nötig, leichter durch Ultraschall zu entfernen sein. Dies ist ein Hinweis auf eine schwächere Bindung, die zudem abhängig von der Fläche des Partikels sein soll, so dass größere Partikel auf der Oberfläche stärker haften sollen [12]. Dies könnte ein Grund für die scheinbar größere Kantenlänge der Partikel rechts in Abbildung 4.14 sein, da die Probe zunächst in MilliQ gelagert und anschließend noch getrocknet wird. Die Variation in der Anzahl der Partikel ist vermutlich eher Unterschieden bei den Lösungen zuzuschreiben, da diese, wie bereits diskutiert, vor allem von der Keimbildung und damit unter anderem vom Angebot an Gold-Atomen, sprich der Konzentration von Tetrachlorgoldsäure, abhängt.

Um eventuelle Rückschlüsse auf mögliche Veränderungen der Partikel-Oberfläche, die weiter oben bereits angedeutet werden, ziehen zu können, werden auch für ITO als Substrat Scans der Oberflächen der Partikel erstellt. Einen solchen beispielhaften Scan zeigt Abbildung 4.15.



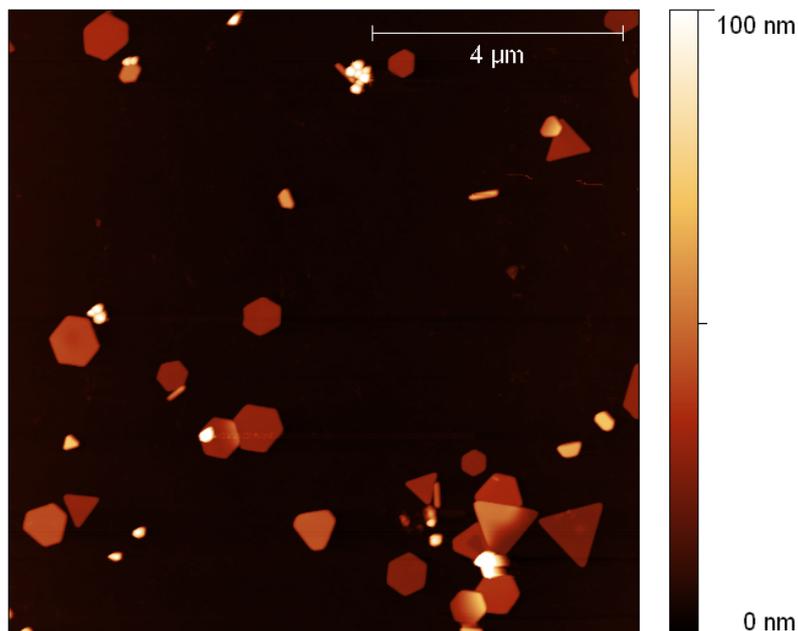
**Abbildung 4.15:** *Die Oberfläche eines Partikels auf ITO, der drei Tage gelagert und mit Zitronensäure als Reduktionsmittel gezogen wurde. Gut zu sehen: Die Oberfläche sieht den zuvor präsentierten sehr ähnlich. Bei diesem Bild ist allerdings zu beachten, dass die Farbskalierung bei 2 nm endet, obwohl sich das Datenintervall bis etwa 5 nm erstreckt, die Erhebungen hier sind also höher als 2 nm. Dies war sinnvoll, um die Oberfläche in vernünftigen Kontrast darzustellen.*

Die Mittelung über mehrere Bilder bestätigt den Eindruck der ähnlichen Oberflächen. Die Rauheit liegt für Partikel auf ITO bei  $1,6 \pm 0,3 \text{ \AA}$ , ist also ebenfalls in etwa mit den Ergebnissen für Glas als Substrat vergleichbar.

