

Immobilisierung von metallischen Nanopartikeln an AFM-Spitzen

Diplomarbeit

zur

Erlangung des Grades eines

Diplomphysikers

vorgelegt von

Olaf Schulz

Fakultät Physik

Universität Bielefeld

Bielefeld, September 2007

ERKLÄRUNG

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

Bielefeld, den 30.9.2007

(Olaf Schulz)

Gutachter:

PD. Dr. Robert Ros

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Andreas Hütten

Abgabedatum der Arbeit: 30.9.2007

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Fluoreszenzmikroskopie	3
2.1.1	Grundlagen der Fluoreszenz	4
2.1.2	Grundlagen der Fluoreszenzmikroskopie	7
2.2	Rasterkraftmikroskopie	10
2.3	Optische Eigenschaften von metallischen Nanopartikeln	12
2.4	Einfluss von Metall Nanopartikeln auf Farbstoffmoleküle	16
2.5	Gold Nanopartikel	23
2.5.1	Synthese von Gold Nanopartikeln	23
2.5.2	Immobilisierung von Gold Nanopartikeln auf Silizium	24
2.6	Nanostrukturierung von Silizium	26
2.7	Elektrochemische Deposition von Metallen auf Silizium	28
2.8	Das Rasterelektronenmikroskop (REM)	30
2.8.1	Funktionsweise des REM	30
2.8.2	Einfluss des Elektronenstrahls auf die Probe	31
3	Materialien und Methoden	33
3.1	Geräte	33
3.2	Präparation von Nanopartikeln	34
3.3	Präparation von Silizium	36
3.4	Nanooxidation auf Si	36
3.5	Nanooxidation von AFM-Spitzen	37
3.6	Elektrolyse in Flüssigkeit	39
4	Ergebnisse	44
4.1	Computersimulationen	44
4.2	Charakterisierung von Nanopartikeln	50

4.2.1	Gold Nanopartikel nach A.Pal	50
4.2.2	Gold Nanopartikel nach T.K.Sau et al.	52
4.2.3	Gold Nanopartikel nach G.Frens	53
4.3	Immobilisierung von Nanopartikeln auf Silizium	54
4.4	Immobilisierung von Nanopartikeln auf strukturiertem Si	58
4.5	Abbildung von Nanopartikeln im REM	62
4.5.1	Vergleich der Abbildungen von Nanopartikeln im REM und AFM	62
4.5.2	Veränderung der Proben im Elektronenstrahl	63
4.6	Aufpicken eines Nanopartikels	69
4.7	Saatkristallwachstum an AFM-Spitzen	73
4.8	Deposition von Metallen auf AFM-Spitzen mit Elektrolyse	76
5	Zusammenfassung und Ausblick	86
	Literaturverzeichnis	88

1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten ist es durch die Entwicklung neuer Techniken möglich geworden, einzelne Moleküle direkt nachzuweisen und zu manipulieren. Durch solche Experimente ist es möglich, Informationen über ein Molekül zu erhalten, ohne die statistische Mittelung einer Ensemblemessung in Kauf nehmen zu müssen. So werden Änderungen der Konformation eines Moleküls und Bindungskräfte zugänglich.

Die Fluoreszenzmikroskopie ist eine Methode, bei der die Emission von Licht durch optisch angeregte Farbstoffe gemessen wird. Seit Hirschfeld 1976 zum ersten Mal einzelne Makromoleküle, die mit etwa 100 Farbstoffmolekülen markiert waren, durch Fluoreszenz nachweisen konnte [8], hat sich die Fluoreszenzmikroskopie zu einer vielfältigen Einzelmolekülmethode weiterentwickelt.

Durch die Entwicklung des Rasterkraftmikroskops (AFM) von Binnig et al. 1986 [9] konnten erstmals einzelne Moleküle auf nichtleitenden Oberflächen abgebildet und manipuliert werden. Durch die Verwendung von feinen Spitzen, mit denen eine Oberfläche abgetastet wird, lassen sich nicht nur die Topografie, sondern auch Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche messen. Die Rasterkraftmikroskopie ist inzwischen eine Standardmethode der Oberflächenanalyse in verschiedensten Anwendungsbereichen.

Die Verbindung dieser beiden weit entwickelten Methoden schafft neue Möglichkeiten, einzelne Moleküle zu untersuchen.

Durch die Nähe zu einem metallischen Nanopartikel kann die Fluoreszenz eines einzelnen Farbstoffs abgeschwächt oder verstärkt werden. Die Art der Veränderung hängt vom Abstand zwischen Nanopartikel und Farbstoff ab. Zum Einen lassen sich hierdurch intramolekulare Abstände messen [4], zum Anderen kann die Verstärkung der Fluoreszenz genutzt werden, um bessere Signale bei Einzelmolekülexperimenten, bei optischen Nahfeldmessungen und in Biosensoren zu erhalten [1]-[7].

Um die Abstandsabhängigkeit der Fluoreszenz untersuchen zu können, ist es notwendig, Farbstoff und Nanopartikel in einem definierten Abstand zueinander zu positionieren. Dies kann mit Hilfe eines am Ende einer AFM-Spitze immobilisierten Nanopartikels geschehen. Die Kenntnis der Abstandsabhängigkeit kann einerseits genutzt werden, um

Abstände zwischen Nanopartikel und Farbstoff zu messen; andererseits kann die Fluoreszenz eines Farbstoffs durch Einstellen einer bestimmten Entfernung zum Nanopartikel erhöht oder ausgelöscht werden. Hierdurch lassen sich verbesserte Kontraste und Auflösungen in optischen Nahfeldmikroskopen erreichen. Das AFM kann hier zum Einstellen des Abstands zwischen Nanopartikel und Probe dienen.

Mit Hilfe des AFM könnten auch kombinierte Messungen von optischen Eigenschaften bei mechanischer Veränderung eines Systems aus Biomolekül, Farbstoff und Metall Nanopartikel durchgeführt werden.

Die Immobilisierung eines einzelnen Nanopartikels an einer AFM-Spitze aus Siliziumnitrit ist bereits gelungen [10], jedoch eignet sich Siliziumnitrit nicht in Verbindung mit Fluoreszenzmessungen, da es selbst fluoresziert [11].

In bisherigen Arbeiten wurden Messungen der Fluoreszenz einzelner Farbstoffmoleküle in der Nähe von relativ großen Nanopartikeln (Durchmesser etwa 80 nm) an SNOM-Spitzen¹ [12, 13, 14] oder in der Nähe von mit Metall bedampften oder ganz mit Metallclustern bedeckten Spitzen [15] durchgeführt. Für den Einsatz als Marker an einem Molekül wäre die Verwendung einzelner kleinerer Nanopartikel wünschenswert.

Ziel dieser Arbeit ist der Vergleich möglicher Techniken, einen einzelnen Metall Nanopartikel am Ende einer Silizium AFM-Spitze zu immobilisieren. Hierbei lag der Schwerpunkt auf der Verwendung von Gold und Silber als Metall, da diese sich gut eignen, die Fluoreszenz einzelner Farbstoffe in ihrer Nähe zu beeinflussen. Parallel hierzu wurden durch Computersimulationen die zu erwartenden Effekte der Fluoreszenzmodulation theoretisch geklärt.

¹Scanning Nearfield Optical Microscope – optisches Nahfeldmikroskop

2 Grundlagen

Im ersten Teil dieses Kapitels werden zunächst die Grundlagen der Fluoreszenz- und Rasterkraftmikroskopie beschrieben (Abschnitt 2.1 und 2.2). In Abschnitt 2.3 werden die optischen Eigenschaften von Metall Nanopartikeln beleuchtet. Mit diesen Grundlagen kann dann in Abschnitt 2.4 auf den Einfluss von Metall Nanopartikeln auf die Fluoreszenz einzelner Farbstoffe eingegangen werden. Die Rasterkraftmikroskopie dient hierbei als Methode einen definierten Abstand zwischen Nanopartikel und Farbstoff einzustellen; außerdem dient sie zur Analyse der Topografie von Oberflächen.

Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die Grundlagen zur Immobilisierung von Nanopartikeln an AFM-Spitzen beschrieben. Hierzu werden zunächst Methoden zur Herstellung von Gold Nanopartikeln (Abschnitt 2.5.1) und ihre Immobilisierung auf Silizium (Abschnitt 2.5.2) dargestellt. In Abschnitt 2.6 wird eine Methode zur Nanostrukturierung von Silizium beschrieben, die angewendet werden soll, um einen Nanopartikel selektiv am Ende einer AFM-Spitze binden zu lassen. Danach wird die elektrochemische Deposition von Metallen auf Silizium (Abschnitt 2.7), bei der das Ziel die Ablagerung einzelner Metall Nanopartikel auf der AFM-Spitze ist, erläutert.

Im letzten Abschnitt wird das Rasterelektronenmikroskop, das in dieser Arbeit zum Abbilden von Nanopartikeln auf AFM-Spitzen benutzt wurde, und sein möglicher Einfluss auf die Probe dargestellt (Abschnitt 2.7).

2.1 Fluoreszenzmikroskopie

Die Fluoreszenzmikroskopie ist eine Lichtmikroskopietechnik, mit der einzelne Moleküle nachgewiesen werden können, was zum Einen durch die Trennung des anregenden und des vom Molekül ausgesandten Lichts und zum Anderen durch die Verwendung von Objektiven mit hoher numerischer Apertur und sehr sensitiven CCD-Kameras oder APDs ermöglicht wird. Dies bedeutet nicht, dass sich mehrere benachbarte Moleküle immer unterscheiden lassen; die Ortsauflösung bleibt dem Rayleigh-Kriterium entsprechend durch die Wellenlänge des Lichts beschränkt.

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen der Fluoreszenz und der Fluoreszenzmikro-

Niveaus des Grundzustands erfolgen, wobei Strahlung abgegeben werden kann. In diesem Fall spricht man von Fluoreszenz. Die Lebensdauer des angeregten Zustands ist etwa 10^{-9} sec (Fluoreszenzlebensdauer). Da im Vergleich zum anregenden Licht Energie strahlungslos durch Vibrations- und Rotationsübergänge an die Umgebung abgegeben wurde, ist das Fluoreszenzlicht rotverschoben. Dies wird ausgenutzt, um in der Fluoreszenzmikroskopie das anregende Licht vom Fluoreszenzlicht zu trennen.

Die Übergänge zwischen unterschiedlichen Vibrations- und Rotationsniveaus des angeregten und des Grundzustands sind nicht alle gleich wahrscheinlich (Frank-Condon-Prinzip) So entsteht ein für die Molekülsorte typisches Absorptions- und Emissionsspektrum (vgl. Abbildung 2.2). Neben der Fluoreszenz existieren noch weitere Prozesse, die eine Abregung des Moleküls bewirken können und so mit der Fluoreszenz konkurrieren. Dies sind der Übergang in einen Triplett-Zustand (Inter System Crossing), der Phosphoreszenz zur Folge haben kann, strahlungslose Übergänge in den Grundzustand, chemische Veränderung des Moleküls und die Abgabe von Energie an einen Akzeptor (FRET oder Quenching) [16]. Das Verhältnis von absorbierten und als Fluoreszenzlicht abgestrahlten Photonen bezeichnet man als Quantenausbeute Q sie ist kleiner oder gleich eins und wird umso kleiner, je mehr die zur Fluoreszenz konkurrierenden Prozesse an Bedeutung gewinnen.

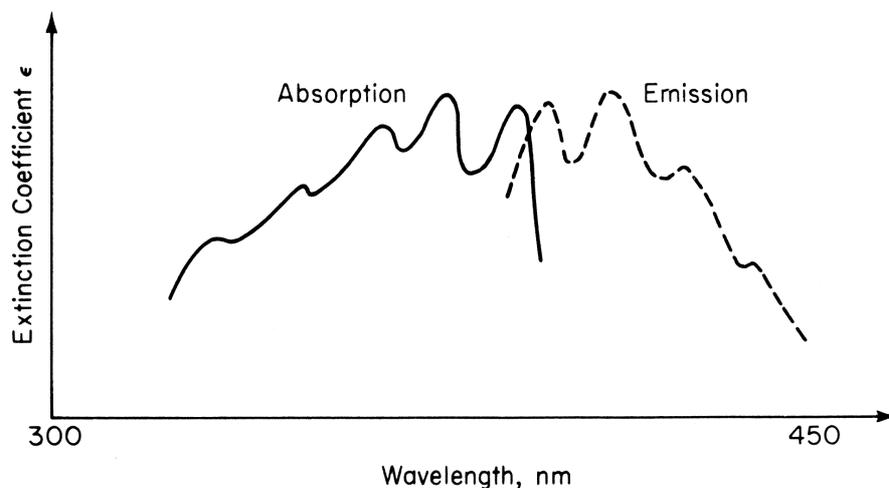


Abbildung 2.2: Emissions- und Fluoreszenzspektrum von Anthrazen ($C_{14}H_{10}$). Aus [16]

Quantendots Neben den organischen Fluoreszenzfarbstoffen gibt es die sogenannten Halbleiter Quantendots, die als Fluoreszenzfarbstoff eingesetzt werden können [17, 18].

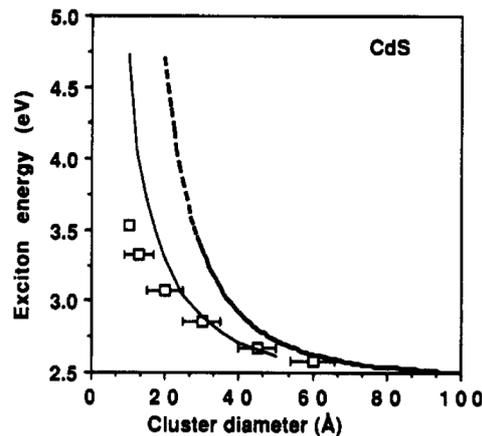


Abbildung 2.3: Excitonenenergie von CdSe-Clustern. Die Quadrate sind Messwerte. Die Kurven sind die Ergebnisse von Modellrechnungen. Aus [20]

Dies sind Halbleiter Nanopartikel mit einer Größe von etwa 1-10 nm. Ein Modell von CdSe Quantendots findet sich in Abbildung 2.4(a). CdSe gehört zur Klasse der II-VI-Halbleiter und hat bei Raumtemperatur eine Bandlücke von 1,74 eV [19].

Bei der optischen Anregung von Quantendots wird ein Elektron durch Absorption eines Photons vom Valenzband in das Leitungsband gehoben (Exciton-Anregung, vgl. Abbildung 2.4(d)). Da das Elektron von überall aus dem Valenzband in einen beliebigen Zustand im Leitungsband angehoben werden kann, hat ein Quantendot ein kontinuierliches Anregungsspektrum (vgl. Abbildung 2.4(e)). Das im Valenzband verbleibende Loch und das Elektron im Leitungsband gehen durch Relaxation in Zustände an den Bandkanten über. Von hier aus können sie rekombinieren, wobei Fluoreszenzlicht ausgesandt wird. Da Elektron und Loch bei der strahlungslosen Relaxation Energie verlieren, ist das Fluoreszenzlicht im Vergleich zum anregenden Licht wie beim Farbstoffmolekül rotverschoben. Im Gegensatz zum Farbstoffmolekül hat aber das Fluoreszenzspektrum von Quantendots nur einen symmetrischen Peak, was daran liegt, dass Elektron und Loch mit großer Wahrscheinlichkeit von den Bandkanten aus rekombinieren.

Die Farbe des Fluoreszenzlichts ist bei Quantendots von der Größe der Partikel, die im Bereich von einigen Nanometern liegt, abhängig. Dies wird durch Abbildung 2.4(c) veranschaulicht. Beim Übergang vom Molekül zum makroskopischen Kristall nimmt die Anzahl der energetischen Zustände zu und sie rücken dichter zusammen. Bei steigender Größe nimmt die Energielücke (Bandlücke) zwischen dem höchsten besetzten Molekül-

bital (HOMO)² und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO)³ ab. Dies hat zur Folge, dass die Photonen des Fluoreszenzlichts bei kleinen Partikeln eine höhere Energie besitzen als bei größeren. Y.Wang und N.Herron haben den Einfluss der Größe von CdSe-Clustern auf die Exciton-Energie untersucht. Die grafische Darstellung ihrer Ergebnisse findet sich in Abbildung 2.3. Abbildung 2.4(f) zeigt Lösungen mit verschiedenen großen Quantendots.

Die Vorteile von Quantendots sind also das breite Anregungsspektrum, ein schmales Fluoreszenzspektrum mit einem symmetrischen Peak und hohe chemische und photochemische Stabilität. Da sich die Emissionswellenlänge durch die Größe der Partikel einstellen lässt und durch die Liganden unterschiedlichste Funktionalitäten an ihrer Oberfläche angebracht werden können, sind sie vielseitig einsetzbar. Nachteile bei der Verwendung von Quantendots sind ihr starkes Blinken und ihre Giftigkeit, die einen Einsatz als Marker in lebenden Organismen problematisch macht. [21]

2.1.2 Grundlagen der Fluoreszenzmikroskopie

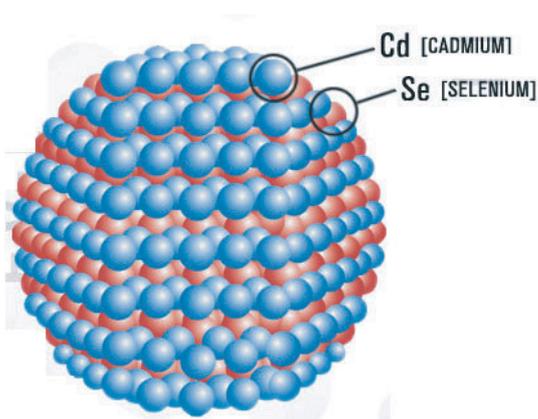
Wie oben erwähnt, wird im Fluoreszenzmikroskop das anregende vom rotverschobenen Fluoreszenzlicht getrennt. Dies geschieht durch einen sogenannten dichroitischen Spiegel. Dieser ist ein optisches Element, das abhängig von der Wellenlänge Licht reflektieren oder durchlassen kann. Damit das anregende Licht gut vom Fluoreszenzlicht getrennt werden kann, wird monochromatisches Licht benutzt; dies kann durch die Verwendung von Lasern und/ oder Filtern ermöglicht werden. Ein typischer Aufbau eines Fluoreszenzmikroskops ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Hierbei wird das anregende Licht vom dichroitischen Spiegel in Richtung der Probe reflektiert. Das von der Probe ausgehende Fluoreszenzlicht kann aufgrund der größeren Wellenlänge den dichroitischen Spiegel passieren und detektiert werden. Streulicht mit der Anregungswellenlänge wird nicht durchgelassen, sodass ein starker Bildkontrast entsteht und sogar einzelne Moleküle nachgewiesen werden können.

Anregung durch evaneszente Felder Zur Verbesserung des Bildkontrastes muss das Volumen, in dem die Fluoreszenz angeregt oder detektiert wird, möglichst klein sein. Hierdurch wird das Signal/ Rausch Verhältnis vor allem in Flüssigkeiten verbessert. Eine Möglichkeit, die Fluoreszenz in einem kleinen Bereich über einer Glasoberfläche anzuregen, ist die Verwendung evaneszenter⁴ Felder (vgl. Abbildung 2.6(a)). Sie werden

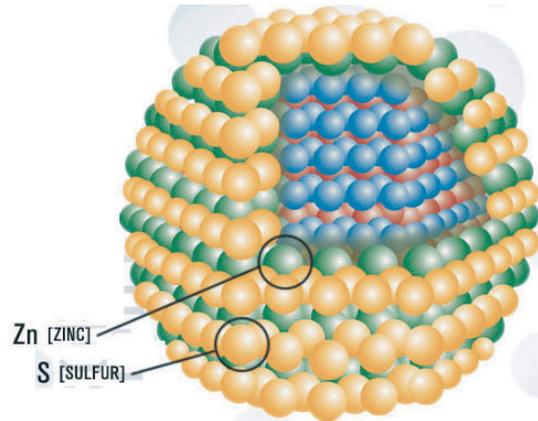
²Highest Occupied Molecular Orbital

³Lowest Unoccupied Molecular Orbital

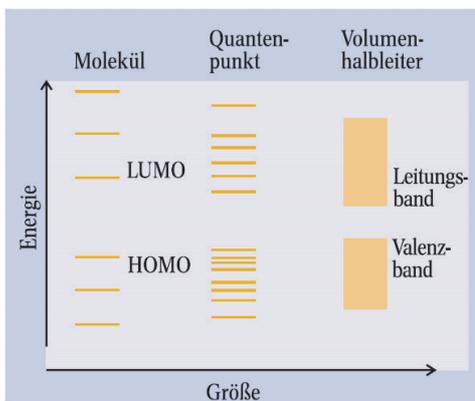
⁴evaneszens (lat.): verschwindet [23]



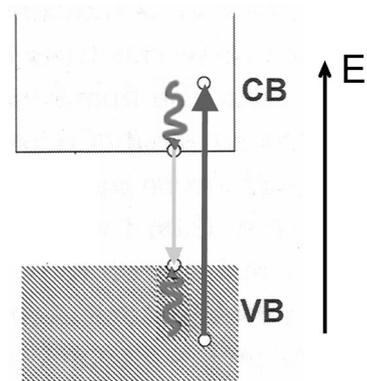
(a) CdSe-Quantendot



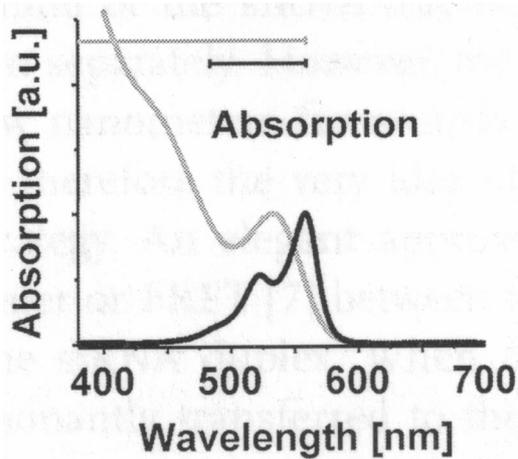
(b) CdSe/ZnS Core-Shell Quantendot



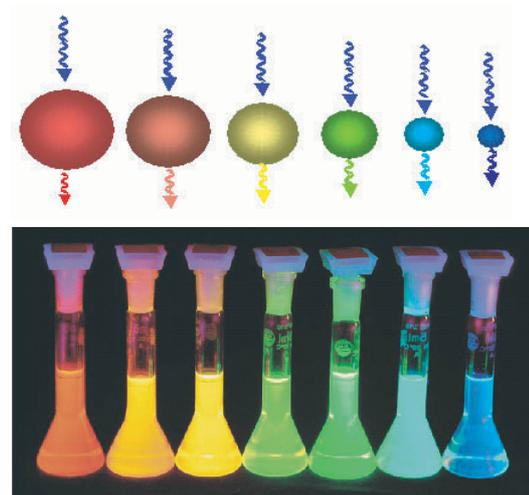
(c) Energieschema



(d) Schematische Darstellung der Anregung von Excitonen im Quantendot



(e) Anregungsspektrum von Quantendots (grau) und einem organischen Farbstoff (schwarz)



(f) Fluoreszenz von Lösungen mit Quantendots unterschiedlicher Größe

Abbildung 2.4: Zu den Eigenschaften von Quantendots. Aus [21]

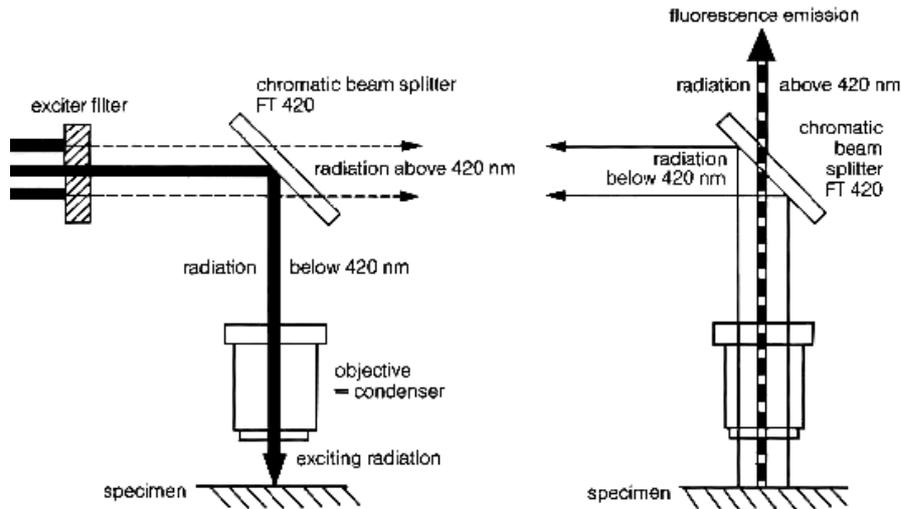


Abbildung 2.5: Typischer Aufbau eines Fluoreszenzmikroskops. Rechts ist die Anregung, links die Detektion des Fluoreszenzlichts dargestellt. Aus [22]

durch Totalreflektion im Deckglas, das die Probe trägt, erzeugt. Das anregende Licht wird unter einem Winkel, der größer als der kritische Winkel der Totalreflektion ist, in das Deckglas eingekoppelt, hier wird es total reflektiert, wobei aber die Photonen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in den Raum außerhalb des Deckgläschens eindringen können. Dies bezeichnet man als das evaneszente Feld, dessen Intensität gegeben ist durch [24]

$$I = I_0 \cdot \exp \left[-\frac{4\pi n z}{\lambda} \left(\left(\frac{\sin \theta}{\sin \theta_0} \right)^2 - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right] . \quad (2.1)$$

Hierbei sind I und I_0 die Intensitäten des Lichts im evaneszenten Feld und des Anregungslichts. θ und θ_0 sind der Winkel, unter dem das Licht eingekoppelt wird und der Winkel der Totalreflektion. λ ist die Wellenlänge des Lichts, n ist der Brechungsindex des Deckglases und z ist der Abstand von der Grenzfläche Glas/ Luft. Die Intensität im evaneszenten Feld nimmt also exponentiell mit der Entfernung vom Deckglas ab.

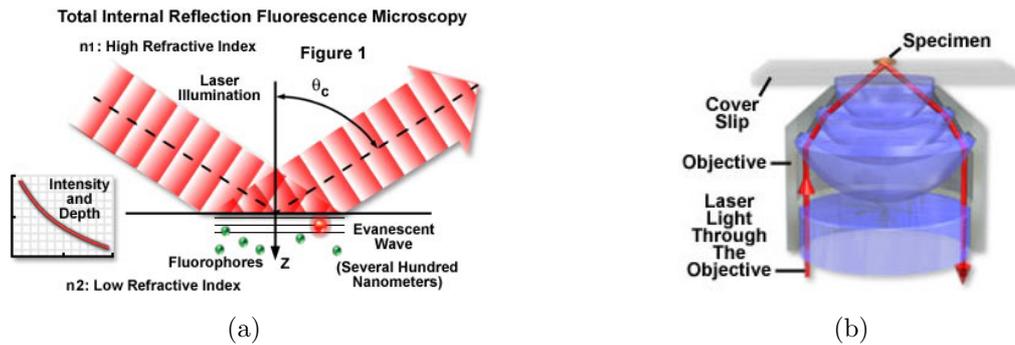


Abbildung 2.6: (a) Anregung im evaneszenten Feld und (b) Realisierung im Mikroskop.
Aus [25]

2.2 Rasterkraftmikroskopie

Das Prinzip des Rasterkraftmikroskops (engl. Atomic Force Microscope, AFM) wurde 1986 von Binnig et al. [9] vorgestellt. Mit ihm lassen sich mit Hilfe einer feinen Spitze an einem Cantilever⁵ Oberflächen abtasten, wobei die durch Coulomb-Wechselwirkung und Pauli-Prinzip verursachte Abstoßung von Atomen, die van-der-Waals Wechselwirkung, chemische, magnetische oder elektrische Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Spitze Aufschluss über die Beschaffenheit der Probenoberfläche geben. Über die Verbiegung (engl. Deflection [26]) des Cantilevers kann die Stärke der Kraft bestimmt werden.

Die für diese Arbeit verwendeten Cantilever⁶ haben eine Länge von $125 \mu\text{m}$, eine Breite von $30 \mu\text{m}$ und eine Stärke von $4 \mu\text{m}$. Die Spitze hat eine Höhe von $17 \mu\text{m}$. Das Ende der Spitze hat einen Krümmungsradius von weniger als 10 nm [27]. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines Cantilevers mit Spitze findet sich in Abbildung 2.7(b). Der Cantilever wird von einem Support-Chip aus Silizium gehalten, seine Maße sind in Abbildung 2.7(a) dargestellt.

Eine schematische Darstellung eines kommerziellen Rasterkraftmikroskops, bei dem die Verbiegung des Cantilevers über die Reflektion eines Laserstrahls bestimmt wird, findet sich in Abbildung 2.9. Die Position der Spitze über der Oberfläche wird über ein Piezoelement mit einer Genauigkeit von unter $0,1 \text{ nm}$ gesteuert. Ein Laserstrahl wird auf das Ende des Cantilevers gerichtet. Der vom Cantilever reflektierte Laserstrahl wird auf einen Detektor gelenkt, wobei die Ablenkung des Laserstrahls von der Verbiegung

⁵Cantilever (engl.): freitragender Arm [26]

⁶BS-Tap 300 von Budget Sensors und PointProbe NHC-W von Nanosensors

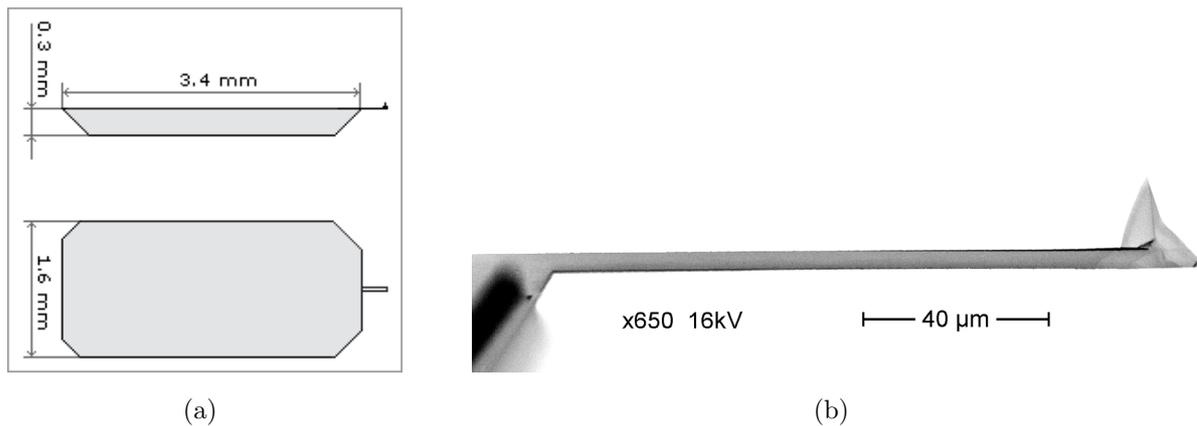


Abbildung 2.7: (a) Silizium Support-Chip, der den Cantilever trägt (Budget Sensors, BS-Tap 300). Aus [28]
 (b) Elektronenmikroskop Aufnahme eines Cantilevers mit AFM-Spitze (BS-Tap 300)

(Änderung des Winkels zum Laserstrahl) des Cantilevers abhängt. Die Position des Laserspots auf dem Detektor wird durch eine geteilte Photodiode bestimmt (vgl. Abbildung 2.8).

AFM signal
 $(A+B) - (C+D)$

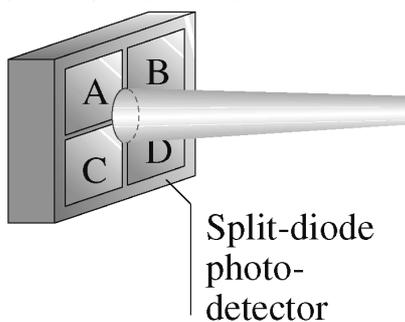


Abbildung 2.8: Photodiode im AFM. Aus [29]

Die Analyse der Oberflächentopografie kann unter anderem auf die folgenden Arten erfolgen: Im *Contact-Mode* wird die Spitze mit der Oberfläche in Kontakt gebracht, bis durch die Verbiegung des Cantilevers eine repulsive Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe gemessen wird. Die Abtastung der Probe kann auf folgende Weise realisiert werden. Die Spitze wird über die Probe gerastert, wobei die Verbiegung des Cantilevers und somit die Kraft konstant gehalten werden, indem die Höhe über der Probe elektronisch nachgeregelt wird (*Constant Force Mode*).

Im *Tapping-Mode* wird die Spitze über Piezoelemente in Schwingungen in der Nähe ihrer Resonanzfrequenz versetzt. Erfährt die Spitze eine Wechselwirkung mit der Oberfläche, so verschiebt sich die Resonanzfrequenz, hierdurch wird die aktuelle Amplitude verändert. Die Höhe über der Probe wird wie im Contact-Mode durch eine

Feedbackschleife so nachgeregelt, dass die Schwingungsamplitude konstant bleibt.

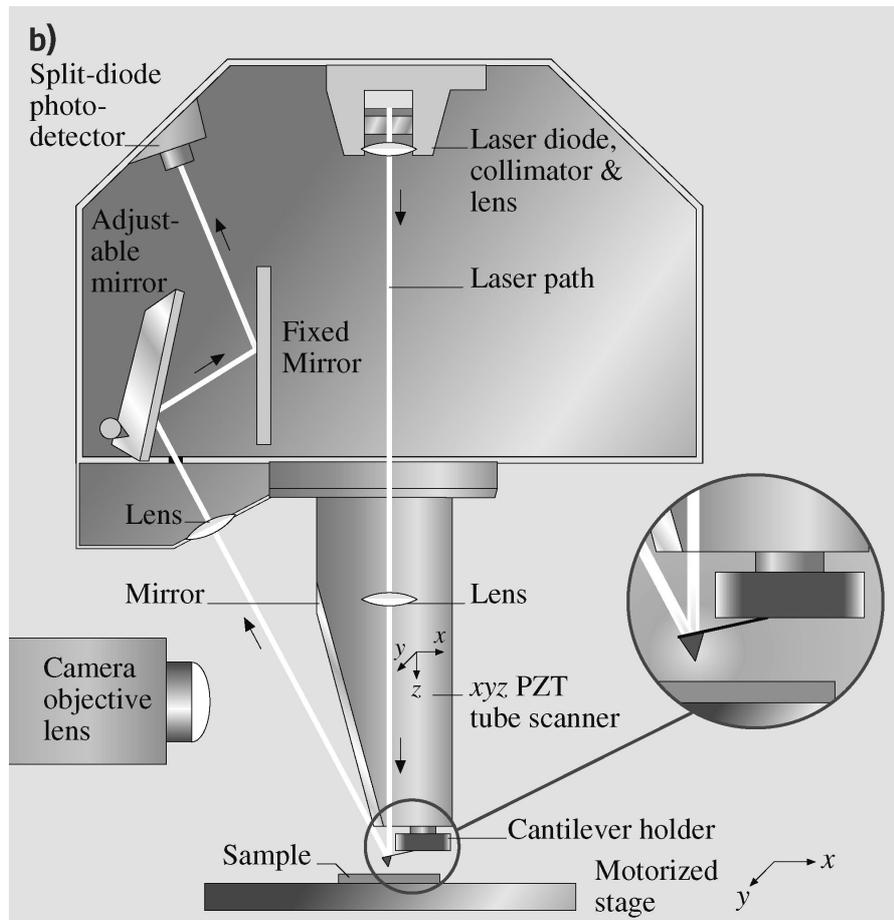


Abbildung 2.9: Typischer Aufbau eines kommerziellen Rasterkraftmikroskops. Aus [29]

2.3 Optische Eigenschaften von metallischen Nanopartikeln

Die Absorption und Streuung von Licht durch Metall Nanopartikel hängt stark mit der Anregung von sogenannten Oberflächenplasmonen zusammen. Mit einem einfachen Modell lassen sich die Oberflächenplasmonen anschaulich darstellen. Durch das elektromagnetische Feld von einfallendem Licht wird der Metallpartikel polarisiert. Die freien Elektronen des Metalls (Leitungselektronen) werden gegenüber den Atomrümpfen verschoben, wodurch ein Dipol entsteht (vgl. Abbildung 2.10). Für dieses Bild wurde die

quasistatische Näherung benutzt. Sie gilt, wenn der Durchmesser des Partikels viel kleiner als die Wellenlänge des Lichts ist. Dann können Phasenunterschiede des elektrischen Feldes innerhalb des Partikels vernachlässigt werden (vgl. Abbildung 2.11).

