

Thomas Härtling, Phillip Olk, Marc Tobias Wenzel
und Lukas M. Eng

Metallpartikel erhellen die Nanowelt: Optische Nahfeldmikroskopie an organischen Fluoreszenzmolekülen

1 Optische Untersuchung nanoskopischer Strukturen

Der Forschungsbereich der Nanotechnologie hat sich in den letzten Jahren rasant entwickelt. Bisher wurden vorrangig die kollektiven Effekte von Nanostrukturen, wie zum Beispiel der Lotuseffekt, im Hinblick auf technische Anwendungen erforscht. Dabei nutzten die Wissenschaftler das Zusammenspiel vieler Moleküle, um Oberflächen mit neuen Eigenschaften herzustellen. Mittlerweile beschäftigen sich Naturwissenschaftler und Ingenieure damit, gezielt die Eigenschaften einzelner Objekte der Nanowelt einzusetzen [1]. Die Hauptziele der nahen Zukunft sind der Aufbau, die Vernetzung und die kostengünstige Herstellung solch nanoskopischer Bauelemente. Auf diesem Wege wird die Nanotechnologie in den nächsten Jahrzehnten den Einsatz völlig neuartiger Materialien ermöglichen und das tägliche Leben in vielen Aspekten grundlegend beeinflussen. Bevor Nanostrukturen jedoch hergestellt werden können, gilt es, eine andere Herausforderung zu meistern. Erst die Fähigkeit, derartig kleine Strukturen überhaupt beobachten und untersuchen zu können, ermöglicht eine gezielte Fabrikation.

Die Lichtmikroskopie ist ein bereits sehr alter Ansatz, um Objekte sichtbar zu machen, die dem „unbewaffneten“ Auge verborgen bleiben. In Verbindung mit der Nanotechnologie verspricht die Optik als nicht-invasive, d. h. die Probe nicht verändernde Technik heutzutage hochinteressante Anwendungen. Sie erlaubt es nicht nur, die auf

der Nanometerskala ablaufenden Prozesse zu beobachten, sondern diese auch optisch zu beeinflussen. So können etwa der Verlauf chemischer Reaktionen, die Interaktion lebender Zellen oder der Energiefluss entlang speziell geformter Strukturen gesteuert werden.

Die konventionelle Lichtmikroskopie stößt jedoch auf zwei Grenzen. Zum einen ist die räumliche Auflösung des Mikroskops durch die Beugung der Lichtwellen beschränkt. Damit zwei Objekte, die im Nanometerbereich liegen, noch voneinander unterschieden werden können, müssen sie einen Mindestabstand von etwa der Hälfte der verwendeten Wellenlänge haben. Kleinere Strukturgrößen können nicht mehr aufgelöst werden. Das zweite Problem stellt die optische Signalstärke dar, die bei solch kleinen Proben sehr gering ist. Optische Signale von Einzelmolekülen etwa sind extrem schwer nachzuweisen.

Neue Mikroskopietechniken versprechen jedoch die Lösung dieser Probleme. Die Arbeitsgruppe „Scanning Probe Microscopy and Manipulation“ um Professor LUKAS M. ENG am Institut für Angewandte Photophysik der TU Dresden verfolgt seit mehreren Jahren die Methode der optischen Nahfeldmikroskopie. Diese Technik ermöglicht es, die Beugungsbegrenzung der konventionellen Mikroskopie zu umgehen. Allerdings kann bisher auch die Nahfeldmethode nur mit großen Schwierigkeiten die notwendige Empfindlichkeit erreichen, um die geringe Lichtstärke von nanoskopischen Lichtquellen einzufangen. Kürzlich haben die Wissenschaftler auch dieses Problem gelöst.