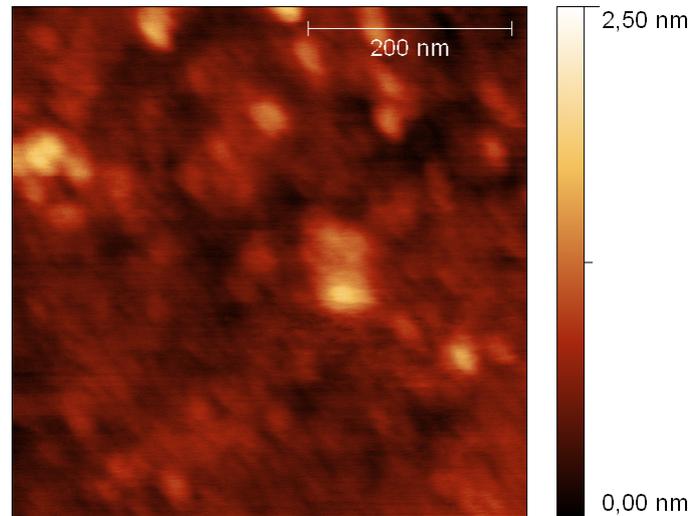
Dies könnte als Hinweis gesehen werden, dass zumindest beim Aufbringen der Partikel auf funktionalisiertes Glas die Oberfläche der FGNP nativ, also unverändert durch die Mercaptosilane, bleibt. Ebenso treten auch bei diesen Partikeln die schon angesprochenen Erhebungen auf, was darauf hindeutet, dass auch diese nicht durch die Mercaptosilane verursacht werden.

## 4.4 Funktionalisierung mit Didecylsulfid

Wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt, sind Goldsubstrate insbesondere durch die Möglichkeit, Moleküle zu binden, von Interesse. Daher wird auch bei den in dieser Arbeit produzierten flachen Gold-Nanopartikeln der Versuch unternommen, sie zu funktionalisieren. Der Ablauf hierfür findet sich in Kapitel 3, das Ergebnis einer solchen Präparation zeigt Abbildung 4.16. Somit kann zunächst ausgesagt werden, dass das Substrat samt flachen Gold-Nanopartikeln auch bei einer solchen Behandlung stabil bleibt. Hierdurch eignet es sich grundsätzlich für die Verwendung in der Biophysik.

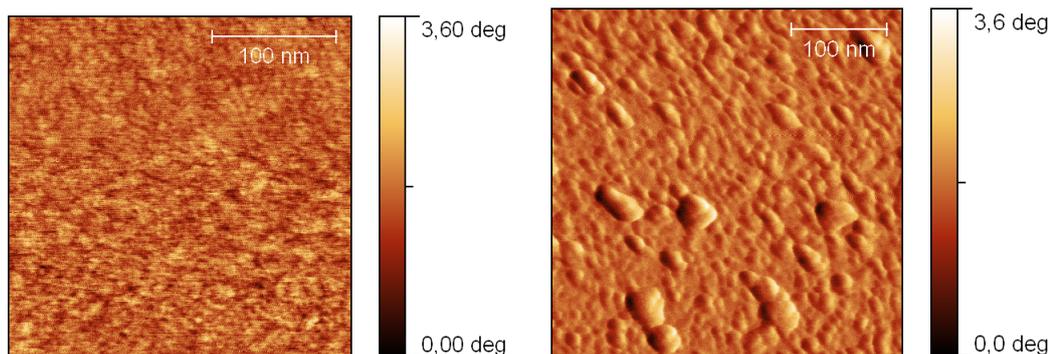


**Abbildung 4.16:** *Eine Substratoberfläche nach einer Behandlung, wie sie für die Funktionalisierung mit Didecylsulfid beschrieben wurde.*



**Abbildung 4.17:** *Abbildung einer Partikel-Oberfläche aus einer Probe, die wie in Kapitel 3 beschrieben, in der Didecylsulfid-Lösung möglicherweise funktionalisiert wurde.*

Abbildung 4.17 zeigt die Topographie eines Partikels aus einer solchen, möglicherweise funktionalisierten Probe. Zwar sind Unterschiede im Vergleich zu Abbildung 4.5 zu erkennen, diese sind jedoch nicht ausreichend, um auf eine erfolgte oder auch nicht erfolgte Funktionalisierung schließen zu können.



**Abbildung 4.18:** *Links: Phasenbild eines nicht funktionalisierten Partikels mit relativ feiner und glatter Struktur. Rechts: Phasenbild eines möglicherweise funktionalisierten Partikels mit einigen Unregelmäßigkeiten.*

Aus diesem Grund ergibt es Sinn, die Phasenbilder zweier solcher Partikel-Oberflächen

zu betrachten. Diese liefern weitere Informationen, unter anderem über die mechanische Beschaffenheit der Oberfläche des Partikels.

