

## **Chemische Analytik auf der Nanometerskala: Kombinationen aus Rasterkraftmikroskopie und Ramanspektroskopie**

*Dr. Thomas Schmid, Johannes Stadler, Prof. Dr. Renato Zenobi*

*Departement Chemie und Angewandte Biowissenschaften, ETH Zürich, CH-8093 Zürich*

Die fortschreitende Miniaturisierung in verschiedenen Bereichen der Technik, die zu Strukturen mit Abmessungen bis in den Nanometerbereich (1 Nanometer = 1 Milliardstel Meter) hinein führt, macht chemische Analysemethoden notwendig, die gezielt solche Nanostrukturen mit hoher Ortsauflösung untersuchen können. Sowohl für die Optimierung von Produktionsprozessen als auch für die Qualitätskontrolle bei nanotechnologischen Produkten sind solche „Augen für die Nanowelt“ essentiell. Allerdings sind die üblichen Nano-Mikroskope „chemisch blind“, das heißt sie erzeugen zwar Bilder von der Nanowelt, bieten aber keine Möglichkeit für chemische Analysen. Auf der anderen Seite sind Methoden der chemischen Analytik, wie optische Spektroskopieverfahren, in ihrer Ortsauflösung oft auf den Mikrometerbereich beschränkt. Der vorliegende Beitrag beschreibt Methodenkombinationen, die in unserer Gruppe erforscht werden, welche sowohl Bildgebung als auch chemische Analytik mit Ortsauflösungen im Nanometerbereich ermöglichen. Außerdem werden Anwendungen dieser Methoden in den Bereichen Biologie und Materialwissenschaften vorgestellt, so etwa die Untersuchung bakterieller Biofilme, in Biofilmen erzeugter Dolomit-Nanopartikel (Biomineralisierung) und neuartiger Dünnschicht-Solarzellenmaterialien.

### **Einleitung: Nano**

„Nano“ ist nicht nur ein Modewort, das uns heutzutage immer wieder in der Werbung begegnet. Die vom griechischen Wort für Zwerg, *nanos*, abgeleitete Vorsilbe bezeichnet den milliardsten Teil einer Maßeinheit. Ein Nanometer (1 nm) ist demzufolge ein Milliardstel Meter oder ein Millionstel Millimeter. Unter Nanotechnologie versteht man die gezielte Herstellung und Manipulation von Strukturen, deren Abmessungen in mindestens zwei Dimensionen im Nanometerbereich liegen. Solche Nanostrukturen können aufgrund ihres großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen sowie ihrer Abmessungen, die nahe an denen einzelner Moleküle liegen, makroskopisch zu vollkommen neuen Materialeigenschaften führen. Ein bekanntes Beispiel sind besonders schmutzabweisende, nanostrukturierte Oberflächen, ein Effekt, der dem Lotusblatt abgeschaut wurde (siehe Abbildung 1 (a)). Auch die fortschreitende Miniaturisierung auf dem Computersektor ist zu einer Herausforderung für die Nanowissenschaften geworden, da herkömmliche Photolithographie-Verfahren bei der Herstellung immer kleinerer Leiterbahnen in absehbarer Zeit an physikalische Grenzen stoßen werden. Vielleicht werden die Schaltkreise der Zukunft aus einzelnen Molekülen aufgebaut sein. Auf dem Gebiet der molekularen Elektronik sind jedenfalls bereits interessante Forschungsergebnisse erzielt worden. Aber auch in Materialien unseres täglichen Umgangs kann

„nano“ stecken. Abbildung 1 (b) zeigt die Oberfläche einer Mischung zweier Gummisorten und anorganischer Nanopartikel, wie sie von einem Rasterkraftmikroskop (*atomic force microscope*, AFM) abgetastet wurde. Die Probe ist ein Modell für die Zusammensetzung eines Autoreifens, welcher heutzutage aus einer ausgeklügelten Mischung verschiedener Polymere und anorganischer Zuschlagstoffe wie etwa Ruß, besteht. Da sich die Polymere nicht vollständig miteinander mischen, erhält man „Inseln“ einer Gummisorte in einem „See“ der anderen.

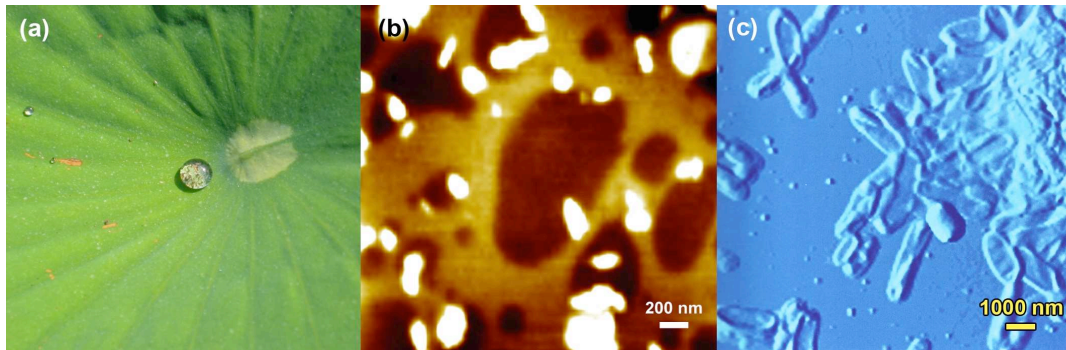


Abbildung 1: (a) Selbstreinigung durch Nanostrukturen: abperlende Wassertropfen auf einem Lotusblatt. (b) Oberfläche einer Kunststoff-Mischprobe, welche die Zusammensetzung eines Autoreifens simuliert (AFM-Aufnahme). (c) Biologische Nanostrukturen: AFM-Bild eines Bakterien-Biofilms (in abgewandelter Form erschienen auf dem Titelbild von *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 393(2), 2009).