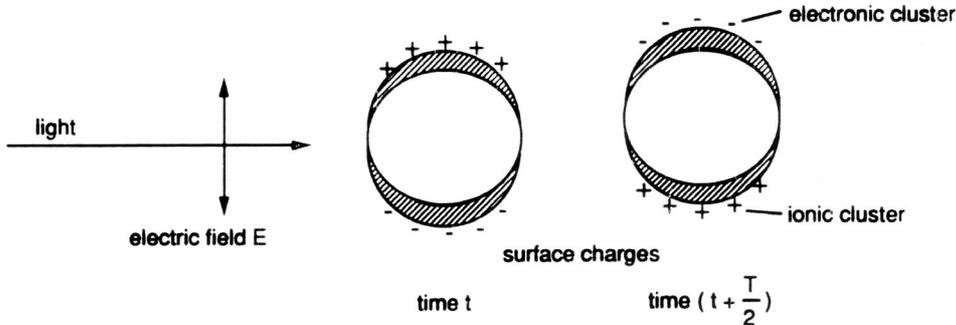


Abbildung 2.10: Polarisation eines Nanopartikels. Die Elektronenwolke wird hier als *electronic cluster*, die Atomrümpfe werden als *ionic cluster* bezeichnet. Aus [30]

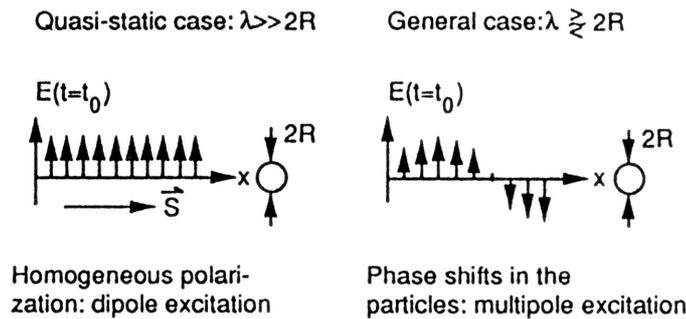


Abbildung 2.11: Zur quasistatischen Näherung. Aus [30]

Genauer wird die Anregung von Metallclustern durch elektrische und magnetische Multipole beschrieben, die Mie-Theorie liefert hierfür die Grundlage [31]. Mie entwickelte sie zur Beschreibung von Absorption und Streuung von Licht durch Cluster zur Erklärung von Extinktionsexperimenten von Steubing [30].

Die Mie-Theorie ist eine elektrodynamische Beschreibung, die Gebrauch von dielektrischen Funktionen $\epsilon(\omega, R)$ macht, die Experimenten oder Modellrechnungen entnommen werden müssen. Die dielektrische Funktion hängt von der Strahlungsfrequenz ω , dem Clusterradius R und Materialkonstanten, die auch von der Größe abhängen können, ab. Sie unterscheidet sich im Allgemeinen von der von makroskopischen Metallen. Die

Bestimmung der Extinktionskoeffizienten geschieht durch die Lösung der Maxwellgleichungen unter Berücksichtigung der Randbedingungen auf der Clusteroberfläche [30]. Für sphärische Partikel in der quasistatischen Näherung findet man für die Gleichung für den Extinktionsquerschnitt σ_{ext} [30]

$$\sigma_{ext} = \frac{9V\epsilon_m^{3/2}}{c} \cdot \frac{\omega\epsilon_2(\omega)}{(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \quad (2.2)$$

ϵ_m ist die Dielektrizitätskonstante der Umgebung des Partikels. V ist sein Volumen. Die Dielektrische Funktion wurde hier in ihren Real- und Imaginärteil zerlegt, also $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. Unter der Annahme des freien Elektronengases (Drude-Sommerfeld-Modell) kann sie geschrieben werden als

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.3)$$

Die Plasmafrequenz ω_p hängt von der Dichte und der effektiven Masse der Leitungselektronen ab. Die Dämpfungskonstante γ hängt von der Dämpfungskonstante im Bulk, vom Partikelradius und von Eigenschaften der Elektronen im Leitungsband ab.

Nicht nur die dielektrische Funktion des Clusters selbst, sondern auch die seiner Umgebung spielt also eine Rolle. Dies hat zur Folge, dass sich die Absorptionsspektren von Metallpartikeln in Medien mit unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten deutlich unterscheiden [30]. Auch die Ligandenhülle eines Nanopartikels hat Einfluss auf seine optischen Eigenschaften, da sie ja seine nächste Umgebung darstellt [32].

Weitere Faktoren, die die optische Anregung beeinflussen, sind die Form des Partikels, die Nähe zu anderen Partikeln und auch Defekte im Kristallgitter des Nanopartikels.

Einfluss der Clustergröße Betrachtet man den Einfluss der Größe eines Nanopartikels auf sein optisches Verhalten, so muss man intrinsische und extrinsische Effekte berücksichtigen. Die intrinsischen Effekte enthalten die Änderung von Materialkonstanten mit Änderung des Partikelradius. Sie treten dann auf, wenn die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen im Metall die Partikelgröße übersteigt [33]. Extrinsisch nennt man die Effekte, die auftreten, wenn der Partikel eine Größe erreicht, in der die Voraussetzung der quasistatischen Näherung nicht mehr erfüllt ist. Man muss dann höhere Multipole mit berücksichtigen [33].

S.Link und M.A.El-Sayed präsentieren Absorptionsspektren von Gold Nanopartikeln verschiedener Größen und beschreiben das Verhalten der optischen Absorption mit der Mie-Theorie [33]. In der Dipolnäherung, wenn ϵ nicht von R abhängt, ändert sich das

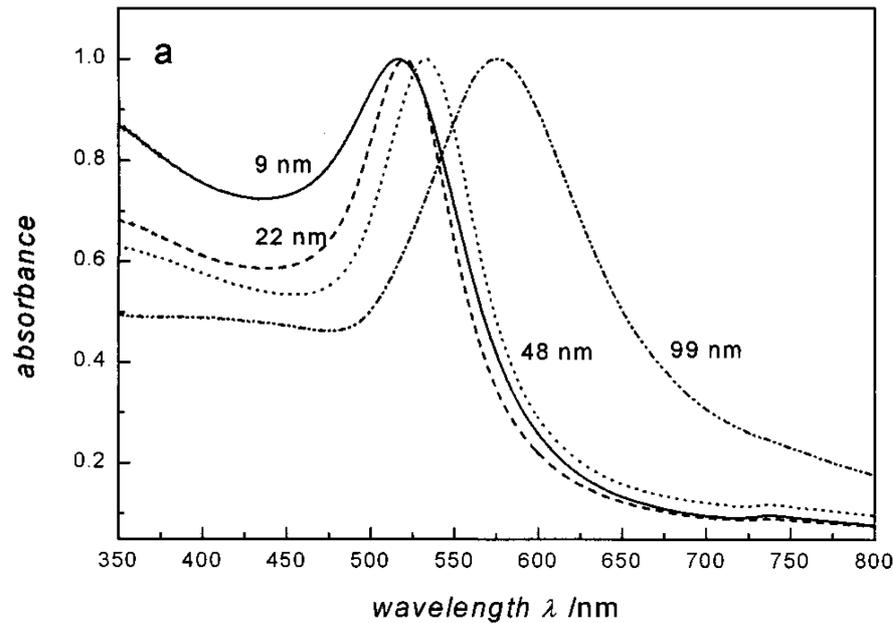


Abbildung 2.12: Absorptionsspektren verschieden großer sphärischer Gold Nanopartikel.
Aus [33]

Absorptionsmaximum nicht und für die Bandbreite des Maximums findet man eine $1/R$ -Abhängigkeit. Allgemein findet man unterschiedliche Ergebnisse für die Verschiebung des Absorptionsmaximums, je nachdem welche Modelle als Grundlage verwendet werden ([30] und [33]).

Die Absorptionsspektren von S.Link und M.A.El-Sayed finden sich in Abbildung 2.12. Man erkennt die Verschiebung des Absorptionsmaximums und die Änderung seiner Breite mit veränderlicher Teilchengröße.

Einen linearen Zusammenhang zwischen der Größe von elliptischen Gold Nanopartikeln⁷ und der Position des Absorptionsmaximums fanden X.Zhang et al. in [34]. Sie untersuchten die Anregung der Nanopartikel im evaneszenten Feld auf einer mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichteten Quarzoberfläche. Die grafische Darstellung ihrer Ergebnisse findet sich in Abbildung 2.13(a).

Einfluss benachbarter Metallcluster In der gleichen Arbeit [34] beschreiben X.Zhang et al. Experimente zur Verschiebung des Maximums der Plasmonenabsorption von zwei

⁷Das Verhältnis von langer zu kurzer Achse ist etwa 1,55 [34]

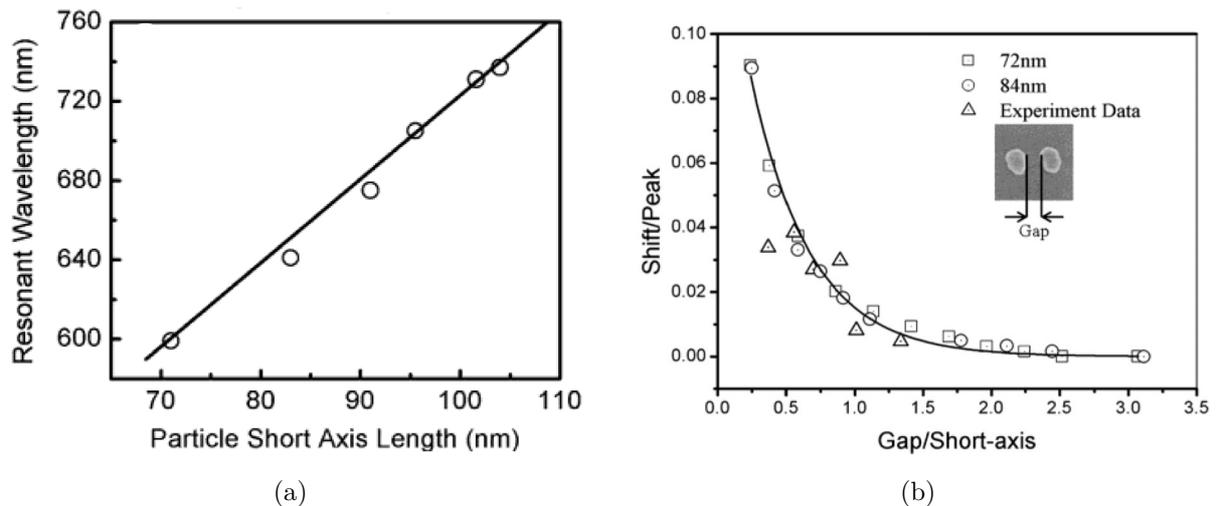


Abbildung 2.13: Ergebnisse aus [34].

- (a) Position des Absorptionspeaks als Funktion der Partikelgröße (Länge der kurzen Achse)
- (b) Verschiebung des Absorptionspeaks als Funktion des Verhältnisses von Partikelabstand zu Partikelgröße. Die Quadrate und Kreise sind Simulationen, die Dreiecke Messergebnisse.

elliptischen Goldpartikeln mit bekannter Größe und definiertem Abstand. Sie brachten die Partikel auf Quarzglas mit einer ITO Schicht, die durch Elektronenstrahlithografie⁸ strukturiert wurde. Die Ergebnisse finden sich in Abbildung 2.13(b). Man erkennt, dass die Verschiebung des Peaks mit abnehmendem Partikelabstand deutlich zunimmt.

Eine theoretische Beschreibung der Oberflächenplasmonenresonanz von einzelnen und zwei gekoppelten Nanopartikeln findet sich in [35].

2.4 Einfluss von Metall Nanopartikeln auf Farbstoffmoleküle

Die Fluoreszenz von Farbstoffmolekülen kann durch die Nähe zu metallischen Objekten beeinflusst werden. Sowohl eine Erhöhung der Fluoreszenz als auch ein Quenching⁹ können beobachtet werden.

In diesem Abschnitt wird zunächst ein Überblick über die Literatur zu diesem Thema

⁸Als Resist wurde Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet.

⁹to quench (engl.): dämpfen, löschen [26]

gegeben. Die Ergebnisse anderer Gruppen werden dargestellt, wobei es sich um experimentelle Resultate und theoretische Beschreibungen handelt. Abschließend werden die Ergebnisse kurz zusammengefasst.

Experimentelle Ergebnisse aus der Literatur Das Quenching von CdSe-Quantendots mit Gold Nanopartikeln in Lösung wird von B.Nikoobakht et al. in [36] beschrieben. Sie untersuchten durch zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie die Fluoreszenzlebenszeit der Quantendots und fanden heraus, dass durch die Anwesenheit von Gold Nanopartikeln diese deutlich reduziert ist und die Intensität abnimmt. Durch den Vergleich von Nanopartikeln verschiedener Form, die unterschiedliche Absorptionsspektren haben, zeigt sich, dass die Quenchrate sinkt, obwohl die Emissionsspektren der Quantendots und die Absorptionsspektren der Nanopartikel einen größeren Überlapp haben. Hieraus schließen Nikoobakht et al., dass das Quenching von Elektronentransfer-Effekten und nicht durch FRET-Effekte dominiert wird.

Den abstandsabhängigen Einfluss eines einzelnen großen Gold Nanopartikels (80 nm Durchmesser), der am Ende einer angespitzten Glasfaser angebracht wurde, auf ein einzelnes in einer PMMA-Schicht eingebettetes Farbstoffmolekül auf einer Glasoberfläche untersuchten L.Novotny et al. [37]. Sie fanden eine Erhöhung der Fluoreszenz, die sie durch MMP-Rechnungen¹⁰ bestätigten. Die grafische Darstellung der Ergebnisse findet sich in Abbildung 2.14. Neben der Erhöhung der Fluoreszenz zeigt sich bei den Rechnungen Quenching bei kleinen Abständen.

Die vom Abstand zu einer mit Gold Nanopartikeln bedeckten AFM-Spitze abhängige Änderung der Fluoreszenz von Quantendots, die im evaneszenten Feld eines TIRF Mikroskops angeregt werden, untersuchten R.Eckel et al. in [38]. Sie fanden ein Quenching der Fluoreszenz, wenn Quantendot und AFM-Spitze in Kontakt kommen. Die Fluoreszenzintensität, die über 30 sec gemittelt wurde, in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Quantendot und Spitze ist in Abbildung 2.15 dargestellt. Neben dem Quenching bei kleinen Abständen erkennt man ein weiteres Minimum der Fluoreszenzintensität bei einem Abstand von etwa 50 nm. Dieser Effekt kann durch die von Nanopartikel und AFM-Spitze veränderte Richtungscharakteristik der Abstrahlung des Farbstoffs erklärt werden. Ohne den Einfluss der Spitze wird ein Großteil des Fluoreszenzlichts in Richtung der Glasoberfläche abgestrahlt, durch die Gegenwart der Spitze verändert sich

¹⁰MMP – Multiple Multipole, hierbei wird ein System durch im Raum verteilte Multipole simuliert.

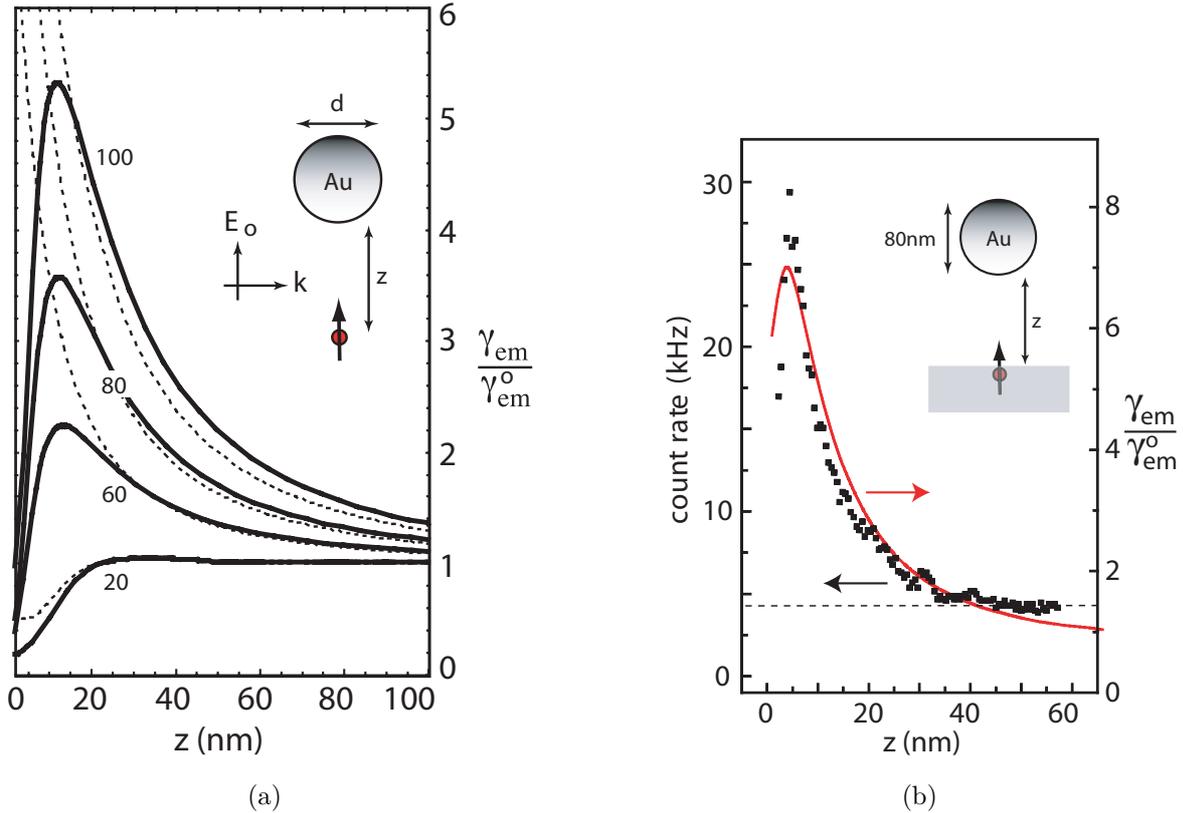


Abbildung 2.14: Normierte Fluoreszenz in Abhängigkeit des Abstands zu einem Nanopartikel. Aus [37].

- (a) MMP-Rechnung für verschiedene Partikeldurchmesser (durchgezogene Linien)
- (b) Messwerte (Punkte) und MMP-Rechnung (Linie)

dieses Verhalten.

Wie sich die Änderung der Fluoreszenz eines Quantendots in der Nähe einer AFM-Spitze, die mit Metall beschichtet oder mit Halbleiter Nanokristallen (InAs) modifiziert wurde, nutzen lässt, um einen erhöhten optischen Kontrast zu erreichen, beschreiben Y.Ebenstein et al. in [15]. Im Experiment werden CdSe/ZnS Quantendots auf eine Glasoberfläche gebracht. Die Fluoreszenz wurde im Hellfeld durch das gleiche Objektiv angeregt und gemessen (Epi-Fluoreszenz). Die AFM-Spitze wurde über die Oberfläche gerastert und die Position der Spitze¹¹ mit dem Fluoreszenzsignal korreliert. Hierdurch

¹¹Es wird sowohl die Position auf der Glasoberfläche sowie die Auslenkung des schwingenden Cantilevers im Tapping-Mode registriert.

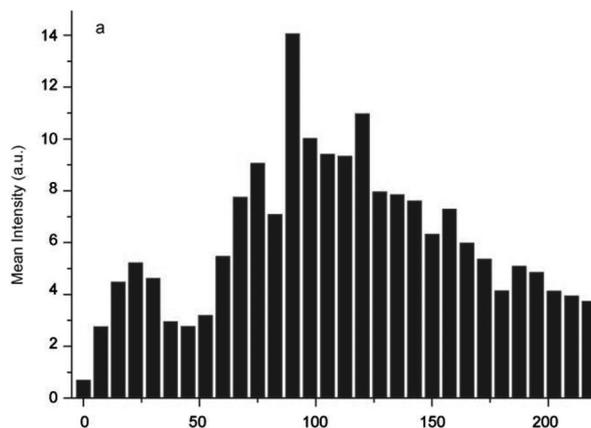


Abbildung 2.15: Mittlere Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit des Abstands (in nm) zwischen Quantendot und AFM-Spitze. Aus [38]

lassen sich optische Aufnahmen mit hohem Kontrast und hoher Auflösung erzielen. Durch das Quenching des Farbstoffs in der Nähe der AFM-Spitze kann ein einzelner Quantendot mit einer Auflösung von 27 nm abgebildet werden (vgl. Abbildung 2.16). Für die Fluoreszenz in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Quantendot und Spitze fanden Ebenstein et al. einen ähnlichen Zusammenhang wie L. Novotny et al. [37], wobei sie die Messwerte schlecht in Übereinstimmung mit berechneten Werten bringen können, da das System, das als Grundlage ihrer Rechnungen dient, sich von dem Messaufbau stark unterscheidet. Statt der Spitze wird eine planare Fläche, die dem Farbstoff gegenübersteht, simuliert.

Weitere Arbeiten beschäftigen sich mit der Fluoreszenz von Quantendots in der Nähe von periodisch nanostrukturiertem Silber [39] und Gold [40] und mit Quantendots in Gold Nanocavitäten mit kleiner Öffnung, durch die Fluoreszenz angeregt und gemessen wird [41].

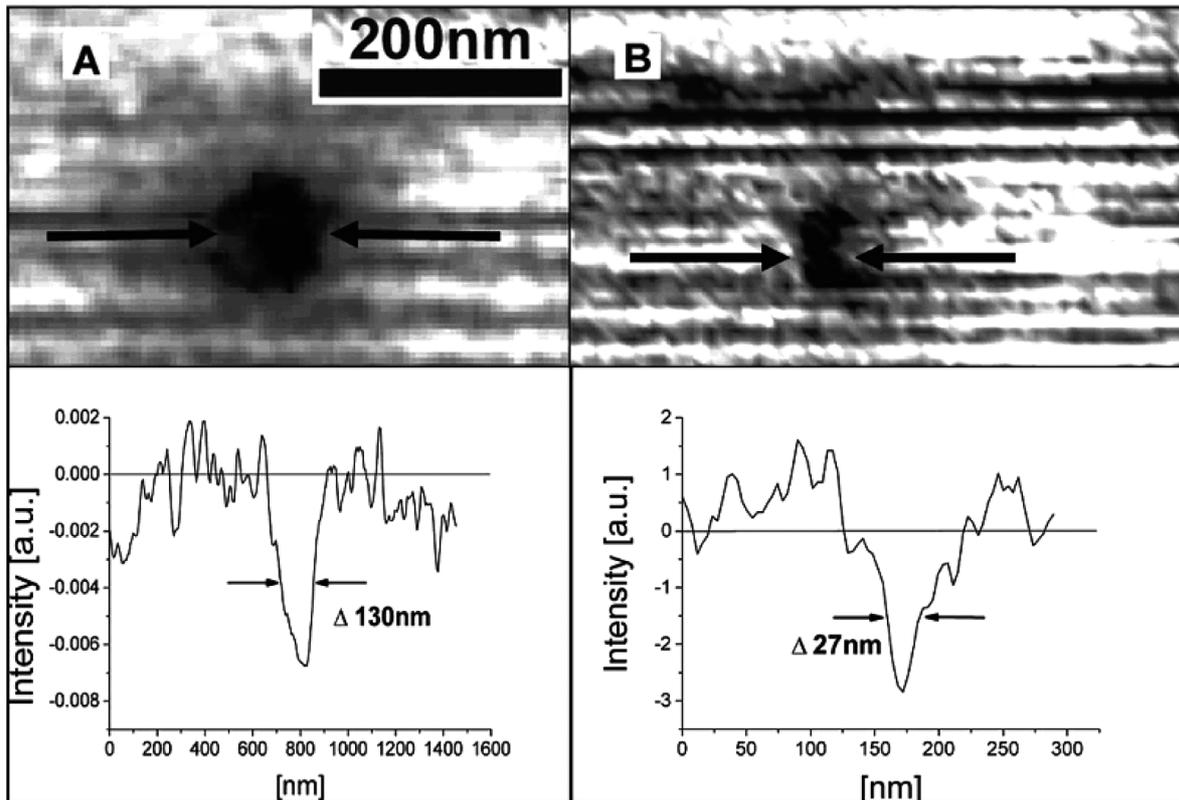


Abbildung 2.16: Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Position der AFM-Spitze beim Scan im Contact-Mode. Die oberen Bilder enthalten die Intensitäten beim 2D-Scan, die unteren einen Linienscan. Für (A) wurde eine mit Platin bedeckte Spitze, für (B) eine mit InAs Nanokristallen modifizierte AFM-Spitze verwendet. Aus [15]

Theoretische Beschreibungen P.C.Das und A.Puri untersuchten die Anregung und Abstrahlung eines Farbstoffmoleküls (Dipol) in der Nähe eines Metall Nanopartikels mit Hilfe von Energieerhaltungssätzen und berechnen die Fluoreszenz in Abhängigkeit des Abstands zum Nanopartikel [42].

Das System, das als Grundlage für die Rechnungen dient, ist in Abbildung 2.17(a) dargestellt. In diesem Drei-Level-System ist G der Grundzustand und A und B sind angeregte Zustände, wobei zwischen A und B ein strahlungsloser Übergang stattfindet. ω_i ist die Frequenz des anregenden Lichts, ω_f ist die des abgestrahlten Lichts. Die Übergangsraten Γ geben die Wahrscheinlichkeiten an, mit denen ein Übergang zwischen den Zuständen stattfindet. Dieses System erlaubt nicht nur die Berechnung der Fluoreszenz, sondern bietet auch Einblick in die Vorgänge im Molekül, die durch die Absorptions- und Emis-

sionsraten und die Besetzungen der Zustände G, A und B gegeben sind. Abbildung 2.17(b) zeigt die Fluoreszenz als Funktion des Abstands des Moleküls von einem Silberpartikel mit 40 nm Durchmesser für verschiedene Leistungen des eingestrahlichten Lichts.

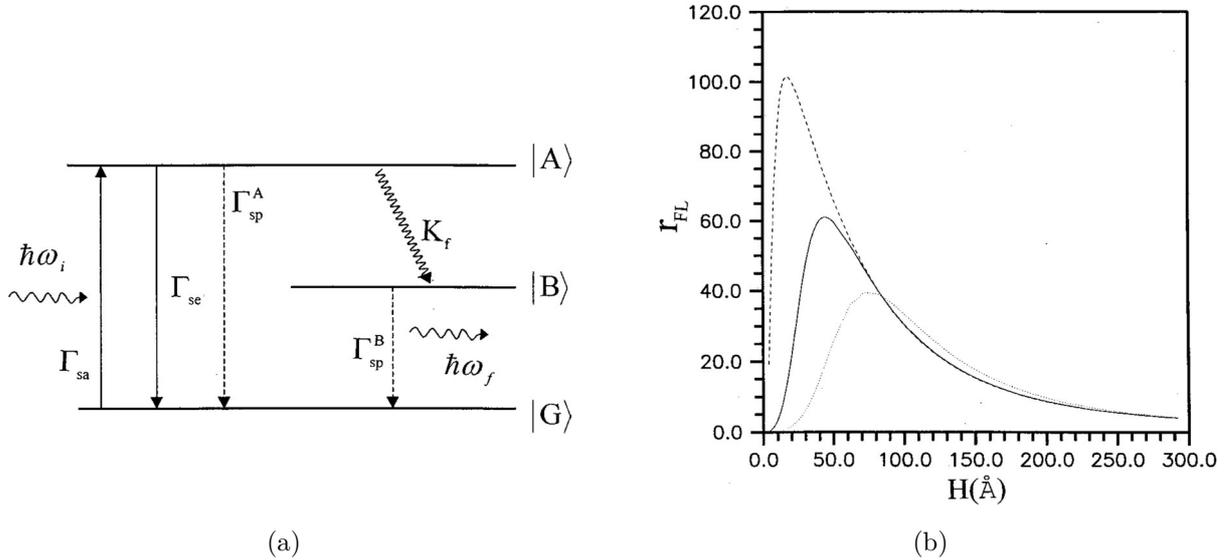


Abbildung 2.17: (a) Schematisches Diagramm eines Drei-Level-Systems. Aus [42]

(b) Fluoreszenz eines Farbstoffs in Abhängigkeit des Abstands zu einem Silberpartikel mit Durchmesser 40 nm. Die Energie des anregenden Lichts ist 3,48 eV ($\lambda = 356,3$ nm), die des Fluoreszenzlichts 3,45 eV ($\lambda = 359,7$ nm). Die drei Kurven entsprechen unterschiedlichen Anregungsleistungen. Aus [42]

Zwischen strahlender und strahlungsloser Abgabe von Energie eines Dipol-Emitters in der Nähe eines Metall Nanopartikels unterscheiden R.Carminati et al. in [43]. Sie haben eine analytische Formel zur Berechnung von Übergansraten bei strahlungslosen Übergängen (Γ_{NR}) und Übergängen, bei denen Strahlung emittiert wird (Γ_R), hergeleitet, wobei sie die Green-Funktion G des Systems aus Molekül und Nanopartikel berechneten¹². Die Green-Funktion verbindet einen elektrischen Dipol p an einer Stelle r' mit dem elektrischen Feld E an einer Stelle r

$$E(r) = G(r, r', \omega) \cdot p(r') \quad . \quad (2.4)$$

Bei den Berechnungen von Carminati et al. wird die Anregung des Moleküls nicht berücksichtigt. Sie differenzieren nur zwischen den unterschiedlichen Zerfallswegen Γ_R

¹²NR steht für non-radiative, während R für radiative steht.

und Γ_{NR} bei Variation des Abstands R vom Dipol-Emitter zum Nanopartikel. Sie finden, dass die Übergangsrates beim strahlungslosen Übergang Γ_{NR} proportional zu R^{-6} ist. Γ_{R} ist proportional zu R^{-3} , sofern der Dipol nicht bei der Resonanzfrequenz des Partikels abstrahlt. In diesem Fall ist Γ_{R} proportional zu R^{-6} . Carminati et al. zeigten, dass für kurze Distanzen der strahlungslose Übergang dominiert, was einem Quenching des Dipols entspricht.

Zusammenfassend lässt sich Folgendes festhalten. Bei der Änderung der Fluoreszenz in der Nähe von metallischen Nanopartikeln treten im Wesentlichen zwei unterschiedliche Effekte auf. Auf der einen Seite kann ein Quenching stattfinden, was durch Energieübertragung zum Metall oder Elektronentransfer, z.B. die Besetzung des Loch-Zustandes im Valenzband eines Quantendots durch ein Elektron des Metalls, verursacht werden kann. Auf der anderen Seite kann sich eine Fluoreszenzerhöhung aus der lokalen Felderhöhung in der Nähe des Nanopartikels ergeben, da der Farbstoff im höheren Feld stärker angeregt wird. Es hat sich gezeigt, dass Gold und Silber besonders gut geeignet sind, die Fluoreszenz von Farbstoffen zu modulieren.

Der abstandsabhängige Einfluss von einzelnen kleinen¹³ Metall Nanopartikeln auf die Fluoreszenz von Farbstoffen ist bisher nicht untersucht worden.

¹³Im Größenbereich weniger Nanometer

2.5 Gold Nanopartikel

Als Gold Nanopartikel¹⁴ bezeichnet man eine feste Ansammlung von Goldatomen, deren Größe zwischen 1 nm und 100 nm liegt. Sie können verschiedene Formen haben, z.B. Gold Nanosphären, -stäbchen, -polyeder und -prismen [32, 48, 44]. Gold Nanopartikel wurden aufgrund ihrer optischen Eigenschaften schon im 5. Jahrhundert v.Ch. zum Färben von Glas und Keramik eingesetzt [32]. Bei einer Wellenlänge von 530 nm besitzen Gold Cluster einer Größe von 5-20 nm aufgrund von Oberflächenplasmonenresonanz eine besonders starke Absorption, was zu einer tiefroten Farbe führt. Heute werden sie auf molekularer Ebene als Emitter und Empfänger von Energie eingesetzt, wobei auch die Oberflächenplasmonen eine entscheidende Rolle spielen. So können sie die optischen Eigenschaften von einzelnen Fluorophoren deutlich beeinflussen.

Gold Nanopartikel werden durch ihre Größe, die Größenverteilung, ihre Form und die Art der sie stabilisierenden Liganden charakterisiert.

Im nächsten Abschnitt wird die Synthese von Gold Nanopartikeln dargestellt. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf den für diese Arbeit benutzten Präparationsmethoden.

2.5.1 Synthese von Gold Nanopartikeln

Gold Nanopartikel können auf verschiedene Arten hergestellt werden [44]-[52]. Eine der ersten Methoden zur Herstellung von Gold Kolloiden mit einer schmalen Größenverteilung (Monodispersität) wurde von G.Frens (1973) beschrieben¹⁵. Diese Methode ist inzwischen ein Standard für die Synthese von Goldpartikeln in wässriger Lösung mit einer labilen Ligandenhülle [32].

Die chemische Reaktion, die bei der Herstellung der Nanopartikel stattfindet, ist die Reduktion von Gold(III) zu Gold(0). Die Zahl in Klammern gibt die Oxidationsstufe des Goldes an.

Bei den hier ausgewählten Methoden wird als Ausgangsstoff der Synthese Goldchlorid Hydrat (HAuCl_4) benutzt¹⁶. Dies ist ein Komplex aus einem dreifach positiv geladenen Goldion und vier Chloridionen (Cl^-). Das Proton (H^+) dient zum Ausgleich der Ladung. Bei G.Frens ist das Reduktionsmittel Citronensäure, die als Trinatriumcitrat zu einer

¹⁴Synonyme für Gold Nanopartikel sind Gold Kolloide, Cluster und Nanokristalle

¹⁵Der von G.Frens bei *Nature Physical Science*, 241, p.20 veröffentlichte Artikel ist weder in der Bibliothek der Universität Bielefeld noch online verfügbar (Digitalisierung vorraussichtlich 2008).

Die Synthesevorschrift findet sich z.B. bei [53]

¹⁶Die Bezeichnung Goldchlorid Hydrat wird vom Hersteller (Fluka) verwendet. Üblich ist auch die Bezeichnung als Tetrachlorgoldsäure.

Lösung des Goldchlorid Hydrat gegeben wird. Neben ihrer Funktion als Reduktionsmittel dienen die Citrationen hier auch als Stabilisator. Die Ionen lagern sich um den Goldpartikel an, wodurch er eine negative Ladung erhält. Das heißt, dass die einzelnen Partikel sich elektrostatisch abstoßen, was eine Aggregation verhindert. Durch das Verhältnis von Goldchlorid zu Citrat kann die Größe der Partikel eingestellt werden. Die Durchführung der Synthese nach G.Frens wird in Abschnitt 3.2 beschrieben.

Eine andere sehr einfache Methode zur Herstellung von Gold Nanopartikeln wurde von A.Pal beschrieben [49]. Hier wird das Gold(III) in der Gegenwart von Triton X-100 (einem Detergens) und unter Bestrahlung mit UV-Licht zu Gold(0) reduziert. Eine Abbildung der Molekülstruktur von Triton X-100 findet sich in Abbildung 2.18. Wie bei der Reduktion mit Citrat dient auch hier das Triton X-100 sowohl als Reduktionsmittel als auch als Stabilisator. Der hydrophobe Teil des Moleküls (in der Abbildung links inklusive der Phenolgruppe) lagert sich an das Gold an, sodass der hydrophile Polyethylenglycol (PEG)-Schwanz in die wässrige Lösung reicht. Vermutlich lagern sich auch Chloridionen an das Gold an, was für eine negative Ladung der Partikel sorgt. Mit dieser Methode lassen sich monodisperse Nanopartikel mit einer Größe von 5-23 nm herstellen [50].

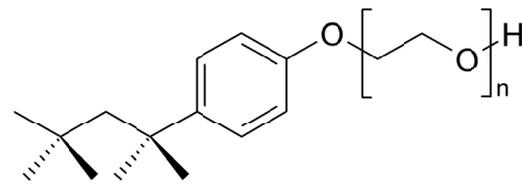


Abbildung 2.18: Strukturformel von Triton X-100, $n=9-10$. Aus [54]

Eine Erweiterung der Methode von A.Pal wird von T.K.Sau et al. beschrieben [50]. Hier werden nach A.Pal hergestellte Partikel als Saatkristalle zur weiteren Vergrößerung benutzt. Das Wachstum der Saatkristalle erfolgt durch die Reduktion von Goldchlorid Hydrat mit Ascorbinsäure. Die Ascorbinsäure ist selbst nicht stark genug das Gold(III) ohne Saatkristall zu reduzieren, daher bleibt die Monodispersität erhalten. Mit dieser Methode lassen sich Goldcluster mit einer Größe von 20-110 nm herstellen.