Wie in Abbildung 4.18 zu erkennen ist, unterscheiden sich die Phasenbilder der beiden Partikel sichtbar, was auf eine Veränderung der Oberfläche hindeutet. Da der eine Partikel der Didecylsulfid-Lösung ausgesetzt war, der andere jedoch nicht, ist zu vermuten, dass die Oberflächen-Veränderung durch das Didecylsulfid bedingt ist. Zudem scheint Didecylsulfid auch unter unterschiedlichen Bedingungen an Gold zu binden und einen Monolayer auszubilden [44].

Abschließend kann also vermutet werden, dass die Funktionalisierung der Goldpartikel mit Didecylsulfid gelungen ist und damit auch in Zukunft durchgeführt werden kann.



## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden flache Gold-Nanopartikel hergestellt. Diese Synthese konnte erfolgreich durchgeführt werden, die Variation unterschiedlicher Parameter war ebenso möglich. Hierbei konnte durch die Verwendung von Salicylsäure die Größe der Partikel auf eine Kantenlänge von über  $1 \mu\text{m}$  erhöht werden. Dies geht nicht mit einer Verschlechterung der Rauheit einher, so dass diese Partikel beispielsweise für die Immobilisierung von Molekülen geeignet sein dürften. Es ist jedoch zu bemerken, dass die Höhe sich verändern kann.

Für Salicylsäure als Reduktionsmittel ist jedoch eine weitere Untersuchung nötig, da zu erwarten ist, dass die hier entstehenden Partikel mit anderen Parametern weiter modifiziert werden können, so wird beispielsweise von Partikeln mit noch deutlich größerer Kantenlänge berichtet. Insbesondere die Temperatur bei der Zusammenführung der Lösungen und der Temperaturverlauf während der Wachstumsphase könnten hier noch genauer eingestellt beziehungsweise kontrolliert werden. Auch die Konzentration der Reaktanden könnte noch Potential zur Optimierung der Partikel bieten.

Weiterhin wurde das System Tetrachlorgoldsäure-Zitronensäure intensiver untersucht. Hierdurch konnten einige Varianten der Herstellung ausgeschlossen werden - wie beispielsweise die Synthese bei  $60^\circ\text{C}$ . Weiter konnte gezeigt werden, dass mit diesem System, das deutlich einfacher zu präparieren ist als die Lösung unter Verwendung von Salicylsäure, zuverlässig flache Gold-Nanopartikel hergestellt werden können.

Doch auch hier wäre eine Veränderung der Konzentration der Reaktanden sinnvoll, da dieses Angebot an Adatomen bzw. 'organizer'-Molekülen erheblichen Einfluss auf die Partikel nehmen kann.

Es gibt jedoch noch alternative Methoden, flache Goldnanopartikel herzustellen. So wird von der Möglichkeit, Gold-Nanopartikel direkt zweidimensional auf ITO zu ziehen berichtet [45] und die Verwendung anderer Reagenzien wie Polyvinylpyrrolidon scheint auch weitere Möglichkeit der Modifikation zu bieten [46]. Hier bieten sich ebenso weitere Möglichkeiten, die Partikel zu optimieren.

Aus den ebenfalls untersuchten Substraten ergaben sich zwei Möglichkeiten, die Partikel zu immobilisieren. Das Aufbringen auf ITO hat hierbei den Vorteil, dass eine vorhergehende Funktionalisierung nicht nötig ist und dass das Substrat insgesamt leitfähig ist. Die ITO Gläschen sind jedoch dicker als die verwendeten Deckgläser, so dass eine Verwendung für die Kombination mit optischen Methoden unter Umständen eingeschränkt sein könnte.

Ein Aufbringen der Partikel auf Mercaptosilan-funktionalisiertes Glas funktioniert ebenso zuverlässig.

Sollte die Anzahl Partikel pro Fläche des Substrates hierbei zu hoch sein, kann das Ultraschall-Bad verwendet werden, dass bei beiden Substraten zu einer merklichen Verbesserung führt.

Eine Veränderung der Konzentration an Mercaptosilanen könnte ebenso zu einer Verbesserung der erhaltenen Substrate führen, die die Benutzung von Ultraschall überflüssig macht.