Nanostrukturen sind aber wesentlich älter als Technologie und Industrialisierung: die Natur ist voll von ihnen. Subzelluläre Kompartimente, Strukturen auf Zellmembranen (z.B. Membranproteine und Lipidaggregate) und die extrazelluläre Matrix in bakteriellen Biofilmen (siehe Abbildung 1 (c)) sind nur einige Beispiele, wo Nanostrukturen ganz wesentliche Funktionen in der Zelle, ihrer Wechselwirkung mit der Umgebung, sowie bei der Anhaftung von Bakterien an Oberflächen ausüben. All diese Beispiele machen es notwendig, geeignete chemische Analyseverfahren zu entwickeln, die zum einen diese kleinsten Strukturen sichtbar machen können, zum anderen aber auch Aussagen über ihre chemische Zusammensetzung liefern können. Anders ausgedrückt sollten diese „Nano-Augen“ dem Forscher nicht nur sagen können, WIE die Strukturen aussehen, sondern auch WAS er sieht.

### **Die Problematik: Nano-Mikroskope sind „chemisch blind“ und übliche chemische Analyseverfahren haben eine ungenügende räumliche Auflösung**

Abbildungen 1 (b) und (c) wurden mit einem speziellen Nano-Mikroskop, dem Rasterkraftmikroskop, aufgenommen. Dieses tastet Probenoberflächen mit einer feinen Nadel ab, deren Spitze wenige Nanometer im Durchmesser misst, um so ein Bild mit einer Auflösung im Nanometerbereich zu erzeugen. Der hier gezeigte, sogenannte Phasenkontrast ermöglicht sogar die Unterscheidung verschiedener Materialien auf der Oberfläche, lässt aber keine Aussage zu, um welche Materialien es sich handelt (siehe Abbildung 2 (a)). Diese Eigenschaft teilt es mit vielen

anderen Nano-Mikroskopen, wie dem Rastertunnelmikroskop (*scanning tunneling microscope*, STM) und dem Elektronenmikroskop. All diese Verfahren bieten zwar eine Bildgebung mit hoher Auflösung, aber keine oder nur extrem beschränkte chemische Information.

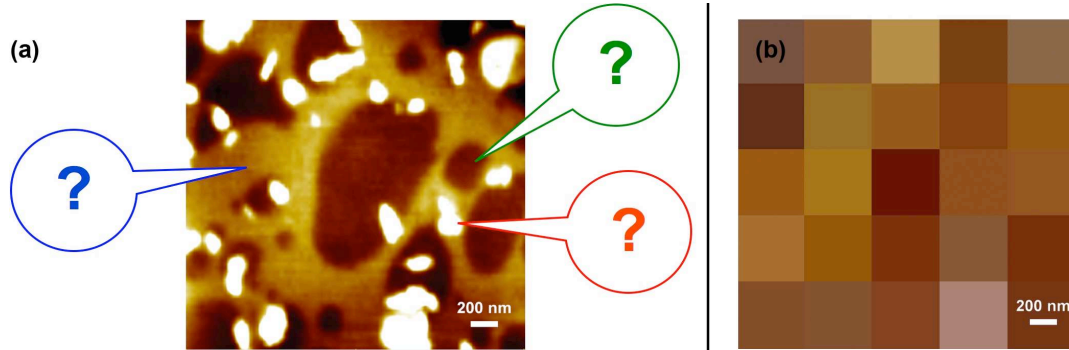


Abbildung 2: (a) *Chemisch blinde Nano-Augen*: Dieses Bild einer Kunststoff-Mischprobe wurde mit einem AFM aufgezeichnet, welches zwar eine hohe Auflösung, aber keine Möglichkeit zur chemischen Analyse bietet. (b) *Ungenügend auflösende chemische Analyseverfahren*: Die räumliche Auflösung eines auf herkömmlicher Mikroskopie und Spektroskopie beruhenden chemischen Analyseverfahrens (z.B. Ramanmikroskopie) ist dadurch begrenzt, dass sich Licht nicht beliebig fein fokussieren lässt. (b) zeigt das Bild der Probenoberfläche (a), deren Auflösung mit Bildbearbeitung auf 500 nm – einen typischen Wert für optische Mikroskope – heruntergesetzt wurde.

