

Bioinspirierte Abscheidung von ZnO auf M13 Bakteriophagen

Diplomarbeit von Tobias Liebert
Hauptberichter: Prof. Dr. J. Bill
Mitberichter: Prof. Dr. H. Strunk
Betreuer: Dr. D. Rothenstein

Ziele der Diplomarbeit

- Einfluss der Phagen auf die Mineralisation von ZnO
- Bestimmung der Abscheidungsrate
- Ausrichtung der Phagen
- Synthese von Zinkoxidschichten
- Synthese von Multilayersystemen

Experimente - Teil 1

- **Bedeckungsgrad und Reinheitsgrad der Phagen**
- **Stabilität der Phagen**
- **Einfluss verschiedener Phagensuspensionen auf die Mineralisation von ZnO**
- **Bestimmung der Abscheidungsrate auf verschiedenen M13 Templaten**

Experimente - Teil 2

- Ausrichtung der Template mit Hilfe eines Dip Coating Roboters
- Synthese einer ZnO-Schicht

Experimente - Teil 3

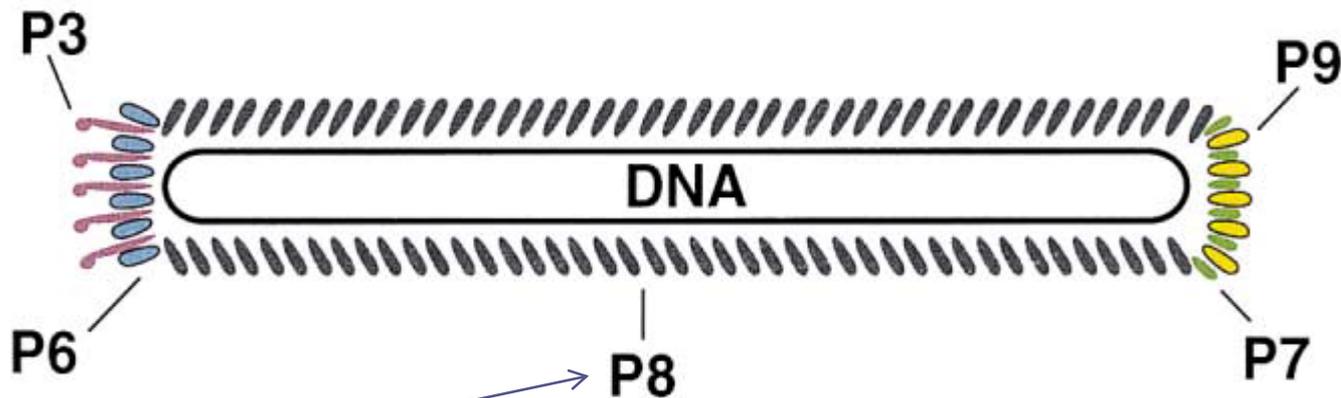
- Immobilisierung von Phagen auf einer ZnO-Schicht
- Synthese einer 2. ZnO-Schicht

Analyse Methoden

- **AFM:** Bedeckungsgrad der Substrate mit Templat, Bestimmung der ZnO Abscheidungsrate, Oberflächentopografie
- **REM:** Bestimmung der Schichtdicke, Morphologie der Schichten
- **PL:** Bestimmung der Schichten auf dem Substrat, elektronische Eigenschaften von ZnO,
- **EDX:** Elementbestimmung der Schicht
- **XRD:** Bestimmung der Kristallitgröße

M13 Bakteriophagen

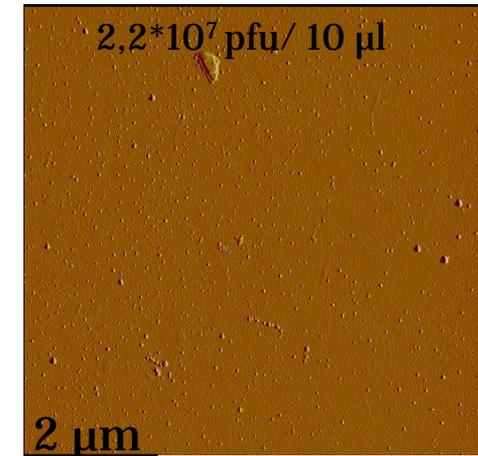
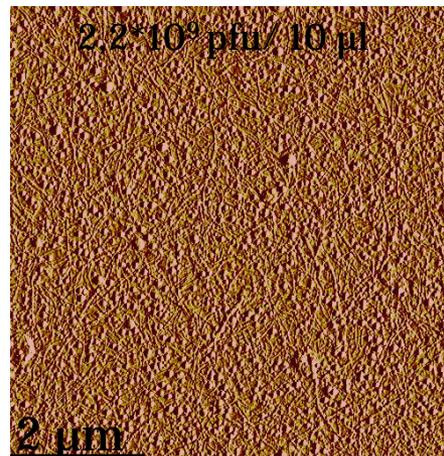
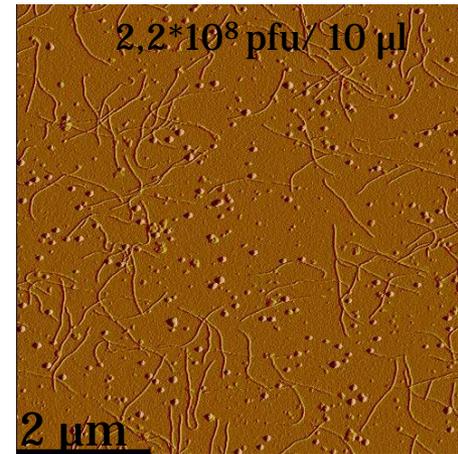
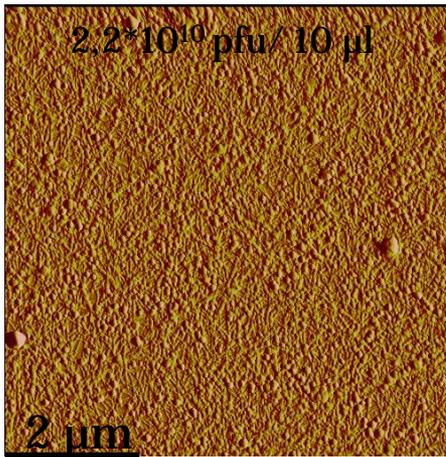
- M13 spezialisiert auf *E. coli* Bakterien
- Ca. 900 nm lang
- Durchmesser 6 nm
- 5 Hüllproteine



ca. 2700 Stück

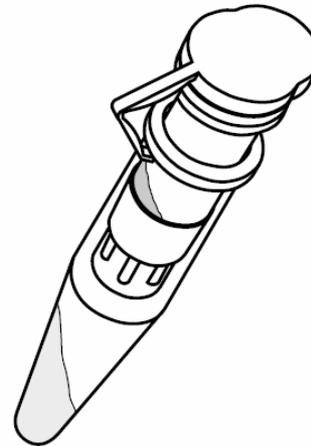
Bedeckungsgrad der Substrate

- Phagensuspensionen enthalten Verunreinigungen
- Kontaminationen → Einfluss auf die Mineralisation?