Die moderne optische Mikroskopie erlaubt es, der Nanowelt immer neue spannende Erkenntnisse zu entlocken. Jedoch ist die herkömmliche Lichtmikroskopie in ihrer Auflösung begrenzt und im Hinblick auf die geringe Intensität nanoskopischer Lichtquellen häufig nicht empfindlich genug. Um diese Probleme zu umgehen, wird am Institut für Angewandte Photophysik (IAPP) der TU Dresden die sogenannte optische Nahfeldmikroskopie eingesetzt. Hierbei dienen optisch aktive Sonden als Schnittstelle zwischen makroskopischer und nanoskopischer Welt. Diese am IAPP entwickelten neuartigen Sonden sind mit metallischen Nanopartikeln besetzt. Das Nahfeldmikroskop erlangt mit derartigen Sonden ein Auflösungsvermögen, welches weit jenseits der Möglichkeiten konventioneller Mikroskope liegt. Die Sonden können einfach und schnell hergestellt werden und erlauben der Nahfeldmikroskopie bisher unerreichte Einblicke in die Nanowelt.

Modern optical microscopy is gaining deeper and deeper insight into the nanoworld. Conventional microscopy faces restrictions by both the diffraction limit and its sensitivity concerning the low intensities of nanoscale light sources. To be able to circumvent these drawbacks, scanning near-field optical microscopy (SNOM) has been implemented at the Institute of Applied Photophysics at the TU Dresden by applying optically active scanning probes in order to constitute interfaces between the macroscopic and the nanoscopic world. New probes functionalised with metal nanoparticles can resolve structures which are unreachable by traditional methods (~ 50 nm). Our work has led to inexpensive and fast fabrication of such probes allowing an unprecedented views of the nanoworld.

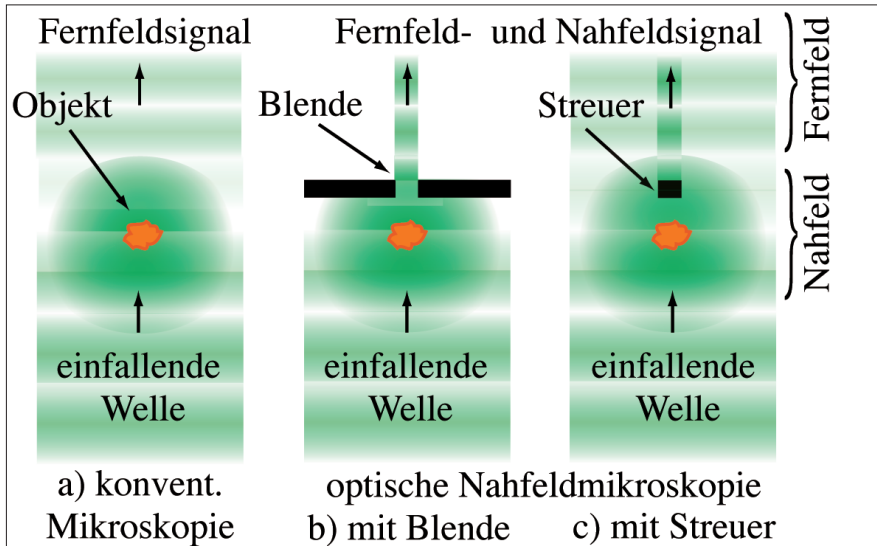


Bild 1. a) Bei der konventionellen Mikroskopie wird nur das Fernfeldsignal detektiert. b) und c) Realisierung der Nahfeldmikroskopie mittels Blende und Streuer. In beiden Fällen erhält man das Nahfeldsignal und erreicht so eine Auflösung unterhalb der Beugungsbegrenzung.