Auf der anderen Seite sind herkömmliche chemische Analyseverfahren, wie die Massenspektrometrie oder die Infrarotspektroskopie in ihrer Auflösung bestenfalls auf den Mikrometer- oder oberen Nanometerbereich begrenzt. Das liegt an der Tatsache, dass bei diesen Verfahren die zu untersuchende Oberfläche mit einem fokussierten Licht- bzw. Laserstrahl abgetastet wird. Laserlicht kann sowohl zum Abtrag (Ablation) von Probenmaterial als auch zur Anregung von Spektren mit chemischem Informationsgehalt (z.B. Infrarot- oder Ramanspektren) eingesetzt werden. In beiden Fällen ist die Auflösung durch die Größe des Lichtflecks auf der Probe bestimmt. Aufgrund der Beugungsgrenze lässt sich Licht aber nicht beliebig fein bündeln. Abbildung 2 (b) zeigt das AFM-Bild der Probenoberfläche (Abbildung 2 (a)), dessen Auflösung durch Bildbearbeitung auf 500 nm heruntergesetzt wurde. Dieser Fokusedurchmesser wird in der Praxis typischerweise erreicht, wenn zur Lichtbündelung ein fein fokussierendes Mikroskopobjektiv eingesetzt wird. Man erkennt, dass ein spektroskopisches Verfahren in diesem Fall die Strukturen nicht auflösen könnte und ein aufgezeichnetes Spektrum ein Gemisch mehrerer Komponenten wiedergeben würde. Unser Forscherteam hat es sich zum Ziel gesetzt, hochauflösende Bildgebungsverfahren mit chemischen Analysemethoden so geschickt zu kombinieren, dass eine gezielte chemische Analyse von Nanostrukturen möglich wird.

### Das Team für Nanoanalytik in der Gruppe für Analytische Chemie an der ETH Zürich

In der Gruppe für Analytische Chemie von Prof. Dr. Renato Zenobi an der ETH Zürich existiert seit einigen Jahren ein Team für Nanoanalytik [1, 2]. Derzeit besteht es aus dem Oberassistenten Dr. Thomas Schmid und den Doktoranden Johannes Stadler und Roman Balabin, die sich mit

Kopplungen von AFM oder STM mit der Ramanspektroskopie befassen, sowie den Doktoranden Thomas Schmitz und Liang Zhu auf dem SNOM-MS-Projekt. Hinter dieser Abkürzung verbirgt sich eine Kopplung aus der hochauflösenden Optischen Nahfeldmikroskopie (*scanning near-field optical microscopy*, SNOM) mit der Massenspektrometrie (MS). Hierbei werden kurze Laserpulse durch eine dünne Glasfaser Spitze auf die Probe geleitet. Aufgrund des Prinzips der Nahfeldmikroskopie ist die Größe des erzeugten Lichtflecks im Wesentlichen durch die Abmessungen der Spitze beschränkt. Auf diese Weise lassen sich ungewöhnlich kleine Krater in die Probe schießen (wenige Mikrometer bis zu einigen 100 Nanometern im Durchmesser). Das bei Atmosphärendruck abgetragene Material wird in das Vakuum eines Massenspektrometers eingesogen und dort chemisch analysiert [3].

Dieser Beitrag befasst sich mit einem anderen Ansatz, der ebenfalls bei Atmosphärendruck – unter bestimmten Umständen sogar unter Wasser – Probenoberflächen mit hoher Auflösung abtasten und chemisch analysieren kann: die Kombination von AFM und Ramanspektroskopie.

### Die Techniken: AFM, Raman und TERS

Um das Ziel chemisch sehender Augen für die Nanowelt zu erreichen, verwenden wir eine Kombination mehrerer Techniken. Auf der optischen Seite ist dies die konfokale Laser-Mikroskopie (*confocal laser-scanning microscopy*, CLSM), welche eine Bildgebung mit Auflösungen im Mikrometer- und oberen Nanometerbereich ermöglicht, kombiniert mit der Ramanspektroskopie für die chemische Analytik (siehe Abbildung 3 (a)). Ramanspektren sind sehr charakteristische Signalmuster – oder mit anderen Worten „chemische Fingerabdrücke“ – anhand derer sich verschiedenste chemische Verbindungen in einer Probe identifizieren lassen. Die Seite der Bildgebung mit Nanometer-Auflösung deckt das AFM – alternativ auch das STM – ab (siehe Abbildung 3 (b)). Werden spezielle metallisierte AFM- bzw. metallische STM-Spitzen verwendet, lässt sich mit solchen Kombinationsinstrumenten die spitzenverstärkte Ramanspektroskopie (*tip-enhanced Raman spectroscopy*, TERS) realisieren, welche die Vorteile beider Seiten vereint: chemische Analytik und Nanometer-Auflösung. Diese Technik ist von der oberflächenverstärkten Ramanspektroskopie (*surface-enhanced Raman spectroscopy*, SERS) abgeleitet, wo die zu untersuchenden Moleküle auf eine raue Metalloberfläche (meist Silber) aufgebracht werden. Mit Laserlicht angeregt können die Silberpartikel unter bestimmten Umständen das elektromagnetische Feld und damit die Ramanstreuung verstärken. Man kann dadurch um Größenordnungen stärkere Ramansignale erzeugen. Im Falle von TERS können sich die Probenmoleküle im Prinzip auf jeder beliebigen Oberfläche befinden. Die Verstärkung wird durch eine metallisierte oder metallische Spitze erzielt, die mit der Probenoberfläche in Kontakt gebracht wird (siehe Abbildung 3 (c)). Da die Signalverstärkung nur in der direkten Umgebung der Spitze erfolgt, ist die räumliche Auflösung dieser Technik im Wesentlichen durch die Abmessungen der Spitze bestimmt. Mit TERS lassen sich daher chemische Informationen mit einer Ortsauflösung

von 10–50 nm erhalten, eine Größenordnung feiner als dies herkömmliche Ramanmikroskope können [4, 5].