Reinigung der Phagensuspensionen

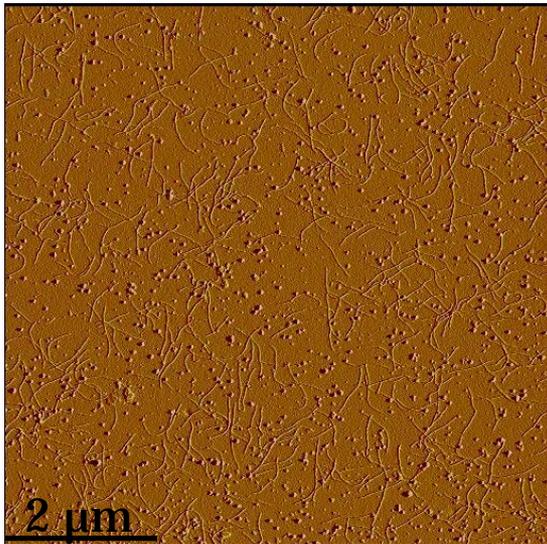
- 2 Reinigungsverfahren
- Dialyse (Slide a Lyzer)
- Microcon Reinigung (Filtration)



Reinigungsverfahren

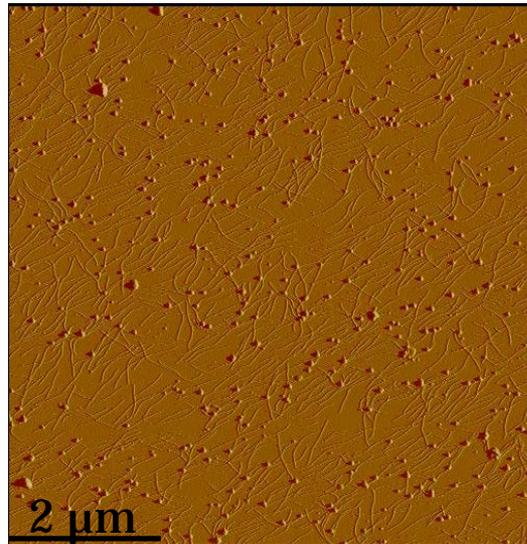
- Reduktion der Kontamination
- Reduktion der Phagen
- Reduktion des Durchmessers der Phagen

ungereinigte Suspension



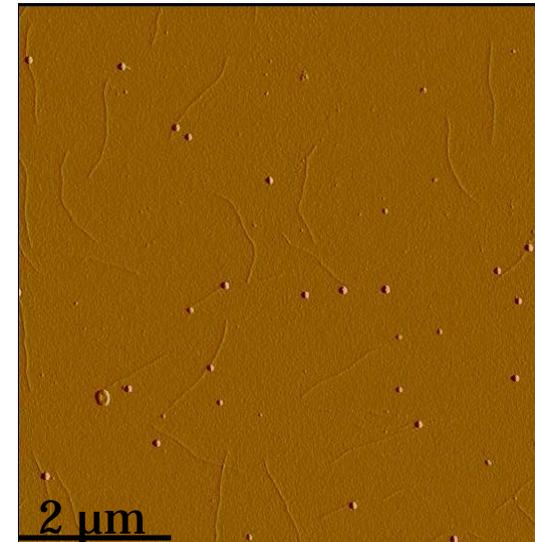
Ungereinigte Phagen;
 $2,2 \cdot 10^8$ pfu/ 10 μ l
Verhältnis > 1:2