2 Das Prinzip der optischen Nahfeldmikroskopie und die Überwindung der Beugungsbegrenzung

Für die optische Abbildung von Gegenständen nutzt man im Allgemeinen aus, dass sich Lichtwellen geradlinig ausbreiten. Jede Art von Welle besitzt jedoch neben einem sich ausbreitenden Anteil einen weiteren, welcher mit zunehmender Entfernung von der Quelle sehr rasch abklingt. Dieser Anteil wird als Nahfeld bezeichnet, da er sich „nahe“ an der Quelle befindet, und tritt bei allen Arten von Wellen auf. Das Abklingen des Nahfeldes erfolgt über einen Abstand von weniger als einer Wellenlänge, weshalb es auch als evaneszent („dahinschwindend“) bezeichnet wird. Um solch abklingende Lichtwellen sichtbar zu machen und zu nutzen, muss man sich stark an die Quelle annähern. Für sichtbares Licht bedeutet das einen Abstand von weniger als 100 nm. Außerdem ist es nach wie vor eine technische Herausforderung, Gegenstände in solch kleinem Abstand gezielt zu platzieren. Die Erfassung des Nahfeldes lohnt jedoch den Aufwand, denn dabei steigt die optische Auflösung dramatisch an. Das ist darauf zurückzuführen, dass Abbildungen unter Nutzung des Nahfeldes im Vergleich zu „normalem“ Licht nicht durch Beugung begrenzt sind.

Im Jahr 1928 schlug E. H. SYNGE als Erster eine Technologie zur Erfassung von Nahfeldern vor, die später als optische Nahfeldmikroskopie bekannt wurde (engl.: Scanning Near-Field Optical Microscopy/SNOM) [2]. Hierbei misst ein Detektor das Licht, das durch eine winzig kleine Lochblende unmittelbar vor den Untersuchungsgegenstand gelangt. Blendendurchmesser und Abstand zum Gegenstand sollten dabei kleiner als die verwendete Wellenlänge gewählt werden. Damit ist es möglich, in das abklingende Feld einzutauchen und seine Stärke, seine spektrale Zusammensetzung und sogar seine räumliche Verteilung zu messen (Bild 1 b). Die praktische Umsetzung dieser Methode gelang jedoch aufgrund der hohen technischen Anforderungen erst 1984 durch POHL [3].

Natürgemäß dringt nur sehr wenig Licht durch die winzige Blendenöffnung, sodass das Nahfeld nur begrenzt nachgewiesen werden kann. Aus diesem Grund wird ein weiterer Ansatz verfolgt, bei dem statt der Blende ein streuendes Objekt in das Nahfeld der Probe eingetaucht wird. Die abklingende Welle wird von diesem Gegenstand gestreut

und in eine sich ausbreitende Welle umgewandelt. Diese kann problemlos erfasst werden (Fall c in Bild 1). Dabei ist die Signalstärke deutlich höher als bei der Verwendung einer Lochblende.

In beiden Fällen stammt die optische Information aus einem räumlich eng begrenzten Bereich, welcher durch den Blendendurchmesser bzw. die Größe des Streuers bestimmt wird. Liegt diese charakteristische Größe unterhalb der Lichtwellenlänge, so kann die Beugungsbegrenzung deutlich unterboten werden. Benutzt man zur Umsetzung der zweiten Methode sehr kleine Streuer, so ist theoretisch eine optische Auflösung im atomaren Bereich möglich [4].

Als Streuer wird in der Praxis die Spitze einer Glasfaser benutzt, die zuvor an einem Ende durch Ätzen oder Ziehen unter Erwärmung stark verjüngt und mit einer Metallschicht versehen wurde. Diese Sonde wird in das optische Nahfeld der Probe eingetaucht und erzeugt durch Streuung ein Fernfeldsignal. Die Position der Sonde wird gegenüber dem Untersuchungsgegenstand elektronisch nanometergenau kontrolliert. So dient die Spitze als frei positionierbares Streuzentrum, dessen Streulicht durch ein herkömmliches Mikroskop nachgewiesen werden kann. Dazu wird die Sonde im Fokus des Mikroskopobjektivs positioniert und die Probe unter der Sonde abgerastert. Die Sonde wird dabei mittels einer elektronischen Distanzregelung in konstantem Abstand über der Oberfläche gehalten. Unebenheiten der Probe werden so von der Sonde nachgefahren und elektronisch aufgezeichnet. Es werden also gleichzeitig optische und topografische Informationen gewonnen. Bild 2 zeigt den gesamten experimentellen Aufbau. Die Auflösung eines solchen Mikroskops ist durch die Abmessungen der Spitze begrenzt und liegt typischerweise bei etwa 50 nm.