Die flachen Gold-Nanopartikel-Substrate sind außerdem widerstandsfähig genug, chemische Modifikationen zu überstehen, und somit prinzipiell für eine Verwendung in der Biophysik geeignet. Anscheinend ist es zudem gelungen, Didecylsulfid auf den Partikeln zu immobilisieren.

Insgesamt kann also ausgesagt werden, dass es möglich war, verschiedene Methoden der Herstellung und Immobilisierung zu testen und zum Teil zu optimieren. Die resultierenden Substrate sind dünn - eine Untersuchung der optischen Eigenschaften sollte folgen -, widerstandsfähig und mit wenigstens einigen 100 nm Kantenlänge ausreichend groß für die Verwendung als SPM-Substrat.

# Literaturverzeichnis

- [1] BINNIG, G., C.F. QUATE und CH. GERBER: *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters, 56(9):930–934, 1986.
- [2] FUKUMA, TAKESHI, MICHAEL J. HIGGINS und SUZANNE P. JARVIS: *direct imaging of individual intrinsic hydration layers on lipid bilayers at Angstrom resolution*. Biophysical journal, 92:3603–3609, 2007.
- [3] FUKUMA, TAKESHI, TAKASHI ICHII, KEI KOBAYASHI, HIROFUMI YAMADA und KAZUMI MATSUSHIGE: *true-molecular resolution imaging by frequency modulation atomic force microscopy in various environments*. Applied Physics Letters, 86, 2005.
- [4] ANSELMETTI, DARIO, FRANK WILCO BARTELS, ANKE BECKER, BJÖRN DECKER, RAINER ECKEL, MATTHEW MCINTOSH, JOCHEN MATTAY, PATRIK PLATTNER, ROBERT ROS, CHRISTIAN SCHÄFER und NORBERT SEWALD: *Reverse-engineering of an affinity-switchable molecular interaction characterized by Atomic Force Microscopy Single-Molecule Force Spectroscopy*. Langmuir, 24:1365–1370, 2008.
- [5] ROS, ROBER, RAINER ECKEL, FRANK WILCO BARTELS, ANDY SISCHKA, BIRGIT BAUMGARTH, SVEN DAVID WILKENING, ALFRED PÜHLER, NORBERT SEWALD, ANKE BECKER und DARIO ANSELMETTI: *Single molecule force spectroscopy on ligand-DNA complexes: from molecular binding mechanisms to biosensor applications*. Journal of Biotechnology, 112:5–12, 2004.
- [6] ECKEL, RAINER, VOLKER WALHORN, CHRISTOPH PELARGUS, JÖRG MARTINI, JÖRG ENDERLEIN, THOMAS NANN, DARIO ANSELMETTI und ROBERT ROS: *Fluorescence-emission control of single CdSe nanocrystals using gold-modified AFM tips*. small, 3:44–49, 2007.

- [7] WALHORN, VOLKER, , OLAF SCHULZ, CHRISTOPH PELARGUS, DARIO ANSELMETTI und ROBERT ROS: *impact of metal-modified AFM tips on the fluorescence of single nanocrystals*. Proceedings of SPIE, 6444, 2007.
- [8] OWEN, RJ, CD HEYES, D KNEBEL und C ROCKER GU NIENHAUS: *an integrated instrumental setup for the combination of atomic force microscopy with optical spectroscopy*. Biopolymers, 82:410–414, 2006.
- [9] OHLIDAL, I., D. FRANTA und P. KLAPETEK: *Combination of optical methods and atomic force microscopy at characterization of thin film systems*. Acta Physica Slovaca, 55:271–294, 2005.
- [10] COLTON, ENGEL, FROMMER, GAUB, GEWIRTH, GUCKENBERGER, HECKL, PARKINSON und RABE (Herausgeber): *Procedures in scanning probe microscopies*. Wiley, 1999.
- [11] CLEMMER, C.R. und T.B. BEEBE: *A review of graphite and gold surface studies for use as substrates in biological scanning tunneling microscopy studies*. Scanning Microscopy, 6:319, 1992.
- [12] DAHANAYAKA, D.H., J.X. WANG, S. HOSSAIN und L.A. BUMM: *Optically transparent Au111 substrates: Flat Gold Nanoparticle platforms for high-resolution scanning tunneling microscopy*. Journal of the American Chemical Society, 128:6052–6053, 2006.
- [13] BINNIG, G. und H. ROHRER: *Scanning Tunneling Microscope*. Surface Science, 126:236–244, 1983.
- [14] BINNIG, G., H. ROHRER, C.GERBER und E. WEIBEL: *tunneling through a controllable vacuum gap*. Applied Physics Letters, 40:178, 1982.
- [15] BUSHAN, B.: *Scanning Probe Microscopy - Principle of Operation, Instrumentation, and Probes*. Springer, 2004.
- [16] SARID, DROR und VIRGIL ELINGS: *Review of scanning force microscopy*. Fifth international conference on scanning tunneling microscopy spectroscopy, 9(2):431–437, 1991.