Microcon gereinigte Suspension

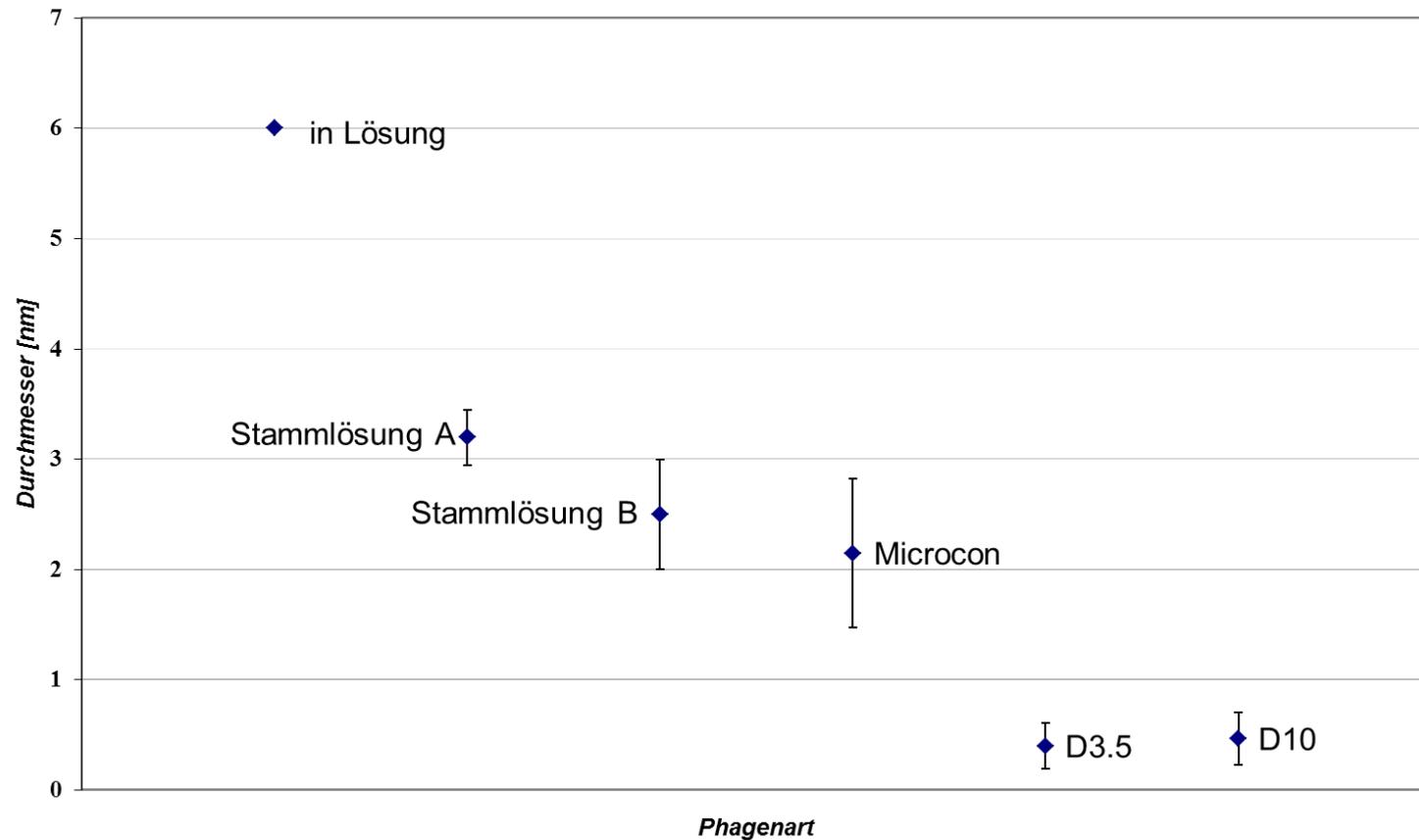


Micorcon gereinigte Phagen,
 $1,0 \cdot 10^{10}$ pfu/ 10 μ l
Verhältnis < 1:1

Dialyse, 10000 Dalton
Ausschlussgröße



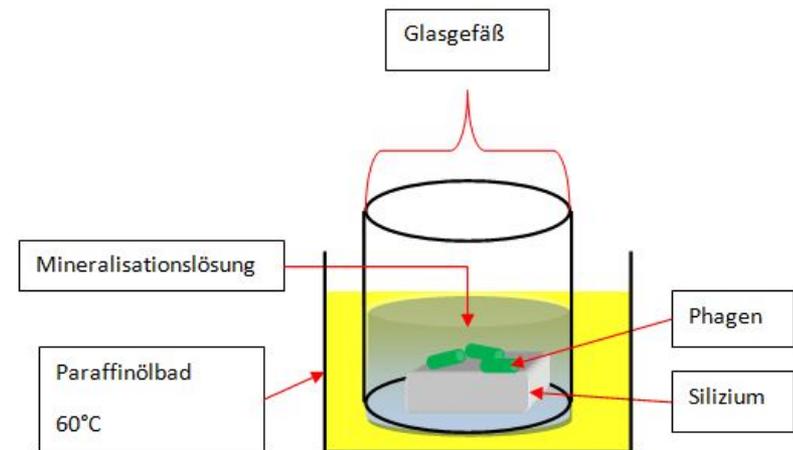
Reinigungsverfahren → Höhenänderung



Mineralisationsversuche

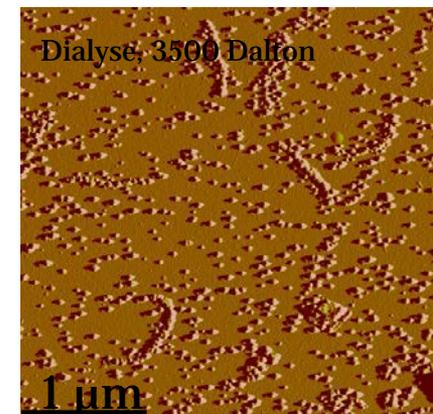
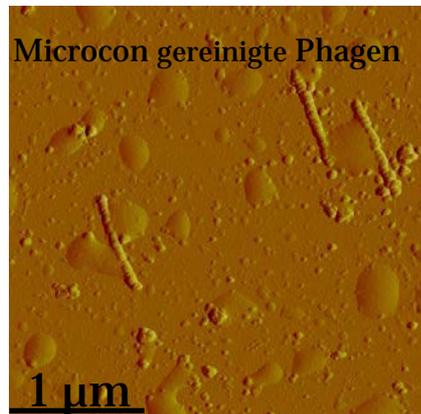
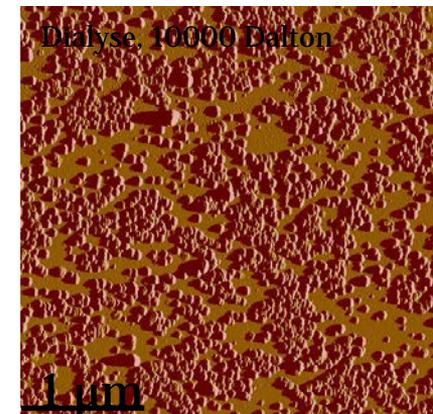
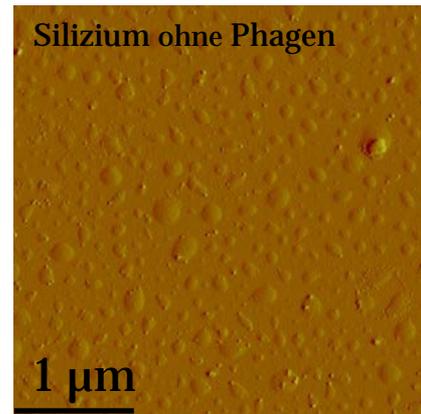
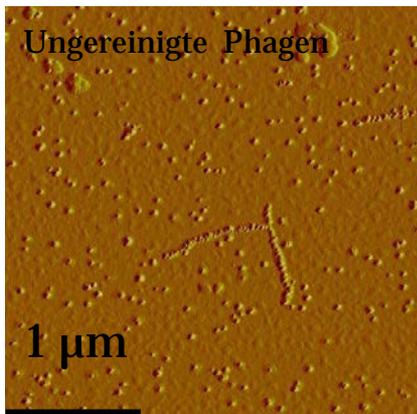
Einfluss der Phagensuspensionen

- Immobilisierung verschiedener Phagensuspensionen
- 2 Mineralisationszyklen
- Analyse der Substrate mit Hilfe des AFM
- Mineralisation eines Si-Substrats ohne Phagen



Mineralisationsversuche

Einfluss der Phagensuspensionen



Zwischenresultate

- ermöglichen die Mineralisation von ZnO
- Reinigung verringert Anzahl der Kontaminationen
- Weitere Versuche mit ungereinigten und Microcon gereinigten Phagen
 - $1,96 \cdot 10^8$ pfu/ 10 μ l bzw. $1,0 \cdot 10^8$ pfu/10 μ l