2.5.2 Immobilisierung von Gold Nanopartikeln auf Silizium

Nanopartikel können auf verschiedene Arten auf Silizium immobilisiert werden. Adsorption ist die einfachste Methode, Teilchen oder Moleküle auf Oberflächen zu bringen. Da sie aber äußerst unspezifisch ist, wird sie hier ausgeschlossen. Wie sich später zeigen wird, müssen sogar besondere Vorkehrungen getroffen werden, um unspezifische Adsorption auf dem Siliziumsubstrat zu verhindern. Andere Methoden bedienen sich der

Oberflächenmodifikation über die Bedeckung des Siliziums mit Silanen. Sie sollen hier genauer betrachtet werden.

Die Bezeichnung Silane leitet sich vom Namen des Silan-Moleküls (SiH_4) ab. Die hier verwendeten Silane enthalten drei Abgangsgruppen, die eine Bindung des Siliziums an die Silanol-Gruppen (Si-O-H) an der oxidierten und hydrophilisierten Siliziumoberfläche ermöglicht¹⁷ und eine Alkylkette, mit einer endständigen funktionellen Gruppe. Die Strukturformeln der hier verwendeten Silane findet sich in Abbildung 2.19.

Bei der Verwendung einer Monoschicht eines Aminosilans (z.B. (3-Aminopropyl)triethoxysilan, APTES) auf dem Silizium wird eine elektrostatische Anziehung zwischen der Oberfläche und den Goldpartikeln erreicht¹⁸ [56]-[62]. Die pH-Abhängigkeit der Bedeckung mit Gold Nanopartikeln auf einer Amino-funktionalisierten Oberfläche wurde von T.Zhu et al. untersucht [59]. Die Verwendung von Mercaptosilanen (z.B. (3-Mercaptopropyl)triethoxysilan, MPTES oder (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan, MPTMS) ermöglicht eine kovalente Bindung der Gold Nanopartikel an die Oberfläche über die Thiolgruppe des Silans [56, 57, 61, 62].

Darüber hinaus kann die Immobilisierung über Cyano- [61, 62], Pyridyl- [57, 60, 61] oder Diphenylphosphino-Gruppen [61] erfolgen.

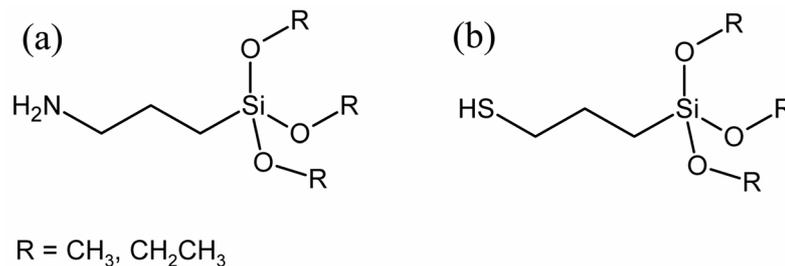


Abbildung 2.19: Strukturformeln verschiedener Silane

Silan mit drei Ethoxy- oder Methoxy-Gruppen und einer Propylkette mit endständiger Amino-Gruppe (a) oder Thiol-Gruppe (b)

¹⁷Die Oxidation von Silizium kann mit einer Säure, z.B. konzentrierter Schwefelsäure oder mit elektrochemischer Oxidation erfolgen.

¹⁸Die für diese Arbeit verwendeten Lösungen von Gold Nanopartikeln hatten alle einen pH-Wert unter 6. Bei diesem pH-Wert ist die Aminogruppe einfach positiv geladen $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3^+$ ($\text{pK}_a=7,5$) [55]. Die Goldpartikel sind in ihren wässrigen Lösungen durch die Anlagerung der Liganden negativ geladen.

2.6 Nanostrukturierung von Silizium

Um Nanopartikel ortsselektiv an einer Oberfläche binden zu können, muss die Oberfläche so verändert werden, dass die Chemie an diesem Ort im Gegensatz zur restlichen Oberfläche eine spezifische Bindung ermöglicht. Es gibt zahlreiche Methoden dies zu erreichen, unter ihnen die Strukturierung mit Licht, mit Elektronen- oder Ionenstrahlen. Außerdem besteht die Möglichkeit der direkten Manipulation der Oberfläche mit einer Sonde. Diese ist unter dem Namen Rastersondenlithografie bekannt. Eine gute Übersicht über die Rastersondenlithografie geben S.Krämer et al. in [63].

Um am Ende einer Silizium AFM-Spitze einen Bereich schaffen zu können, an dem ein Nanopartikel selektiv binden kann, muss eine Strukturierungsmethode gewählt werden, die Strukturen im Nanometerbereich erzeugen kann. Hierfür eignen sich die Elektronen- und Ionenstrahlolithografie und die Rastersondenmethoden. Da die AFM-Spitze selbst eine Sonde zum mechanischen Abtasten von Oberflächen ist, bieten sich Methoden an, bei denen die Strukturierung durch Kontakt zwischen Oberfläche und Sonde hervorgerufen wird.

Eine solche Methode ist die Nanooxidation von Silizium¹⁹ [64]-[69]. Hier wird durch Anlegen einer Spannung zwischen Siliziumoberfläche (Anode) und Sonde²⁰ (Kathode) unter Umgebungsbedingungen²¹ Siliziumoxid auf der Oberfläche erzeugt. Die Größe der Oxidstruktur liegt zwischen 25 nm und 100 nm im Durchmesser und 0,5 nm bis 3 nm in der Höhe und hängt von der Größe und Dauer der angelegten Spannung sowie von der Luftfeuchtigkeit ab. Die Oberfläche des Oxids ist reich an OH-Gruppen, hierdurch wird sie hydrophil [55, 67, 68]. Zheng et al. haben gezeigt, dass sich einzelne Goldpartikel an durch Nanooxidation definierten Stellen binden lassen [55].

Mit dieser Methode kann auch die Sonde selbst strukturiert werden. Wird die Siliziumoberfläche durch eine Platinoberfläche ersetzt und eine AFM-Spitze aus Silizium als Sonde genommen, so kann durch Umkehrung der Spannung am Ende der AFM-Spitze Siliziumoxid entstehen. Um eine selektive Bindung von Nanopartikeln an dieser oxidierten Struktur zu erreichen, kann diese über Silane modifiziert werden. Damit die Silane nicht auch am Rest der AFM-Spitze binden, wird diese vor der Nanooxidation mit einer Schutzschicht bedeckt. Diese Schutzschicht muss so beschaffen sein, dass sie den Ablauf der Oxidationsreaktion nicht verhindert. Diese Voraussetzung wird von einer Mono-

¹⁹Die Nanooxidation wird auch als *Field Induced Oxidation* (FIO) und *Anodization* bezeichnet. In Verbindung mit einer Schutzschicht, die durch die Oxidation entfernt wird, spricht man auch von *Nanodegradation*.

²⁰Als Sonde kann z.B. eine mit Platin bedampfte AFM-Spitze dienen.

²¹Das heißt bei Raumtemperatur in Luft mit einer rel. Luftfeuchte von etwa 50%.

schicht eines Alkylsilans, z.B. Octadecyltrichlorsilan (OTS) auf der Oberfläche erfüllt [64, 66, 55]. Eine schematische Darstellung der Nanooxidation einer AFM-Spitze findet sich in Abbildung 2.20. Details zum Protokoll finden sich in Abschnitt 3.4 und 3.5.

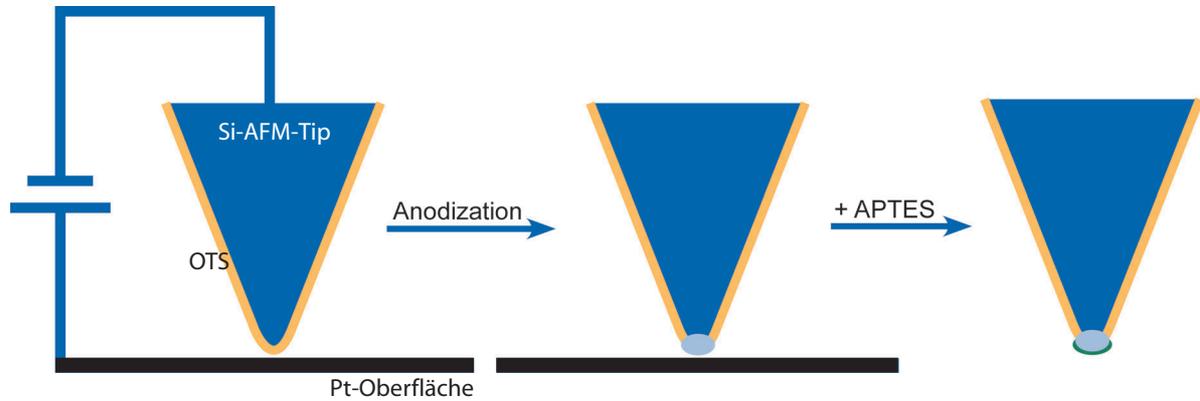


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung der Nanooxidation. Beim Anlegen der Spannung wird die Schutzschicht aus Octadecyltrichlorsilan (OTS) zerstört und Oxid an der Spitze gebildet.

2.7 Elektrochemische Deposition von Metallen auf Silizium

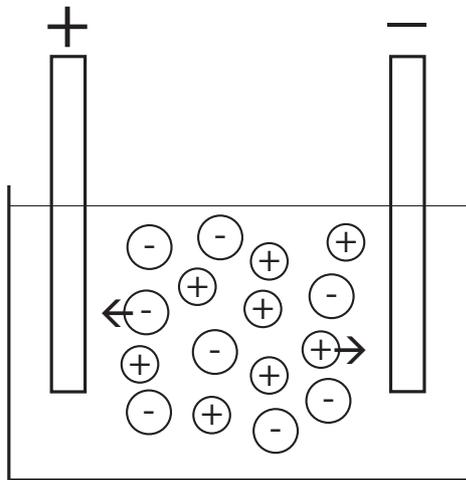


Abbildung 2.21: Schema der Elektrolyse

Mit Hilfe elektrischer Felder können Ionen in elektrolytischen Lösungen bewegt werden; sie wandern zur umgekehrt geladenen Elektrode (vgl. Abbildung 2.21). Ist das Potential an der Oberfläche der Elektrode stark genug, so kann das Ion Elektronen aufnehmen oder abgeben und so zum ungeladenen Atom reduziert oder oxidiert werden. Sind die Elemente wie im Fall von Gold oder Silber bei Raumtemperatur Feststoffe, so können sie an der Elektrode abgeschieden werden.

Das Potential an der Elektrodenoberfläche ist nicht nur durch eine von außen angelegte Spannung bestimmt, sondern wird auch von Reaktionen der Lösung mit der Elektrode [70] und im Fall einer Siliziumelektrode von der Raumladungszone an ihrer Oberfläche [71] beeinflusst²². Auch der pH-Wert

der Lösung hat einen Einfluss auf das Oberflächenpotential von Silizium [71].

Der Potentialverlauf für n-Silizium in Kontakt mit einem Elektrolyten ist in Abbildung 2.22(a) dargestellt. Das Redoxpaar Metall/ Metallion wird als Elektronendonator- bzw. Akzeptor-Zustand mit einer gaußförmigen Verteilung der Energiedichte dargestellt. In der Mitte zwischen Akzeptor- und Donor-Zustand liegt das Gleichgewichtspotential. Die Energiebänder des Siliziums verbiegen sich an der Oberfläche derart, dass die Fermienergie des Siliziums mit diesem Gleichgewichtspotential übereinstimmt [71]. Durch die Verbiegung der Bänder entsteht eine Raumladungszone an der Oberfläche des Siliziums. Das Energieschema für den Fall der Edelmetalle Gold und Silber ist in Abbildung 2.22(b) gezeigt. Die Edelmetalle haben ein positives Gleichgewichtspotential, was eine Injektion von Löchern in das Valenzband und somit eine Deposition des Metalls am Silizium ermöglicht [71].

Das Wachstum von Metallen auf Siliziumoberflächen wird in vielen Fällen durch ein Volmer-Weber-Wachstum bestimmt. Dies ist die spontane Bildung von 3D-Strukturen des Metalls auf dem Substrat [71].

²²Die Bändertheorie von Festkörpern und die Eigenschaften von Silizium sind z.B. bei [72] zu finden.

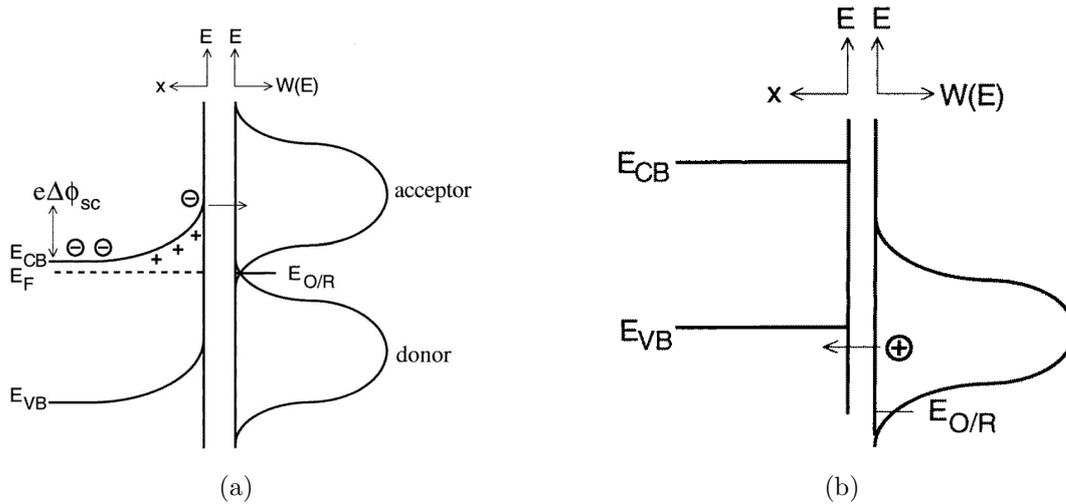


Abbildung 2.22: Energieband-Diagramm für n-Si in Kontakt mit einem Elektrolyten.
Aus [71]

Abbildung 2.23(a) zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von elektrolytisch deponiertem Gold auf Silizium. Das Gold wurde aus einer 50 mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ -Lösung mit 1 M KCN (pH 14) bei einem Potential von -1,26 V (vs. Ag/AgCl)²³ für 15 sec abgeschieden. Man erkennt unterschiedlich große Goldablagerungen auf der Oberfläche [71].

Elektrolytische Abscheidungen von Silber auf Silizium zeigt die rasterkraftmikroskopische Aufnahme in Abbildung 2.23(b). Ein Potential von -0,8 V (vs. Ag/Ag^+)²⁴ wurde für 12 msec angelegt, um das Silber aus einer Lösung von 1 mM AgClO_4 in Acetonitril abzuscheiden. Die Aufnahme zeigt einen Bildausschnitt von $3 \times 3 \mu\text{m}$ [74].

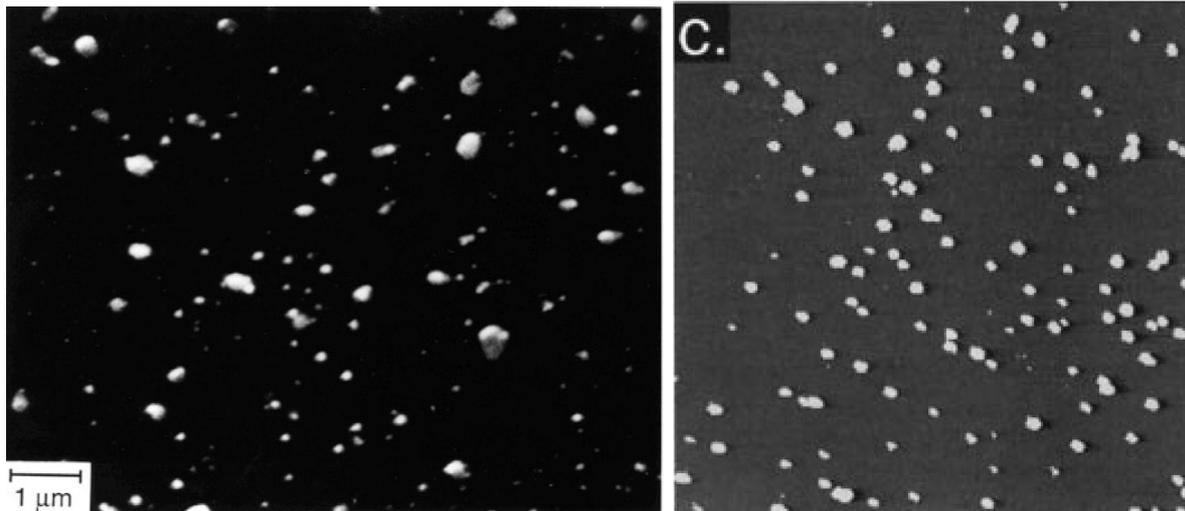
Bei der elektrolytischen Abscheidung von Metallen an AFM-Spitzen muss noch die Form der Spitze berücksichtigt werden. Am Ende der Spitze ist eine Überhöhung des elektrischen Feldes zu erwarten [75]. Im elektrostatischen Fall einer geladenen Kugel (Ladung Q) mit Radius r gilt für das Potential Φ [75]

$$\Phi = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 \cdot r} \quad (2.5)$$

Bei einem kleinen Krümmungsradius der Spitze von 5-10 nm ist also mit einem hohen elektrischen Potential zu rechnen.

²³Bei elektrochemischen Messungen wird das Potential immer in Bezug auf eine Referenzelektrode angegeben, die ein definiertes Potential hat. Die Ag/AgCl Standardelektrode besteht aus Silber in einer 1 M Silberchloridlösung [73].

²⁴Als Referenzelektrode wurde ein Silberdraht im Elektrolyten verwendet.



(a) Golddeposition, REM-Aufnahme. Aus [71]

(b) Silberdeposition, AFM-Aufnahme.
Aus [74]

Abbildung 2.23: Elektrolytisch abgeschiedene Metalle auf Silizium

2.8 Das Rasterelektronenmikroskop (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) ist ein Gerät, das Oberflächentopografie und auch Materialunterschiede an der Oberfläche hochauflösend (im Nanometerbereich) abbilden kann. Im Folgenden wird kurz die Funktionsweise des REM dargestellt, wobei auf den Einfluss des Abbildungsprozesses auf die zu untersuchende Probe eingegangen wird. Eine ausführliche Beschreibung der Elektronenmikroskopie im Allgemeinen findet sich z.B. in [76]; eine Beschreibung des REM findet sich z.B. bei [77].

2.8.1 Funktionsweise des REM

Im REM wird die Probe von einem auf die Probenoberfläche fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Der Elektronenstrahl wird durch thermische Emission in einer Glühkathode erzeugt. Die Elektronen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt und der Strahl wird durch Blenden und magnetische Linsen gebündelt. Die Elektronen, die auf der Oberfläche auftreffen, können dort Sekundärelektronen auslösen, die von einem Detektor neben der Probe registriert werden. Der Topografiekontrast entsteht durch unterschiedliche Ausrichtung der Probenoberfläche zum Detektor. Ist die Oberfläche dem Detektor zugewandt, werden viele Sekundärelektronen registriert. Von

Flächen, die dem Detektor abgewandt sind, werden nur wenige Elektronen registriert. Der Elektronenstrahl wird über Ablenkeinheiten über die Oberfläche gerastert. Zu jedem Bildpunkt ist durch das Signal am Detektor ein Helligkeitswert gegeben, der auf einem Monitor ausgegeben, oder digital gespeichert werden kann. Eine schematische Darstellung von einem REM mit Analoger Bildausgabe findet sich in Abbildung 2.24.

Neben dem Kontrast der durch die unterschiedliche Orientierung der Probenoberfläche zum Detektor entsteht, kann auch Kontrast durch unterschiedliche Materialien entstehen.

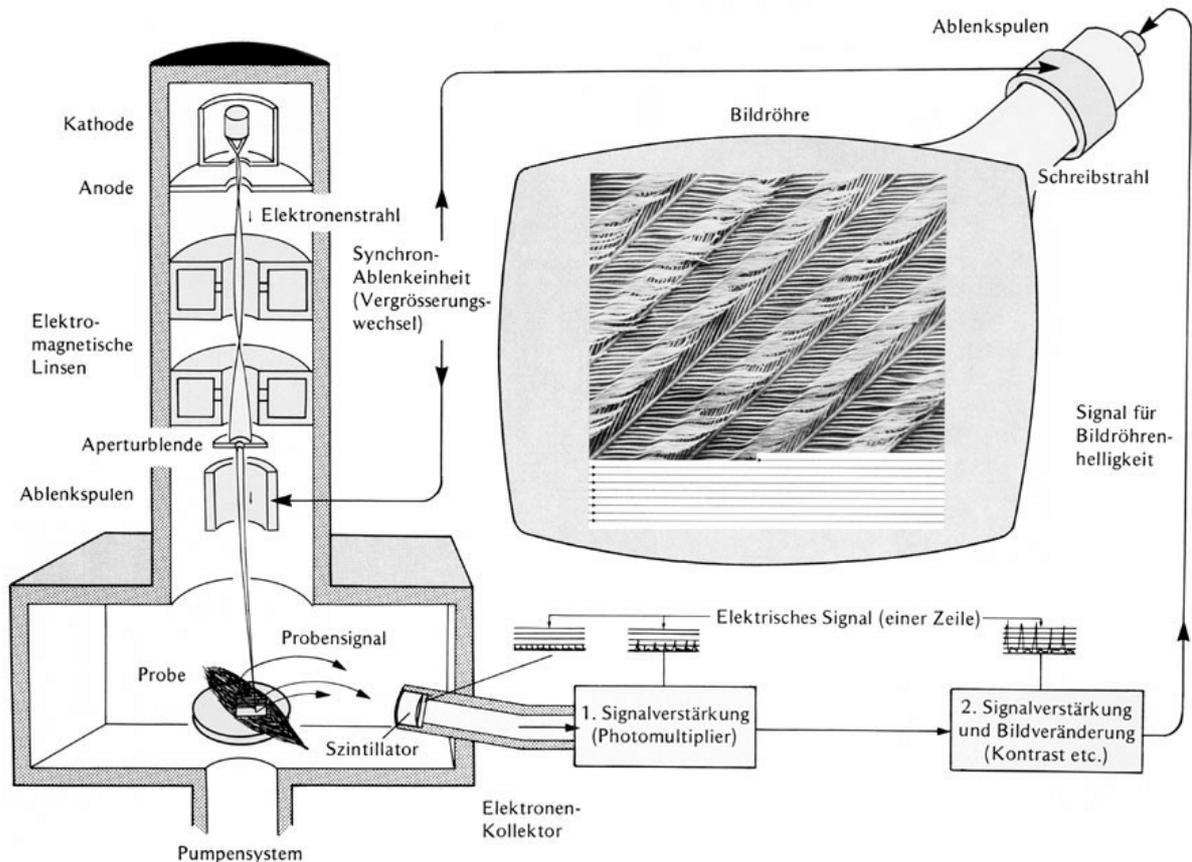


Abbildung 2.24: Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops. Aus [78]

2.8.2 Einfluss des Elektronenstrahls auf die Probe

In ihrer Arbeit über die Anwendung eines Rasterelektronenmikroskops zur Materialbearbeitung durch lokales Erhitzen einer Probe im Elektronenstrahl, beschreiben Il-Han Hwang und Suck-Joo Na [79], welche Faktoren Einfluss auf die Wärmeentwicklung beim Abbilden im REM haben. Die Energie des Elektronenstrahls, die gegeben ist durch die Beschleunigungsspannung V , den Strom I_P , der aufgrund der auftreffenden Elektronen

durch die Probe fließt und die Zeit, die für den Messvorgang benötigt wird, wird zum Teil an die Probe weitergegeben, wo sie durch Dissipation zu einer Erwärmung der Probe führt. Außerdem hat die Eindringtiefe d der Elektronen und der Energieverlust durch rückgestreute Elektronen η Einfluss auf die Wärme.

Hwang und Na finden für die Wärme Q , die sich bei einem Scan der Fläche A in der Probe entwickelt

$$Q = \frac{(1 - \eta)V \cdot I_P}{A \cdot d} \cdot K \quad . \quad (2.6)$$

K ist ein dimensionsloser Faktor, der die für eine Scanlinie und für den gesamten Scan benötigten Zeiten enthält (vgl. Abbildung 2.25).

$$K = \frac{(T_3 - T_2 + T_1) \cdot T_1}{T_2 \cdot T_3} \quad (2.7)$$

Die Eindringtiefe d hängt auch von der Beschleunigungsspannung ab. Nach [80] ist

$$d = \frac{2,76 \cdot 10^{-2} \cdot A \cdot V^{1,67}}{\rho \cdot Z^{0,89}} \quad . \quad (2.8)$$

A und Z sind die atomare Masse und Kernladung und ρ ist die Dichte des Materials. Insgesamt ist Q also proportional zu $V^{0,67}$.

In Abschnitt 4.5.2 wird gezeigt, dass die durch den Elektronenstrahl erzeugte Wärme ausreichen kann, die hier untersuchten Proben deutlich zu verändern. Der Gleichung 2.6 entnehmen wir, dass die Wärme geringer wird, wenn die Spannung und der Strom kleiner gewählt werden. Außerdem sehen wir, dass die Wärme größer wird, wenn die untersuchte Fläche A kleiner wird. Bei höheren Auflösungen wird sich die Probe also stärker erhitzen.

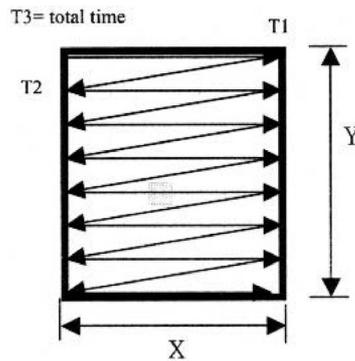


Abbildung 2.25: Zur Scanzeit. Aus [79]

3 Materialien und Methoden

3.1 Geräte

REM Als Rasterelektronenmikroskop wurde ein *JEOL JSM-880 Scanning Microscope* verwendet. Die Daten wurden Digital mit dem *Digital Image Processing System (DIPS), Version 2.3.3.0, point electronic GmbH* aufgezeichnet. Das Gerät wurde nach Anleitung des Herstellers justiert und bedient. Eine wesentliche Begrenzung der Auflösung waren Bewegungen des Bildes. Sie konnten verringert werden, wenn die Probe mehrere Stunden im REM gelassen wurde und wenn die Steuerelektronik nicht ausgeschaltet wurde. Die digitalisierten Bilder wurden mit einer Standard Bildbearbeitungssoftware invertiert.

AFM Als Rasterkraftmikroskop wurde ein *Multimode II* mit einem *NanoscopeIIIa*-Controller und der Controllersoftware Version 5.12r2 von *Digital Instruments* verwendet. Für topografische Abbildungen dienten *BS-Tap 300Al, Budget Sensors* AFM-Spitzen als Sonde. AFM-Aufnahmen wurden mit dem *Scanning Probe Image Processor (SPIP) Version 4.4.3.0, Image Metrology* bearbeitet und ausgewertet.

Das Anlegen einer Spannung an Spitze und Probe konnte durch die Verwendung des *Nanoscope Extender* mit dem *Nanoscope Signal Access Module* erfolgen. Geliefert wurde die Spannung von dem DAQ-Board eines Computers (*National Instruments Data Acquisition Board PCI 6036E*)

Beschichtungsanlage Zum Beschichten von Proben mit Metallen wurde ein *Bal-Tec MED 020 Coating System* mit einer *Bal-Tec MCS 010 Multicontrol System* Steuerung benutzt.

Absorptionsspektrometer Die Absorptionsspektren von Gold Nanopartikellösungen wurden in einem *Lambda 25 UV/VIS*-Absorptionsspektrometer von *Perkin Elmer* aufgenommen.

Halter für Inkubation von AFM-Spitzen Für die Inkubation von AFM-Spitzen in verschiedene Lösungen wurden spezielle Halter verwendet. Für die Inkubation im Allgemeinen, insbesondere für die Inkubation in Chloroform und Säuren wurde ein Halter aus Teflon benutzt. Er ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Vertiefungen im Teflon haben eine kleine Stufe, sodass der Chip nicht bis zum Rand schwimmt und der Cantilever nicht beschädigt wird. Die Vertiefung an der Seite ermöglicht das Hereinlegen und Herausnehmen der Chips mit einer Pinzette.

Die Inkubation in wässriger Lösung kann erfolgen, indem der Support-Chip auf PDMS geklebt und mit einem Tropfen bedeckt wird. Die Inkubation in Chloroform ist mit dieser Methode nicht möglich, da PDMS durch Chloroform aufquillt.

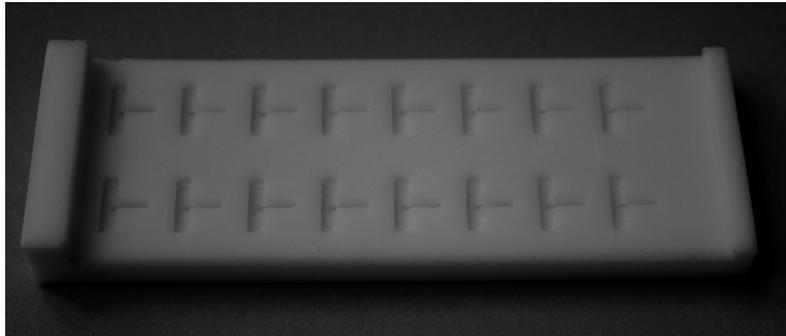


Abbildung 3.1: Fotografie des Teflon Chiphalters zur Inkubation von AFM-Spitzen

3.2 Präparation von Nanopartikeln

In diesem Abschnitt finden sich die Vorschriften zur Herstellung der Nanopartikel, wie sie für diese Arbeit durchgeführt wurden. Die Prozesse sind in Listen dargestellt, um eine gute Übersichtlichkeit zu erreichen.

Detergens-stabilisierte Gold Nanopartikel nach A.Pal und T.K.Sau et.al

- 13,6 μl HAuCl_4 in H_2O ($4 \times 10^{-5}\text{M}$) werden zu 2 ml Triton X-100 in H_2O (10^{-2}M) in eine für UV-Licht transparente Kunststoffküvette gegeben. Die Lösung ist leicht gelblich.
- Die Küvette wird in einen UV-Belichter mit Quecksilberdampfampe gestellt und 24 min belichtet.

- Nach dem Belichten ist die Lösung rosa. Die entstandenen Nanopartikel werden durch Absorptionsspektren und AFM-Messungen charakterisiert (siehe Abschnitt 4.2).

Die Nanopartikel können durch Zugabe von Ascorbinsäure und Goldchlorid Hydrat bis zu einem Durchmesser von 110 nm vergrößert werden.

Citrat-stabilisierte Gold Nanopartikel nach G.Frens

- 50 ml HAuCl_4 in H_2O ($2,5 \times 10^{-4}\text{M}$) werden in einem Erlenmeyerkolben auf einem Heizrührer zum Kochen gebracht. Der Kolben ist dabei durch ein Uhrglas locker verschlossen.
- In die kochende Lösung wird 1 ml Trinatriumcitrat¹ in H_2O (34 mM) gegeben
- Nach ca. 1 min wird die Lösung leicht blau und färbt sich in den folgenden 5 min dunkelrot.
- Die so erzeugten Nanopartikel sollten einen mittleren Durchmesser von 16 nm haben, was durch AFM-Messungen überprüft wird (siehe Abschnitt 4.2).

Linolsäurestabilisierte Silber Nanopartikel nach X.Wang et.al.

- 0,2 g NaOH werden in 15,697 ml H_2O gelöst. Zu dieser Lösung werden unter Rühren 1,55 ml Linolsäure gegeben. Es wird so lange gerührt, bis die Lösung klar ist. Das Produkt der Reaktion ist Natriumlinolat (Schmierseife) – (Lösung A)
- 0,5 g Silbernitrat werden in 4,303 ml H_2O gelöst. – (Lösung B)
- 2 ml Linolsäure werden in 10 ml Ethanol gelöst. – (Lösung C)
- 1,075 ml von Lösung B und 1 ml H_2O werden tropfenweise unter Rühren zu 4,31 ml von Lösung A gegeben. Nach 20 min Rühren werden 3 ml von Lösung C zugegeben. Es wird weitere 20 min gerührt. Es entsteht eine homogene graue Suspension.
- Das Gemisch wird in einem dickwandigen Reagenzglas mit Druckverschluss im Ölbad unter Rühren auf 112°C erhitzt. Die Temperatur wird für 10 h gehalten, wobei die Lösung langsam gelb wird. Nach Abschalten des Heizers und des Rührers fallen die Partikel in der dunkelgelben Lösung als weißer Niederschlag aus.

¹hergestellt aus 40,8 mg NaOH und 71,4 mg Citronensäure in 10 ml H_2O

3.3 Präparation von Silizium

Für die Versuche zur Immobilisierung von Nanopartikeln auf Silizium wurden Stückchen von Bor-dotiertem p-Si ($[B] \approx 1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) verwendet.

- Das Silizium wird mit dem Glasschneider angeritzt und in kleine Stückchen gebrochen.
- Reinigen: Die Teilstücke werden in einem Eppendorf Standardreaktionsgefäß (Eppi) oder einer Teflonschale mit konzentrierter Schwefelsäure (H_2SO_4) oder Caro-Säure (H_2SO_4 95%, H_2O_2 30% 3:1) gereinigt und anschließend mit Ethanol und Wasser abgespült und mit Stickstoff getrocknet.
- Oxid Entfernen: Zum Ätzen der nativen Oxidschicht wird das Si 1 min in gepufferte HF-Lösung (HF 40%, NH_4F 40%, H_2O 1:10:1) getaucht und anschließend mit Ethanol und Wasser abgespült.
- Hydrophilisieren: Durch eintauchen des Si in konzentrierte Schwefelsäure (H_2SO_4) werden an der Oberfläche OH-Gruppen erzeugt. Die Oberfläche wird hydrophil und Silane können mit der Oberfläche reagieren. Nach dem Säurebad wird das Si mit Ethanol und Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet.
- Silanisieren: Das trockene Si wird in eine Lösung (Chloroform, Hexadecan) mit ~ 1 mM Silan getaucht und 10-40 min inkubiert. Anschließend wird mit Chloroform, Ethanol und Wasser gespült. und mit Stickstoff getrocknet. Zum Festigen der Siloxanbindungen (drei Bindungen pro Silanmolekül) kann das silanierte Si bei 120°C für 30 min gebacken werden. Nach dem Backen wird nochmal mit Chloroform, Ethanol und Wasser gespült.

3.4 Nanooxidation auf Si

Die Nanooxidation auf Silizium wurde nach den Anleitungen bei Q.Li et.al. [65] und J.Zheng et.al [81] durchgeführt. Um die durch die Nanooxidation hergestellte Struktur wiederfinden zu können, wird mit einem Glasschneider ein Kreuz in die Siliziumoberfläche geritzt.

Das Silizium wird gereinigt und mit OTS beschichtet (siehe Abschnitt 3.3). Die Siloxanbindung wird durch Backen auf der Heizplatte gefestigt.

Für die Nanooxidation wird das Silizium mit Leitsilber (elektrisch leitender Klebstoff)

auf ein Nickelplättchen geklebt. Als Sonde wird eine mit Platin bedampfte AFM-Spitze (PointProbe NHC-W) verwendet. Im AFM kann zwischen Spitze und Probe eine Spannung angelegt werden. Diese wird vom DAQ-Board eines Computers geliefert und durch ein Labview-Programm gesteuert.

Im AFM wird die Spitze der Probe im Contact-Mode angenähert. Es wird ein Setpoint von 0,1 V eingestellt. Dann wird die Spannung angelegt und es wird ein Bereich von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ mit 0,5 Hz gescannt, das heißt, dass eine Zeile in 2 Sekunden gescannt wird. Nach dem Nanooxidationsschritt wird das Silizium vorsichtig vom Nickelplättchen getrennt und zunächst unter fließendem Chloroform gespült, um Reste des Leitsilbers zu entfernen. Dann wird die Probe in Chloroform 15 min, Ethanol 5 min und Wasser 1 min im Ultraschall gereinigt und mit Stickstoff getrocknet.