Die örtlichen Intensitäten lassen sich als Falschfarbengrafik darstellen. Bild 3 zeigt eine dreidimensionale Darstellung des Streulichtes von organischen Molekülen auf einem Glaträger, einmal aufgenommen mit Hilfe eines herkömmlichen Mikroskops (a), das andere Mal mittels eines optischen Nahfeldmikroskops (b). Wenn man die Bilder vergleicht, erkennt man deutlich, dass die Auflösung im unteren Bild höher ist. Besonders in der Bildmitte sind Strukturen erkennbar, die dem konventionellen Mikroskop verborgen bleiben.

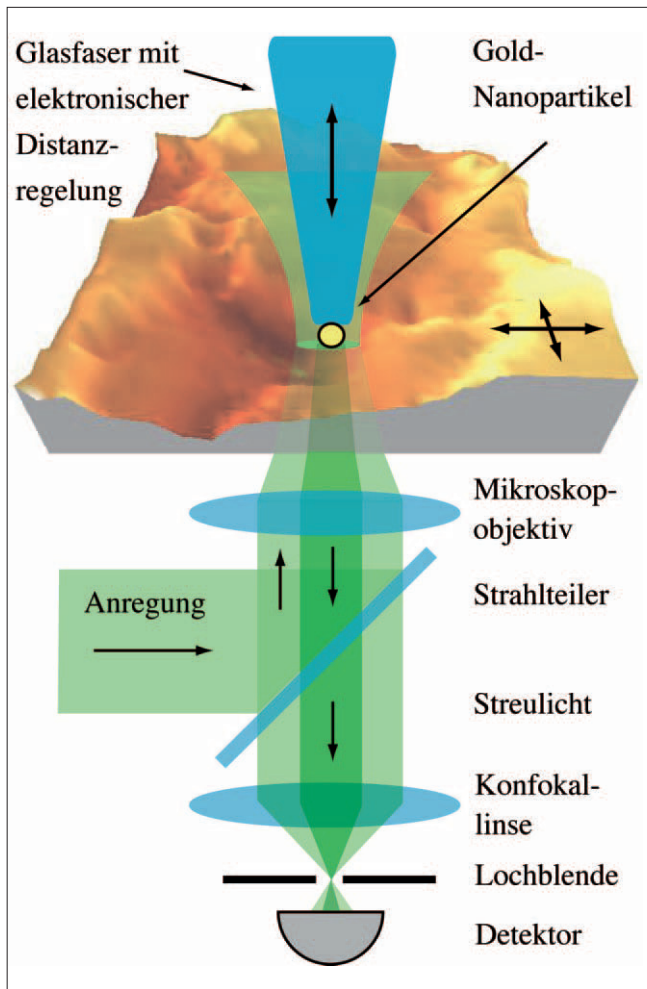


Bild 2. Aufbau eines optischen Nahfeldmikroskops: Eine Streusonde wird im Fokus eines Mikroskopobjektivs positioniert und die Probe unter der Sonde abgerastert. Das gestreute Licht wird „rückwärts“ durch das Objektiv gesammelt und zu einem Detektor geführt.

3 Metallische Nanopartikel als Nahfeldsonden

Das optische Nahfeldmikroskop kann aufgrund des ihm zugrunde liegenden physikalischen Prinzips nur optische Signale aus sehr kleinen Bereichen der Probe nachweisen. Aus diesem Grund ist auch die Signalintensität in aller Regel schwach, was bisher das Einsatzgebiet der Methode beschränkte.