Stabilität der Phagenstruktur

- Durchmesser der immobilisierten Phagen in Methanol

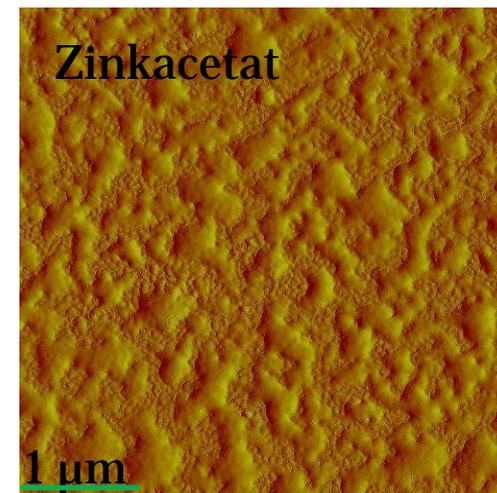
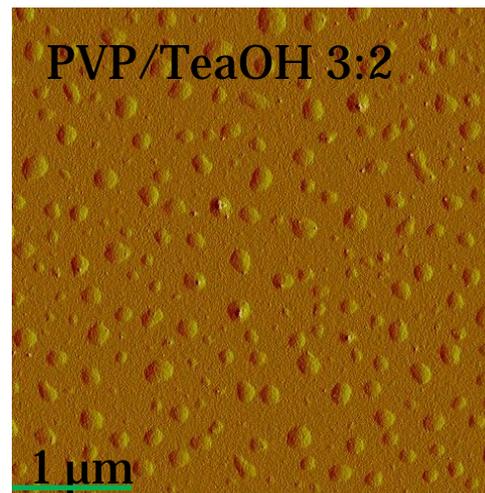
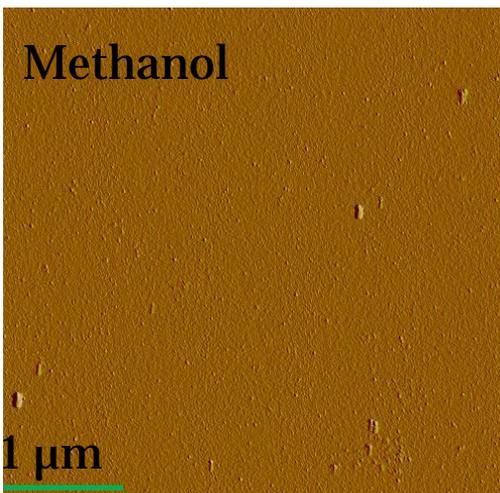
Einfluss der einzelnen Komponenten auf die Struktur



10 Minuten

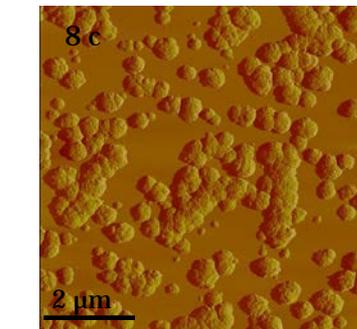
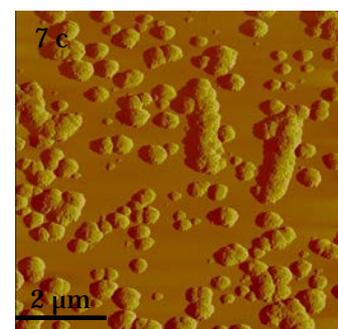
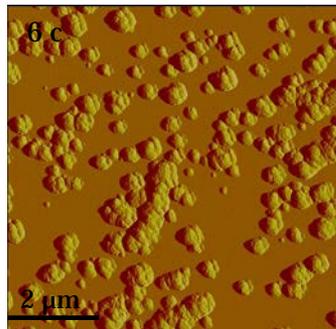
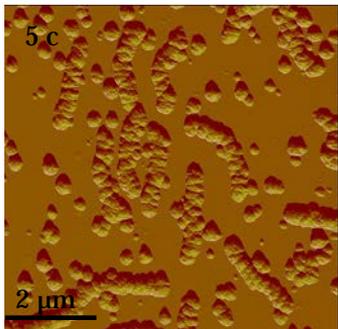
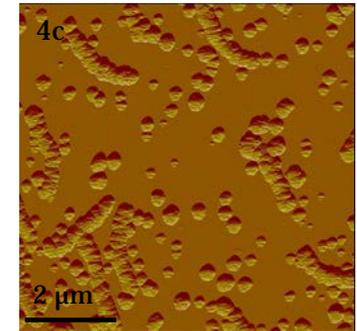
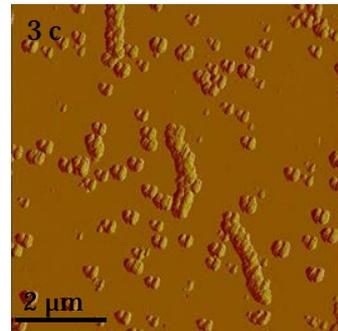
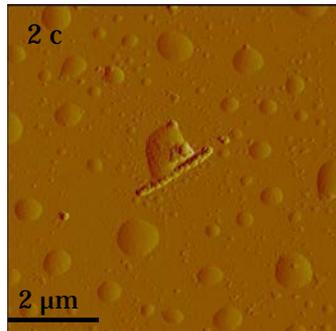
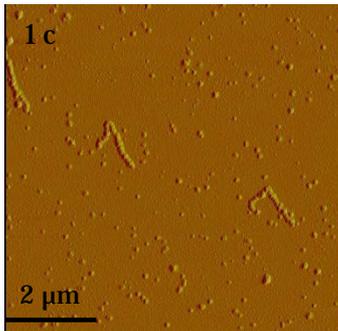