Die Probe wird kurz auf der Heizplatte getrocknet und mit APTES behandelt (siehe Abschnitt 3.3). Ein Hydrophilisieren der Probe ist nicht notwendig, da die durch Nanooxidation strukturierten Bereiche bereits reich an Hydroxylgruppen auf der Oberfläche sind. Dann wird die Probe in eine Goldpartikellösung nach A.Pal inkubiert und nach 5 Stunden mit Wasser gespült.

Anschließend wird die Probe im Tapping-Mode abgebildet.

3.5 Nanooxidation von AFM-Spitzen

Herstellung Pt-Substrat

- Ein Stück n-Si (vom Wafer der PointProbe NHC-W AFM-Spitzen) wird gereinigt und das native Oxid entfernt (siehe Abschnitt 3.3).
- Das gereinigte Si wird mit Leitsilber auf ein Nickelplättchen (Durchmesser 1 cm) geklebt.
- Nachdem das Leitsilber getrocknet ist, wird das Plättchen in die Sputteranlage geladen und mit Pt besputtert. (Prozessgas: Argon, Druck: 5×10^{-3} Bar, Sputterstrom: 60 mA, Sputterzeit: 150 s)

Präparation der AFM-Spitzen Für die Nanooxidationsexperimente wurden PointProbe NHC-W AFM-Spitzen der Firma Nanosensors verwendet. Sie bestehen aus P-dotiertem n-Si mit einem Widerstand von 0,0025-0,01 Ωcm .

- Ätzen der Oxidschicht für 60 s in HF-Ätzlösung (im Teflonhalter) und danach Spülen mit Ethanol und Wasser.

- Hydrophilisieren für 2 min in konzentrierter Schwefelsäure H_2SO_4 (im Teflonhalter) und danach Spülen mit Ethanol, Wasser und Ethanol und Trocknen mit Stickstoff.
- Entfernen der Restfeuchte auf der Heizplatte bei 120°C , ca. 3 min.
- Inkubation in 1 mM OTS in Hexadecan/Chloroform 10:1 für 10 min und anschließend Spülen mit Chloroform, Ethanol und Wasser.
- Festigen der Siloxanbindung bei 120°C für 30 min, Anschließend Spülen mit Chloroform, Ethanol und Wasser.

Durchführung der Nanostrukturierung Die mit OTS präparierte Spitze wird im AFM der Platinoberfläche im Contact-Mode bei einem möglichst geringen Setpoint angenähert. Die Spannung, die zwischen Oberfläche und Spitze angelegt wird, wird vom DAQ-Board eines Computers geliefert. Über ein LabView Programm wird die Spannung und die Zeit geregelt. Es wurden Spannungen zwischen 6 V und 10 V und Zeiten zwischen 500 msec und 10 sec gewählt. Nach der Nanooxidation erfolgt ein Reinigungsschritt. Es wurden mehrere Methoden zur Reinigung ausprobiert, die im Ergebnisteil (Abschnitt 4.4) beschrieben und diskutiert werden.

Nach der Reinigung wird die Probe mit APTES silanisiert (siehe Abschnitt 3.3). Dann wird die Probe in eine Lösung mit Gold Nanopartikeln gelegt und mehrere Stunden inkubiert. Anschließend wird die Probe mit Wasser gespült.

3.6 Elektrolyse in Flüssigkeit

Für die Elektrolyse in Flüssigkeit wurde ein Halter für die Support-Chips der AFM-Spitzen gebaut. Er sollte die Fixierung des Chips und seine elektrische Kontaktierung ermöglichen und Platz für eine kleine Menge Elektrolyt bieten, in die die AFM-Spitze reicht. Wegen seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften wurde PDMS als Material ausgewählt. Es ist leicht zu verarbeiten, elektrisch nicht leitend, chemisch inert und lässt sich ohne weitere Hilfsmittel an glatte Flächen kleben.

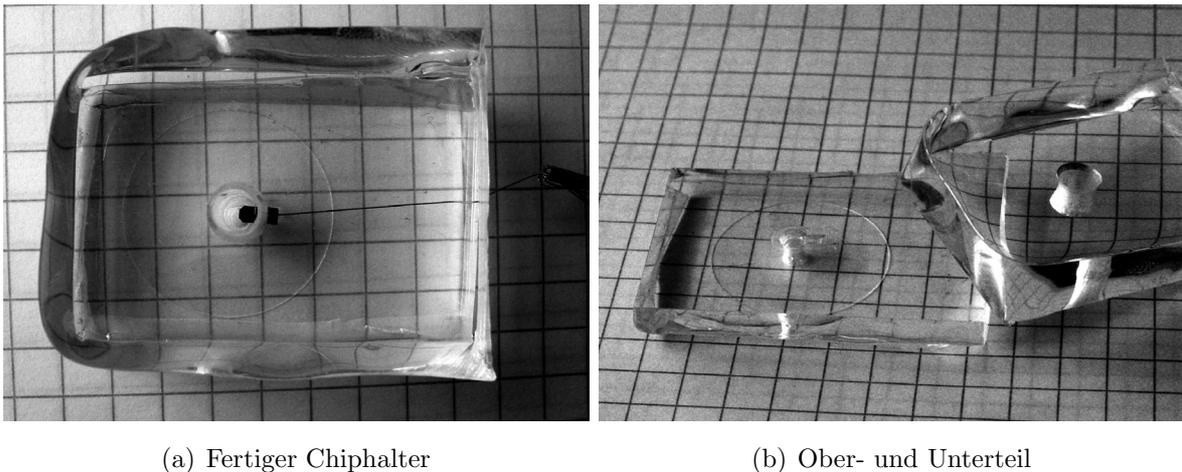


Abbildung 3.2: Chiphalter für Elektrolyse

Herstellung PDMS-Halter Wie auf Abbildung 3.2 zu erkennen ist, besteht der PDMS-Halter zur Flüssigelektrolyse aus einem Ober- und einem Unterteil. Zur Herstellung des Unterteils wird der Support Chip einer AFM-Spitze auf einen Objektträger geklebt (siehe Abbildung 3.4). Der Objektträger wird in ein etwas größeres Gefäß gelegt oder mit Klebeband umwickelt, damit das PDMS, das dann darauf gegossen wird, nicht wegfließt. Nach dem Aushärten des PDMS wird es von der Form gelöst und zurechtgeschnitten. Dort wo später der Cantilever Platz finden soll, muss mit einem Locheisen ein Loch in das PDMS gestanzt werden, damit er nicht an die Form stößt. Das Loch wird von unten durch das Aufkleben eines Deckgläschens verschlossen.

Das Oberteil des Halters wird einfach aus PDMS gegossen, wobei eine Seite plan sein muss. Das Loch zum Befüllen mit dem Elektrolyten wird mit einem Locheisen in das PDMS gestanzt.

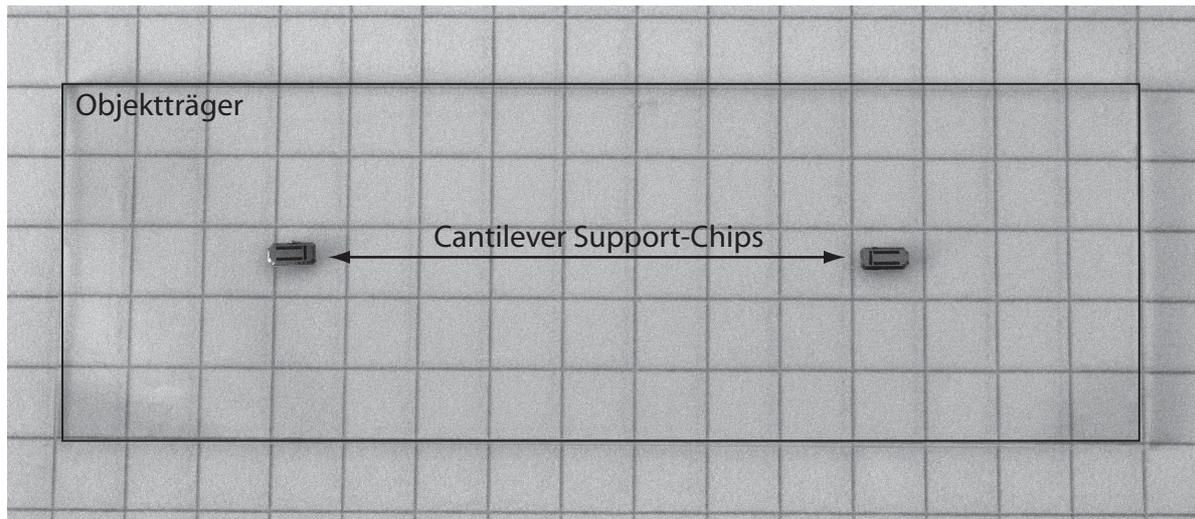


Abbildung 3.4: Form zur Herstellung des Chiphalters

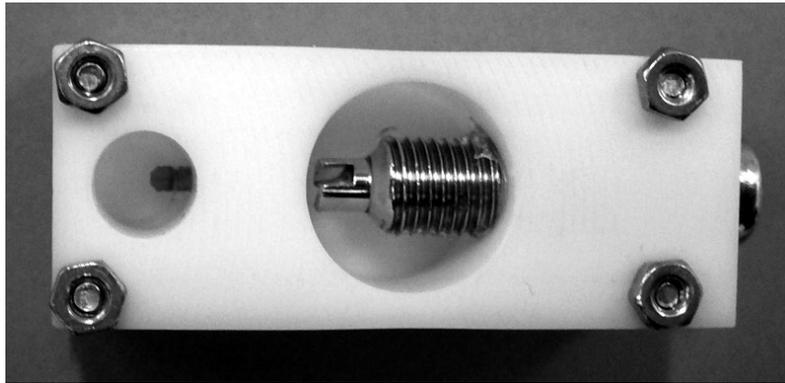
Teflon-PDMS-Chiphalter Neben dem PDMS-Halter der für die Elektrolyse in Flüssigkeit verwendet wurde, ist noch ein weiterer Chiphalter aus Teflon mit einer PDMS-Dichtung entworfen und gebaut worden. Er sollte kompatibel mit in der Elektrochemie üblicherweise verwendeten Geräten sein². Die Elektrode kann über die Bananenbuchse am hinteren Ende kontaktiert werden. Die Gegen- und Referenzelektrode können über einen O-Ring auf das Loch auf der Oberseite aufgesetzt werden.

Eine Abbildung des zusammengebauten Halters findet sich in Abbildung 3.5. Das Ober- und Unterteil sind einzeln in Abbildung 3.6 gezeigt. Die Bananenbuchse ist mit dem Metallplättchen verlötet (auf dem Bild nicht zu sehen).

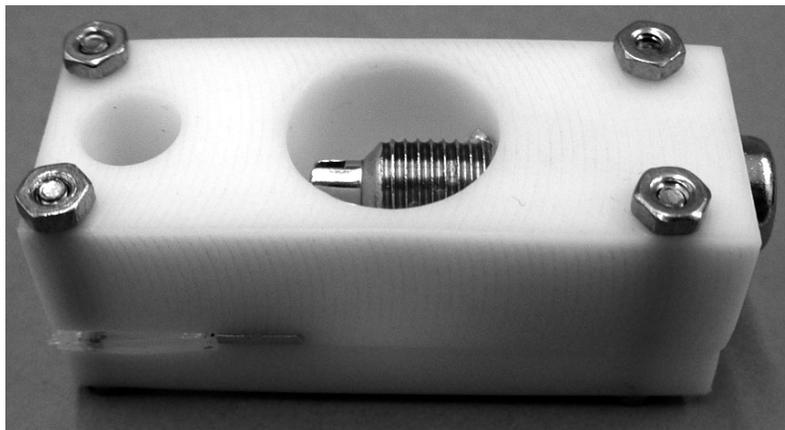
Da der Halter für diese Arbeit nicht verwendet wurde, wird er hier nicht näher beschrieben.

Durchführung der Elektrolyse Vor der Elektrolyse wird mit einer gepufferten HF-Lösung (HF 40%, NH₄F 40%, H₂O 1:10:1) die natürliche Oxidschicht von der AFM-Spitze entfernt. Direkt anschließend wird der Support-Chip so auf das Unterteil des PDMS-Halters gelegt, dass er genau in die abgeformte Vertiefung passt. Ein dünner Draht wird über das hintere Drittel des Chips gehalten und mit dem Oberteil fest angedrückt. Beim Aufsetzen des Oberteils ist Folgendes zu beachten. Es muss von oben durch das Loch zum Befüllen geschaut werden, um zu überprüfen, dass das PDMS nicht an die AFM-Spitze stößt. Außerdem muss darauf geachtet werden, dass das Drähtchen

²Der Halter wurde nach den Vorgaben von Prof T.Nann entworfen und soll in einer Kooperation mit ihm zum Einsatz kommen.



(a)



(b)

Abbildung 3.5: Teflon-PDMS-Chiphalter, zusammgebaut

nicht von Support geschoben wird. Nachdem der Halter so fertig zusammgebaut ist, wird das Drähtchen mit dem negativen Pol einer Spannungsquelle verbunden und der Halter mit Elektrolyt befüllt. Bei dem hier verwendeten Halter ist ein Volumen von $200\mu\text{l}$ geeignet. Die Lösung bildet dann einen Tropfen auf dem PDMS, in das die Gegenelektrode gehalten werden kann. Als Gegenelektrode wird ein Platindraht verwendet, der mit dem positiven Pol der Spannungsquelle verbunden wird. Spannung und Zeit werden manuell eingestellt.

Nach der Elektrolyse wird ein Teil der Lösung abpipetiert. Hierbei ist natürlich darauf zu achten, dass die Pipette die AFM-Spitze nicht berührt. Das Oberteil des Halters wird dann vorsichtig abgezogen und das Drähtchen entfernt. Anschließend wird die Probe aus dem Halter genommen und mit Wasser gespült.

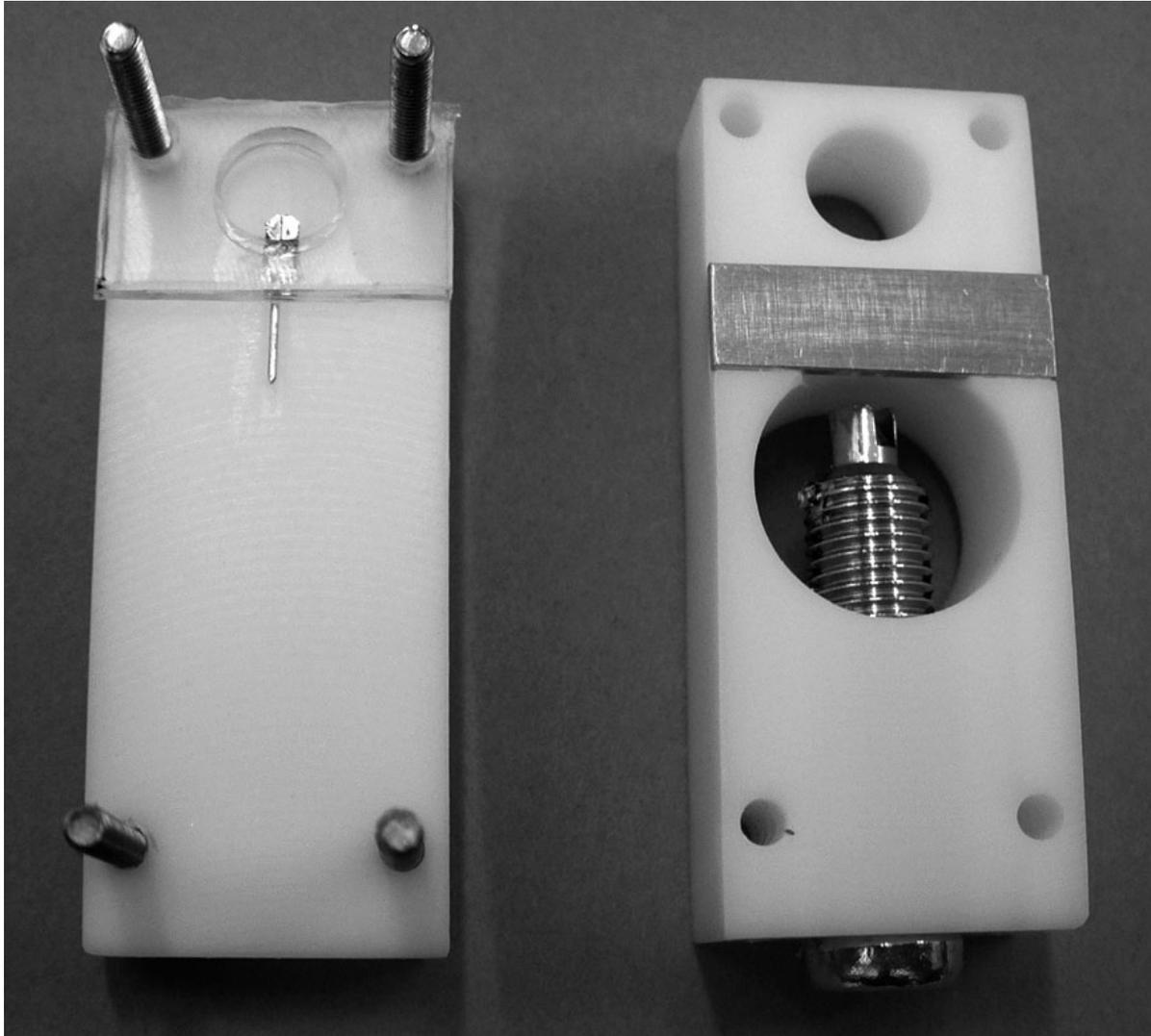


Abbildung 3.6: Teflon-PDMS-Chiphalter Ober- und Unterteil

Stoff	Summenformel	Reinheit	Hersteller / Bezug
3-Aminopropyl-triethoxysilan	$C_9H_{23}NO_3Si$	$\geq 98\%$	Fluka
3-Mercaptopropyl-triethoxysilan	$C_9H_{22}O_3SSi$	$\geq 80\%$	Fluka
3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan	$C_6H_{16}O_3SSi$	95%	Aldrich
Chloroform p.a.	$CHCl_3$	99,5%	VWR
Citronensäure techn.	$C_6H_8O_7$		
Ethanol p.a.	C_2H_6O	99,8%	VWR / Merck
Ethanol techn.	C_2H_6O		
Flusssäure	HF		
Goldchlorid Hydrat	$HAuCl_4$	>49% Au	Fluka
Hexadecan	$C_{16}H_{34}$	$\geq 98\%$	Fluka
HF-Ätzlösung	HF:NH ₄ F:H ₂ O 1:10:1		
Linolsäure	$C_{18}H_{32}O_2$	60-74%	Fluka
Natriumhydroxid	NaOH	$\geq 99\%$	Roth
Octadecyltrichlorsilan	$C_{18}H_{37}Cl_3Si$	>90%	Aldrich
Schwefelsäure 95%	H_2SO_4	96,9%	VWR
Silbernitrat techn.	$AgNO_3$	techn.	
Wasserstoffperoxid 30%	H_2O_2	30,4%	VWR
Ascorbinsäure rein	$C_6H_8O_6$	med.	Altapharma
Triton X-100	$C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ n=9-10		Fluka
PDMS Sylgard 184	$(C_2H_6SiO)_n$		Dow Corning
p-Silizium (Bor-dotiert)			CrysTec
n-Silizium (Phosphor-dotiert)			Nanosensors

Tabelle 3.1: Liste der verwendeten Chemikalien

4 Ergebnisse

4.1 Computersimulationen

In Zusammenarbeit mit Dr. Heinrich Frey wurden Computersimulationen durchgeführt, die den Einfluss eines Metall Nanopartikels auf die Fluoreszenz eines Farbstoffs klären sollten.

Die Simulationen wurden für das im Folgenden beschriebene Modell durchgeführt. Ein Quantendot, der durch einen Dipol simuliert wird, wird durch ein evaneszentes Feld über einer Glasoberfläche angeregt. Zudem wird die Fluoreszenz durch einen Gold Nanopartikel mit einem Durchmesser von 40 nm, der über dem Quantendot positioniert wird, beeinflusst. Zur Vereinfachung wird für die Geometrie Rotationssymmetrie vorausgesetzt. Das Dipolmoment des Quantendots steht also senkrecht auf der Glasoberfläche. Die Geometrie, die als Grundlage der Rechnungen dient findet sich in Abbildung 4.1. Die dreidimensionale Struktur entsteht durch Rotation um die z-Achse.

Die Rechnungen beruhen auf einer Variante der multiplen Dipol-Methode, die im Folgenden kurz beschrieben wird. Der Geometrie entsprechend werden Messpunkte und Dipole im Raum verteilt (vgl. Abbildung 4.2). An Grenzflächen – z.B. Glas/ Luft – befinden sich die Messpunkte. In den Medien befinden sich die Dipole; hierbei werden die Dipole, die zur Beschreibung von Medium 1 benutzt werden, im Medium 2 verteilt werden und umgekehrt. Auf diese Weise werden Singularitäten in der Nähe der Dipole vermieden. Die Anzahl der Messpunkte muss größer sein als die der Dipole. Dadurch ist das später zu lösende Gleichungssystem überbestimmt, wodurch erreicht wird, dass die Randbedingungen auch zwischen den Messpunkten erfüllt sind. Der Abstand der Dipole von den Messpunkten muss so gewählt werden, dass er etwa 3-4 mal so groß ist wie der Abstand der Dipole untereinander.

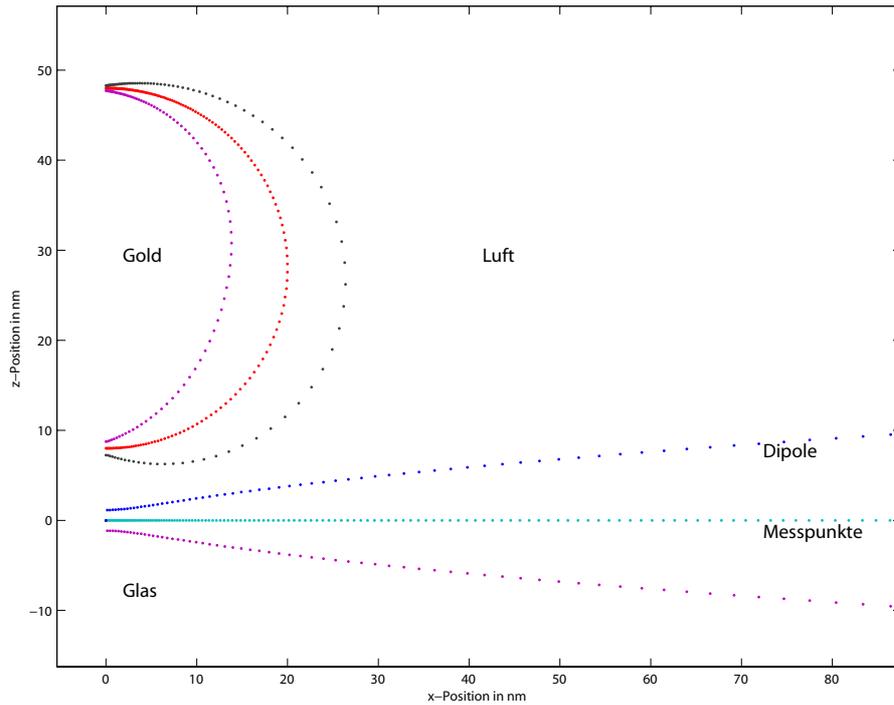


Abbildung 4.1: Geometrie, die als Grundlage der Simulationen dient. Die Messpunkte und Dipole sind ungleichmäßig verteilt.

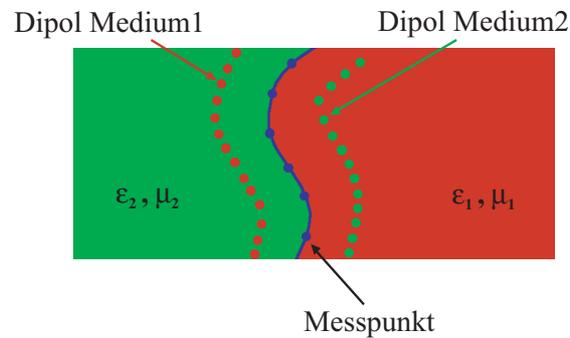


Abbildung 4.2: Zur Berechnung der Feldverteilung in einem System mit zwei Medien. Auf der Grenzfläche der Medien werden Messpunkte, in den Medien Dipole verteilt. (Das Verhältnis von Messpunkten zu Dipolen stimmt in diesem Bild nicht mit dem bei den Rechnungen benutzten überein).

Die Felder in den Medien lassen sich als Summe der Felder der Dipole und der von außen angelegten Felder beschreiben (Superpositionsprinzip) [82]

$$\begin{aligned}
 \vec{E}_1 &= \sum \vec{E}(\vec{p}_1^N) \\
 \vec{H}_1 &= \sum \vec{H}(\vec{p}_1^N) \\
 \vec{E}_2 &= \sum \vec{E}(\vec{p}_2^N) + \vec{E}_{ext} \\
 \vec{H}_2 &= \sum \vec{H}(\vec{p}_2^N) + \vec{H}_{ext}
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

Hierbei sind \vec{E}_{ext} und \vec{H}_{ext} externe elektrische und magnetische Felder, in diesem Fall das Anregungslicht. Der untere Index bezieht sich auf das Medium, der obere Index N bezieht sich auf die Nummerierung der Dipole. Die Dipolfelder $\vec{E}(\vec{p})$ und $\vec{H}(\vec{p})$ sind durch folgende Gleichungen definiert.

$$\begin{aligned}
 \vec{E}(\vec{p}) &= \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0 \cdot r^3} \left[k^2(\vec{r} \times \vec{p}) \times \vec{r} + \left(\frac{3}{r^2} \vec{r}(\vec{r} \cdot \vec{p}) - \vec{p} \right) \cdot (1 - irk) \right] \cdot e^{ikr} \\
 \vec{H}(\vec{p}) &= \frac{u}{4\pi} \frac{k^2}{r^2} \left(1 - \frac{1}{ikr} \right) (\vec{r} \times \vec{p}) \cdot e^{ikr}
 \end{aligned}
 \tag{4.2}$$

Hierbei ist $\vec{r} = \vec{r}_{Messp.} - \vec{r}_{Dipol}$ der Abstand zwischen Messpunkt und Dipol. Für den Wellenvektor k und die Ausbreitungsgeschwindigkeit u im entsprechenden Medium gilt

$$\begin{aligned}
 k &= \sqrt{\epsilon\mu} \frac{\omega}{c} \\
 u &= \frac{c}{\sqrt{\epsilon\mu}}
 \end{aligned}
 \tag{4.3}$$

ω und c sind die Frequenz und die Geschwindigkeit des Lichts¹ im Vakuum.

Die unbekanntenen Größen $\vec{p}_i^{N_i}$, die linear in die Felder \vec{E} und \vec{H} eingehen, müssen unter Beachtung der Randbedingungen an den Messpunkten K_i gefunden werden. Die Randbedingungen enthalten die Stetigkeit von elektrischen und magnetischen Feldkomponenten an den Grenzflächen der Medien, also

$$\begin{aligned}
 \vec{n}^K \times (\vec{E}_1^K - \vec{E}_2^K) &= 0 \\
 \vec{n}^K \times (\vec{H}_1^K - \vec{H}_2^K) &= 0 \\
 \vec{n}^K \cdot (\epsilon_1 \vec{E}_1^K - \epsilon_2 \vec{E}_2^K) &= 0 \\
 \vec{n}^K \cdot (\mu_1 \vec{H}_1^K - \mu_2 \vec{H}_2^K) &= 0
 \end{aligned}
 \tag{4.4}$$

¹Hierbei ist entweder das anregende Licht oder das Fluoreszenzlicht gemeint. Die Anregung und die Fluoreszenz werden nacheinander berechnet.

Hierbei ist \vec{n}^K der Vektor, der im Messpunkt K senkrecht auf der Grenzfläche der beiden Medien steht. ϵ_1 , ϵ_2 , μ_1 und μ_2 sind die Materialkonstanten (Dielektrizität und magnetische Suszeptibilität) der entsprechenden Medien.

Für die Berechnung des Systems mit Goldpartikel über einer Glasfläche müssen drei Medien, nämlich Gold, Glas und Luft berechnet werden. Nur jeweils zwei Medien bilden aber eine Grenzfläche.

Die Berechnungen wurden mit einem Matlab-Programm durchgeführt. Die eingegebenen Parameter sind die Wellenlänge des anregenden Lichts (488 nm), des Fluoreszenzlichts (585 nm), der Einstrahlwinkel des Anregungslichts, die dielektrischen Funktionen der Medien und ihre magnetischen Suszeptibilitäten², die Quantenausbeute des freien Farbstoffs Q_i , die Größe des Nanopartikels und sein Abstand vom Dipol.

Die Berechnung erfolgt in zwei Schritten. Zunächst wird die Feldverteilung, die sich aus der Dipol-Abstrahlung des Quantendots ($\lambda = 585$ nm) ergibt, berechnet. Die Stärke und die Winkelverteilung des Feldes werden bestimmt. Die senkrechte Komponente des elektrischen Feldes am Ort des Dipols \vec{E}_{lokal} , das durch Glasoberfläche und Dipol bewirkt wird, also die Rückwirkung der Umgebung auf den Dipol, wird berechnet. Hieraus kann die Fluoreszenzlebensdauer τ bestimmt werden [83].

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \left(1 + \frac{6\pi Q_i \epsilon_0 \epsilon}{k^3 |\vec{p}|^2} \text{Im}(\vec{p}^* \cdot \vec{E}_{lokal}) \right)^{-1} \quad (4.5)$$

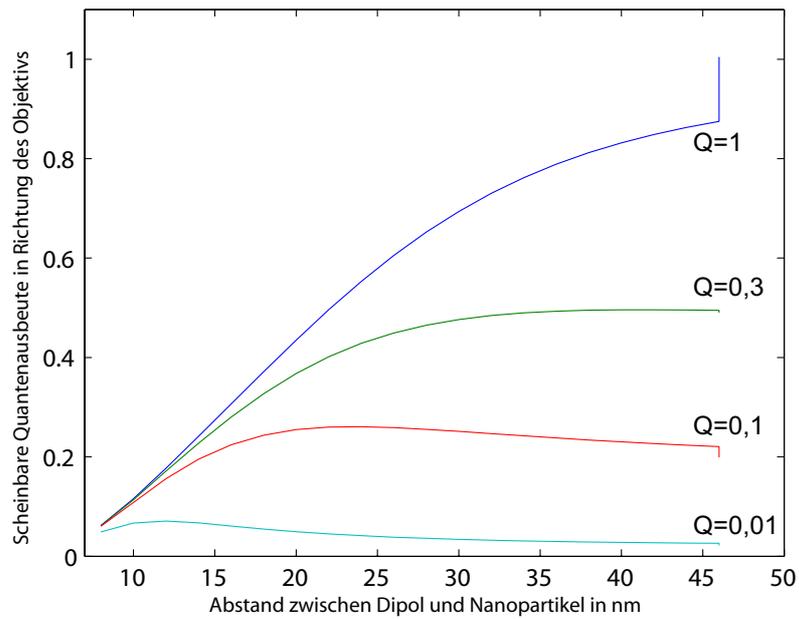
Aus Feldverteilung und Lebensdauer ergibt sich die Quantenausbeute des Farbstoffs. Im zweiten Schritt der Rechnung wird die Anregung des Dipols ($\lambda = 488$ nm) berechnet. Aus der Anregung und der Quantenausbeute ergibt sich die Fluoreszenzintensität.

Die Simulation wurde für verschiedene Quantenausbeuten des freien Farbstoffs durchgeführt. Die Werte für die scheinbare Quantenausbeute in Richtung des Objektivs in Abhängigkeit vom Abstand zum Gold Nanopartikel findet sich in Abbildung 4.3(a).

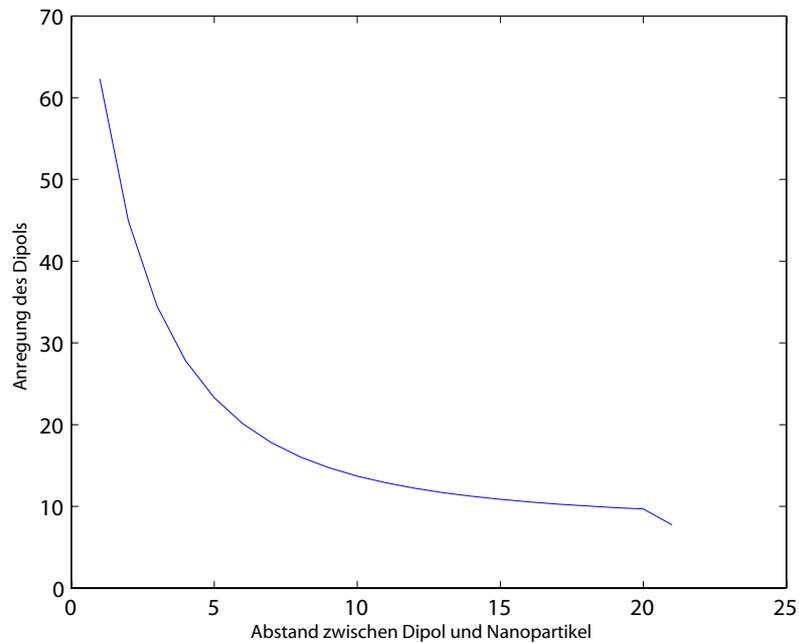
Die durch die Nähe zum Nanopartikel veränderte Anregung des Quantendots ist in Abbildung 4.3(b) dargestellt.

In Abbildung 4.4 ist schließlich die Fluoreszenz, die sich aus Anregung und scheinbarer Quantenausbeute ergibt, als Funktion des Abstands zum Nanopartikel dargestellt. Der Kurvenverlauf ist für jede Quantenausbeute des freien Farbstoffs unterschiedlich. Bei hohen Quantenausbeuten (des freien Quantendots) dominiert das Quenching. Besitzt der Farbstoff eine geringe Quantenausbeute, so dominiert die Erhöhung der Anregung.

²Die magnetischen Suszeptibilitäten werden gleich 1 gesetzt.



(a)



(b)

Abbildung 4.3: (a) Scheinbare Quantenausbeute in Richtung des Objektivs. Die vier Kurven ergeben sich aus Berechnungen für vier unterschiedliche Quantenausbeuten Q des freien Farbstoffs.

(b) Veränderung der Anregung des Dipols mit dem Abstand zum Nanopartikel

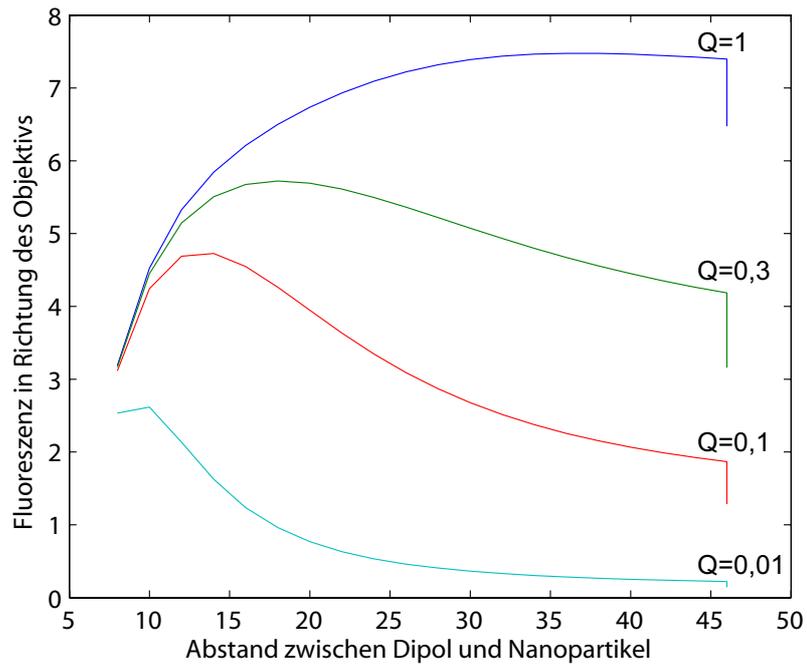


Abbildung 4.4: Fluoreszenz in Abhängigkeit des Abstands zwischen Dipol und Gold Nanopartikel. Die vier Kurven ergeben sich aus Berechnungen für vier unterschiedliche Quantenausbeuten Q des freien Farbstoffs.

4.2 Charakterisierung von Nanopartikeln

In dieser Arbeit wurden Nanopartikel nach verschiedenen Verfahren synthetisiert, die sich in Größe und der stabilisierenden Ligandenschicht unterscheiden. Gold Nanopartikel wurden nach Protokollen von A.Pal [49], T.K.Sau et al. [50] und G.Frens [53] hergestellt. Silberpartikel wurden nach X.Wang et al. synthetisiert [51].