- [17] E.MEYER: *Atomic Force Microscopy*. Progress in Surface Science, 41:3–49, 1992.
- [18] BURNHAM, NANCY A., RICHARD J. COLTON und HUBERT M. POLLOCK: *Interpretation issues in force microscopy*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 9(4):2548–2556, 1991.
- [19] RUGAR, D., H. J. MAMIN und P. GUETHNER: *Improved fiber-optic interferometer for atomic force microscopy*. Applied Physics Letters, 55(25):2588–2590, 1989.
- [20] NEUBAUER, GABI, SIDNEY R. COHEN, GARY M. MCCLELLAND, DON HORNE und C. MATHEW MATE: *Force microscopy with a bidirectional capacitance sensor*. Review of Scientific Instruments, 61(9):2296–2308, 1990.
- [21] MEYER, GERHARD und NABIL M. AMER: *Simultaneous measurement of lateral and normal forces with an optical-beam-deflection atomic force microscope*. Applied Physics Letters, 57(20):2089–2091, 1990.
- [22] BINNIG, G. und D.P.E. SMITH: *single-tube three-dimensional scanner for Scanning Tunneling Microscopy*. Rev. Sci. Instruments, 57:1688–1689, 1986.
- [23] J.TAMAYO und R. GARCÍA: *Deformation, Contact Time, and Phase Contrast in Tapping Mode Scanning Force Microscopy*. Langmuir, 12:4430–4435, 1996.
- [24] VEECO: *A practical guide to SPM*.
- [25] CHIDSEY, C.E.D., D.N. LOIACONO, T. SLEATOR und S. NAKAHARA: *STM study of the surface morphology of gold on mica*. Surface Science, 200:45–66, 1988.
- [26] P.WAGNER, M. HEGNER, H.-J. GÜNTHERODT und G. SEMENZA: *Formation and in situ modification of monolayers chemisorbed on ultraflat template-stripped gold surfaces*. Langmuir, 11:3867–3875, 1995.
- [27] HEGNER, M., P.WAGNER und G. SEMENZA: *Ultralarge atomically flat template-stripped Au surfaces for scanning probe microscopy*. Surface Science, 291:39–46, 1993.
- [28] BRÜCHE, BARBARA: *Über sehr dünne Goldeinkristall-Plättchen*. Kolloid-Zeitschrift, 170:97–104, 1960.

- [29] CHIANG, Y.S. und J. TURKEVICH: *Formation of platelike colloidal gold*. Journal of Colloid Science, 18:772–783, 1963.
- [30] SUITO, E. und N. UYEDA. In: *Proc. Intern. Conf. Elect. Micro.*, 1954.
- [31] MEYER, KLAUS: *Physikalisch-chemische Kristallographie*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1976.
- [32] THIESSEN: *Spontane Keimbildung in verdünnten, hochübersättigten Goldlösungen*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 180:57, 1929.
- [33] LAMER, VIKTOR K. und ALLEN S. KENYON: *Kinetics of the formation of monodispersed sulfur sols from thiosulfate and acid*. Journal of Colloid Science, 2:257, 1947.
- [34] TURKEVICH, J., PETER COOPER STEVENSON und JAMES HILLIER: *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold*. Discussions of the Faraday Society, 11:55–75, 1951.
- [35] TURKEVICH, J., P.C. STEVENSON und J. HILLIER: *The formation of colloidal gold*. Journal of Physical Chemistry, 57:670–673, 1953.
- [36] LANFORD, OSCAR E. und JAMES R. QUINAN: *A spectrophotometric study of the reaction of ferric iron and citric acid*. Journal of the American Chemical Society, 70:2900, 1948.
- [37] WELLS: *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press, 1945.
- [38] KOSSEL, W.: *Kristallwachstumstheorie*. Naturwissenschaften, 18:901, 1930.
- [39] KOSSEL, W.: *Auf- und Abbau von Kristallen*. Die Chemie, 56:33, 1943.
- [40] EHRLICH, G. und K. STOLT: *Surface Diffusion*. Annual Review of Physical Chemistry, 31:603–637, 1980.
- [41] DUDEK, M., A. AMASSIAN, O. ZABEIDA und J.E. KLEMBERG-SAPIEHA: *Ion bombardment-induced enhancement of the properties of indium tin oxide films prepared by plasma-assisted reactive magnetron sputtering*. Thin Solid Films, 517:4576–4582, 2009.