Inkubation

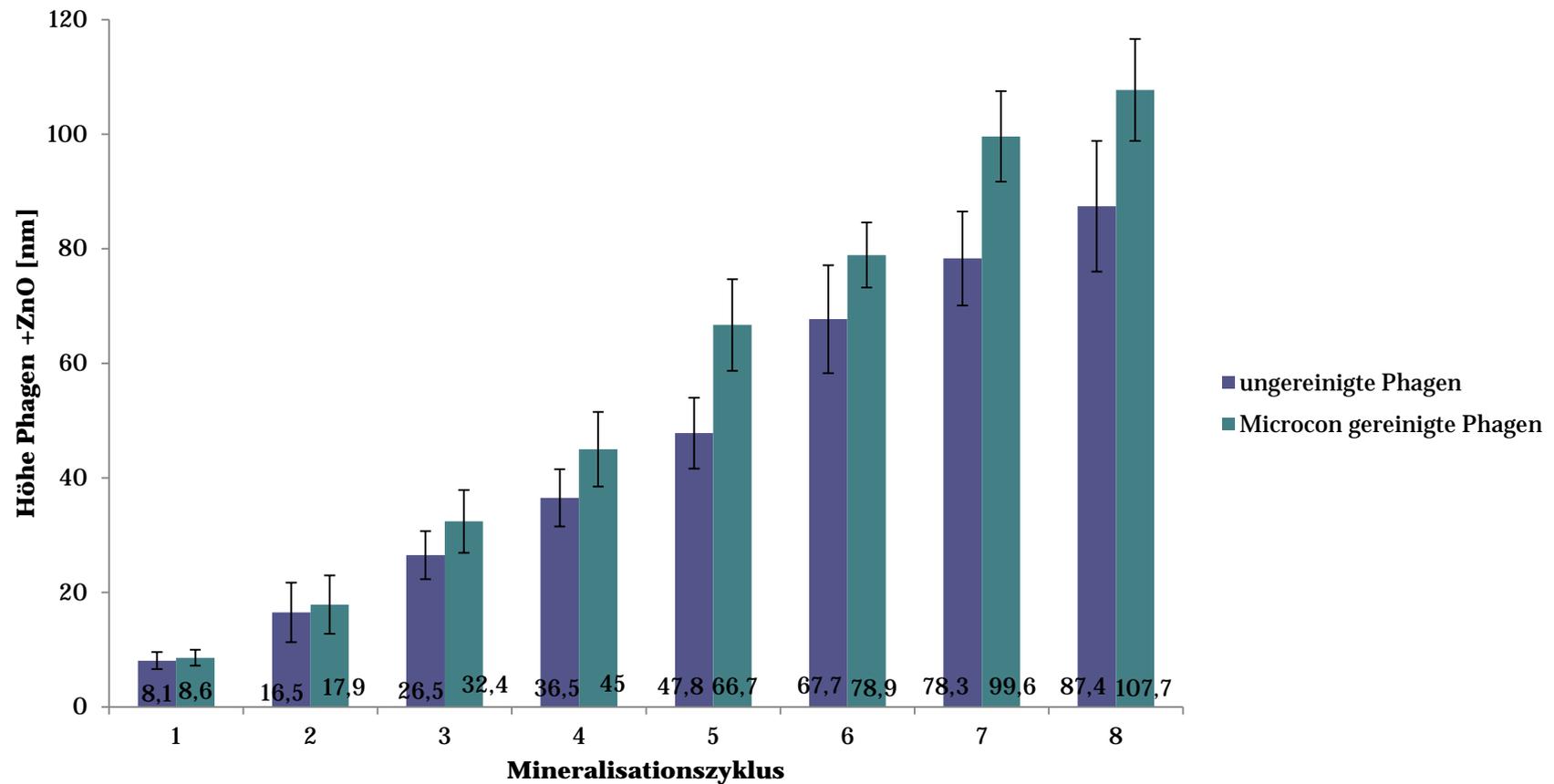


Bestimmung der Abscheidungsrate

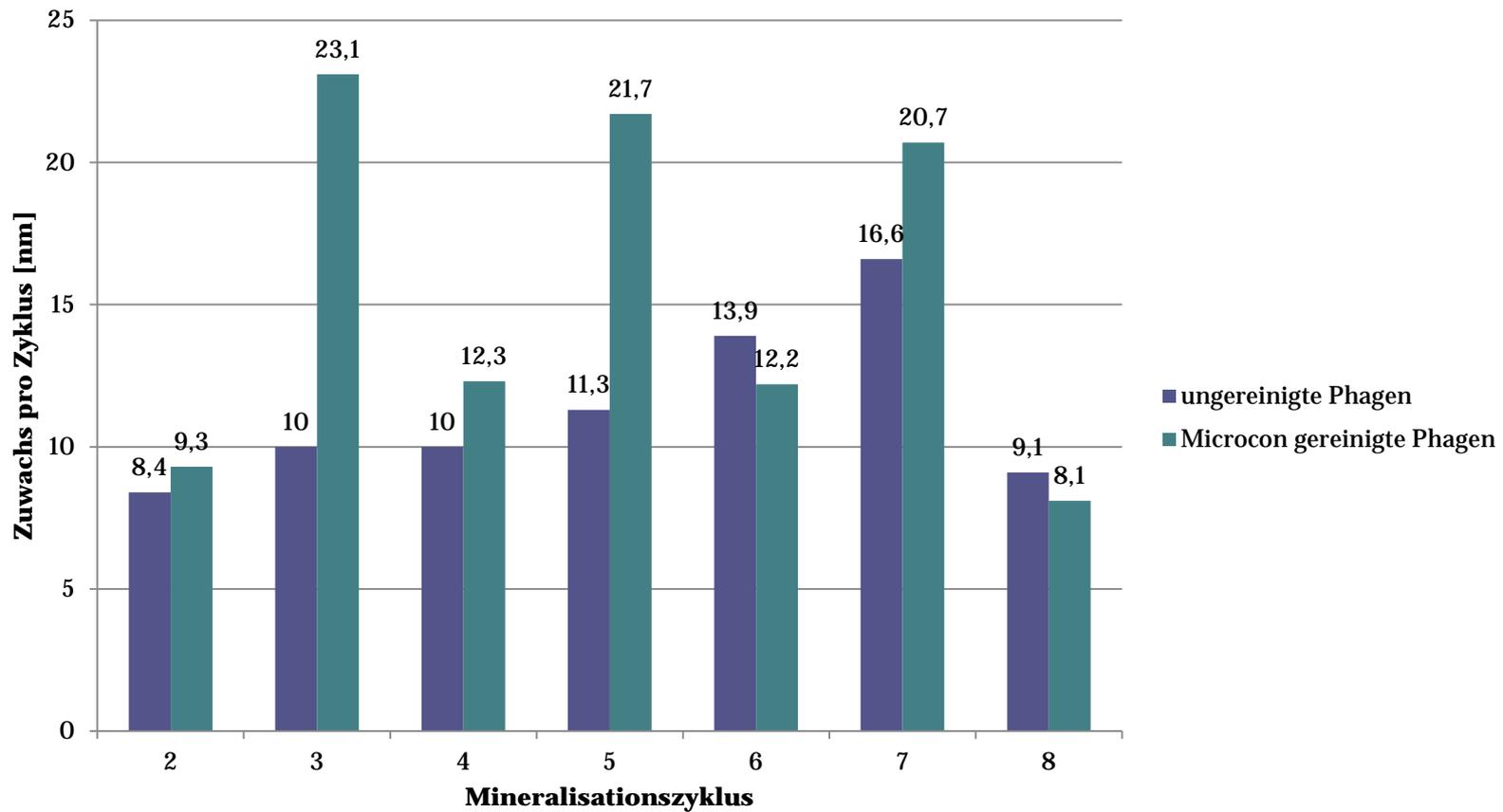
- 2 unterschiedliche Phagensuspensionen
- Messung der Höhe „Phage + ZnO“ nach jedem Zyklus