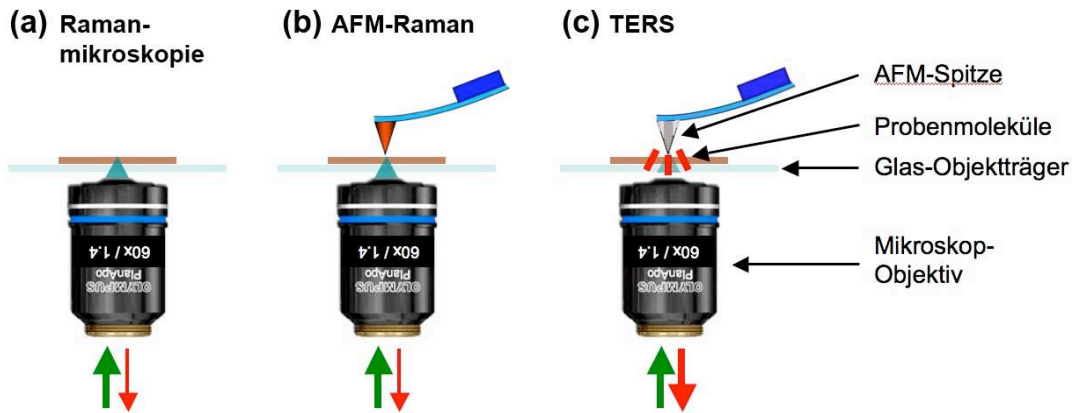


Abbildung 3: Mit der AFM-Raman-Kombination für transparente Proben durchführbare Experimente: (a) *Normale Ramanmikroskopie* liefert chemische Informationen über die Probe mit einer räumlichen Auflösung von ca. 500 nm. Laserstrahlung (grüner Pfeil) wird mit einem Mikroskopobjektiv auf die Probe fokussiert. Das rückgestreute Licht (roter Pfeil) wird mit dem gleichen Objektiv gesammelt und spektral analysiert. (b) *AFM-Raman*: Zusätzlich zur Ramanmikroskopie lassen sich von exakt der gleichen Probenstelle hochaufgelöste AFM-Bilder erzeugen. (c) *TERS*: Wird eine metallisierte AFM-Spitze benutzt und Laserlicht auf die Spitze fokussiert, erfolgt verstärkte Raman-Streuung direkt unter der Spitze, was chemische Informationen mit einer Auflösung von 10–50 nm zugänglich macht.

Derzeit setzen wir zwei Instrumentenkombinationen ein: eine für transparente und eine für nicht-transparente Proben. Erstere wurde in unserem Labor modular aus mehreren kommerziellen Instrumenten zusammengebaut (konfokales Laser-Mikroskop von Olympus, Ramanspektrometer von Kaiser Optical Systems und AFM von Veeco) [6], letztere ist eines der ersten kommerziell erhältlichen Kombinationsgeräte aus AFM/STM und konfokaler Ramanmikroskopie (NTEGRA Spectra von NT-MDT). Abbildung 3 stellt Beispiele für Experimente schematisch dar, welche sich mit der Gerätekombination für transparente Proben durchführen lassen. Abbildung 4 zeigt das Instrument für nicht-transparente Proben in einem unserer Nahfeldoptik-Labors.

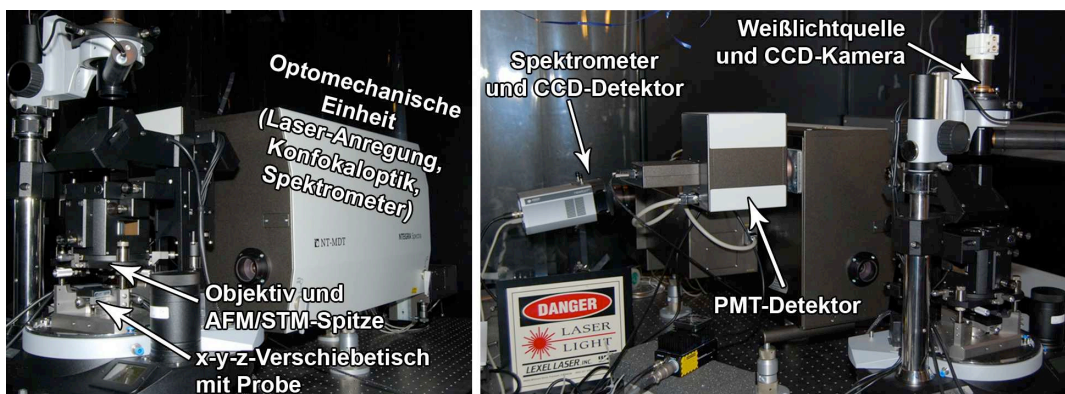


Abbildung 4: Kombinationsinstrument zur Untersuchung nicht-transparenter Proben (NTEGRA Spectra, NT-MDT).