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Charakterisierung der Nanopartikel mit verschiedenen Methoden, vor allem aber AFM-Messungen. Zur Abbildung im AFM wurden die Nanopartikel mit einem Aminosilan auf eine Siliziumoberfläche gebracht. Zu Beginn dieser Diplomarbeit wurde Mica als Substrat Silizium-Wafern vorgezogen, da Mica eine geringere Rauigkeit hat als ein Silizium-Wafer, jedoch kann die Oberfläche des Siliziums aufgrund der starken Reflexion mit dem Lichtmikroskop besser fokussiert werden, was die Handhabung im AFM sehr erleichtert. Zudem ist das Ziel dieser Arbeit das Anbringen von Nanopartikeln an Silizium-Spitzen. Daher wurde nach kurzer Zeit nur noch Silizium verwendet. Die hier verwendeten Si-Wafer haben eine Rauigkeit von etwa 0,17 nm (RMS³). Das Abbilden von Nanopartikeln ist also problemlos.

4.2.1 Gold Nanopartikel nach A.Pal

Am Anfang dieser Diplomarbeit wurde wegen ihrer Einfachheit die Synthesevorschrift von A.Pal [49] gewählt. Die Herstellung ist in Abschnitt 3.2 beschrieben. Der Erfolg der Prozedur kann zunächst optisch überprüft werden. Die Lösung mit den Nanopartikeln ist rosa, was auf Gold Kolloide hindeutet.

Zur genaueren Analyse wurden Absorptionsspektren aufgenommen. Hierdurch wurden die unveränderten Partikel charakterisiert. Außerdem wurden Lösungen der Nanopartikel bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten 5 min lang zentrifugiert. Das Absorptionsspektrum sollte aufdecken, ob die Partikel beim Zentrifugieren aggregieren, was eine Verschiebung des Absorptionspeaks zur Folge hätte (siehe Abschnitt 2.3). Die grafische Darstellung der Spektren findet sich in Abbildung 4.5. Man erkennt bei allen Spektren einen deutlichen Peak bei 530 nm. Hieraus lässt sich schließen, dass das Zentrifugieren nicht, oder nur wenig zu Aggregation führt.

Abbildung 4.6 zeigt das AFM-Höhenbild und das Profil eines einzelnen Nanopartikels auf Silizium. Aus dem Profil eines Partikels lässt sich seine Höhe mit einer Genauigkeit, die durch die Oberflächenrauigkeit (in diesem Fall etwa 0,17 nm RMS) gegeben ist, bestimmen. Durch Mittelung über mehrere Partikel kann die durchschnittliche Höhe und

³RMS – Root Mean Square, Quadratischer Mittelwert

die Standardabweichung bestimmt werden. In diesem Fall wurde über zehn Nanopartikel gemittelt. Es ergibt sich eine mittlere Höhe von 16,2 nm mit einer Standardabweichung von 4 nm. Die im AFM gemessene Höhe der Partikel stimmt, unter der Annahme, dass die Partikel sphärisch sind, mit dem Partikeldurchmesser überein. Der hier ermittelte Durchmesser stimmt in der Größenordnung mit dem bei T.K.Sau et al.⁴ [50] angegebenen überein. Ein genauer Vergleich ist nicht möglich, da nicht die gleichen Konzentrationen wie bei T.K.Sau verwendet wurden.

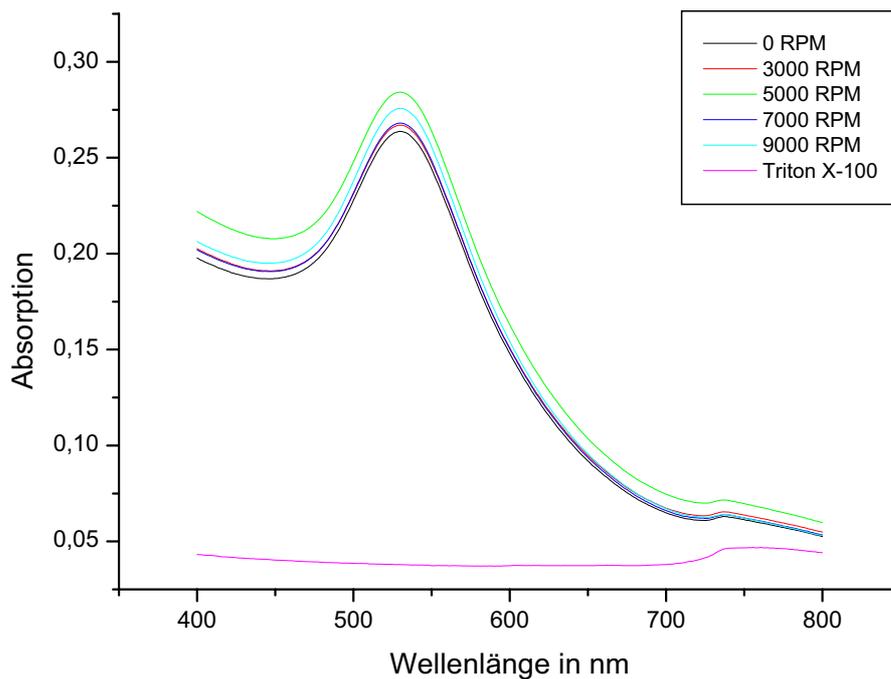


Abbildung 4.5: Absorptionsspektren von Goldpartikeln nach A.Pal nach Zentrifugieren mit verschiedenen Geschwindigkeiten (0-9000 Umdrehungen pro Minute (RPM)). Zum Vergleich ist das Spektrum des Lösungsmittels Triton X-100 bei gleicher Konzentration angegeben.

⁴Die Größe der Partikel wird im Paper von A.Pal nicht angegeben (Ziel der Arbeit von A.Pal war der spektroskopische Nachweis von Spuren von Gold), jedoch wurden bei T.K.Sau Nanopartikel nach der Methode von A.Pal hergestellt und mit TEM-Messungen charakterisiert.

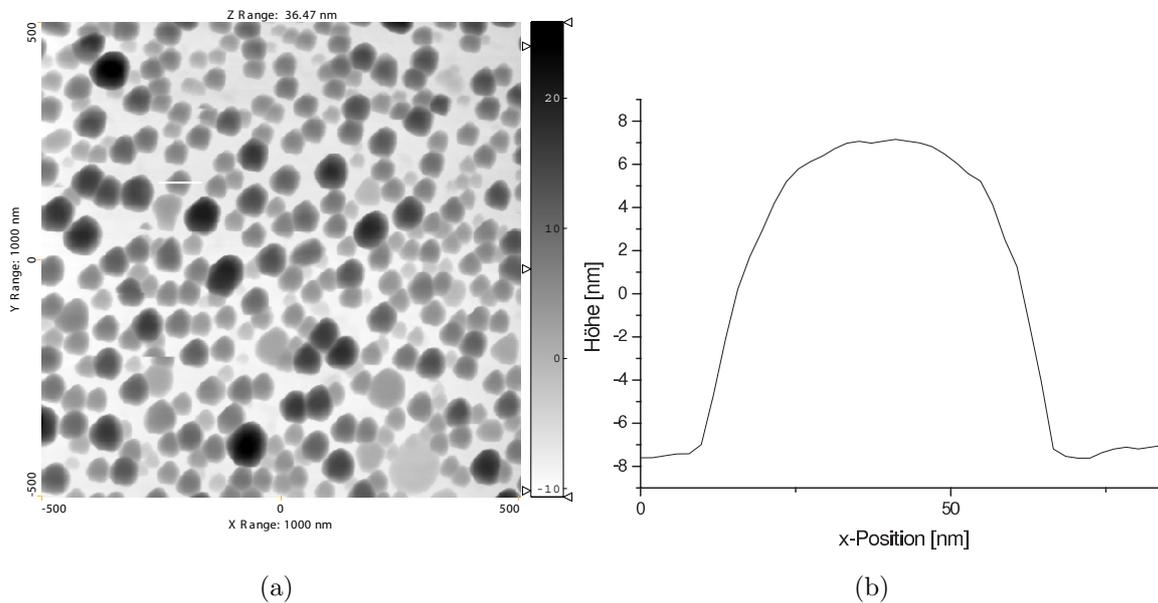


Abbildung 4.6: Gold Nanopartikel nach A.Pal auf Si. (a) AFM-Topografiebild (b) Höhenprofil eines typischen Partikels

4.2.2 Gold Nanopartikel nach T.K.Sau et al.

Nach den ersten ergebnislosen Versuchen Nanopartikel nach A.Pal im REM abzubilden wurde vermutet, dass sie zu klein sind, um auf REM-Aufnahmen sichtbar zu sein⁵. Daher wurden später größere Partikel nach der Vorschrift von T.K.Sau et al. synthetisiert [50]. Hierbei werden nach A.Pal hergestellte Nanopartikel durch Reduktion mit Ascorbinsäure weiter vergrößert, wobei aber keine neuen Partikel entstehen; dies soll die Monodispersität erhalten. Details der Synthese sind in Abschnitt 3.2 beschrieben.

Abbildung 4.7 zeigt das AFM-Höhenbild und das Profil eines Partikels auf einer Siliziumoberfläche. Auch hier wird wieder eine Mittelung über die Höhe von zehn Partikeln vorgenommen. Man erhält einen mittleren Durchmesser von 46,2 nm bei einer Standardabweichung von 7,8 nm.

⁵Dies hat sich jedoch nicht bestätigt, auch kleinere Partikel konnten mit einiger Übung und Beachtung bestimmter Regeln gut im REM abgebildet werden. Siehe hierzu auch Abschnitt 4.5 und 4.5.2.

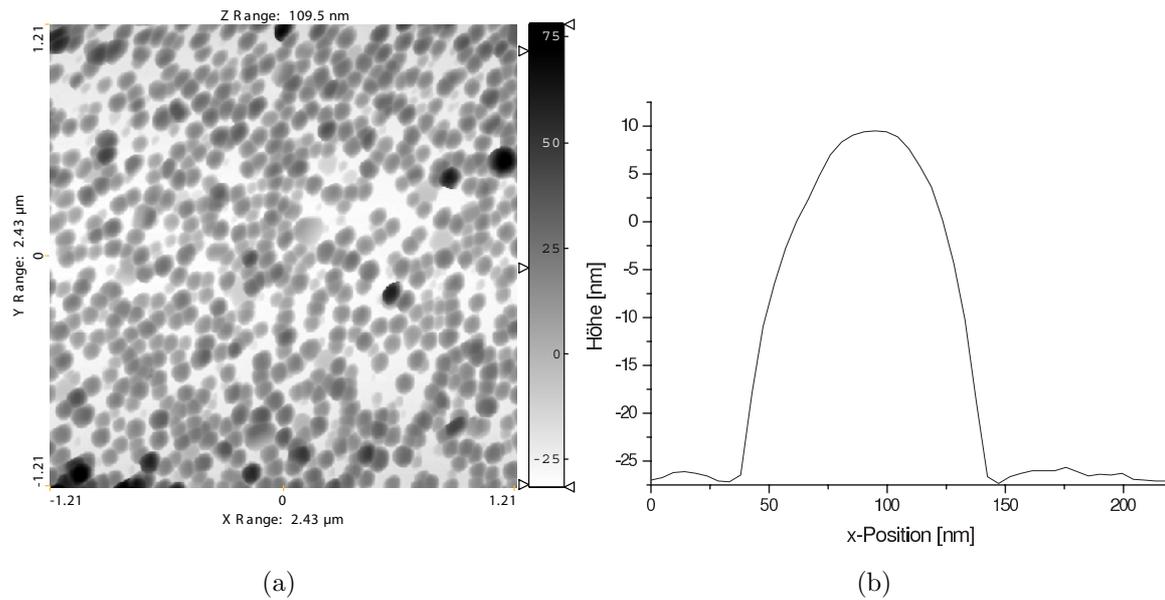


Abbildung 4.7: Nanopartikel nach T.K.Sau auf Si.

(a) AFM-Topografiebild (b) Höhenprofil eines typischen Partikels

4.2.3 Gold Nanopartikel nach G.Frens

Später wurden Nanopartikel nach G.Frens hergestellt, weil vermutet wurde, dass die großen Liganden, die bei A.Pal verwendet wurden, die Anbindung an eine Thiolgruppe stören⁶.

Die Herstellung ist in Abschnitt 3.2 beschrieben. Die Konzentrationen wurden so gewählt, dass Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 16 nm entstehen sollten. Das AFM-Höhenbild der auf Silizium immobilisierten Nanopartikel findet sich in Abbildung 4.8(a). Der Schnitt durch einen einzelnen Partikel ist in Abbildung 4.8(b) dargestellt. Der mittlere Durchmesser wurde wieder durch Mittelung über zehn Nanopartikel bestimmt. Man erhält einen Wert von 18 nm mit einer Standardabweichung von 1,2 nm.

⁶Triton X-100 enthält eine zehn Einheiten lange PEG-Kette. Die Partikel nach G.Frens werden durch Citratmoleküle stabilisiert.

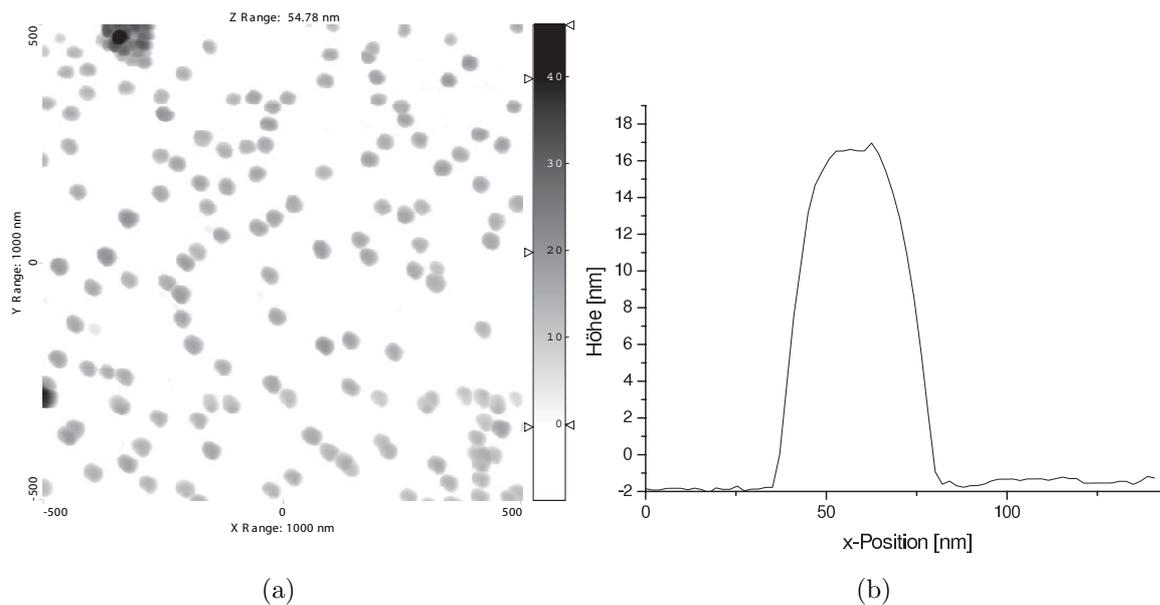


Abbildung 4.8: Gold Nanopartikel nach G.Frens auf Si

(a) AFM-Topografiebild (b) Höhenprofil eines typischen Partikels

4.3 Immobilisierung von Nanopartikeln auf Silizium

In Abschnitt 2.5.2 wurden Methoden zur Anbindung von Gold Nanopartikeln an Silizium beschrieben. Zwei dieser Methoden, die Bindung über eine Oberflächenmodifikation mit einem Amino- oder Mercaptosilan, sollen hier genauer Betrachtet werden.

Die Anbindung über die relativ langreichweitige elektrostatische Wechselwirkung bei der Modifikation mit APTES hat den Vorteil, dass sich der Nanopartikel und das APTES über kurze Distanzen „finden“ können⁷. Dies ist wichtig wenn man bedenkt, dass der Partikel von einer stabilisierenden Ligandenschicht umgeben ist, die verhindert, dass der Goldcluster und das bindende Molekül in direkten Kontakt kommen. Dies ist auch der wesentliche Nachteil der Bindung der Nanopartikel an Oberflächen, die mit einem Mercaptosilan funktionalisiert wurden, denn das Gold und die Thiolgruppe müssen in direkten Kontakt kommen, um binden zu können. Bei der Immobilisierung der Gold Nanopartikel mit Hilfe der Thiolgruppen werden deswegen viel geringere Bedeckungen erreicht als mit APTES.

⁷In der Lösung ist die elektrostatische Wechselwirkung teilweise abgeschirmt, die Ergebnisse dieses Abschnitts legen aber nahe, dass die Abschirmung die Anbindung nicht stört.

Immobilisierung mit Aminogruppen (APTES) Die Bedeckung der Oberfläche mit Nanopartikeln ist im Fall der Anbindung durch APTES stark von der Zeit abhängig, die die Proben in der Goldlösung inkubieren. Um eine vernünftige Inkubationszeit zu finden, wurde mit APTES bedecktes Silizium unterschiedlich lange in einer Goldlösung gelassen. Für diese Versuche wurden die Goldpartikel nach A.Pal verwendet. Die Partikelzahl pro μm^2 wurde mit dem AFM bestimmt. Die grafische Darstellung des Ergebnisses findet sich in Abbildung 4.9. Der Fehler der Partikelzahl wurde mit 10% des Wertes abgeschätzt.

Mit sehr einfachen Annahmen lässt sich eine Funktion finden, die sich gut an die Messwerte fitten lässt. Wir nehmen an, dass sich die Bedeckung zum Zeitpunkt t $B(t)$ aus der integrierten Wahrscheinlichkeit, dass ein Partikel zur Zeit $t' < t$ an die Oberfläche bindet, ergibt.

$$B(t) = \int_0^t p(t') dt' \quad (4.6)$$

Außerdem wird angenommen, dass sich die Konzentration der Partikel in der Lösung während der Inkubation nicht ändert. Die Wahrscheinlichkeit p sei proportional⁸ zur „freien Fläche“, also

$$p(t) = B_{max} - B(t) \quad , \quad (4.7)$$

wobei B_{max} die maximale Bedeckung ist. Insgesamt ergibt sich also die Gleichung

$$B(t) = \int_0^t B_{max} - B(t') dt' \quad , \quad (4.8)$$

die von der Funktion

$$B(t) = B_{max} \cdot (1 - e^{-t}) \quad (4.9)$$

erfüllt wird. Um die Zeit zu skalieren, wird t im Exponenten durch $\frac{t}{t_1}$ ersetzt. Beim Fit ergeben sich folgende Werte. $B_{max} = 357,6 \pm 9,4$ und $t_1 = 274 \text{ min} \pm 20 \text{ min}$ als die charakteristische Zeit. Die maximal Bedeckung ist kleiner als die vollständige Bedeckung mit einer Monolage Goldpartikel. Dies liegt an der elektrostatischen Abstoßung der Nanopartikel untereinander [55].

In der Literatur findet sich eine Arbeit, die sich ebenfalls mit der Bedeckung von Silizium mit Goldpartikeln beschäftigt [57]. Die Form der Inkubationszeit-Bedeckungs-Kurve in diesem Paper ähnelt der von Abbildung 4.9. Allerdings wird hier ein \sqrt{t} -Fit vorgeschlagen, der für kleine Werte von t die Messwerte gut annähert, für große t diese jedoch weit verfehlt. Dies ist klar, wenn man bedenkt, dass die Funktion \sqrt{t} keinen Grenzwert

⁸Die Proportionalitätskonstante wird eins gesetzt, da sie an den Lösungen der Differenzialgleichung nichts ändert.

für große t besitzt, während die Bedeckung natürlich nicht beliebig groß werden kann. Abbildungen von Goldpartikeln, die mit APTES auf Silizium immobilisiert wurden, finden sich in Abschnitt 4.2.

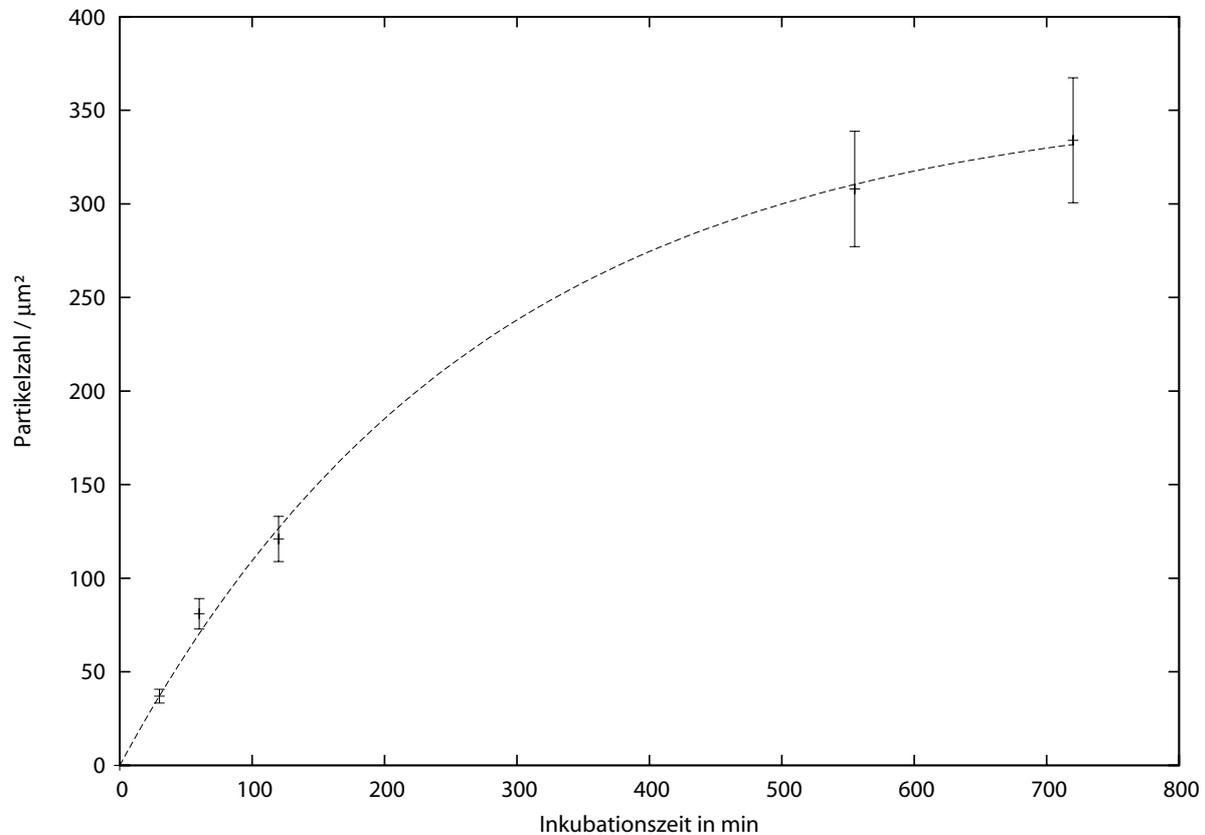


Abbildung 4.9: Bedeckung von APTES modifiziertem Si mit Gold Nanopartikeln. Die Partikelzahl ist bezogen auf $1\mu\text{m}^2$.

Immobilisierung mit Thiolgruppen (MPTMS) Bei der Anbindung von Gold Nanopartikeln mit (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (MPTMS) wurden nur sehr viel geringere Bedeckungen als mit APTES erreicht. Auch nach 26 Stunden in der Goldlösung wurden nur Bedeckungen von etwa 6 Partikeln pro μm^2 erreicht. Dies liegt vermutlich daran, dass die Ligandenhülle der Goldcluster den Kontakt mit der Thiolgruppe des Silans verhindert. Sowohl die durch Triton X-100 stabilisierten Goldpartikel nach A.Pal als auch die durch Citrationen stabilisierten Nanopartikel nach G.Frens lieferten nur geringe Bedeckungen. Es ist anzunehmen, dass die Ligandenhülle der Partikel durch thermische Bewegung gelockert wird, wenn die Inkubation des mit MPTMS bedeckten Siliziums in die Nanopartikellösung bei einer höheren Temperatur stattfindet. Hierdurch kann das

Gold näher an die Thiolgruppe auf der Oberfläche gelangen. Daher wurde die Anbindung bei einer Temperatur von 65°C versucht. Hierzu wurden die Gold Nanopartikel nach G.Frens verwendet. In der Tat konnten hier höhere Bedeckungen als bei Inkubation bei Raumtemperatur erreicht werden, allerdings stellte sich durch Kontrollversuche mit Silizium ohne Silan-Beschichtung heraus, dass es sich wahrscheinlich um unspezifische Adsorption handelte, da die Partikelzahl pro μm^2 bei den Proben mit und ohne Silan gleich war. Die Ursache der unspezifischen Adsorption und ihre Vermeidung werden im nächsten Abschnitt behandelt.

Unspezifische Adsorption und ihre Vermeidung A.Hütten et al. [84] beschreiben in ihrem Artikel die Adsorption von Monoschichten von Nanopartikeln durch das Eintrocknen eines Tropfens der Lösung mit den Partikeln. An der Grenzfläche der Lösung mit der Luft halten sich besonders viele Partikel auf. Diese werden, wenn die Grenzfläche sich beim Eintrocknen des Tropfens über die Oberfläche bewegt, auf der Oberfläche adsorbiert.

Bei den Versuchen Gold Nanopartikeln nach G.Frens auf Silizium zu immobilisieren, wurde das Silizium nach der Inkubation in der Partikellösung herausgenommen und dann mit Wasser gespült. Vermutlich werden hierbei, wenn das Silizium beim Herausnehmen die Grenzfläche der Lösung mit der Luft passiert, Nanopartikel adsorbiert.

Die unspezifische Adsorption lässt sich vermeiden, indem die Partikellösung schrittweise mit Wasser verdünnt wird, ohne das Silizium aus der Lösung zu nehmen.

Bei den nach A.Pal hergestellten Nanopartikeln wurde keine unspezifische Adsorption beobachtet. Dies liegt daran, dass das Detergenz Triton X-100 die Oberfläche eine Weile benetzt halten kann.

4.4 Immobilisierung von Nanopartikeln auf strukturiertem Si

In Abschnitt 2.6 wurde die Nanooxidation auf Silizium als Methode vorgestellt, Goldpartikel ortsselektiv in einem begrenzten Bereich von einigen 10 nm zu immobilisieren. Abbildung 4.10 zeigt eine AFM-Aufnahme von Gold Nanopartikeln auf durch Nanooxidation strukturiertem Silizium. Der Prozess entspricht leicht modifiziert dem in [65] und [81] beschriebenen, er ist im Detail in Abschnitt 3.4 beschrieben. Zur Strukturierung wurde eine Fläche von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ mit einer platinbedampften AFM-Spitze gescannt. Dieser Bereich ist in der Abbildung deutlich erkennbar. Die ortsselektive Immobilisierung von Nanopartikeln auf Si ist also mit den hier zur Verfügung stehenden Mitteln möglich.

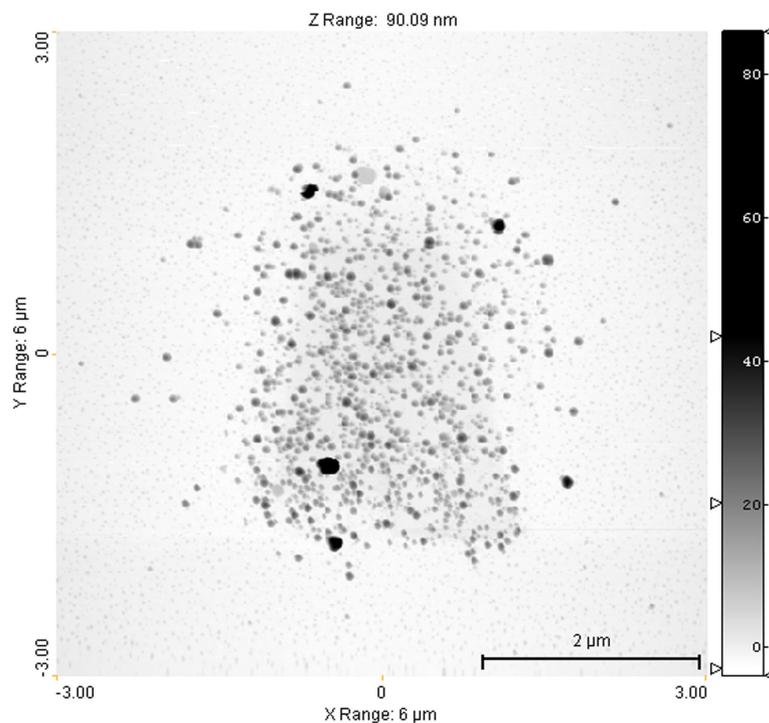


Abbildung 4.10: AFM-Aufnahme von Gold Nanopartikeln auf strukturiertem Si

Bei der Übertragung dieser Methode auf AFM-Spitzen (vgl. Abschnitt 2.6) ergibt sich das Problem, dass Reste der Schutzschicht durch Reinigung im Ultraschallbad entfernt werden müssen. Dies ist bei AFM-Spitzen nicht möglich, da der Cantilever in der Re-

gel abbricht. Deswegen wurde versucht, andere Methoden zur Reinigung der Probe zu finden. Dies wurde auf folgende Arten versucht.

- Die Probe wurde nacheinander unter fließendem Chloroform, Ethanol und Wasser gespült. Dies entspricht der Prozedur aus dem Protokoll von [55], die hier jedoch ohne Ultraschall durchgeführt werden musste.
- Direkt nach den Nanooxidationsexperimenten wurden die Proben in das Lösungsmittel (Hexadecan+Chloroform, 5:1), in dem das OTS auf das Silizium gebracht wurde, getaucht und dort eine Stunde stehen gelassen. Anschließend wurde mit Chloroform, Ethanol und Wasser gespült. Es wurde vermutet, dass sich Reste von OTS gut in dem langkettigen Alkan lösen sollten.
- Die Probe wurde nach der Nanooxidation mit Chloroform, Ethanol und Wasser gespült und dann für 5 sec in eine 2,5% HF-Wasser-Lösung getaucht und anschließend mit Ethanol und Wasser gespült. Hierdurch sollte das durch die Nanooxidation entstandene Oxid am Ende der Spitze entfernt werden. Nach der HF-Behandlung wurde die Probe für eine Minute in konzentrierte Schwefelsäure getaucht, um das Ende der Spitze wieder zu hydrophilisieren, damit im nächsten Schritt das APTES an die Silanolgruppen auf der Oberfläche binden können. Nach der Säure wurde erneut mit Ethanol und Wasser gespült. Das OTS sollte das Silizium schützen und nur an den Stellen, die durch die Nanooxidation verändert wurden, sollte das HF angreifen können⁹. Dies war jedoch nicht der Fall. Nach der Behandlung mit der Schwefelsäure wurde die gesamte Probe hydrophil¹⁰.
- Die Probe wurde zunächst mit Chloroform, Ethanol und Wasser gespült und anschließend nacheinander mit einer wässrigen Lösung von Triton X-100 und mit Wasser gespült. Die Benutzung eines Detergens schien sinnvoll, da zu erwarten war, dass hiermit die Reste der OTS-Schutzschicht in Mizellen von der Oberfläche weg transportiert werden können.

⁹Diese Methode – Nanooxidation und HF-Ätzen – lässt sich in der Literatur finden. A.Inoue et al. [64] beschreiben Nanooxidation und anschließendes Ätzen durch kurzes Eintauchen in eine 2,5% HF-Lösung. Bei M.Ara et al. [65] wurde das mit Nanooxidation erzeugte Oxid durch 5 min Ätzen in einer 8% NH₄F Lösung entfernt.

Dass OTS als Resist beim Ätzen von Siliziumoxid dienen kann, wird bei M.J.Lercel et al. [81] beschrieben. Hier wird OTS auf der natürlichen Oxidschicht von Silizium mit einem Elektronenstrahl beschossen. Die so erzeugten Strukturen konnten durch Ätzen in einer NH₄F:HF:H₂O-Lösung (6:1:14) für 20 sec bis 5 min in die Oxidoberfläche übertragen werden.

¹⁰OTS auf Silizium eignet sich gut als Schutzschicht gegen konzentrierte Schwefelsäure. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit getestet. Auch nach 10 min in der Säure blieb die Probe hydrophob.

Die Versuche, mit Hilfe der Nanooxidation einen einzelnen Nanopartikel an das äußere Ende einer AFM-Spitze zu bringen, blieben erfolglos, wobei eine Reihe von Proben möglicherweise durch Messungen im REM zerstört wurde (siehe Abschnitt 4.5.2). Neben den Problemen beim Reinigen und beim Abbilden im REM der Proben gibt es noch andere mögliche Gründe für das Versagen dieser Methode. Sie werden im Folgenden beschrieben und es werden mögliche Lösungen dargestellt.

Die Anbindung der Goldpartikel an das Silizium mit APTES erfolgt durch elektrostatische Wechselwirkung. Der Bereich, der durch die Nanooxidation von OTS befreit wird ist relativ klein – etwa 10-20 nm. Es kann sein, dass sich das Silizium in der Goldpartikellösung schwach negativ auflädt. Dies würde dazu führen, dass die positive Ladung des APTES wesentlich abgeschirmt wird, was eine Anbindung der Goldpartikel unwahrscheinlich macht. Bei [55] wurden Arrays von Oxidstrukturen auf der Siliziumoberfläche hergestellt. Hierdurch ist der Einfluss der nicht veränderten Oberfläche geringer.

Im Fall der nach der Frens-Methode hergestellten Partikel, kann auch eine Bindung der Carboxylgruppe von freiem Citrat an die Aminogruppe des APTES mit der Bindung der Goldpartikel konkurrieren. Da die Citrationen viel kleiner sind als die Goldpartikel, können sie schneller diffundieren und so häufiger mit dem APTES in Kontakt kommen. Obwohl die Carboxyl- und die Aminogruppe nicht ohne Weiteres aneinander binden¹¹, ist dies als Fehlerquelle nicht ausgeschlossen.

Eine mögliche Lösung für dieses Probleme ist die Verwendung eines Mercaptosilans statt APTES zum Anbinden der Goldpartikel. Hier bereitet aber wie in Abschnitt 4.3 beschrieben Schwierigkeiten, dass ligandstabilisierte Partikel nur relativ schlecht an die Thiolgruppe binden können.

Eine weitere Möglichkeit zur Lösung beider Probleme ist die Verwendung von Nanopartikeln, deren stabilisierende Liganden an der dem Partikel abgewandten Seite eine Funktionalität besitzen, die direkt mit dem Silizium oder mit der funktionellen Gruppe eines Silans an der Siliziumoberfläche reagieren kann. Dies könnte zum Beispiel durch einen Ligandenaustausch mit einem Mercaptosilan geschehen. Hierbei muss aber in wasserfreien Lösungsmitteln gearbeitet werden, was die Handhabung der Partikel sehr schwierig machen würde. In jedem Fall bleibt das Problem bestehen, dass freie Liganden direkt an das Substrat binden können. Dies kann durch Reinigung der Lösung reduziert werden.

Es gibt also noch verschiedene Ansätze die Prozedur zu verändern und so die Nanooxidation einer AFM-Spitze zu benutzen, um Goldpartikel an deren Ende zu immobilisieren.

¹¹Um eine Carboxyl- an eine Aminogruppe binden zu lassen, ist normalerweise eine aktivierende Reagenz (z.B. eine Säure) notwendig.

Hätte diese Methode Erfolg, so könnte man mit ihr durch die Benutzung verschiedener Silane, die am Ende der Spitze aufgebracht werden, auch andere Arten von Nanopartikeln anbringen.

Ich glaube, dass es sich lohnt, die Nanooxidation als Methode einen einzelnen Nanopartikel an das Ende einer AFM-Spitze zu bringen noch weiter zu untersuchen.

4.5 Abbildung von Nanopartikeln im REM

4.5.1 Vergleich der Abbildungen von Nanopartikeln im REM und AFM

Die Auflösung im REM ist nicht allein durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen begrenzt, sondern vor allem durch Bewegung der Probe, das Strahlprofil und die Eindringtiefe in die Probe. Um zu überprüfen, wie sich die Unschärfe beim Abbilden von Nanopartikeln auswirkt, werden Aufnahmen aus dem REM mit AFM-Bildern der gleichen Sorte von Nanopartikeln verglichen. Der Durchmesser eines einzelnen Partikels, also seine Höhe im AFM-Bild, lässt sich mit einer Genauigkeit von unter einem Nanometer bestimmen. Natürlich können nicht einzelne Nanopartikel durch Aufnahmen im REM und AFM verglichen werden. Daher wird ein Mittelwert für den Partikeldurchmesser aus dem AFM-Bild ermittelt. Zum Vergleich wurden die Partikel nach G.Frens verwendet. Die Bestimmung ihrer Größe mit Hilfe des AFM-Höhenbildes ist in Abschnitt 4.2.3 beschrieben. Es ergibt sich eine Größe von 18 nm mit einer Standardabweichung von 1,2 nm.