Höhe der Schicht



Bestimmung der Abscheidungsrate

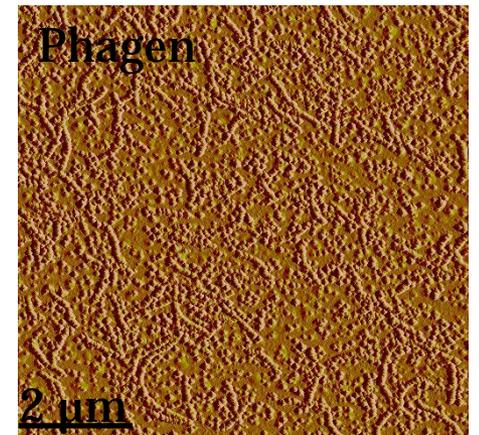
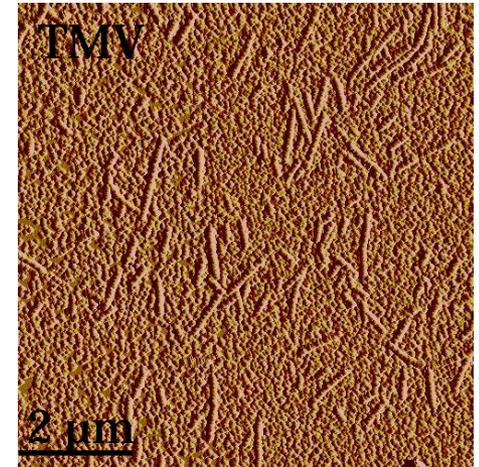


Bestimmung der Abscheidungsrate

- Höhenzunahme nach jedem Zyklus
- Regelmäßige Abscheidungsrate nur bei ungereinigtem Templaten
 - Vorhersage der Schichtdicke möglich?
- unregelmäßiges Wachstum auf Microcon gereinigten Phagen

Neue Mineralisationslösung

- neue PVP –Charge :Mineralisation nach alter Rezeptur möglich?
- Lipowsky(2007): kleine Kristalle ~5 nm nötig
 - Größe über Verhältnis PVP:Zn²⁺ regulierbar
 - Molekulargewichtsverteilung der PVP-Moleküle hat einen Einfluss
- DLS: Partikel >20 nm
- Keine Mineralisation möglich

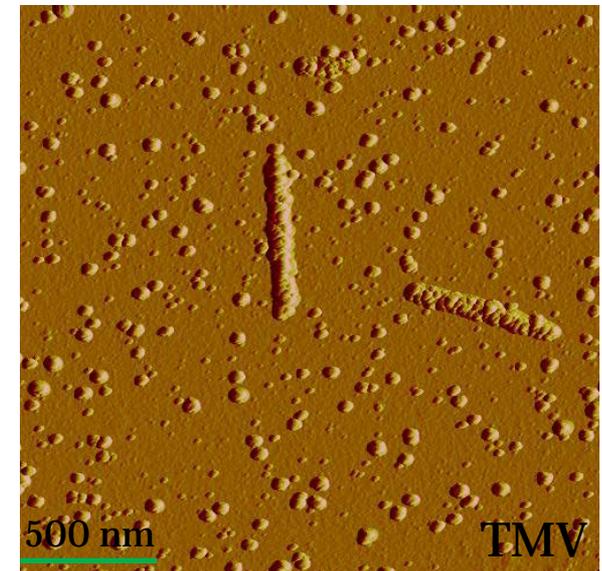
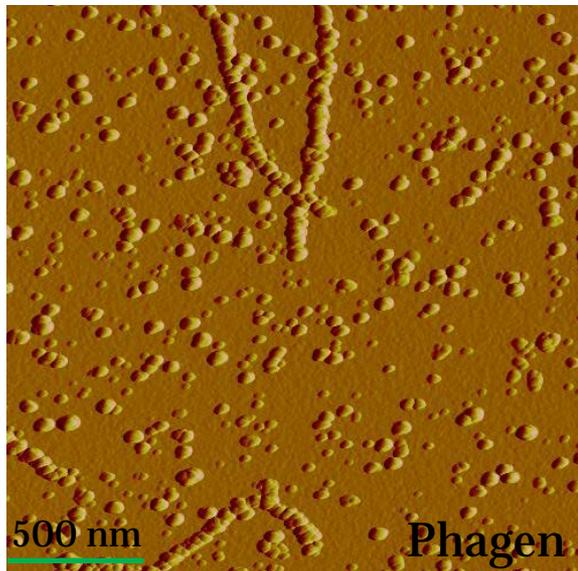


Neue Mineralisationslösung

Verschiedene PVP:Zn²⁺ Verhältnisse in Lösung

- Mineralisation auf TMV und Phagen
- Vergleich mit alten Ergebnissen
- DLS-Messungen der Lösung

Volumenanteil	Komponente
1	25,71 mM PVP-Lösung in Methanol
1	34,02 mM Zinkacetatlösung in Methanol
1	75 mM TeaOH-Lösung in Methanol



Synthese einer ZnO-Schicht auf Phagen

unausgerichtete Phagen

- Unterschiedliche Konzentrationen
- 5 Mineralisationszyklen

Ausgerichtete Phagen

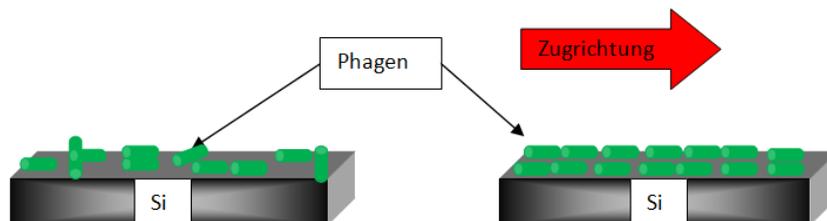
- Ausrichtung mit Hilfe des Dip Coating Roboters
- Variation der Auftauchgeschwindigkeit
- Unterschiedliche m13 Template
- 4 Mineralisationszyklen
- REM-Analyse

AFM-Messungen
PL-Spektroskopie

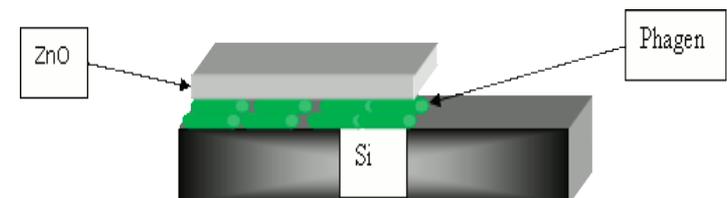
Synthese einer ZnO-Schicht auf ausgerichteteten Phagen

- **Ausrichtung der Phagen**
 - Dip Coating Roboter
 - Si-Substrat in Phagensuspension tauchen
 - Variation der Auftauchgeschwindigkeit