Im Jahr 2001 schlug KALKBRENNER in Konstanz erstmals vor, statt einer metallbedampften Glasfaser Spitze eine reine Glasfaser zu benutzen, an deren Spitze ein einzelnes metallisches Nanopartikel als Streuer befestigt ist [5]. Verwendet man beispielsweise ein Goldpartikel von 50 nm Durchmesser, so kann man sich die guten Streueigenschaften des Teilchens zunutze machen und damit die Signalausbeute deutlich erhöhen.

Man verwendet Metallpartikel, insbesondere aus Gold oder Silber, aufgrund ihrer optischen Eigenschaften im sichtbaren Wellenlängenbereich. Unter Beleuchtung kommt es in einem solchen Nanopartikel zu Elektronenschwingungen. Die Elektronen im Metall folgen dabei der Anregung durch die einfallenden Lichtwellen. Eine dabei auftretende Schwingungsresonanz führt zu einer verstärkten Streuung des einfallenden Lichts. Das optische Nahfeldsignal lässt sich folglich mit derartigen Partikeln extrem gut

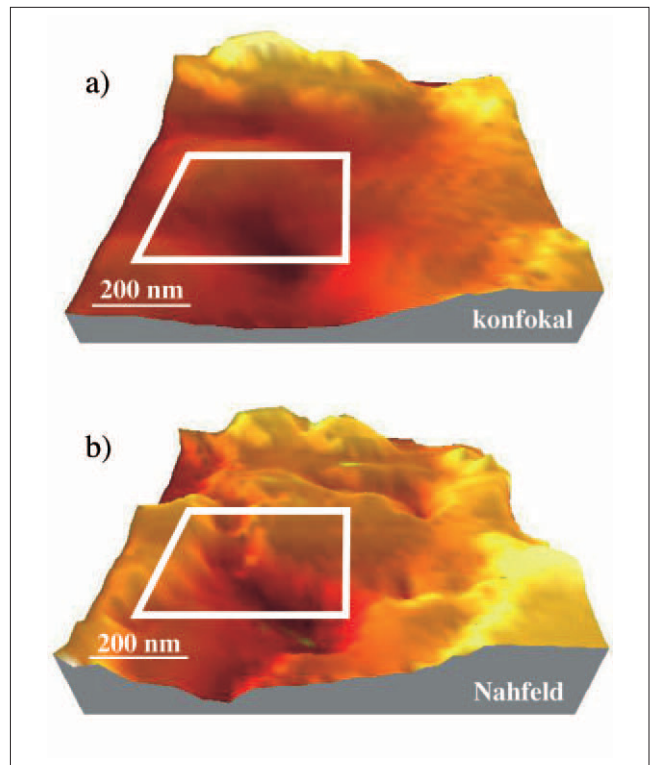


Bild 3. Dreidimensionale Darstellung des Streulichtes einer dünnen Schicht organischer Moleküle auf einem Glaträger. Die Beleuchtung erfolgte durch einen Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm, die Detektion mit Hilfe eines herkömmlichen konfokalen Mikroskops (a) sowie mit einem optischen Nahfeldmikroskop (b). Besonders in der Bildmitte sind Strukturen deutlich erkennbar, die dem Konfokalmikroskop fast völlig verborgen bleiben.

streuen. Die nanoskopischen Abmessungen der Partikel führen gleichzeitig zu einer hervorragenden räumlichen Auflösung. Sie sind somit optimale Kandidaten für Nahfeldsonden.

Doch wie gelingt es überhaupt, ein einzelnes Metallteilchen an einer Glasfaser Spitze zu befestigen? Hier steht man vor einer der großen Herausforderungen der Nanotechnologie. Auf dieser Größenskala ist es nicht mehr möglich, Gegenstände mit makroskopischen Werkzeugen zu bearbeiten. Vielmehr verlässt man sich auf Selbstorganisationsprozesse. Im vorliegenden Fall wird ein organisches Molekül als Haftvermittler zwischen der Glasfaser Spitze und dem Nanopartikel, quasi ein „Nanoklebstoff“, benutzt. Dabei handelt es sich um ein lang gestrecktes Molekül mit zwei Endgruppen. Diese sind so gewählt, dass sich eine Endgruppe bevorzugt mit Glas verbindet, das andere Ende des Moleküls hingegen mit Metall. Taucht man eine Glasfaser Spitze in diesen Nanoklebstoff ein, so ordnen sich alle Moleküle nebeneinander zu einem Teppich auf der Glasoberfläche an. Die metallbindenden Endgruppen stehen dabei wie die Stacheln eines Igels von der Oberfläche ab. Mit einer so behandelten Spitze gelingt es, ein einzelnes Metallpartikel geradezu „aufzupicken“.