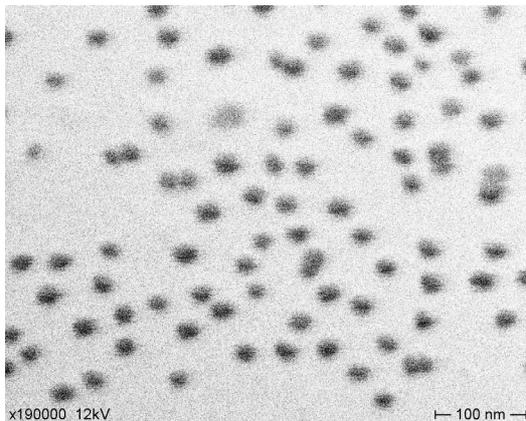


Abbildung 4.11: REM-Aufnahme von Goldpartikeln nach G.Frens auf Si

Abbildung 4.11 zeigt eine REM-Aufnahme der Nanopartikel nach G.Frens. Zunächst fällt auf, dass die Nanopartikel deutlich als dunkle Flecken zu erkennen sind, sie besitzen einen guten Kontrast auf Silizium. Insgesamt ist das Bild im Vergleich zur AFM-Aufnahme wesentlich unschärfer. Um die Größe der Partikel zu bestimmen, wurde ein unscharfer Bereich am Rand des Nanopartikels geschätzt. Der Durchmesser des Partikels wird dann als der Abstand der Mitten der unscharfen Bereiche am rechten und linken Rand bestimmt. Die Ungenauigkeit, die durch die Digitalisierung des Bildes hervorgerufen wird, fällt hier nicht ins Gewicht, da der unscharfe Bereich immer größer

als vier Pixel war. Die Mittelung über zehn Nanopartikel ergibt einen Durchmesser von 20,3 nm mit einer Standardabweichung von 1,2 nm. Die Partikel erscheinen also insgesamt etwas zu groß. Der Fehler, der durch die Größe des unscharfen Bereichs abgeschätzt wird, ist etwa 4 nm. Im Rahmen der Fehler stimmen also die im AFM und REM ermit-

telten Größen der Nanopartikel überein.

Abschließend lässt sich also Folgendes zusammenfassen. Gold Nanopartikel können im REM abgebildet werden. Sie zeichnen sich durch sehr guten Kontrast aus und scheinen bei guten Aufnahmen nur etwas größer, als der durch AFM-Messungen bestimmte Durchmesser der Teilchen. Allerdings ergeben sich beim Abbilden von Gold auf Silizium andere Probleme, die im folgenden Abschnitt erläutert werden.

4.5.2 Veränderung der Proben im Elektronenstrahl

Während der Messungen im REM kann die Probe verändert werden. Zum Einen durch Deposition von Verunreinigungen, vor allem Kohlenstoff aus Dichtmitteln und Pumpenöl. Zum Anderen durch die Erhitzung der Probe im Elektronenstrahl wodurch auf Silizium immobilisierte Nanopartikel aufschmelzen und möglicherweise in das Substrat diffundieren können.

Um den Einfluss des Elektronenstrahls auf die Proben zu untersuchen, werden kleine Bereiche auf der Probe gescannt. Anschließend wird ein größerer Bildausschnitt aufgenommen, auf dem sich die Veränderung durch den ersten Scan zeigen sollte. Die REM-Aufnahmen, die in den Abbildungen 4.12 und 4.13 zu sehen sind, wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 12 kV und einem Probenstrom von 5×10^{-11} A aufgenommen.¹²

Abbildung 4.12 zeigt aufeinanderfolgende Aufnahmen von Nanopartikeln auf einer mit MPTMS modifizierten Oberfläche¹³. Bild 4.12(a) zeigt eine Übersicht bei einer Vergrößerung von 10000-fach. Bei einer Vergrößerung von 50000-fach wurde ein Ausschnitt 30 min lang im Schnellmodus (1,4 sec für jeden Bildaufbau) gescannt (als Rahmen in Bild 4.12(a) erkennbar). Bild 4.12(b) zeigt diesen Ausschnitt zu Beginn des Scannens, während 4.12(c) nach dem Scannen aufgenommen wurde. Man erkennt, dass 4.12(c) insgesamt heller ist und kleinere Partikel anscheinend verschwunden sind. Im Bild 4.12(d) sieht man den kleinen Bildausschnitt noch einmal in der Übersicht. Hier ist deutlich zu erkennen, dass der Untergrund heller ist und die Partikeldichte abgenommen hat.

¹²Der Strom, der tatsächlich durch die Probe fließt, wird nicht gemessen. Über Blenden wird die Zahl der Elektronen, die auf die Probe fallen, und somit der Strom durch die Probe geregelt.

¹³Die Bedeckung der Probe rührt vor allem von unspezifischer Adsorption her (siehe Abschnitt 4.3).

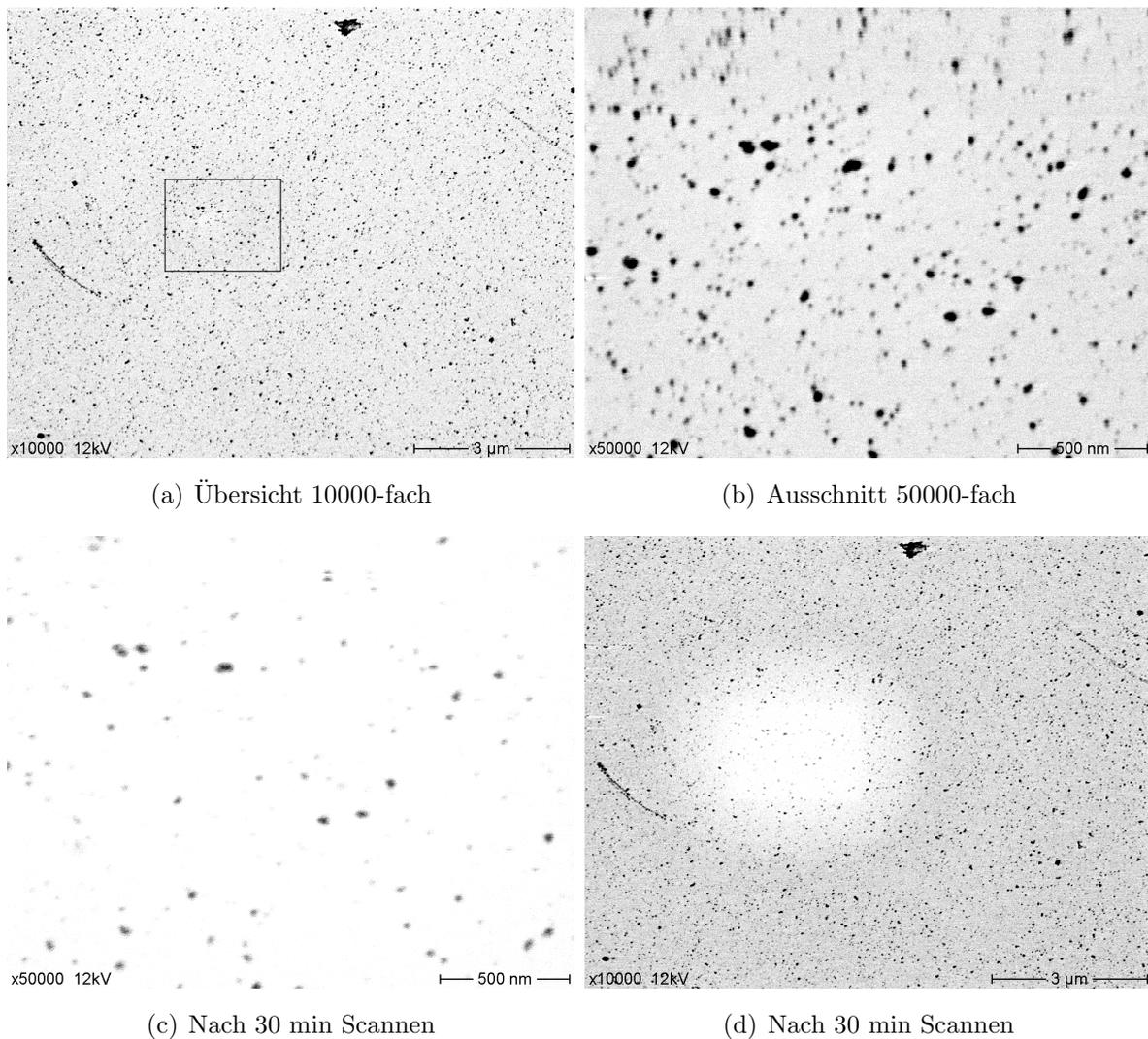


Abbildung 4.12: Aufeinanderfolgende REM-Abbildungen von Au-Nanopartikeln auf MPTMS modifiziertem Si

In Abbildung 4.13 sind aufeinanderfolgende Aufnahmen der gleichen Probe an einer anderen Stelle bei höheren Vergrößerungen zusammengefasst. Bild 4.13(a) zeigt eine Übersicht bei einer Vergrößerung von 50000-fach. Der Bildausschnitt, der bei einer Vergrößerung von 300000-fach 30 min im Schnellmodus gescannt wurde ist in Bild 4.13(b) dargestellt und ist als Rahmen in Bild 4.12(a) erkennbar. Nach dem Scannen wurden Aufnahmen mit den Vergrößerungen 100000-fach und 50000-fach gemacht (Bilder 4.13(c) und 4.13(d)). Man erkennt, dass kleinere Partikel anscheinend verschwunden sind und die größeren heller erscheinen. Am Rand des gescannten Bereichs ist ein dunkler Rahmen zu sehen. Dies spricht dafür, dass die Nanopartikel im Scanbereich geschmolzen

oder in das Silizium diffundiert sind und dass sich das Gold am kühleren Rand wieder abgesetzt hat.

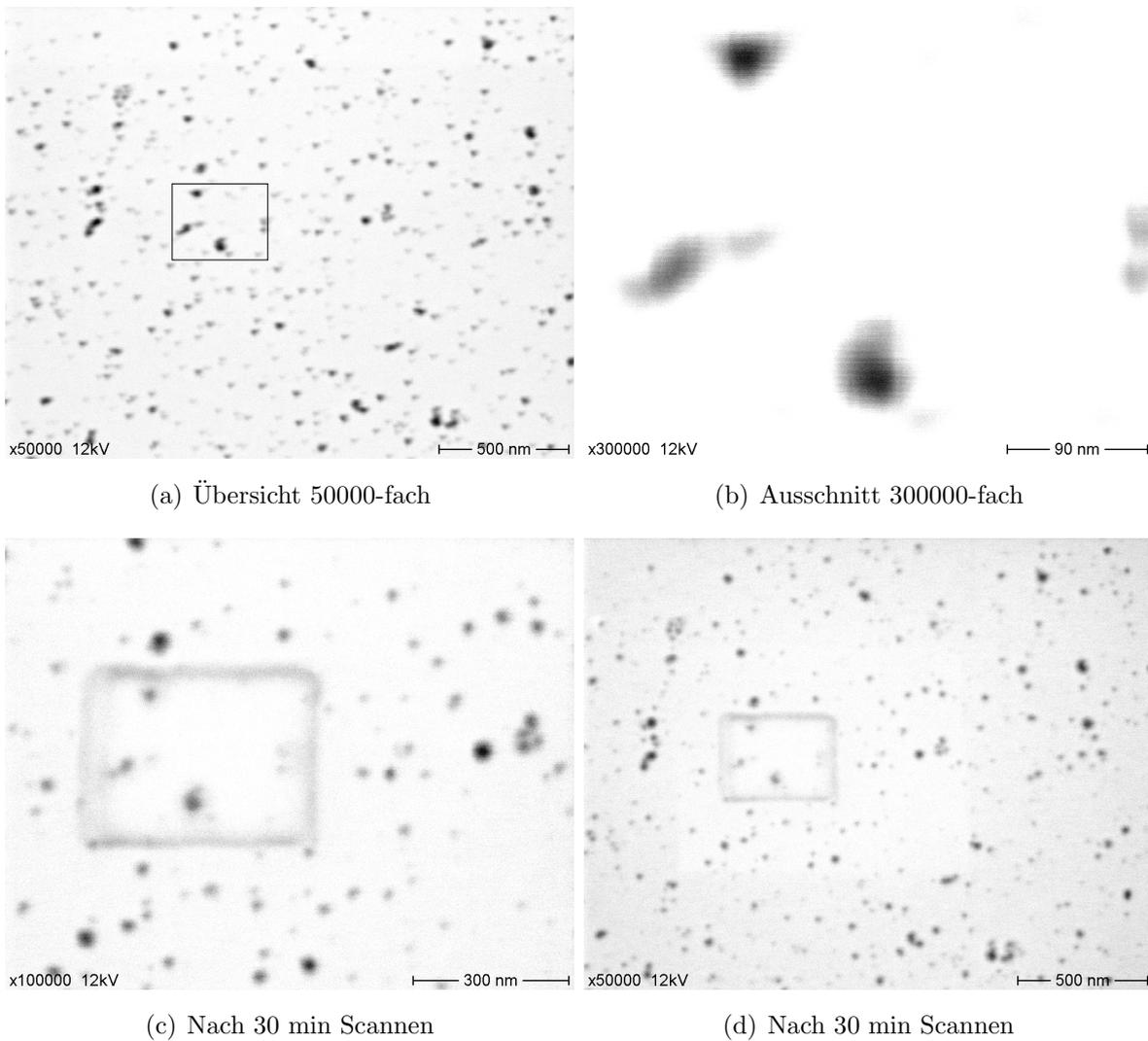


Abbildung 4.13: Aufeinanderfolgende REM-Abbildungen von Au-Nanopartikeln auf MPTMS modifiziertem Si

Es wurde also gezeigt, dass das Abbilden im REM Einfluss auf die Proben haben kann. Zwei Arten von Veränderung waren zu beobachten. Erstens die deutliche Verschlechterung des Kontrastes und Aufhellung des gescannten Bereichs, wenn die Probe bei einer Vergrößerung von 50000-fach gescannt wurde. Dies kann durch die Deposition von Verunreinigungen auf der Oberfläche erklärt werden. Die zweite Art von Veränderung wird durch Scannen bei höheren Vergrößerungen verursacht. Dies ist das Zerlaufen der Parti-

kel, was vermutlich durch die Aufheizung der Probe im Elektronenstrahl hervorgerufen wird. Bei geringeren Vergrößerungen ist die Strahlungsdichte nicht hoch genug, um ein Schmelzen der Partikel zu erreichen.

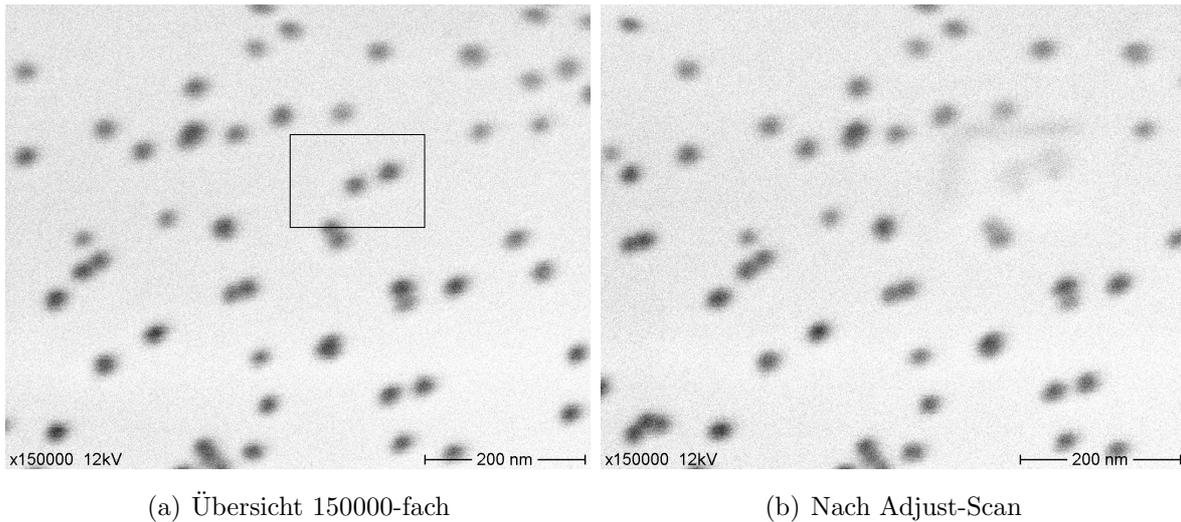
Außerdem wurde gezeigt, dass eine Beschichtung des Siliziums mit MPTMS das Aufschmelzen der Partikel und die Diffusion von Gold auf der Oberfläche nicht verhindern kann.

Abbilden von Gold Nanopartikeln auf AFM-Spitzen Um auch beurteilen zu können, wie sich die Veränderungen der Probe beim Abbilden der AFM-Spitzen auswirken, wurden nacheinander mehrere Aufnahmen einer Spitze gemacht, wobei zwischendurch einige Minuten an einer Stelle im *Adjust-Scan*-Modus (kleiner Bildausschnitt) gescannt wurde. Dies entspricht der Situation bei einer tatsächlichen Messung. Neben der Veränderung des Kontrasts der Oberfläche (Deposition von Verunreinigungen) und des Verlaufs der Nanopartikel konnte eine deutliche Veränderung der Form der Spitze beobachtet werden.

Für diese Messung wurde eine AFM-Spitze verwendet, deren Oberfläche mit APTES modifiziert und mit Goldpartikeln (16 nm) bedeckt wurde. Eine Reihe von Bildern wurde bei einem Probenstrom von 5×10^{-11} A aufgenommen (Abb. 4.14), eine andere bei 5×10^{-12} A (Abb. 4.15).

Abbildung 4.14 zeigt zwei aufeinanderfolgende Aufnahmen an der Flanke einer AFM-Spitze bei einer Vergrößerung von 150000-fach. Zwischen den Aufnahmen wurde einige Minuten im *Adjust-Scan*-Modus gescannt (als Rahmen in Abbildung 4.14(a) gekennzeichnet). Auf dem zweiten Bild 4.14(b) erkennt man eine Verschiebung des gesamten Bildes, die wahrscheinlich von einer Bewegung der Probe herrührt. Diese Verschiebung ist bei allen Bildern erkennbar. Die Bewegung der Probe erklärt auch, warum auf Bild 4.14(b) die vom *Adjust-Scan* hervorgerufene Veränderung der Probe nicht als Rahmen um diese Stelle (vgl. Abb. 4.13), sondern als „halber“ Rahmen um die obere linke Ecke erkennbar ist. Durch die Bewegung der Probe wandert der Bereich, in dem gescannt wird. Hierdurch wird Material, das sich am Rand des Scanbereichs abgesetzt hat, wieder aufgeschmolzen und vor dem gescannten Bereich hergeschoben.

Durch die Abbildungen wird deutlich, dass sich einzelne Nanopartikel durch den Elektronenstrahl schmelzen lassen.



(a) Übersicht 150000-fach

(b) Nach Adjust-Scan

Abbildung 4.14: Aufeinanderfolgende REM-Abbildungen von Au-Nanopartikeln auf einer AFM-Spitze

In Abbildung 4.15 sind aufeinanderfolgende Aufnahmen zusammengefasst, die bei einem Probenstrom von 5×10^{-12} A aufgenommen wurden. Nach der Aufnahme von Bild 4.15(a) wurde ein *Adjust-Scan* bei der Gruppe von vier Nanopartikeln in der Nähe des Spitzenendes gemacht (Als Rahmen in Bild 4.15(a) erkennbar). Bild 4.15(b) zeigt das Ergebnis. Die Partikel sind zwar weniger scharf als vorher, aber ein komplettes Aufschmelzen wie bei den vorherigen Aufnahmen ist nicht erkennbar. Nach dieser Aufnahme wurde ein *Adjust-Scan* am Ende der Spitze durchgeführt. Das Ergebnis ist auf den Bildern 4.15(c) und 4.15(d) zu sehen. Man erkennt, dass die Nanopartikel unscharf werden. Außerdem zeigt sich um das Ende der Spitze ein Schatten. Nach diesen Aufnahmen wurde das Ende der Spitze noch einmal im *Adjust-Scan* abgebildet, diesmal länger als vorher (etwa 15 min). Auf Bild 4.15(e) ist nun eine deutlich Veränderung der Form der Spitze erkennbar. Bild 4.15(f) ist bei einer Vergrößerung von 120000-fach und angepasster Helligkeit und Kontrast aufgenommen. Die Unschärfe dieser Aufnahme wurde vor allem von Bewegungen der Probe während des Scans verursacht.

Es konnte also gezeigt werden, dass auf AFM-Spitzen einzelne Partikel geschmolzen werden können. Eine Verringerung des Probenstroms von 5×10^{-11} A auf 5×10^{-12} A hat eine weniger starke Veränderung der Probe zur Folge. Schließlich wurde gezeigt, dass sich auch die Form der Spitze deutlich verändern kann. Dies kann durch das lokale Schmelzen der Spitze erklärt werden.

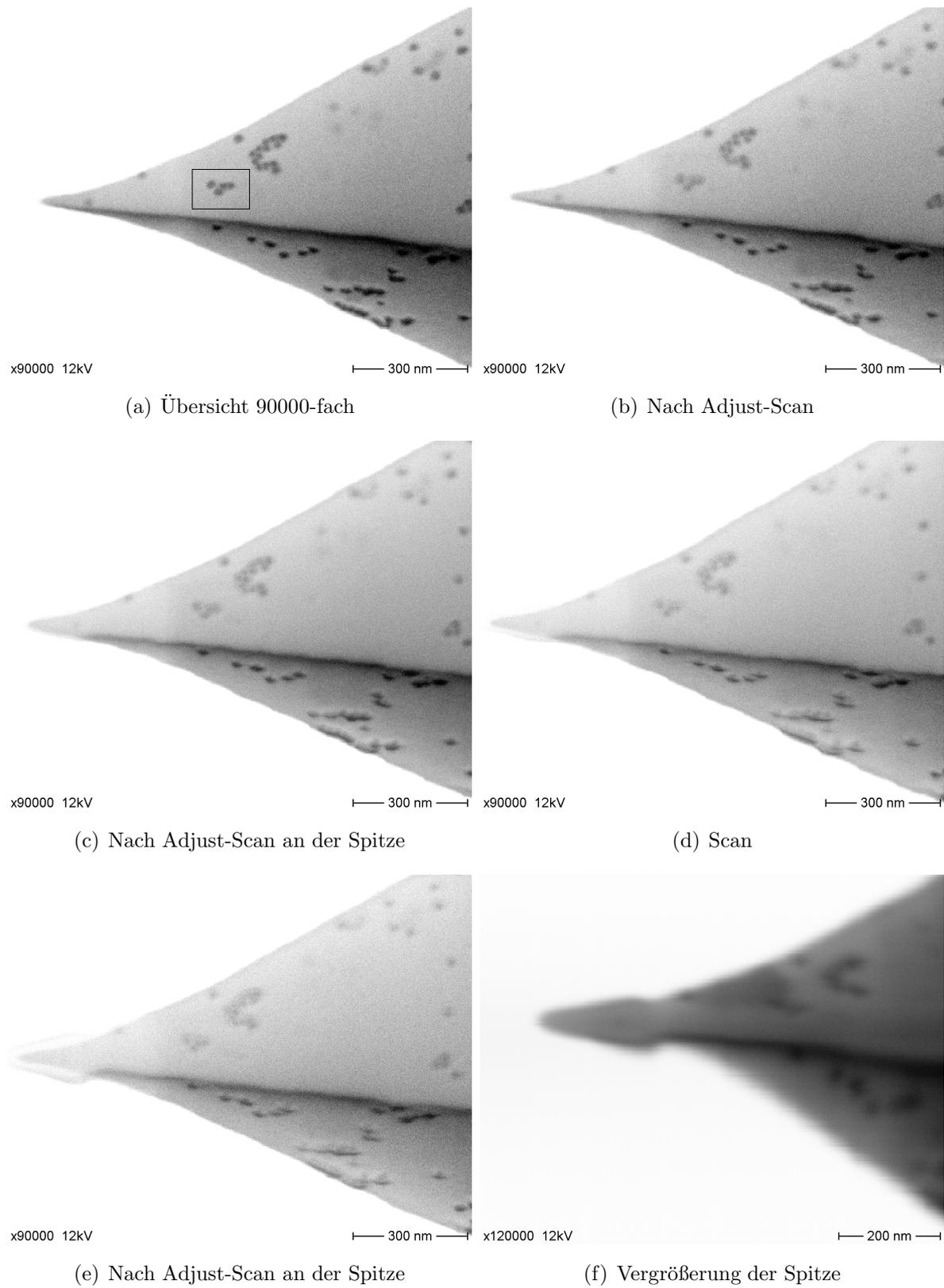


Abbildung 4.15: Aufeinanderfolgende REM-Abbildungen von Au-Nanopartikeln auf AFM-Spitze

Abschließend lässt sich sagen, dass durch das Abbilden von mit Gold Nanopartikeln bedeckten AFM-Spitzen im REM sich nicht nur die Beschaffenheit der Oberfläche verändert, sondern dass sich sogar die Form der Spitze ändern kann. Man muss also beim Messen Folgendes beachten.

- Das Justieren darf nicht am Ende der Spitze durchgeführt werden.
- Es ist ein möglichst geringer Probenstrom zu wählen.
- Es muss schnell gemessen werden.

Werden diese „Regeln“ befolgt, so können trotz der Schwierigkeiten beim Abbilden im REM gute Ergebnisse erzielt werden.

4.6 Aufpicken eines Nanopartikels

In diesem Abschnitt werden die Versuche geschildert mit einer AFM-Spitze Nanopartikel von einer Oberfläche aufzupicken. Die Erwartung an diese Methode war, einen Nanopartikel an das Ende der Spitze zu bringen.

Nanopartikel auf Silizium- oder Glasoberflächen konnten im Rasterkraftmikroskop nur im Tapping Mode abgebildet werden, da sie auf der Oberfläche leicht verschiebbar waren. Dies ist auf Abbildung 4.16 erkennbar. Für diese Aufnahme wurde ein Bereich von $(500 \text{ nm})^2$ im Contact-Mode gescannt. Anschließend wurde ein größerer Ausschnitt im Tapping-Mode abgebildet. Man sieht, dass die Nanopartikel im Contact-Mode an eine Seite des Scanbereichs geschoben wurden. Außerdem ist die Drift während des Scans erkennbar.

Für das Aufpicken von Nanopartikeln von der Oberfläche ergibt sich hieraus folgendes Problem. Damit ein Partikel kontrolliert am Ende der Spitze haften kann, muss die Spitze direkt über ihm positioniert und dann gesenkt werden. Hierzu muss im Contact-Mode angenähert werden. Um aber einen Partikel auf der Oberfläche finden zu können, muss sie im Tapping-Mode gescannt werden. Bei den hier verwendeten AFM-Geräten war es nicht möglich, ohne Verschiebung der Spitze zur Probe zwischen Tapping- und Contact-Mode zu schalten (Drift).

Es wurde daher versucht, nach dem Scannen der Oberfläche im Tapping Mode durch manuelles Senken des Amplituden-Setpoint die Oberfläche zu erreichen. Hierfür wurde

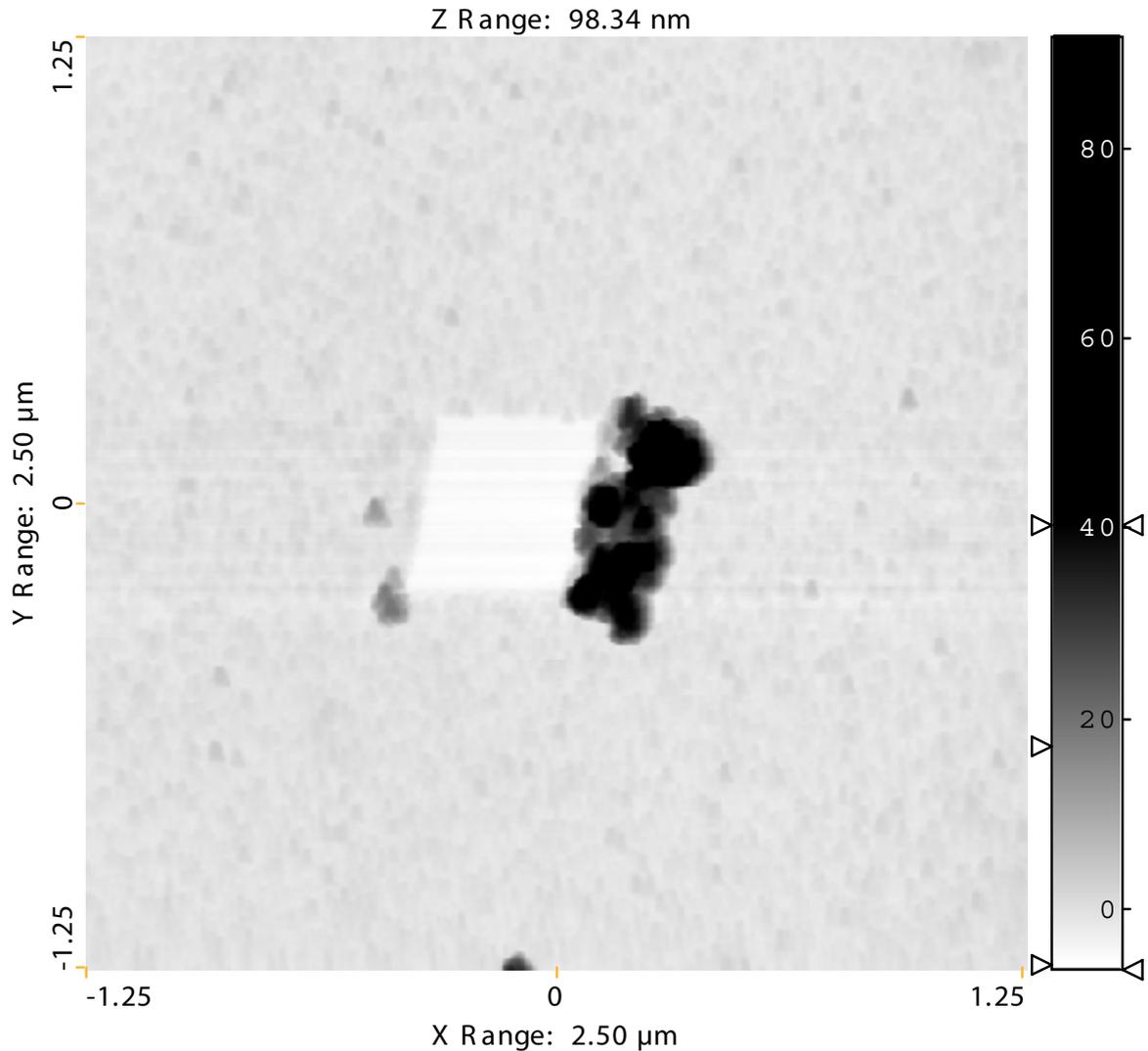


Abbildung 4.16: AFM-Aufnahme (Tapping-Mode) von Ag Nanopartikeln auf Silizium nach dem Scannen im Contact-Mode. Die Nanopartikel wurden mit APTES immobilisiert.

zunächst ein Nanopartikel¹⁴ auf der Oberfläche gesucht, und dann der Bildausschnitt immer weiter verkleinert, bis nur noch der Partikel im Bild war. Dann wurde der Scanbereich auf 0 nm gesetzt und der Setpoint solange verringert, bis die Spitze die Oberfläche erreichte, was am Deflection-Signal überprüft wurde.

Die erste Spitze, die auf diese Weise hergestellt wurde, ist in Abbildung 4.17(a) dar-

¹⁴Für das Aufpicken wurden Goldpartikel nach T.K.Sau et al. mit einer Größe von $46,21 \text{ nm} \pm 7,75 \text{ nm}$ verwendet (siehe Abschnitt 4.2.2).

gestellt. Man erkennt einen Partikel der seitlich am Ende der Spitze adsorbiert ist. Er hat eine Größe von 55 ± 5 nm (Fehler durch die Unschärfe der Abbildung). Im Prinzip ist diese Methode also geeignet Nanopartikel in der Nähe des Endes einer AFM-Spitze zu immobilisieren. Nachdem aber festgestellt wurde, dass bei dieser Prozedur die Spitze abbrechen kann (siehe unten) wurde die Probe noch einmal im REM abgebildet, um bei höherer Auflösung zu versuchen, den Nanopartikel besser identifizieren zu können. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.17(b) zu sehen. Man erkennt nur eine Erhebung an der Seite am Ende der Spitze. Es wurde vermutet, dass die Methode keinen Erfolg hatte.

Auch die Verwendung von mit Mercapto- oder Aminosilan modifizierten AFM-Spitzen

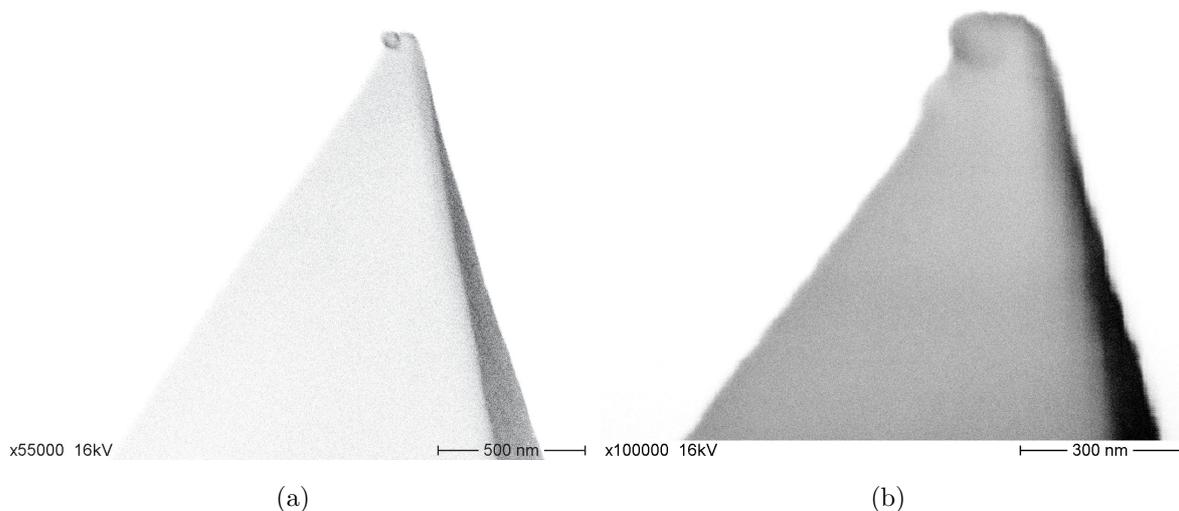


Abbildung 4.17: REM-Aufnahmen von AFM-Spitzen (a): mit Partikel an der Spitze (b): Der Partikel ist nach mehrmaligem Abbilden im REM verschwommen

im Tapping-Mode lieferte anscheinend kein Ergebnis. Die Erwartung war, dass durch die Gold-Thiol bzw. Gold-Amino Wechselwirkung die Partikel an der Spitze haften, auch wenn sie nicht direkt in Kontakt kommen. Abbildung 4.18 zeigt je ein Beispiel einer mit Silan modifizierten AFM-Spitze nach dem Aufpicken. Die Spitze, die mit Mercaptosilan behandelt wurde (Abbildung 4.18(a)), sieht beschädigt aus. Bei der Spitze mit Aminosilan ist eine Erhebung an deren Ende zu erkennen (Abbildung 4.18(b)). Aufgrund des schlechten Kontrastes wurde aber vermutet, dass es sich um ein Stück abgebrochener Spitze handelt. Daher wurde die Prozedur des Aufpickens auf einer Siliziumoberfläche ohne Goldpartikel ausprobiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.19 dargestellt. Hier erkennt man deutlich, dass ein Teil der Spitze abgebrochen ist. Da zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannt war, dass die Proben durch die Abbildung im REM verändert werden

können¹⁵, wurde vermutet, dass bei allen Proben keine Partikel zu sehen waren, sondern abgebrochene Stücke der Spitze. Daher wurden keine weiteren Experimente mit dieser Methode durchgeführt.