Ausrichtung der Phagen



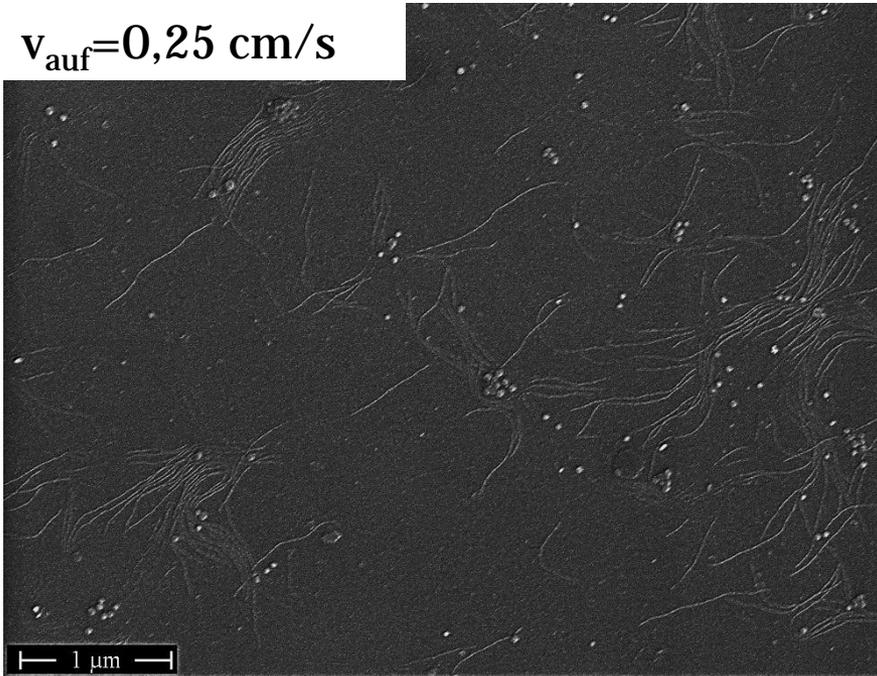
Erzeugung eines scharfen Übergangs Substrat-Phagen+ZnO durch Polymidklebefilm



Ausrichtung der Phagen

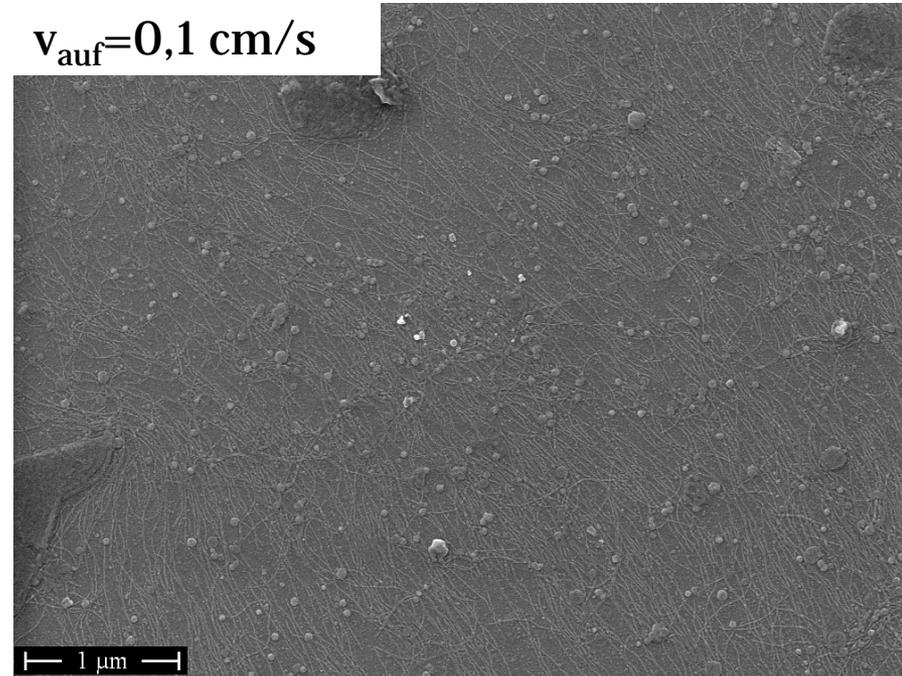
- langsames Auftauchen → Phagenorientierung

$v_{\text{auf}}=0,25 \text{ cm/s}$



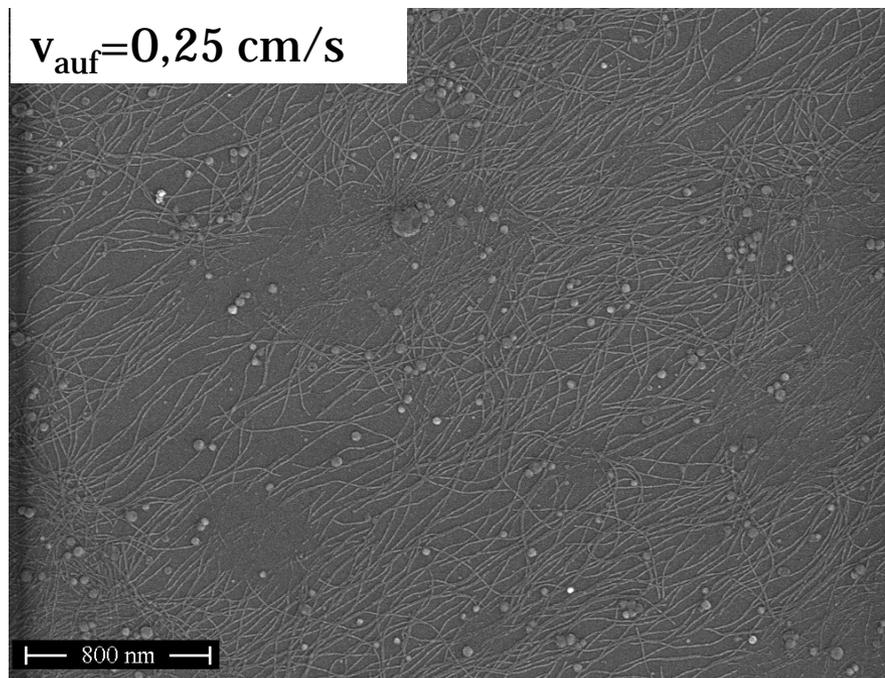
ungereinigte Phagen; $1,96 \cdot 10^9 \text{ pfu/ } 10 \mu\text{l}$