- [42] VENGADESH, P., S.V. MUNIANDY und W.H.A. MAJID: *Fractal morphological analysis of Bacteriorhodopsin layers deposited onto ITO electrodes*. Materials Science & Engineering C - Biomimetic and supramolecular systems, 29:1621–1626, 2009.
- [43] SCHMIDT, H., H. FLUGGE, T. WINKLER, T. BULOW, T. RIEDL und W. KOWALSKY: *Efficient semitransparent inverted organic solar cells with indium tin oxide top electrode*. Applied Physics Letters, 94(24), 2009.
- [44] VELZEN, EGGO U. THODEN VAN, JOHAN F.J. ENGBERSEN, PIETER J. DE LANGE, JAN W. G. MAHY und DAVID N. REINHOUDT: *Self-assembled monolayers of Resorc[4]arene tetrasulfides on gold*. Journal of the American Chemical Society, 117:6853–6862, 1995.
- [45] CHEN, HAO MING, RU-SHI LIU und DIN PING TSAI: *A versatile route to the controlled synthesis of Gold nanostructures*. Crystal Growth and Design, 9:2079–2087, 2009.
- [46] LEE, JONG-HEE, KAI KAMADA, NAOYA ENOMOTO und JUNICHI HOJO: *Polyhedral Gold nanoplate: High fraction synthesis of two-dimensional nanoparticles through rapid heating process*. Crystal Growth and Design, 8:2638–2645, 2008.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich einigen Personen danken, die maßgeblich am Gelingen dieser ersten wissenschaftlichen Arbeit teil hatten.

Herr Prof. Dr. Dario Anselmetti ermöglichte es mir, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe Experimentelle Biophysik und Angewandte Nanowissenschaften zu schreiben und bereits vorher als Studentische Hilfskraft die Geräte und Methoden kennen zu lernen.

Frau Dr. Katja Tönsing vermittelte mir die Stelle als SHK und half mir mit Rat und Tat bei organisatorischen Problemen. Ebenso nahm sie sich die Zeit, meine Arbeit Korrektur zu lesen.

Herrn Dipl. Phys. Volker Walhorn danke ich für die Einarbeitung an den Geräten und die Betreuung während der Arbeit. Ohne die vielen konstruktiven Gespräche und die Unterstützung bei experimentellen Problemen wäre diese Arbeit nicht so entstanden, wie sie heute vorliegt. Auch die Bereitschaft, Zweitgutachter dieses Erstlingswerkes zu werden, soll hier noch einmal erwähnt werden.

Herrn Dipl. Chem. Tobias Schröder danke ich für viele fruchtbare Diskussionen und die Möglichkeit zur Nutzung der Zentrifuge der Arbeitsgruppe OC I.

Weiterhin möchte ich meinen Bürokollegen Matthias Schürmann, Alexander Harder und Christoph Kleimann für eine entspannte Atmosphäre und Hilfe bei auftretenden Problemen danken.

Den hier namentlich nicht erwähnten Mitglieder der Arbeitsgruppe Experimentelle Biophysik und Angewandte Nanowissenschaften möchte ich ebenfalls noch ausdrücklich danken. Durch die vielen Gespräche wurden immer wieder neue Ideen geboren, alte verworfen und viele Probleme konnten aus dem Weg geräumt werden.

Natürlich gebührt auch meiner Familie Dank, ohne deren Unterstützung ich das Studium erst gar nicht hätte beginnen können und die mir insbesondere an den Wochenenden auch half, vom Alltag ein wenig auszuspannen.