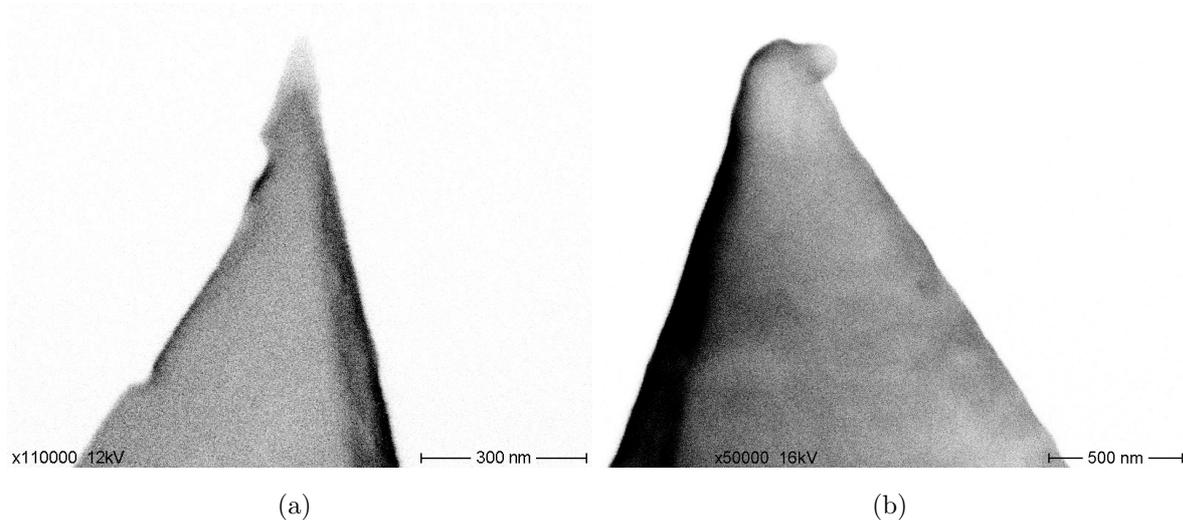


Abbildung 4.18: REM-Aufnahmen von AFM-Spitzen nach dem Aufpicken (a): mit Mercaptosilan modifizierte Spitze (b): mit Aminosilan modifizierte Spitze

Die Methode des Aufpickens von einer Oberfläche könnte erfolgreicher sein, wenn die Oberfläche so dicht mit Nanopartikeln belegt ist¹⁶, dass man, ohne die Oberfläche vorher scannen zu müssen, im Contact Mode annähern kann, und in jedem Fall einen (oder mehrere) Partikel aufnimmt. In diesem Fall bleibt jedoch das Problem bestehen, dass der Partikel möglicherweise nicht am äußersten Ende der Spitze haftet.

Auch die Verwendung eines Rasterkraftmikroskops mit positionsgeregelten Piezos, das Drift korrigieren kann, könnte das Problem lösen.

Abschließend bleibt aber zu bemerken, dass Aufgrund der Probleme beim Abbilden von Nanopartikeln auf Silizium im REM, keine eindeutigen Aussagen über den Misserfolg eines Versuchs gemacht werden können, da es sein kann, dass jede Probe, bei der vermutet wurde, dass das Aufpicken nicht erfolgreich war, im REM zerstört wurde.

Bei der Probe von Abbildung 4.17 ist es wahrscheinlich gelungen einen Nanopartikel an das Ende der Spitze zu bringen. Die Größe des Partikels von 55 ± 5 nm stimmt mit dem

¹⁵Siehe hierzu Abschnitt 4.5.2

¹⁶Mit den hier erzeugten Gold Nanopartikeln konnte keine dichte Packung auf der Oberfläche erreicht werden.

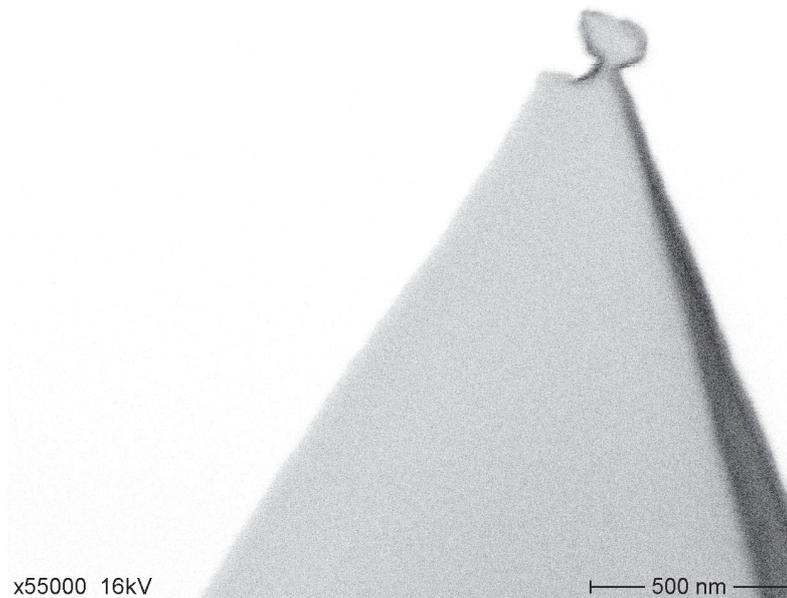


Abbildung 4.19: REM-Aufnahme einer AFM Spitze nach Kontakt mit einer Siliziumoberfläche. Das Ende der Spitze ist abgebrochen.

durch AFM-Messungen bestimmten mittleren Durchmesser von $46,2 \pm 7,8$ nm dieser Partikelsorte überein. Jedoch haftet der Partikel hier nicht am äußersten Ende der Spitze, was für die genaue Kontrolle des Abstands von einer Oberfläche bei den Messungen zur Fluoreszenzmodulation wünschenswert wäre.

Damit diese Methode eingesetzt werden kann, um reproduzierbar einen Nanopartikel an das äußerste Ende einer AFM-Spitze zu bringen, muss sie weiter verbessert werden.

4.7 Saatkristallwachstum an AFM-Spitzen

Die Methode zur Herstellung von Gold Nanopartikeln nach T.K.Sau [50] besteht aus zwei Schritten. Zuerst werden durch die Reduktion von Goldchlorid in der Gegenwart von einem Detergens und UV-Licht Saatkristalle hergestellt, die dann im zweiten Schritt durch die Reduktion von Goldchlorid mit Ascorbinsäure vergrößert werden. Die Ascorbinsäure ist nicht stark genug, das Goldchlorid ohne Saatkristall zu reduzieren, daher entstehen beim Wachstumsschritt keine neuen Partikel. Diese Herstellungsmethode gab die Idee für das Wachstum von Saatkristallen direkt an einer AFM Spitze. Im Rasterkraftmikroskop sollte ein Saatkristall von einer Goldoberfläche mit der AFM-Spitze

aufgenommen werden. Dieser sollte dann in einem Wachstumsschritt vergrößert werden. Das Ergebnis eines solchen Experiments ist in Abbildung 4.20 dargestellt. Zur Herstel-

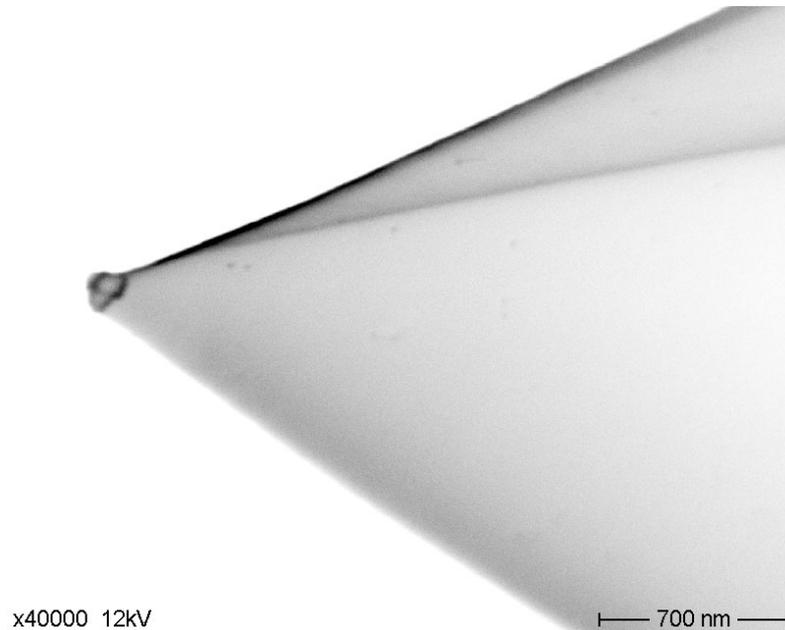


Abbildung 4.20: REM-Aufnahme einer AFM-Spitze mit Goldablagerung am Ende der Spitze

lung dieser Probe wurde mit Gold bedampftes Glas im AFM im Contact-Mode gescannt ($10\ \mu\text{m}$, 1 Hz, 2 min). Danach wurde die AFM-Spitze unter Ausschluss von Licht in eine Lösung von 2 ml Triton X-100 ($10^{-2}\ \text{M}$), 0,1 ml Ascorbinsäure (56,8 mM) und $2\ \mu\text{l}$ Goldchlorid ($4 \times 10^{-5}\ \text{M}$) gelegt. Nach 35 min wurde die Spitze gespült und im REM abgebildet. Auf der Aufnahme erkennt man deutlich einen dunklen, fast sphärischen Partikel am Ende der Spitze. In Richtung der Spitze beträgt der Durchmesser 145 nm, der Durchmesser senkrecht dazu beträgt 159 nm.

Bei dem Versuch, den Partikel weiter zu vergrößern, brach der Cantilever ab. Daher konnte nicht untersucht werden, welchen Einfluss die so erzeugte Goldstruktur am Ende der AFM-Spitze auf die Fluoreszenz von einzelnen Farbstoffen hat. Alle weiteren Versuche mit dieser Methode Gold an das Ende einer AFM-Spitze zu bringen scheiterten, wobei möglicherweise Proben im REM zerstört wurden¹⁷.

¹⁷Siehe Abschnitt 4.5.2. Mit zunehmender Größe der Partikel wird es unwahrscheinlicher, dass sie durch das Abbilden im REM verschwinden. Die Prozedur, die einmal erfolgreich war – und hier hatte sich ja ein relativ großer Partikel gebildet – wurde mehrmals ausprobiert. Es ist nicht anzunehmen, dass hierbei der Partikel im REM geschmolzen wurde.

Verschiedene Möglichkeiten wurden ausprobiert, die Methode zu verändern, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, hierunter die Verwendung von silanisierten Spitzen¹⁸ und die Verwendung verschiedener Goldoberflächen (Flammgold, mit Gold bedampftes oder besputtertes Glas und besputtertes PDMS). Auch die Konzentration des Goldchlorids wurde verändert (4×10^{-5} M, 4×10^{-7} M und 4×10^{-11} M).

Abschließend lässt sich sagen, dass die Anwendbarkeit für die Herstellung von definierten Goldstrukturen am Ende einer AFM-Spitze dieser Methode durch die schlechte Reproduzierbarkeit eingeschränkt ist.

¹⁸Die Spitzen wurden mit einem Mercaptosilan funktionalisiert.

4.8 Deposition von Metallen auf AFM-Spitzen mit Elektrolyse

In diesem Abschnitt werden die Versuche beschrieben, Strukturen aus Metall am Ende einer AFM-Spitze mit Hilfe der Elektrolyse in Flüssigkeit zu erzeugen. Die Erwartung an diese Technik war es, durch die größere elektrische Feldstärke am Ende der Spitze Metall nur am äußersten Ende abzuscheiden¹⁹. Dies ist nicht gelungen, aber es wurden interessante Ergebnisse erzielt, die sich möglicherweise für andere Anwendungen nutzen lassen.

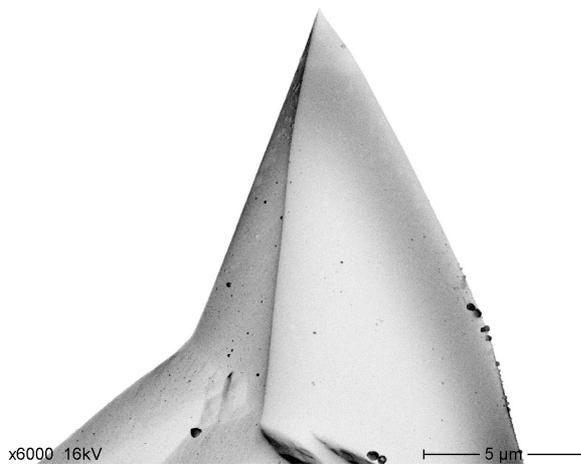


Abbildung 4.21: REM-Aufnahme einer AFM-Spitze mit Silberablagerungen

Als Metall wurde hauptsächlich Silber aus einer Silbernitratlösung verwendet. Eine Probe wurde mit Gold aus einer Goldchlorid-Lösung hergestellt. Die Elektrolyse wurde in einer Form aus PDMS durchgeführt, die speziell hierfür angefertigt wurde. Die natürliche Oxidschicht auf den Spitzen wurde direkt vor den Versuchen mit einer gepufferten HF-Lösung entfernt. Details zur Präparation und Bilder der verwendeten Halter finden sich in Abschnitt 3.6. Die Konzentration des Silbernitrats in der Lösung, die Spannung und die Zeit, für die diese Spannung angelegt wurde, wurden variiert. Anschließend erfolgte die Abbildung der Spitzen im REM.

Im Folgenden werden zunächst die REM-Aufnahmen vorgestellt, wobei nach absteigender Konzentration des Elektrolyten sortiert wurde. Dann werden die Ergebnisse miteinander verglichen und diskutiert.

Auf Abbildung 4.21 sehen wir die REM-Aufnahme einer AFM-Spitze, an die in einer 23 mM AgNO_3 -Lösung für 30 sec eine Spannung von 1,5 V angelegt wurde²⁰. Man erkennt vereinzelte Silberkügelchen auf den Flanken der Spitze. An der rechten unteren Kante sind mehrere Kügelchen zu erkennen, die zur Spitze hin größer werden, jedoch nur bis zur Mitte der Spitze reichen. Dieses Phänomen, dass die Partikel zur Spitze hin

¹⁹Siehe hierzu auch Abschnitt 2.7

²⁰Die Spannung wurde von einem gewöhnlichen Netzteil geliefert und wurde während der Elektrolyse nicht gemessen.

größer werden, während ein gewisser Bereich um die Spitze aber unbedeckt bleibt, ist bei allen Proben zu beobachten und wird später diskutiert.

In Abbildung 4.22 sind REM-Aufnahmen von zwei verschiedenen Proben zusammenge-

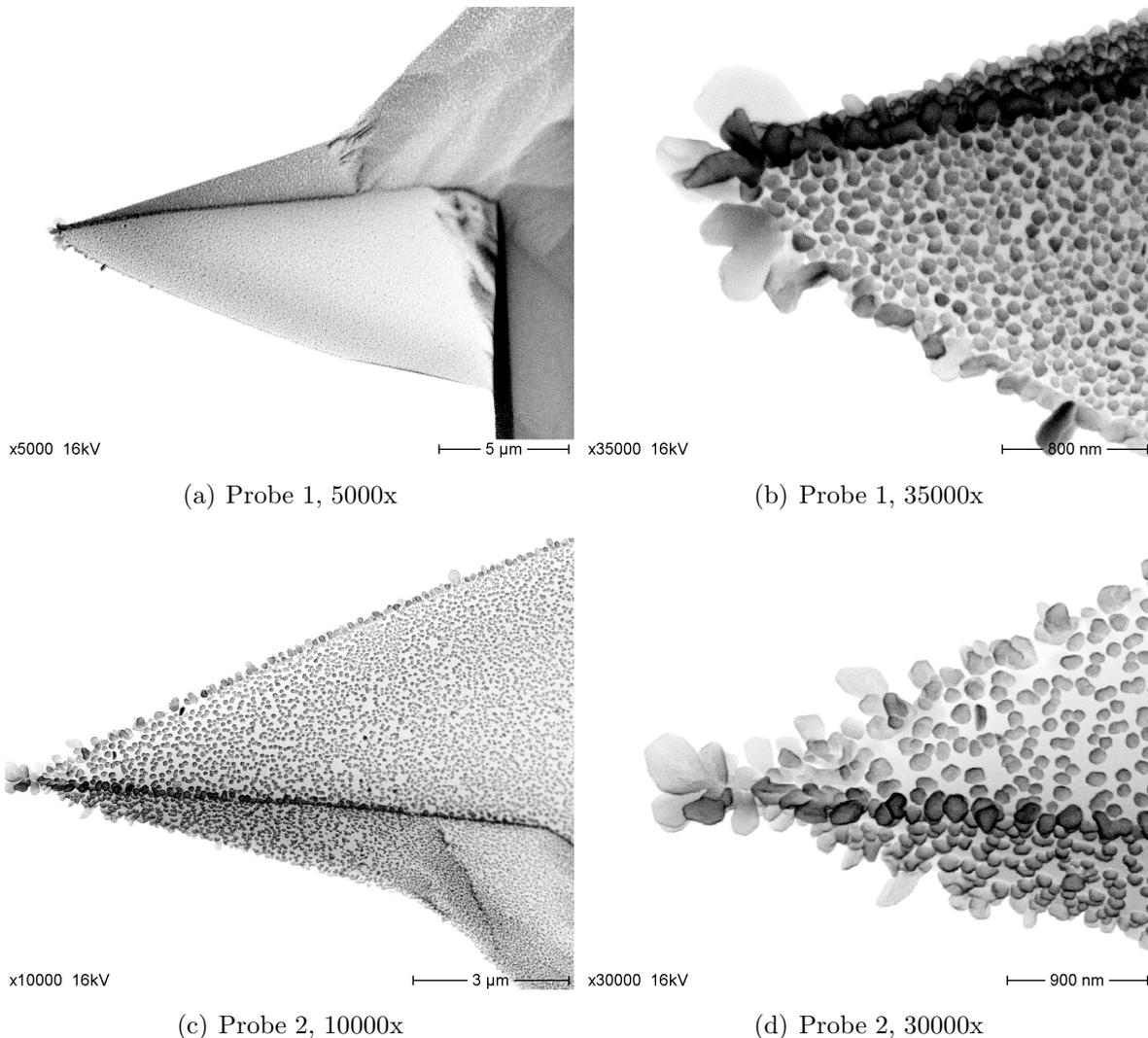


Abbildung 4.22: REM-Aufnahme von AFM-Spitzen mit elektrolytisch abgeschiedenem Silber. Vergleich von zwei Proben mit gleichen Elektrolyseparametern: $[\text{AgNO}_3]=23 \mu\text{M}$, 1 V, 5 min

fasst, an die in einer $23 \mu\text{M}$ AgNO_3 -Lösung für 5 min eine Spannung von 1 V angelegt wurde. Wieder sehen wir, dass die Partikel zur Spitze hin größer werden. Direkt an der Spitze hat sich bei beiden Proben eine ähnliche blütenartige Struktur gebildet. Zwei weitere Proben wurden mit den gleichen Versuchsparametern hergestellt, wobei hier jedoch die Spannung nicht von einem Netzteil, sondern von DAQ-Board eines Computers

geliefert wurde. Die REM-Aufnahmen dieser Proben sind in Abbildung 4.23 zusammengefasst. Auch hier werden die Silberstrukturen zur Spitze hin größer, jedoch haben sie eine andere Form als die Proben der Abbildung 4.22. Die Strukturen an der Spitze sind eher korallenartig und deutlich unregelmäßiger. Allerdings lässt sich auch hier eine deutliche Ähnlichkeit der Strukturen bei den Abbildungen 4.23(a) und 4.23(c) erkennen. Die Ursache für die unterschiedliche Form der Strukturen kann ein begrenzter Stromfluss sein, der die Geschwindigkeit der Deposition und somit das Wachstum beeinflusst. Dieser Effekt wird von J.Tocquant beschrieben [85]. Ebenfalls mit einer Konzentration des

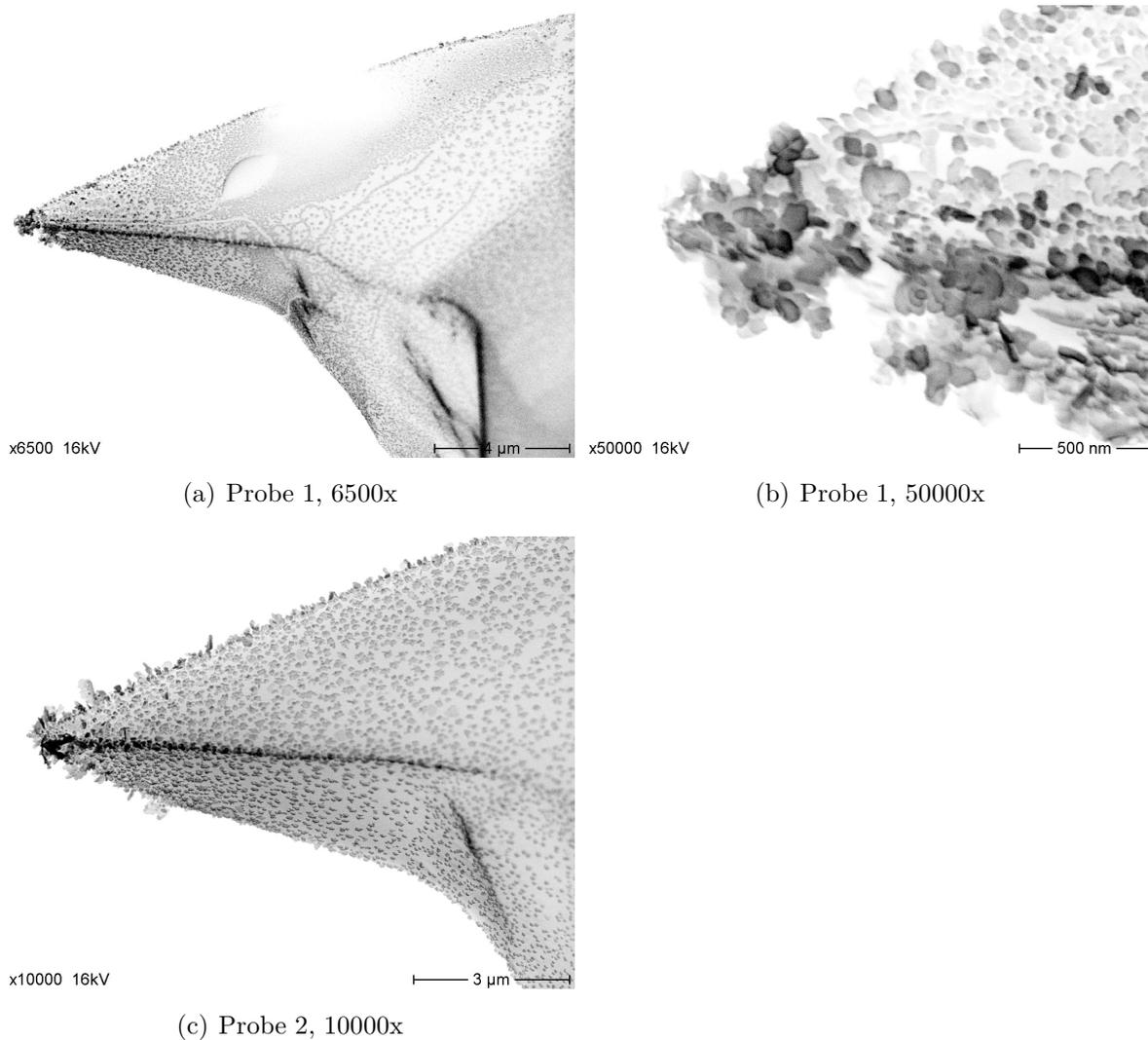


Abbildung 4.23: REM-Aufnahme von AFM-Spitzen mit elektrolytisch abgeschiedenem Silber. Vergleich von Proben mit gleichen Elektrolyseparametern: $[\text{AgNO}_3]=23 \mu\text{M}$, 1 V (vom DAQ-Board), 5 min

Silbernitrats von $23 \mu\text{M}$ wurden die Proben hergestellt, deren REM-Aufnahmen in der Abbildung 4.24 zusammengefasst sind. An die erste Probe (4.24(a)) wurde für 10 sec die Spannung von 1 V angelegt, während bei der Probe von Bild 4.24(b) und 4.24(c) eine Spannung von 10 mV für die gleiche Zeit angelegt wurde. Wieder ist zu erkennen, dass die Partikel zur Spitze hin größer werden und dann abrupt aufhören. Bei der Probe, die mit der geringeren Spannung erzeugt wurde, sind die Partikel kleiner, aber näher an der Spitze als bei der Probe, an die die höhere Spannung angelegt wurde. Die beiden nächs-

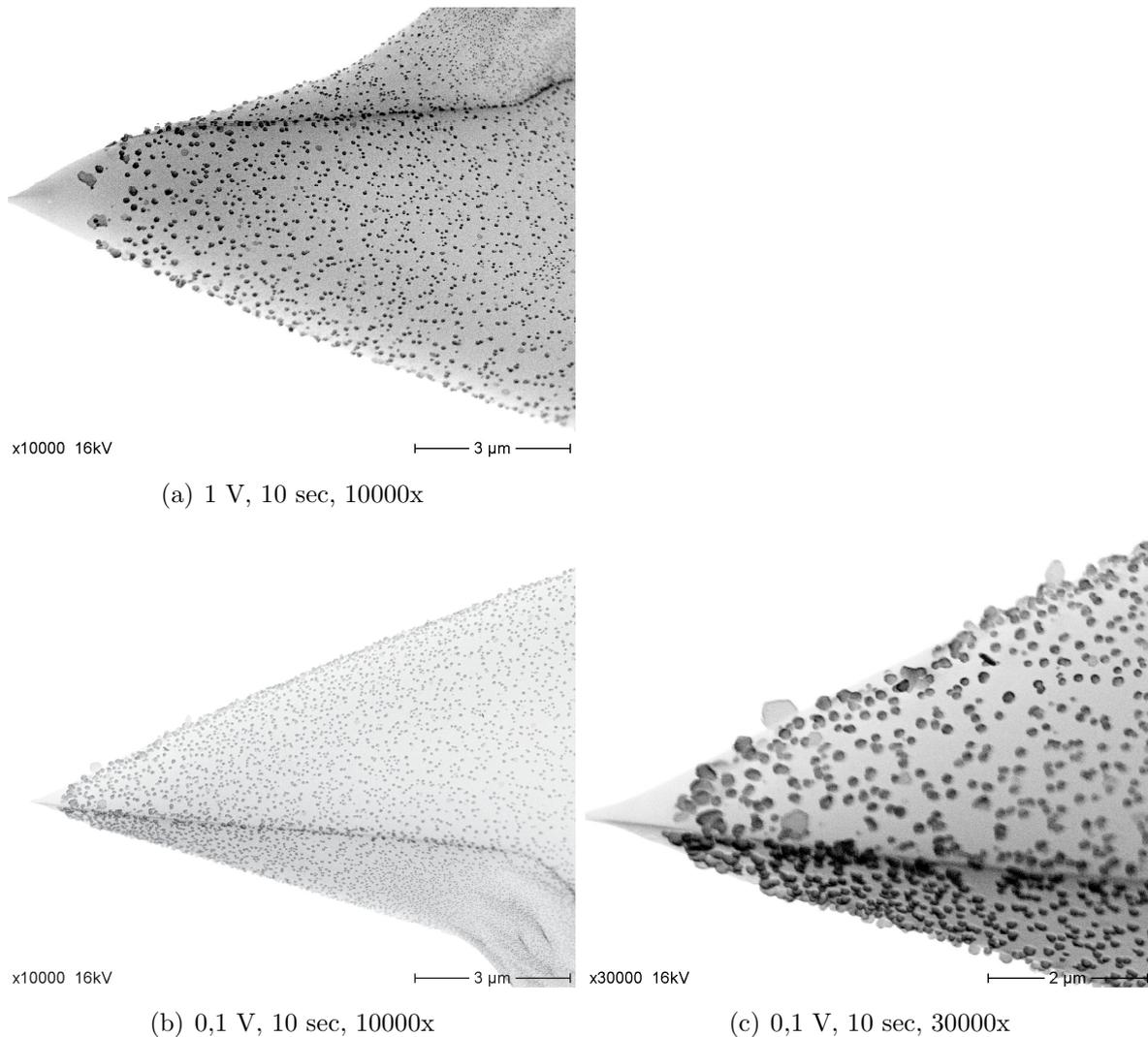


Abbildung 4.24: REM-Aufnahme von AFM-Spitzen mit elektrolytisch abgeschiedenem Silber. $[\text{AgNO}_3]=23 \mu\text{M}$

ten Proben, die in der Abbildung 4.25 zusammengefasst sind, wurden in einer 230 nM AgNO_3 -Lösung hergestellt. Es wurde für 10 min eine Spannung von 0,2 V (4.25(a)) und

4.25(b)) und 1 V (4.25(c) und 4.25(d)) angelegt. Auch hier zeigt sich wieder, dass bei der geringeren Spannung die Partikel kleiner und näher an der Spitze sind.

Zwei Proben wurden in einer 23 nM-Lösung mit einer Spannung von 1 V für 1 min

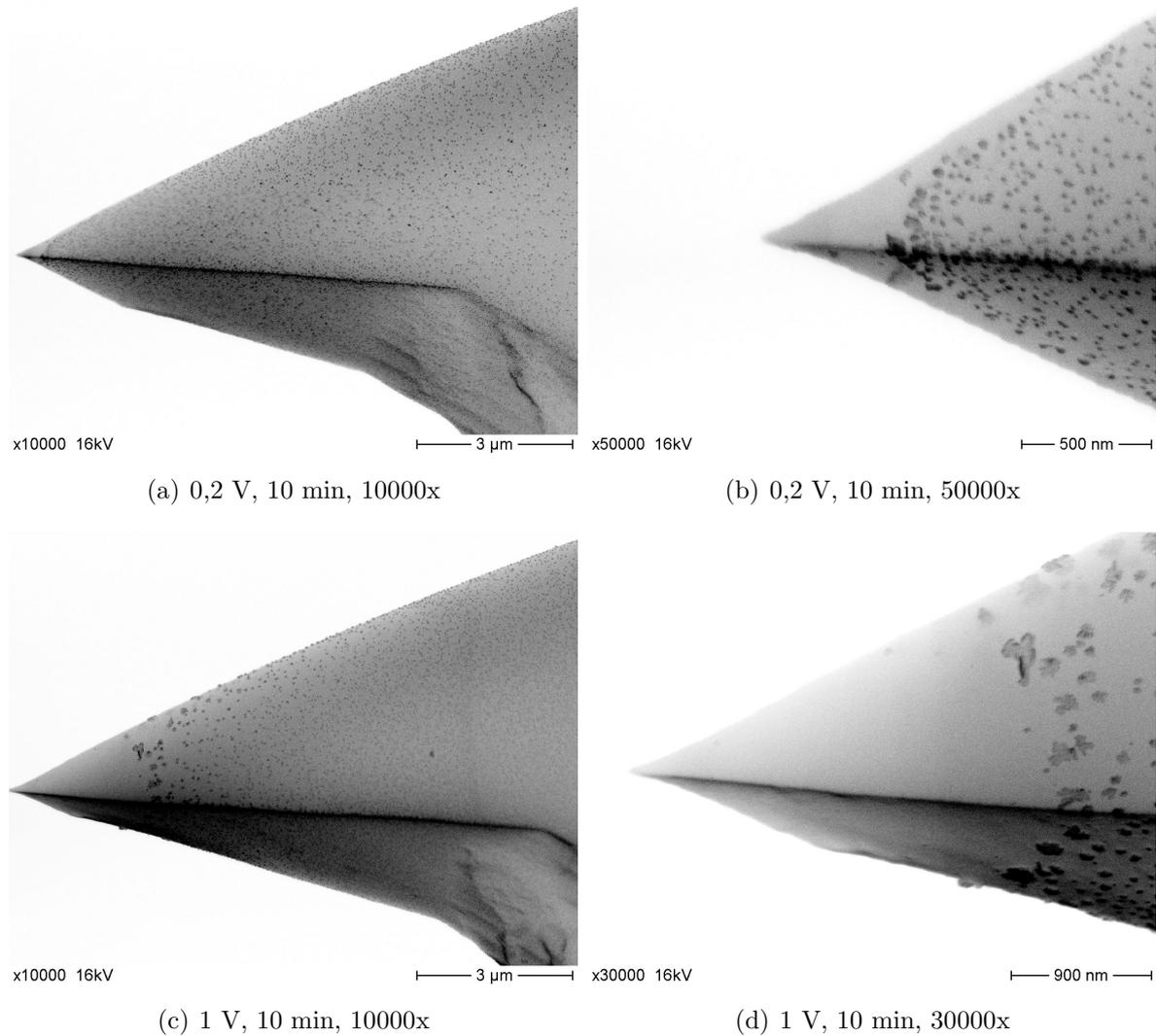


Abbildung 4.25: REM-Aufnahme von AFM-Spitzen mit elektrolytisch abgeschiedenem Silber. $[AgNO_3]=230$ nM

und 10 min hergestellt. Auf den REM-Aufnahmen beider Proben konnten keine Silberabscheidungen beobachtet werden.

Insgesamt lässt sich Folgendes feststellen. Bei allen Proben wurde beobachtet, dass die Partikel zur Spitze hin größer werden. Dies kann durch die Erhöhung des elektrischen Feldes an der Spitze erklärt werden. Die Größe des äußersten Partikels und sein Abstand vom Ende der Spitze sind für die einzelnen Proben in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Es lassen sich folgende Zusammenhänge erkennen. Die Größe der Partikel nimmt erwartungsgemäß mit steigender Konzentration zu. Auch höhere Spannungen haben größere Partikel zur Folge, jedoch bleibt, wenn die Zeit nicht lang genug gewählt wird, ein Bereich um das Ende der Spitze unbedeckt. Dieser Bereich wird bei gleicher Zeit mit höherer Spannung größer. Vermutlich ist dies eine Folge des starken elektrischen Feldes am Ende der Spitze, welches die Silberionen so stark beschleunigt, dass die Wahrscheinlichkeit, dass sie sich auf der Oberfläche absetzen können, stark vermindert wird. Hat sich einmal ein Wachstumskeim gebildet, so wird aufgrund der sphärischen Form des Partikels das elektrische Feld abgeschwächt, was das weitere Abscheiden von Silberionen wahrscheinlicher macht, wodurch die Partikel, auch wenn sie später entstehen, insgesamt größer werden können.