Bisher war die Spitzenpräparation kompliziert und erforderte viel experimentelles Geschick. Neben einem hohen Zeitaufwand war zusätzlich teure Technik notwendig. Obwohl die neuartigen Streuspitzen eine deutliche Verbesserung der Nahfeldmikroskopie versprochen, standen diese Nachteile einer weit verbreiteten Anwendung grundsätzlich im Wege. Vor dem Hintergrund der Anwendungsorien-

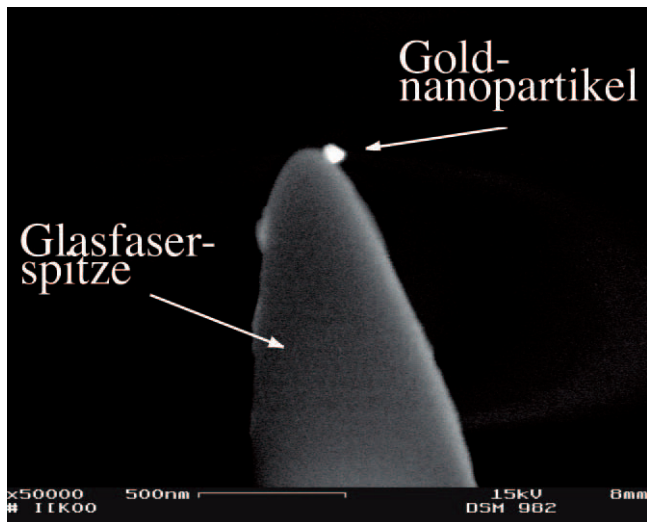


Bild 4. Eine mit einem 80-nm-Goldpartikel besetzte Glasfaser Spitze. Neben einem hohen Streuquerschnitt bringt diese Nahfeldsonde den Vorteil der Vergleichbarkeit verschiedener Messungen und eine starke räumliche Konzentration der Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze mit sich. Zum Vergleich: Der Durchmesser eines Haars beträgt $10\ \mu\text{m} = 10\ 000\ \text{nm}$.

tierung der Forschung am Institut für Angewandte Photo-physik der TU Dresden setzte die Arbeit der Wissenschaftler daher an der Vereinfachung der Präparationstechnik an. Ziel war ein einfacher und schneller Herstellungsprozess, um die Verwendung von Streuspitzen effektiver und unkomplizierter zu machen.

Im ersten Schritt wurde die Fabrikation der „rohen“ Glasfaser spitzen durch eine bessere Ausrichtung auf die Anwendung in der Nahfeldmikroskopie optimiert. Eine weitere zentrale Rolle spielten die Parameter, unter denen der Haftvermittler auf die Glasoberfläche aufgebracht wird. Als wichtigsten Punkt gelang es jedoch, das eigentliche „Anheften“ des Nanopartikels an die Faserspitze zu vereinfachen. Bisher musste ständig kontrolliert werden, dass die empfindliche Glasfaser spitze bei diesem Vorgang nicht beschädigt wird. Mittlerweile kann der Prozess ohne die zuvor notwendige elektronische Distanzregelung durchgeführt werden.

Als großer Erfolg der Forschungen konnte die Präparationszeit von 12 Stunden auf 15 Minuten pro Sonde gesenkt werden. Außerdem liegt die Erfolgsquote bei der Herstellung mittlerweile bei über 90 Prozent, wobei standardmäßige Laborausüstung eingesetzt wird. Bild 4 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme einer mit einem einzelnen Nanopartikel besetzten Streuspitze.