Unsere Forschung läuft auf zwei Schienen: zum einen wird TERS weiterentwickelt, um die Technik in Zukunft zu einer robusten und einfach einsetzbaren Analysenmethode zu machen, zum anderen werden AFM-Raman-Kombinationen und TERS zur Untersuchung verschiedener Fragestellungen beispielsweise aus Biologie und Materialwissenschaften angewandt. Die Erforschung des TERS-Effekts hat beispielsweise zu speziell beschichteten Spitzen geführt, die das Raman-Signal sehr viel effizienter verstärken können [7]. Unter bestimmten Umständen können solche Spitzen sogar in flüssiger Umgebung, also in Wasser oder Pufferlösungen, eingesetzt werden, was in Zukunft möglicherweise genutzt werden kann, um lebende Zellen und Zellmembranen zu untersuchen [8]. Anwendungen unserer „Nano-Augen“ an biologischen und anorganischen Proben werden in den beiden folgenden Abschnitten beschrieben.

### Biologische Anwendungen

Die Komplexität bakterieller Biofilme auf der Nanometerskala zeigte sich bei ihrer Untersuchung mittels Konfokalmikroskopie und AFM. „Biofilm“ ist hier ein Überbegriff für natürliche Aggregate von Bakterien und anderen Mikroorganismen. Biofilme lassen sich auf fast jeder Oberfläche finden, ein bekanntes Beispiel ist Zahnbelag. In der Technik ist Biofilmwachstum meist ein Problem, da es beispielsweise zum Verstopfen von Ventilen und Filtermembranen oder zu Korrosion führen kann. Andererseits ist die Ausbildung stabiler und aktiver Biofilme das Ziel der Prozessoptimierung in der biologischen Stufe von Kläranlagen. Sowohl zur Verbesserung der Abwasserbehandlung als auch bei der Optimierung von Bioziden ist das Wissen über den inneren Aufbau bakterieller Aggregate unerlässlich. In unseren Untersuchungen konnten extrazelluläre Nanostrukturen sichtbar gemacht werden, welche für die stabile Anhaftung von Bakterienzellen an Oberflächen wichtig sind [9]. Abbildung 5 stellt das Auflösungsvermögen von herkömmlicher optischer Mikroskopie und AFM gegenüber. Eine Biofilmprobe wurde gleichzeitig mit konfokaler Laser-Mikroskopie und AFM untersucht. Die 1–2 Mikrometer großen Bakterienzellen können mit beiden Techniken sichtbar gemacht werden, während extrazelluläre Nanostrukturen nur vom AFM fein genug abgetastet werden können.

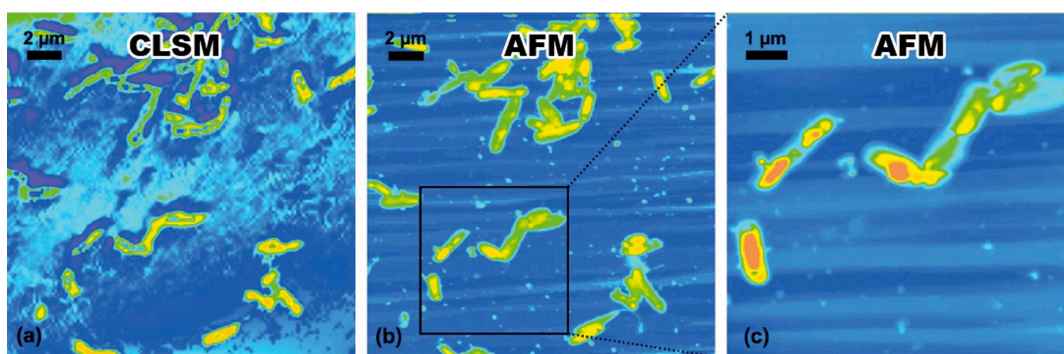


Abbildung 5: Mikroskopbilder einer Biofilmprobe aufgenommen mittels (a) konfokaler Laser-Mikroskopie (CLSM) und (b, c) Rasterkraftmikroskopie (AFM).

Abbildung 6 zeigt die dreidimensionale Darstellung eines AFM-Bildes einer Bakterienzelle mit Pili, Flagellen und sogenannten extrazellulären polymeren Substanzen (EPS). Ziel weiterer Forschungen ist es, neben der hier gezeigten strukturellen Komplexität den chemischen Aufbau dieser Strukturen zu untersuchen und herauszufinden, wie sich etwa Polysaccharide und Proteine in der Biofilmmatrix verteilen. Experimente an Modellproben haben bereits gezeigt, dass TERS sowohl für Polysaccharide (z.B. Alginat) [10] als auch Proteine (z.B. Cytochrom c) [11] charakteristische Raman-Signale erzeugen kann, anhand derer sie sich möglicherweise in Zukunft in biologischen Proben mit Nanometer-Präzision lokalisieren lassen.