[AgNO ₃]	Spannung	Zeit	Entfernung	Größe	Abb.
23 μ M	1 V	5 min	0	500 nm	4.22
23 μ M	1 V	10 sec	1,3 μ m	300 nm	4.24(a)
23 μ M	10 mV	10 sec	560 nm	200 nm	4.24(b)
230 nm	1 V	10 min	2,1 μ m	110 nm	4.25(c)
230 nm	0,2 V	10 min	470 nm	50 nm	4.25(a)

Tabelle 4.1: Entfernung vom Ende der Spitze und Größe des äußersten Partikels

Einige AFM-Spitzen wurden vor der Elektrolyse mit OTS beschichtet. Hierfür wird die Spitze nach dem Entfernen des natürlichen Oxids für 2 min in konzentrierte Schwefelsäure getaucht, damit dann im folgenden Schritt das Silan an die Oberfläche binden kann (vgl. Abschnitt 3.3). Die Erwartung bei der Verwendung beschichteter Spitzen war, dass das OTS als Schutz gegen Deposition des Metalls auf der Oberfläche dient. Nur am Ende der Spitze sollte aufgrund der Feldüberhöhung das Silan zerstört und Metall deponiert werden. Abbildung 4.26 zeigt zwei Spitzen, die mit OTS behandelt wurden. Die Elektrolyse wurde bei einer Spannung von 1 V für 5 min in einer 23 μ M AgNO₃-Lösung durchgeführt. Die Bilder 4.26(a), 4.26(b) und 4.26(c) zeigen Aufnahmen der gleichen Spitze. Für Bild 4.26(b) wurde ein Ausschnitt am Ende der Spitze vergrößert. Bild 4.26(c) zeigt eine Vergrößerung vom Ende des Cantilevers. Bild 4.26(d) zeigt die andere

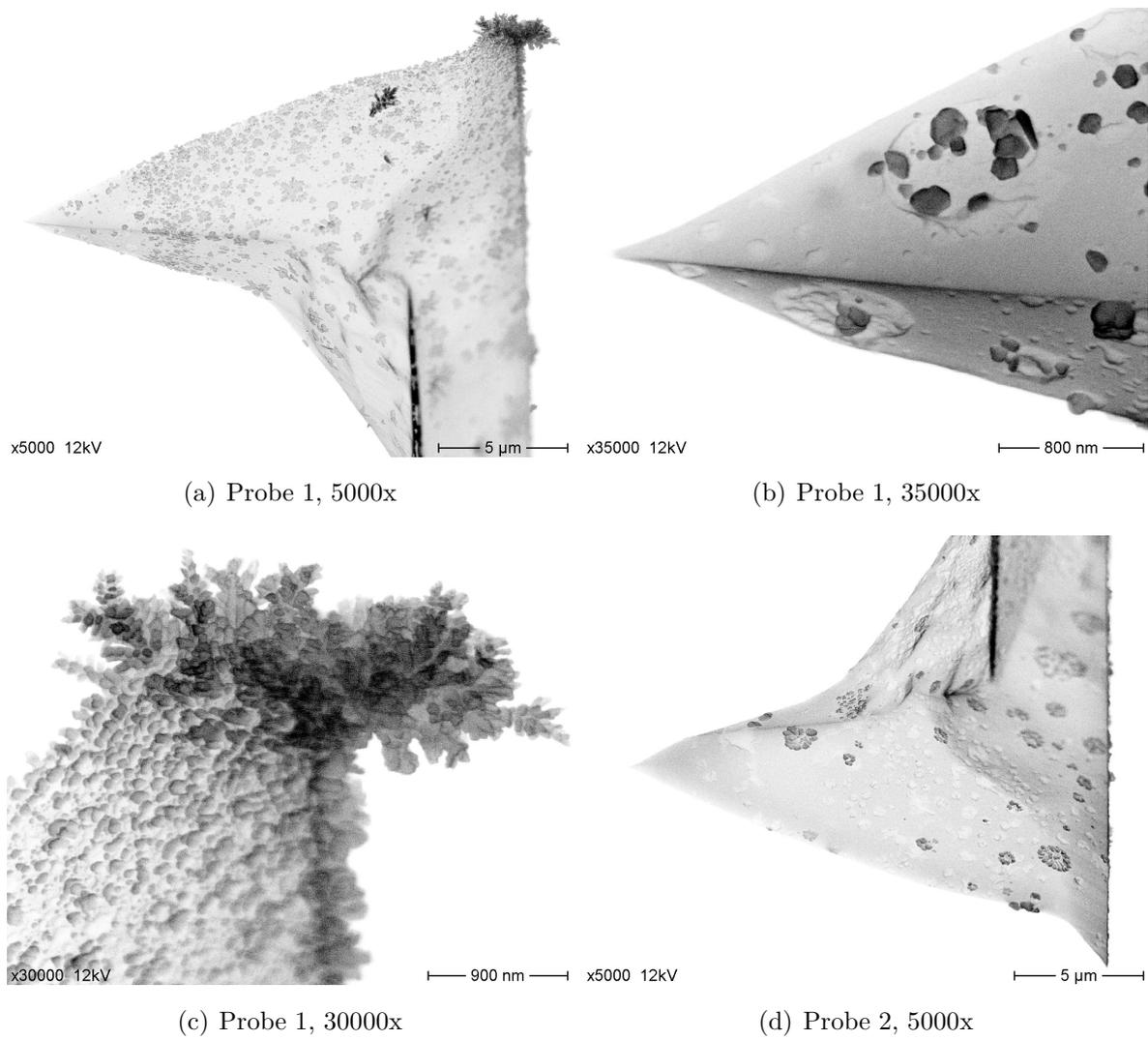


Abbildung 4.26: REM-Aufnahme von AFM-Spitzen (mit OTS modifiziert) mit elektrolytisch abgeschiedenem Silber. $[\text{AgNO}_3]=23 \mu\text{M}$, 1 V, 5 min

Spitze. Im Vergleich zu den Proben von Abbildung 4.22, die bei den gleichen Parametern der Elektrolyse, jedoch ohne OTS hergestellt wurden, erkennt man deutliche Unterschiede in der Bedeckung der Oberfläche mit Silber. Während bei den Proben ohne OTS die ganze Spitze mit sphärischen Partikeln bedeckt ist, zeigen sich bei den beschichteten Spitzen nur wenige Bereiche, an denen relativ große Strukturen gewachsen sind. Besonders auffällig sind die ringartigen Häufungen von Silber. Zum Ende der Spitze hin sind kaum Silberablagerungen zu sehen. Es fällt auf, dass sich auch die beiden Proben mit OTS-Schutzschicht in Form, Größe und Anzahl der Silberablagerungen unterscheiden. Dies kann an einer unterschiedlichen Bedeckung mit dem OTS liegen. Bemerkenswert sind die auf der Oberfläche sichtbaren Erhebungen, die sich nicht durch starken Kontrast zum Silizium auszeichnen wie das Silber. Ihr Ursprung ist nicht bekannt. Zwei mit OTS

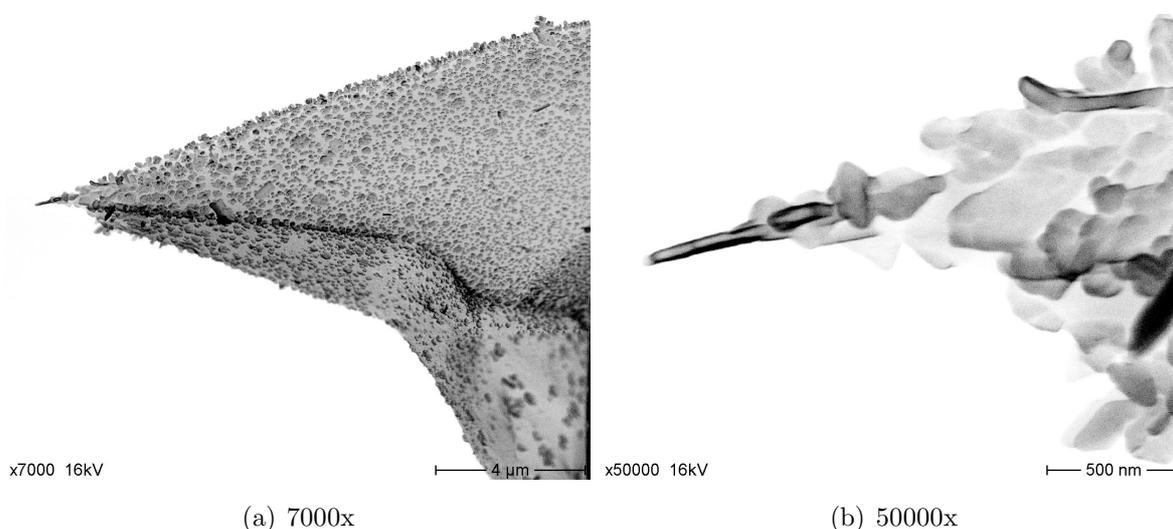


Abbildung 4.27: REM-Aufnahme von AFM-Spitzen (mit OTS modifiziert) mit elektrolytisch abgeschiedenem Silber. $[\text{AgNO}_3]=23 \text{ mM}$, 1 V, 5 min, mit OTS

beschichtete AFM-Spitzen wurden mit den gleichen Elektrolyseparametern, aber mit einer Silberkonzentration von 23 mM hergestellt. Die REM-Aufnahmen dieser Spitzen zeigen die Abbildungen 4.27 und 4.28. Auf Bild 4.27 erkennt man eine unregelmäßige Bedeckung der Spitze mit Silber. Am Ende der Spitze ist ein Silberstäbchen gewachsen. Es hat eine Länge von etwa 500 nm und einen Durchmesser von 60 nm. Die Spitze, die in Abbildung 4.28 zu sehen ist, zeigt keine Silberablagerungen. Unklar ist, wie dieser große Unterschied zustande kommt. Mögliche Ursachen hierfür sind unterschiedliche Konzentrationen (für die zweite Probe wurde eine neue Silbernitratlösung angesetzt), Abweichungen bei der Bedeckung der Spitze mit OTS und eventuelle Überhöhungen

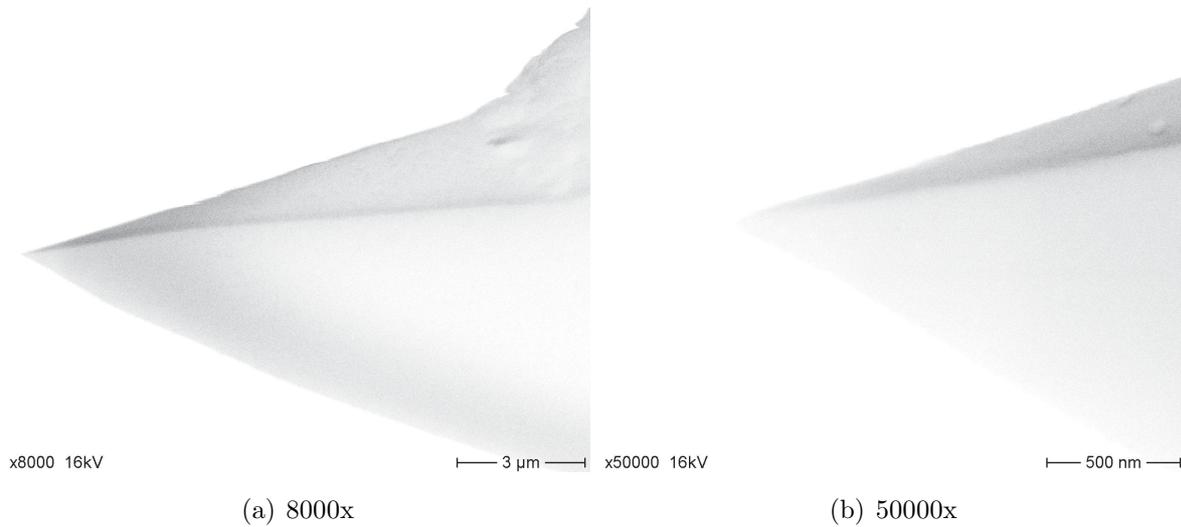


Abbildung 4.28: REM-Aufnahme von AFM-Spitzen (mit OTS modifiziert) mit elektrolytisch abgeschiedenem Silber. $[\text{AgNO}_3]=23 \text{ mM}$, 1 V, 5 min, mit OTS

der Spannung beim Einschalten des Netzgeräts. Bei der zweiten Probe wurde zuerst das Netzteil eingeschaltet, und dann die Gegenelektrode in die Lösung getaucht. Möglicherweise war dies bei der ersten Probe nicht der Fall.

Die hier dargestellten Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass OTS als Schutzschicht

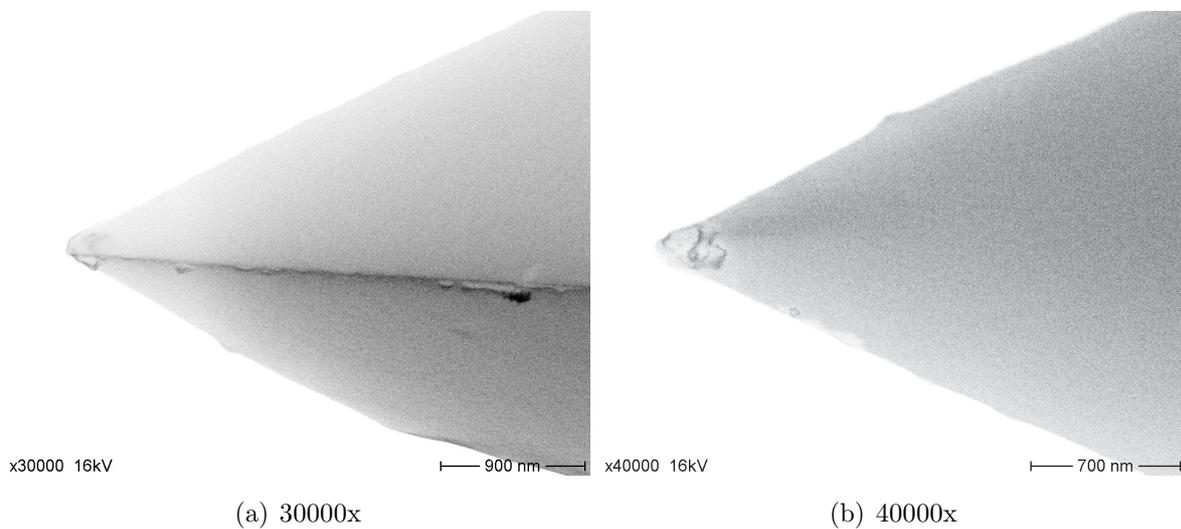


Abbildung 4.29: REM-Aufnahme von AFM-Spitzen mit elektrolytisch abgeschiedenem Gold. $[\text{HAuCl}_4]=40 \mu\text{M}$, 1 V, 5 min. Die Bilder wurden aus unterschiedlichen Richtungen aufgenommen.

bei der Elektrolyse dienen kann, jedoch wurde die Erwartung, dass sie aufgrund des elektrischen Feldes nur an der Spitze zerstört würde, nicht erfüllt.

Eine Probe wurde mit einer $40\mu\text{M}$ Goldchloridlösung hergestellt. Es wurde für 5 min eine Spannung von 1 V (vom DAQ-Board) angelegt. Die REM-Aufnahme dieser Probe findet sich in Abbildung 4.29. Am Ende der Spitze ist eine Ablagerung zu erkennen. Allerdings wirkt sie unstrukturiert und verschwommen. Es wurde vermutet, dass das Gold durch die Beschleunigung im elektrischen Feld, in das Silizium diffundiert. Daher wurden zunächst keine weiteren Versuche unternommen Gold elektrolytisch abzuscheiden. Möglich ist auch, dass sich die Struktur durch das Abbilden im REM verändert hat (siehe Abschnitt 4.5.2).

Abschließend lässt sich feststellen, dass es bisher nicht gelungen ist, Metall elektrolytisch nur am äußersten Ende einer AFM-Spitze abzuscheiden. Möglicherweise lassen sich aber solche Spitzen, deren Ende nicht mit Metall bedeckt ist, nutzen. Die Metallabscheidungen könnten als Katalysator für eine Reaktion dienen, deren Produkt dann an das Ende der AFM-Spitze binden kann.

Die Versuche mit den OTS beschichteten Spitzen waren nicht gut reproduzierbar. Die Ergebnisse fielen bei gleichen Versuchsparametern unterschiedlich aus. Wenn dieses Problem überwunden wird, könnte diese Methode erfolgreich sein, denn es wurde gezeigt, dass das OTS die Deposition von Silber auf der Oberfläche reduziert. Man könnte noch versuchen, das OTS am Ende der Spitze auf andere Weise zu entfernen, z.B. mechanisch. Der Versuch Gold an der Spitze abzuscheiden, lieferte kein eindeutiges Ergebnis. Hier könnten weitere Versuche klären, ob sich durch das elektrolytische Abscheiden des Metalls klare Strukturen bilden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden verschiedene Methoden entwickelt, einen einzelnen Metall Nanopartikel am äußersten Ende einer AFM-Spitze zu immobilisieren, mit dem Ziel der Verwendung der modifizierten AFM-Spitzen für die Messung der Fluoreszenz eines einzelnen Quantendots in Abhängigkeit vom Abstand zu einem einzelnen Metall Nanopartikel in einem kombinierten AFM/TIRF Mikroskop. Hierbei wurden Techniken der Chemie, Elektrochemie, Nanostrukturierung sowie physikalische Methoden angewandt. In ersten Simulationen konnte der Einfluss eines Goldpartikels auf die Fluoreszenz eines Farbstoffs untersucht werden.

Die scheinbar einfachste Methode – das Aufpicken eines Nanopartikels von einer Oberfläche – erwies sich als schwierig, da sich die Lokalisierung eines Partikels und der mechanische Kontakt mit ihm, der nötig ist, um ihn von der Oberfläche aufzunehmen, nur schwer verbinden ließen. Ein Nanopartikel konnte mit dieser Methode am Ende einer AFM-Spitze immobilisiert werden; jedoch bleibt die Kontrolle über die Position des Partikels an der Spitze begrenzt.

Durch die elektrolytische Abscheidung von Metall auf der AFM-Spitze konnte die Spitze mit sphärischen Partikeln bedeckt werden. Außerdem wurde gezeigt, dass vielfältige Strukturen am Ende der Spitze entstehen konnten. Für den Einsatz zur Fluoreszenzmodulation durch einen einzelnen Nanopartikel können diese Spitzen nicht verwendet werden, denn das Wachstum der Metallpartikel konnte nicht auf das Ende der Spitze beschränkt werden. Jedoch ist der Einsatz von durch Elektrolyse veränderten Spitzen in der Aperturlosen SNOM Mikroskopie gut denkbar.

Das Wachstum eines von der AFM-Spitze aufgenommenen Saatkristalls hat sich als nicht reproduzierbar erwiesen.

Die vermutlich aussichtsreichste der in dieser Arbeit vorgestellten Methoden ist die Strukturierung der Spitze durch Nanooxidation. Bisherige Ergebnisse zeigen, dass die Prozedur noch nicht genügend ausgereift ist, um einen einzelnen Nanopartikel am Ende einer AFM-Spitze zu binden, aber es sind noch einige Möglichkeiten offen diese Technik zu verbessern. Wäre sie erfolgreich, so könnten durch die Verwendung unterschiedlich funktionalisierter Linker verschiedene Arten von Nanopartikeln an das Ende einer AFM-

Spitze gebracht werden.

Weitere Techniken, die eingesetzt werden können, um einen einzelnen Nanopartikel an das Ende einer AFM-Spitze zu bringen, sind die Strukturierung über photochemische Methoden, katalytische Veränderungen von Molekülen auf der Spitze im Kontakt mit einer Oberfläche und elektrochemische Methoden, bei denen statt eines flüssigen Elektrolyten ein Festkörperelektrolyt verwendet wird.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Aslan and V. H. Perez-Luna. Quenched emission of fluorescence by ligand functionalized gold nanoparticles. *Journal of Fluorescence*, 14(4):401–405, 2004.
- [2] P. Yanez-Sedeno and J. M. Pingarron. Gold nanoparticle-based electrochemical biosensors. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382(4):884–886, 2005.
- [3] C. Z. Li, K. B. Male, S. Hrapovic, and J. H. T. Luong. Fluorescence properties of gold nanorods and their application for DNA biosensing. *Chemical Communications*, (31):3924–3926, 2005.
- [4] D. J. Maxwell, J. R. Taylor, and S. M. Nie. Self-assembled nanoparticle probes for recognition and detection of biomolecules. *Journal of the American Chemical Society*, 124(32):9606–9612, 2002.
- [5] C. H. Fan, S. Wang, J. W. Hong, G. C. Bazan, K. W. Plaxco, and A. J. Heeger. Beyond superquenching: Hyper-efficient energy transfer from conjugated polymers to gold nanoparticles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 100(11):6297–6301, 2003.
- [6] L. Y. Wang, R. X. Yan, Z. Y. Hao, L. Wang, J. H. Zeng, H. Bao, X. Wang, Q. Peng, and Y. D. Li. Fluorescence resonant energy transfer biosensor based on upconversion-luminescent nanoparticles. *Angewandte Chemie – International Edition*, 44(37):6054–6057, 2005.
- [7] J. J. Storhoff, S. S. Marla, P. Bao, S. Hagenow, H. Mehta, A. Lucas, V. Garimella, T. Patno, W. Buckingham, W. Cork, and U. R. Muller. Gold nanoparticle-based detection of genomic DNA targets on microarrays using a novel optical detection system. *Biosensors & Bioelectronics*, 19(8):875–883, 2004.
- [8] T. Hirschfeld. Optical Microscopic Observation of Single Small Molecules. *Applied Optics*, 15(12):2965–2966, 1976.

-
- [9] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930–933, 1986.
- [10] I. U. Vakarelski and K. Higashitani. Single-nanoparticle-terminated tips for scanning probe microscopy. *Langmuir*, 22(7):2931–2934, 2006.
- [11] A. Gaiduk, R. Kuhnemuth, M. Antonik, and C. A. M. Seidel. Optical characteristics of atomic force microscopy Tips for single-molecule fluorescence applications. *ChemPhysChem*, 6(5):976–983, 2005.
- [12] S. Kuhn, U. Hakanson, L. Rogobete, and V. Sandoghdar. Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna. *Physical Review Letters*, 97(1), 2006.
- [13] T. Kalkbrenner, M. Ramstein, J. Mlynek, and V. Sandoghdar. A single gold particle as a probe for apertureless scanning near-field optical microscopy. *Journal of Microscopy-Oxford*, 202:72–76, 2001.
- [14] S. Gresillon, R. Lecaque, L. Williame, and J. C. Rivoal. Single-metal-cluster local imaging: polarized scattered electric field calculation compared to the field’s modulus and phase observed in the optical near-field. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 84(1-2):167–173, 2006.
- [15] Y. Ebenstein, E. Yoskovitz, R. Costi, A. Aharoni, and U. Banin. Interaction of scanning probes with semiconductor nanocrystals; physical mechanism and basis for near-field optical imaging. *Journal of Physical Chemistry A*, 110(27):8297–8303, 2006.
- [16] A. J. Pesce, C.-G. Rosén, and T. L. Pasby. *Fluorescence Spectroscopy – an Introduction for Biology and Medicine*. Marcel Dekker Inc., New York, 1971.
- [17] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science*, 281(5385):2013–2016, 1998.
- [18] D. R. Larson, W. R. Zipfel, R. M. Williams, S. W. Clark, M. P. Bruchez, F. W. Wise, and W. W. Webb. Water-soluble quantum dots for multiphoton fluorescence imaging in vivo. *Science*, 300(5624):1434–1436, 2003.
- [19] David R. Lide, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 85th edition, 2004.

- [20] Y. Wang and N. Herron. Nanometer-Sized Semiconductor Clusters - Materials Synthesis, Quantum Size Effects, and Photophysical Properties. *Journal of Physical Chemistry*, 95(2):525–532, 1991.
- [21] http://www.uni-saarland.de/fak7/hartmann/files/docs/pdf/teaching/lectures/-talks/ws0506/klein_nanobiotech.pdf. Electronic Citation, 2007.
- [22] <http://www.irvingcrowley.com/cls/fluordgm.gif>. Electronic Citation, 2007.
- [23] <http://www.merriam-webster.com/>. Electronic Citation, 2007.
- [24] C. Wang and C. Bai. *Single Molecule Chemistry and Physics – An Introduction*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [25] <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/techniques/fluorescence/tirf/olympusaptirf.html>. Electronic Citation, 2007.
- [26] <http://dict.leo.org/>. Electronic Citation, 2007.
- [27] <http://www.budgetsensors.com/>. Electronic Citation, 2007.
- [28] http://www.budgetsensors.com/tapping-mode_afm_holder_chip.html. Electronic Citation, 2007.
- [29] B. Bushan, editor. *Springer Handbook of Nanotechnology*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [30] Uwe Kreibig and Michael Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, 2007.
- [31] Gustav Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3):377, 1908.
- [32] M. C. Daniel and D. Astruc. Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews*, 104(1):293–346, 2004.
- [33] S. Link and M. A. El Sayed. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(21):4212–4217, 1999.

-
- [34] K. H. Su, Q. H. Wei, X. Zhang, J. J. Mock, D. R. Smith, and S. Schultz. Interparticle coupling effects on plasmon resonances of nanogold particles. *Nano Letters*, 3(8):1087–1090, 2003.
- [35] U. Hohenester and J. Krenn. Surface plasmon resonances of single and coupled metallic nanoparticles: A boundary integral method approach. *Physical Review B*, 72(19), 2005.
- [36] B. Nikoobakht, C. Burda, M. Braun, M. Hun, and M. A. El Sayed. The quenching of CdSe quantum dots photoluminescence by gold nanoparticles in solution. *Photochemistry and Photobiology*, 75(6):591–597, 2002.
- [37] P. Anger, P. Bharadwaj, and L. Novotny. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence. *Physical Review Letters*, 96(11), 2006.
- [38] R. Eckel, V. Walhorn, C. Pelargus, J. Martini, J. Enderlein, T. Nann, D. Anselmetti, and R. Ros. Fluorescence-emission control of single CdSe nanocrystals using gold-modified AFM tips. *Small*, 3(1):44–49, 2007.
- [39] J. H. Song, T. Atay, S. F. Shi, H. Urabe, and A. V. Nurmikko. Large enhancement of fluorescence efficiency from CdSe/ZnS quantum dots induced by resonant coupling to spatially controlled surface plasmons. *Nano Letters*, 5(8):1557–1561, 2005.
- [40] A. G. Brolo, S. C. Kwok, M. D. Cooper, M. G. Moffitt, C. W. Wang, R. Gordon, J. Riordon, and K. L. Kavanagh. Surface plasmon-quantum dot coupling from arrays of nanoholes. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(16):8307–8313, 2006.
- [41] G. L. Liu, J. Kim, Y. Lu, and L. P. Lee. Fluorescence enhancement of quantum dots enclosed in Au nanopockets with subwavelength aperture. *Applied Physics Letters*, 89(24), 2006.
- [42] P. C. Das and A. Puri. Energy flow and fluorescence near a small metal particle. *Physical Review B*, 65(15), 2002.
- [43] R. Carminati, J. J. Greffet, C. Henkel, and J. M. Vigoureux. Radiative and non-radiative decay of a single molecule close to a metallic nanoparticle. *Optics Communications*, 261(2):368–375, 2006.
- [44] T. K. Sarma and A. Chattopadhyay. Starch-mediated shape-selective synthesis of Au nanoparticles with tunable longitudinal plasmon resonance. *Langmuir*, 20(9):3520–3524, 2004.

- [45] Z. Q. Wei, A. J. Mieszawska, and F. P. Zamborini. Synthesis and manipulation of high aspect ratio gold nanorods grown directly on surfaces. *Langmuir*, 20(11):4322–4326, 2004.
- [46] H. Yao, T. Onishi, S. Sato, and K. Kimura. High aspect ratio gold nanorods grown normal to high-energy surfaces. *Chemistry Letters*, (4):458–459, 2002.
- [47] A. J. Mieszawska, G. W. Slawinski, and F. P. Zamborini. Directing the growth of highly aligned gold nanorods through a surface chemical amidation reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 128(17):5622–5623, 2006.
- [48] C. J. Johnson, E. Dujardin, S. A. Davis, C. J. Murphy, and S. Mann. Growth and form of gold nanorods prepared by seed-mediated, surfactant-directed synthesis. *Journal of Materials Chemistry*, 12(6):1765–1770, 2002.
- [49] A. Pal. Photoinitiated gold sol generation in aqueous Triton X-100 and its analytical application for spectrophotometric determination of gold. *Talanta*, 46(4):583–587, 1998.
- [50] T. K. Sau, A. Pal, N. R. Jana, Z. L. Wang, and T. Pal. Size controlled synthesis of gold nanoparticles using photochemically prepared seed particles. *Journal of Nanoparticle Research*, 3(4):257–261, 2001.
- [51] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, and Y. D. Li. A general strategy for nanocrystal synthesis. *Nature*, 437(7055):121–124, 2005.
- [52] M. Green and P. O’Brien. A simple one phase preparation of organically capped gold nanocrystals. *Chemical Communications*, (3):183–184, 2000.
- [53] www.nhn.ou.edu/~bumm/nanolab/ppt/nanogold.ppt. Electronic Citation, 2007.
- [54] de.wikipedia.org/wiki/triton_x-100. Electronic Citation, Sep 2007.
- [55] Q. G. Li, J. W. Zheng, and Z. F. Liu. Site-selective assemblies of gold nanoparticles on an AFM tip-defined silicon template. *Langmuir*, 19(1):166–171, 2003.
- [56] K. C. Grabar, K. R. Brown, C. D. Keating, S. J. Stranick, S. L. Tang, and M. J. Natan. Nanoscale characterization of gold colloid monolayers: A comparison of four techniques. *Analytical Chemistry*, 69(3):471–477, 1997.

-
- [57] K. C. Grabar, P. C. Smith, M. D. Musick, J. A. Davis, D. G. Walter, M. A. Jackson, A. P. Guthrie, and M. J. Natan. Kinetic control of interparticle spacing in Au colloid-based surfaces: Rational nanometer-scale architecture. *Journal of the American Chemical Society*, 118(5):1148–1153, 1996.
- [58] J. Wang, T. Zhu, J. Q. Song, and Z. F. Liu. Gold nanoparticulate film bound to silicon surface with self-assembled monolayers. *Thin Solid Films*, 329:591–594, 1998.
- [59] T. Zhu, X. Y. Fu, T. Mu, J. Wang, and Z. F. Liu. pH-dependent adsorption of gold nanoparticles on p-aminothiophenol-modified gold substrates. *Langmuir*, 15(16):5197–5199, 1999.
- [60] T. Zhu, X. Zhang, J. Wang, X. Y. Fu, and Z. F. Liu. Assembling colloidal Au nanoparticles with functionalized self-assembled monolayers. *Thin Solid Films*, 329:595–598, 1998.
- [61] K. C. Grabar, K. J. Allison, B. E. Baker, R. M. Bright, K. R. Brown, R. G. Freeman, A. P. Fox, C. D. Keating, M. D. Musick, and M. J. Natan. Two-dimensional arrays of colloidal gold particles: A flexible approach to macroscopic metal surfaces. *Langmuir*, 12(10):2353–2361, 1996.
- [62] K. C. Grabar, R. G. Freeman, M. B. Hommer, and M. J. Natan. Preparation and Characterization of Au Colloid Monolayers. *Analytical Chemistry*, 67(4):735–743, 1995.
- [63] S. Kramer, R. R. Fuieler, and C. B. Gorman. Scanning probe lithography using self-assembled monolayers. *Chemical Reviews*, 103(11):4367–4418, 2003.
- [64] A. Inoue, T. Ishida, N. Choi, W. Mizutani, and H. Tokumoto. Nanometer-scale patterning of self-assembled monolayer films on native silicon oxide. *Applied Physics Letters*, 73(14):1976–1978, 1998.
- [65] M. Ara, H. Graaf, and H. Tada. Nanopatterning of alkyl monolayers covalently bound to Si(111) with an atomic force microscope. *Applied Physics Letters*, 80(14):2565–2567, 2002.
- [66] J. W. Zheng, Z. H. Zhu, H. F. Chen, and Z. F. Liu. Nanopatterned assembling of colloidal gold nanoparticles on silicon. *Langmuir*, 16(10):4409–4412, 2000.

- [67] B. Legrand and D. Stievenard. Nanooxidation of silicon with an atomic force microscope: A pulsed voltage technique. *Applied Physics Letters*, 74(26):4049–4051, 1999.
- [68] D. Stievenard, P. A. Fontaine, and E. Dubois. Nanooxidation using a scanning probe microscope: An analytical model based on field induced oxidation. *Applied Physics Letters*, 70(24):3272–3274, 1997.
- [69] P. Avouris, T. Hertel, and R. Martel. Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon: Kinetics, mechanism, and nanofabrication. *Applied Physics Letters*, 71(2):285–287, 1997.
- [70] Peter W. Atkins. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 2nd edition, 1982.
- [71] G. Oskam, J. G. Long, A. Natarajan, and P. C. Searson. Electrochemical deposition of metals onto silicon. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 31(16):1927–1949, 1998.
- [72] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, 2006.
- [73] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. *Electrochemical Methods*. John Wiley and Sons, Inc., 1980.
- [74] R. M. Stiger, S. Gorer, B. Craft, and R. M. Penner. Investigations of electrochemical silver nanocrystal growth on hydrogen-terminated silicon(100). *Langmuir*, 15(3):790–798, 1999.
- [75] Paul A. Tipler. *Physik*. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Oxford, Berlin, 3. edition, 2000.
- [76] Karl G. Lickfeld. *Elektronenmikroskopie*. Eugen Ulmer, Stuttgart, 1979.
- [77] <http://de.wikipedia.org/wiki/rasterelektronenmikroskop>. Electronic Citation, 2007.
- [78] http://pages.unibas.ch/zmb/tafeln_rem_kellerweb/aufbau.html. Electronic Citation, 2007.
- [79] I. H. Hwang and S. J. Na. A study on heat source modeling of scanning electron microscopy modified for material processing. *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 36(1):133–139, 2005.

- [80] <http://www4.nau.edu/microanalysis/microprobe/interact-volume.html>. Electronic Citation, 2007.
- [81] M. J. Lercel, R. C. Tiberio, P. F. Chapman, H. G. Craighead, C. W. Sheen, A. N. Parikh, and D. L. Allara. Self-Assembled Monolayer Electron-Beam Resists on GaAs and SiO₂. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 11(6):2823–2828, 1993.
- [82] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik, Band 3: Elektrodynamik*. Vieweg Braunschweig/Wiesbaden, 5. edition, 1997.
- [83] L. Novotny. Single molecule fluorescence in inhomogeneous environments. *Applied Physics Letters*, 69(25):3806–3808, 1996.
- [84] A. Hutten, D. Sudfeld, I. Ennen, G. Reiss, W. Hachmann, U. Heinzmann, K. Wojczykowski, P. Jutzi, W. Saikaly, and G. Thomas. New magnetic nanoparticles for biotechnology. *Journal of Biotechnology*, 112(1-2):47–63, 2004.
- [85] Julien Tocquant. *Solid State Nano-Electrolysis, its use in SNOM systems and other applications*. Dissertation, 2004.

Publikationen und Konferenzbeiträge

V.Walhorn, O.Schulz, Christoph Pelargus, D.Anselmetti, R.Ros, *Impact of metal-modified AFM tips on the fluorescence of single nanocrystals*, Proceedings of SPIE, published online Feb. 10. 2007

O.Schulz, V.Walhorn, D.Anselmetti, R.Ros, *Methods for attaching single nanoparticles on AFM-tips*, (Poster), DPG-Frühjahrstagung 26.-30.3.2007, Regensburg

O.Schulz, V.Walhorn, D.Anselmetti, R.Ros, *Methods for attaching individual metallic nanoparticles on tips for combined AFM-TIRFM experiments*, (Poster), Scanning Probe Microscopies and Organic Materials XVI 26.-28.9.2007, Hamburg

Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich mich bei all denen bedanken, die an ihrer erfolgreichen Fertigstellung beteiligt waren.

Zunächst möchte ich mich bei PD Dr. Robert Ros für die sehr gute Betreuung dieser Arbeit bedanken. Prof. Dr. Andreas Hütten danke ich dafür, dass er sich als Zweitgutachter zur Verfügung gestellt hat.

Volker Walhorn danke ich sehr für die Anleitung und Hilfe während dieser Arbeit. Desweiteren danke ich Prof. Dr. Dario Anselmetti und der Arbeitsgruppe Biophysik und angewandte Nanowissenschaften der Universität Bielefeld für die Bereitstellung von Räumlichkeiten, Geräten und Materialien. Besonderer Dank gilt auch denen, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen. Jan Paskarbeit und Dr. Heinrich Frey danke ich für die Unterstützung bei den Computersimulationen. Daniel Wesner, Tobias Schröder, Dr. Katja Tönsing und Sylvia Scheffler danke ich für die gute Beratung in Fragen der Chemie. Sebastian Horstmeier und Thorsten Bergmann haben mir bei den zahlreichen Problemen mit dem Setzen dieser Diplomarbeit mit Latex geholfen. Christoph Pelargus gilt mein ganz besonderer Dank für die Unterstützung bei technischen Problemen. Für sehr hilfreiche und motivierende Diskussionen und auch für die Hilfe im Labor danke ich Dominik Greif. Ich danke auch der Arbeitsgruppe Angewandte Laserphysik und Laserspektroskopie unter der Leitung von Prof. Dr. Markus Sauer für die Zurverfügungstellung von Objektiven und einem Absorptionsspektrometer. Hier danke ich besonders Sigrun Henkenjohann, die mich beim Bedienen des Spektrometers unterstützte.

Ich danke auch all denen, die es mir ermöglicht haben, mein Studium erfolgreich zu beenden. Ganz besonders danke ich hier Dr. Bärbel Schäfer, ohne die ich mein Studium wohl schon nach zwei Wochen aufgeben hätte. Ich danke auch Prof. Dr. Friederike Schmid und Dr. Olaf Lenz, mit denen zusammen ich ein kleines Forschungsprojekt während der Semesterferien durchführen konnte. Dieses Projekt und ein Praktikum unter der Leitung von PD Dr. Alexandra Ros und Jan Regtmeier haben mich motiviert, das Studium durchzuhalten. Auch ihnen gilt mein Dank.

Ich danke Axel Schulz, Birge Müller und Jörg Kopplin für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Bei meiner Familie bedanke ich mich für die Unterstützung während meiner gesamten Studienzeit.

Abschließend bedanke ich mich bei allen Freunden und ganz besonders bei meinen Mitbewohnern, die während der Zeit meiner Diplomarbeit viel Geduld mit mir bewiesen haben, für ihre Unterstützung.