Bei der Verwendung der neuen Spitzen wurden sofort zwei entscheidende Vorteile deutlich. Der erste liegt in der Vergleichbarkeit der Sonden untereinander. Gezogene Glasfaser spitzen haben grundsätzlich eine eher zufällige konische Form und daher stets unterschiedliche optische Eigenschaften. Viel einheitlicher hingegen sind die optischen Eigenschaften der Partikel auf den Spitzen, sodass sich Messungen mit verschiedenen Sonden sehr gut vergleichen lassen.

Zweitens konnte die Signalstärke beim Nahfeldmikroskop im Vergleich zu einem konventionellen konfokalen Mikroskop verbessert werden. Bild 5 zeigt das Bild einer Schicht organischer Fluoreszenzmoleküle (Nilblau) auf einem Glasträger unter beiden Typen von Mikroskopen. Es

ist deutlich zu erkennen, dass das vom Nahfeldmikroskop gelieferte Fluoreszenzsignal (d) stärker ist.

Bei dieser Messung konnte noch ein weiterer Vorteil ausgenutzt werden, den die Verwendung eines Metallpartikels mit sich bringt. Werden die Elektronen in dem Partikel durch das einfallende Licht zum Schwingen angeregt, so verstärken sie im Punkt ihrer Resonanzfrequenz die Intensität der einfallenden elektromagnetischen Welle in der unmittelbaren Umgebung des Teilchens. Somit ist das Partikel von einem verstärkten elektromagnetischen Feld umgeben, welches die untersuchten Moleküle zu einer ebenfalls verstärkten Fluoreszenz anregt.

4 Zusammenfassung

Metallische Nanopartikel lassen sich als optische Schnittstellen verwenden, welche hinein in die Nanowelt führen und – nicht minder bemerkenswert – auch wieder aus ihr heraus. Sie können die Wechselwirkung von Licht mit Materie auf engstem Raum konzentrieren und verstärken