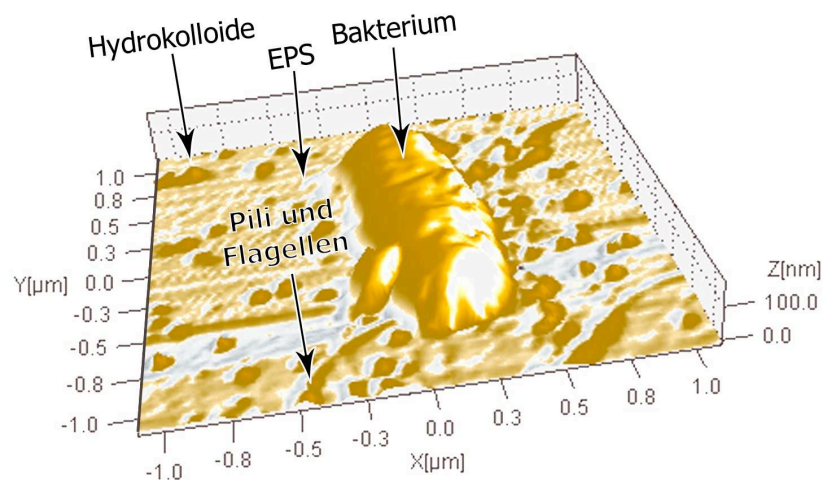


Abbildung 6: Dreidimensionale Darstellung eines AFM-Bildes eines Bakteriums mit extrazellulären Nanostrukturen, wie Pili, Flagellen, Hydrokolloiden und extrazellulären polymeren Substanzen (EPS).

Erste chemische Untersuchungen an Nanostrukturen in Biofilmen wurden an Aggregaten des Bakteriums *Halomonas meridiana* durchgeführt [12]. Erst vor kurzem wurde nachgewiesen, dass dieses Bakterium eine Rolle bei der Entstehung von Mineralen und Gesteinen, der sogenannten Biomineralisierung, spielt. Die Entstehung von Dolomit auf der Erdoberfläche bei normalen Umgebungstemperaturen und Atmosphärendruck konnte so erklärt werden. Um diesen Prozess genauer untersuchen zu können, wurden diese Bakterien in Zusammenarbeit mit dem Department Erdwissenschaften der ETH Zürich im Labor gezüchtet. Mittels Elektronenmikroskopie konnten Mineralpartikel gefunden werden, welche die Elemente Calcium und Magnesium enthalten. Nur die präzise chemische Information der Ramanspektroskopie konnte aber nachweisen, dass die Nanopartikel wirklich aus Dolomit und keinem anderen Carbonat-Gestein wie etwa Hydromagnesit oder Calcit bestehen. Die Methodenkombination aus AFM und Raman war in diesem Fall unbedingt notwendig, um die Nanopartikel in der komplexen Biofilm-Matrix ausfindig zu machen und schließlich mit einem Laserstrahl gezielt zu beproben (siehe Abbildung 7).

Die Entstehung der Mineralpartikel ist vermutlich auf ein Zusammenspiel aus Anreicherung von Calcium- und Magnesiumionen an den Zelloberflächen und in der extrazellulären Matrix, sowie

Kohlendioxid-Erzeugung und pH-Wert-Änderung durch Stoffwechselprozesse der Bakterien zurückzuführen [12].