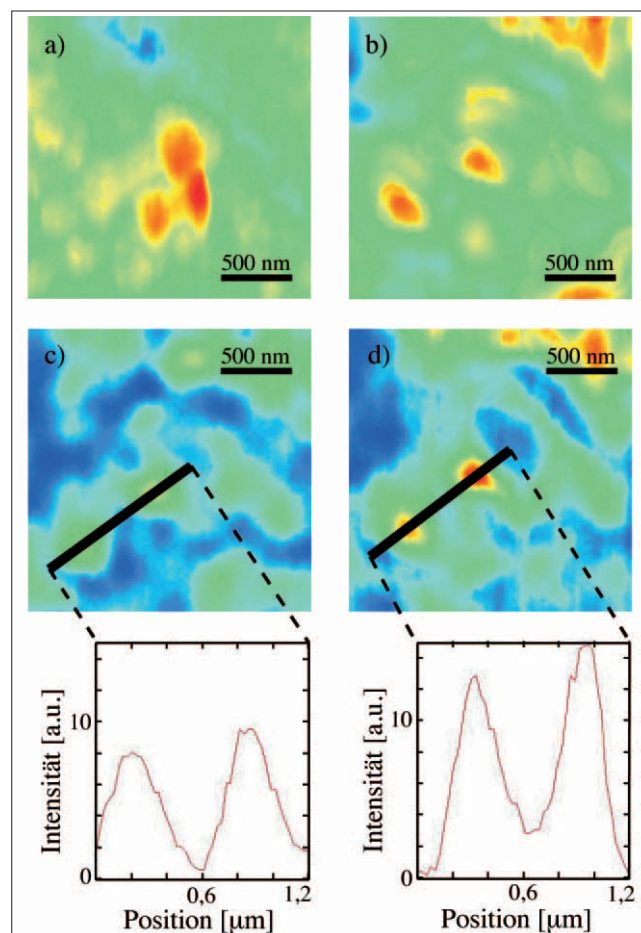


Bild 5. Falschfarbendarstellung einer Schicht Fluoreszenzmoleküle (Nilblau) auf einem Glasträger, die durch einen Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm angeregt wurden. a) Topographie der Probe, b) Streulichtsignal und d) Fluoreszenzsignal der Moleküle, aufgenommen mit Hilfe des Nahfeldmikroskops. c) Fluoreszenzsignal, aufgenommen mit konventioneller Konfokalmikroskopie. Die Intensitätsverteilung entlang der eingezeichneten Linie verdeutlicht die Zunahme der Signalstärke.

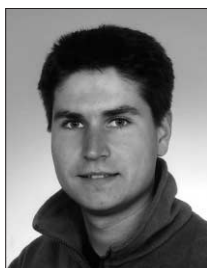
und gleichen so nano-optischen Antennen. Diese Eigenschaft der Partikel kann in Zukunft standardmäßig für die optische Nahfeldmikroskopie verwendet werden. Erhöhte Signalstärke und Vergleichbarkeit von Messungen sind nur zwei der Vorteile, die Partikel als Nahfeldsonden mit sich bringen. In Zukunft werden die Forscher am IAPP gezielt die optische Wechselwirkung zwischen Partikel und Probe nutzen, um sowohl abbildende Verfahren weiter zu verbessern als auch die Probenbearbeitung auf optische Weise anzugehen. So sollen durch Licht hervorgerufene Strukturänderungen und photochemische Effekte in Molekülen, etwa gezielte Bindungsbrüche, untersucht werden. Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen können beispielsweise in der Herstellung von winzigen Leiterbahnen im 10-nm-Bereich angewandt werden.

Literatur

- [1] Härtling, Th.; Eng, L. M.: In: Appl. Phys. Lett. **87** (2005), S. 142902
- [2] Synge, E. H.: In: Philos. Mag. **6** (1928), S. 356
- [3] Pohl, D. W.; Denk, W.; Lanz, M.: In: Appl. Phys. Lett. **44** (1984), S. 651
- [4] Zenhäusern, F.; Martin, Y.; Wickramasinghe, H. K.: In: Science **269** (1995), S. 1083
- [5] Kalkbrenner, T.; Ramstein, M.; Mlynek, J.; Sandoghdar, V.: In: J. Microscopy **202** (2001), S. 72

Manuskripteingang: 4.9.2006

Angenommen am: 3.11.2006



Härtling, Thomas

Dipl.-Phys.

Studium Physik von 1999 bis 2004 an der TU Dresden und der University of Rochester, New York ♦ 2004 Studienabschluss als Diplomphysiker ♦ seit 2005 Doktorand am Institut für Angewandte Photophysik, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der TU Dresden



Olk, Phillip

Dipl.-Phys.

Studium Physik von 1997 bis 2002 an der Technischen Universität Ilmenau und der Universität Konstanz ♦ 2003 Studienabschluss als Diplomphysiker ♦ seit 2003 Doktorand am Institut für Angewandte Photophysik, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der TU Dresden



Wenzel, Marc Tobias

Dipl.-Phys.

Studium Physik von 1996 bis 2004 an der TU Dresden, der TU Kaiserslautern und der Universität Louis Pasteur Strasbourg ♦ 2004 Studienabschluss als Diplomphysiker ♦ seit 2004 Doktorand am Institut für Angewandte Photophysik, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der TU Dresden



Eng, Lukas M.

Prof. Dr. phil. habil.

Studium Physik von 1980 bis 1986 an der Universität Basel ♦ 1989 Promotion zum Dr. phil. ♦ 1998 Habilitation zum Dr. phil. habil. und Venia Legendi in Experimentalphysik ♦ seit 1998 Professor für Angewandte Photophysik/Nanooptik und Direktor des Instituts für Angewandte Photophysik, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der TU Dresden