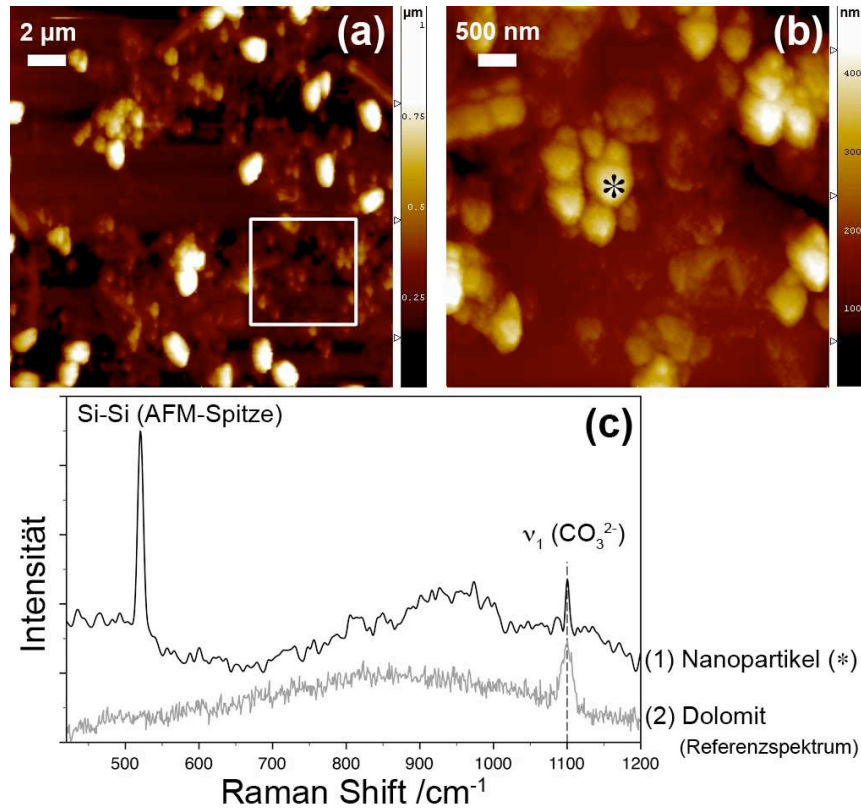


Abbildung 7: (a) AFM-Bild eines *Halomonas meridiana*-Biofilms, auf dem Bakterien (weiß) und extrazelluläre Matrix (Brauntöne) zu erkennen sind. (b) Hochaufgelöste AFM-Aufnahme des in (a) markierten Ausschnitts, welche die beprobten mineralischen Nanopartikel zeigt. (c) An der mit \* markierten Stelle aufgenommenes Raman-Spektrum (1), welches zeigt, dass die Nanopartikel aus Dolomit bestehen. (2) ist ein Referenzspektrum mit dem für Dolomit charakteristischen Signal  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ . Das Silizium-Signal erscheint ebenfalls in Spektrum (1), da eine aus Silizium bestehende AFM-Spitze zur präzisen Markierung der Beprobungsstelle (\*) auf der Probe geparkt wurde.

### Anwendungen in den Materialwissenschaften

Das Helmholtz-Zentrum Berlin für Energie und Materialien erforscht neuartige Solarzellen, die als Absorber Mikrometer-dünne Schichten z.B. aus Kupfer-Indium-Sulfid ( $\text{CuInS}_2$ , CIS) enthalten. Solche Dünnschicht-Materialien sollen in Zukunft die kostengünstige Herstellung von Solarzellen in hohen Stückzahlen ermöglichen. Es leuchtet ein, dass aufgrund der geringen Schichtdicke Verunreinigungen mit Abmessungen im Nanometerbereich bereits einen merklichen Effekt auf die Qualität der Solarzelle haben. Daneben beeinflussen Segregate, das heißt die Entstehung von Kupfersulfid und Indiumoxid anstelle des gewünschten CIS, sowie die Kristallstruktur des Absorbermaterials, die Effizienz der Solarzelle. Bei CIS ist etwa bekannt, dass diese Verbindung in mindestens zwei verschiedenen Strukturen kristallisieren kann: Chalkopyrit-artiges CIS (CH CIS) ist die in Solarzellen gewünschte Form, dagegen erniedrigt CIS vom CuAu I-Typ (CA CIS) die Effizienz der Solarzelle. Im Rahmen einer Zusammenarbeit wurden in unseren Labors

Querschnittsproben solcher Dünnschichtmaterialien mit Ramanmikroskopie und AFM untersucht. Die Studie zeigte das Potenzial von Raman und daraus abgeleiteten Kombinationstechniken in diesem Bereich [13]. Abbildung 8 (a) gibt Spektren wieder, die an verschiedenen Stellen dieser Proben aufgenommen wurden und sich verschiedenen chemischen Bestandteilen zuordnen lassen: CIS, Kohlenstoff und Kupfersulfid. Bei CIS lassen sich sogar die beiden Kristallstrukturen CA und CH unterscheiden. Signale, welche für genau eine der chemischen Komponenten charakteristisch sind, wurden farblich hinterlegt. Die Intensitätsverteilung der hervorgehobenen Signale auf dem untersuchten Probenquerschnitt zeigt Abbildung 8 (b). Ein solches „Raman Map“ ist ein Bild der Probe, welches alleine auf einem chemischen Kontrast beruht: die Farben zeigen die Verteilung verschiedener chemischer Bestandteile mit einer Auflösung von ca. 400 nm. Deutlich erkennt man die 1–2 Mikrometer dünnen Schichten aus den beiden CIS-Formen sowie Segregat-Partikel aus  $\text{Cu}_x\text{S}_y$  und Kontaminationen aus nanokristallinem Kohlenstoff. Solche Messungen können einen wesentlichen Beitrag zur Verbesserung der Herstellung von Dünnschicht-Solarzellen liefern.

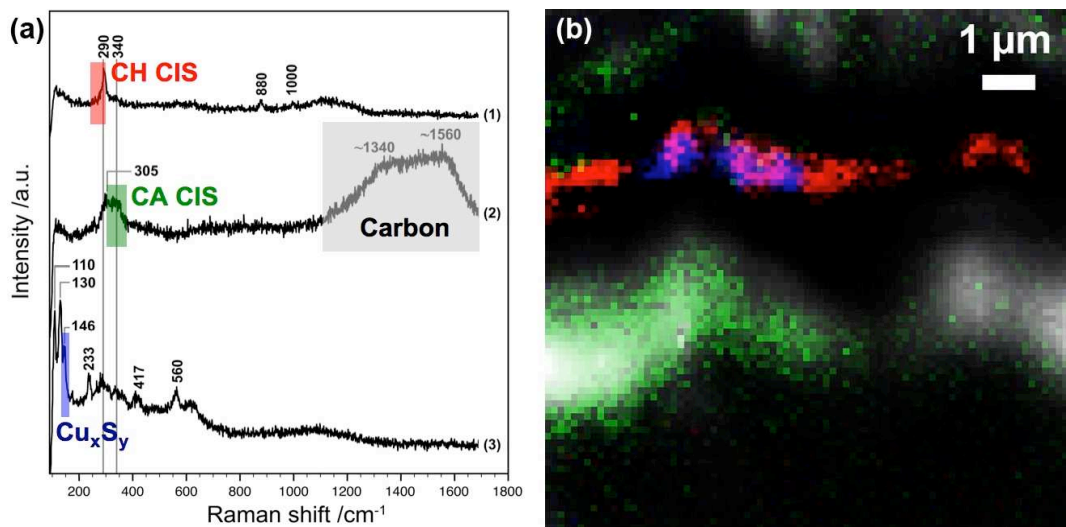


Abbildung 8: (a) An verschiedenen Stellen einer Dünnschicht-Solarzellenprobe aufgenommene Raman-Spektren, die unterschiedlichen chemischen Bestandteilen zugeordnet werden können: Chalkopyrit-artiges  $\text{CuInS}_2$  (CH CIS, Spektrum 1),  $\text{CuInS}_2$  vom CuAu I-Typ (CA CIS) und nanokristalliner Kohlenstoff (Carbon, Spektrum 2) sowie Kupfersulfid ( $\text{Cu}_x\text{S}_y$ , Spektrum 3). (b) Das Raman-Bild zeigt die Verteilung der verschiedenen Komponenten auf einer Querschnittsprobe. Das Bild basiert auf den Intensitäten der in (a) farblich hinterlegten Signale.

Weitere materialwissenschaftliche und anorganische Proben, die unser Team mit AFM-Raman-Kombinationen und TERS untersucht hat bzw. derzeit untersucht, sind Polymer-Mischproben (ähnlich Abbildungen 1 und 2) [14] und anorganische Nanopartikel, beispielsweise aus Titandioxid und Diamant.

## Literatur

- [1] Website: <http://www.zenobi.ethz.ch/nanoscale.html>.
- [2] T. Schmid, T. A. Schmitz, P. D. Setz, B. S. Yeo, W. Zhang, R. Zenobi. Methods for Molecular Nanoanalysis. *Chimia* **60** (2006) 783–788.
- [3] T. A. Schmitz, G. Gamez, P. D. Setz, L. Zhu, R. Zenobi. Towards Nanoscale Molecular Analysis at Atmospheric Pressure by a Near-Field Laser Ablation Ion Trap/Time-of-Flight Mass Spectrometer. *Anal. Chem.* **80** (2008) 6537–6544.
- [4] R. Stöckle, Y. D. Suh, V. Deckert, R. Zenobi. Nanoscale Chemical Analysis by Tip-Enhanced Raman Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **318** (2000) 131–136.
- [5] B.S. Yeo, J. Stadler, T. Schmid, R. Zenobi. Tip-Enhanced Raman Spectroscopy – Its Status, Challenges and Future Directions. *Chem. Phys. Lett.* **472** (2009) 1–13.
- [6] C. Vannier, J. Boon-Siang Yeo, J. Melanson and R. Zenobi. Multifunctional Microscope for Far-Field and Tip-Enhanced Raman Spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **77** (2006) 023104.
- [7] B. S. Yeo, T. Schmid, W. Zhang, R. Zenobi, Towards Rapid Nanoscale Chemical Analysis using Tip-Enhanced Raman Spectroscopy with Ag-Coated Dielectric Tips. *Anal. Bioanal. Chem.* **387** (2007) 2655–2662.
- [8] T. Schmid, B.S. Yeo, G. Leong, J. Stadler, R. Zenobi, Performing Tip-Enhanced Raman Spectroscopy in Liquids. *J. Raman Spectrosc.* (2009), submitted.
- [9] T. Schmid, J. Burkhard, B. S. Yeo, W. Zhang, R. Zenobi, Towards Chemical Analysis of Nanostructures in Biofilms I: Imaging of Biological Nanostructures. *Anal. Bioanal. Chem.* **391** (2008) 1899–1905.
- [10] T. Schmid, A. Messmer, B. S. Yeo, W. Zhang, R. Zenobi, Towards Chemical Analysis of Nanostructures in Biofilms II: Tip-Enhanced Raman Spectroscopy of Alginates. *Anal. Bioanal. Chem.* **391** (2008) 1907–1916.
- [11] B. S. Yeo, S. Maedler, T. Schmid, W. Zhang, R. Zenobi, R., Tip-Enhanced Raman Spectroscopy Can See More: The Case of Cytochrome c. *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 4867–4873.
- [12] M. Sánchez-Román, C. Vasconcelos, T. Schmid, J. A. McKenzie, M. Dittrich, R. Zenobi, M. A. Rivadeneyra, Aerobic Microbial Dolomite at the Nanometer Scale: Implications for the Geologic Record. *Geology* **36** (2008) 879–882.
- [13] T. Schmid, C. Camus, S. Lehmann, D. Abou-Ras, C.-H. Fischer, M. C. Lux-Steiner, R. Zenobi, Spatially Resolved Characterization of Chemical Species and Crystal Structures in  $\text{CuInS}_2$  and  $\text{CuGa}_x\text{Se}_y$  Thin Films Using Raman Microscopy. *Phys. Stat. Sol.* **206** (2009) 1013–1016.
- [14] B.S. Yeo, E. Amstadt, T. Schmid, J. Stadler, R. Zenobi (2009). Nanoscale Probing of a Polymer Blend Thin Film with Tip-Enhanced Raman Spectroscopy. *Small* **5** (2009) 952–960.