$v_{\text{auf}}=0,1 \text{ cm/s}$

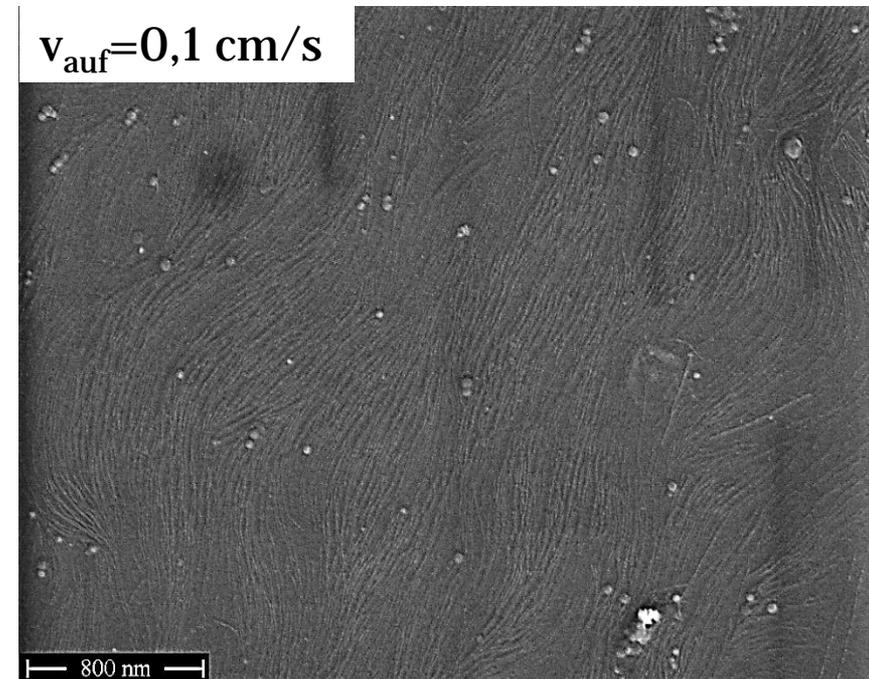


ungereinigte Phagen; $1,96 \cdot 10^9 \text{ pfu/ } 10 \mu\text{l}$

Ausrichtung der Phagen

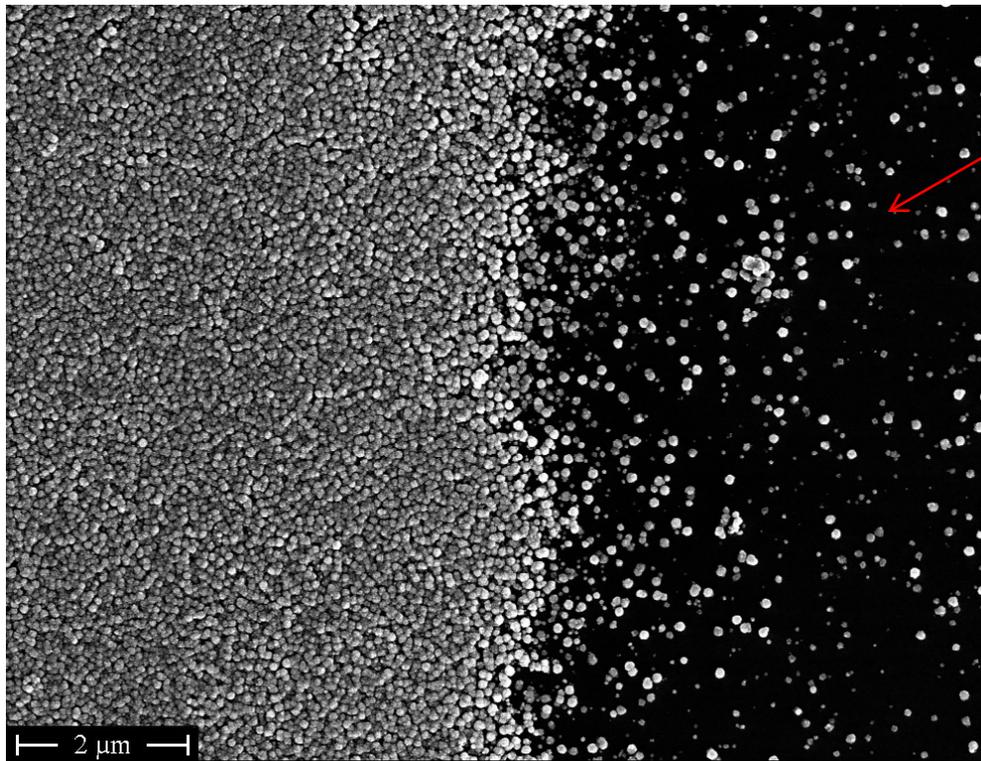


Microcon gereinigte Phagen; $1,0 \cdot 10^{10}$ pfu/ 10 μl



Microcon gereinigte Phagen; $1,0 \cdot 10^{10}$ pfu/ 10 μl

Synthese einer ZnO-Schicht auf ausgerichteten Phagen

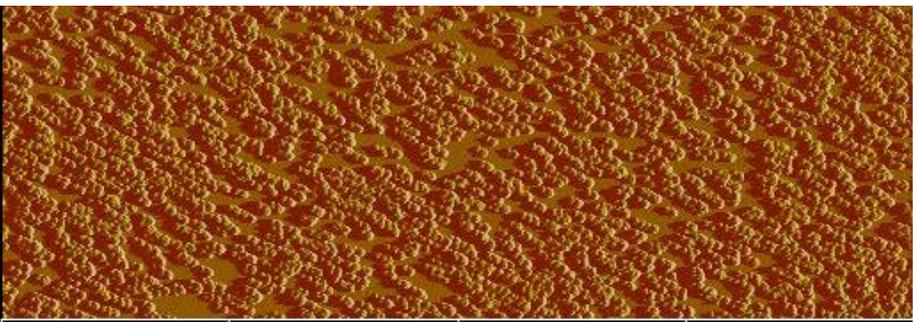
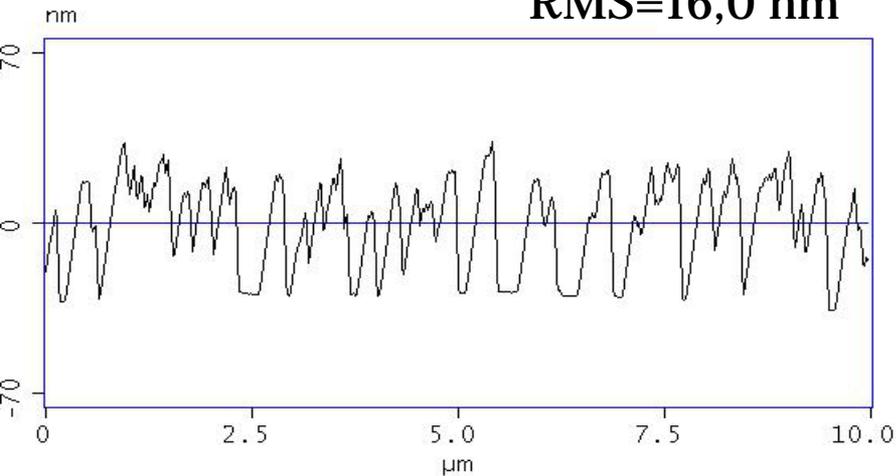


ohne Templatschicht,
keine ZnO-Schicht
möglich

Synthese einer ZnO-Schicht

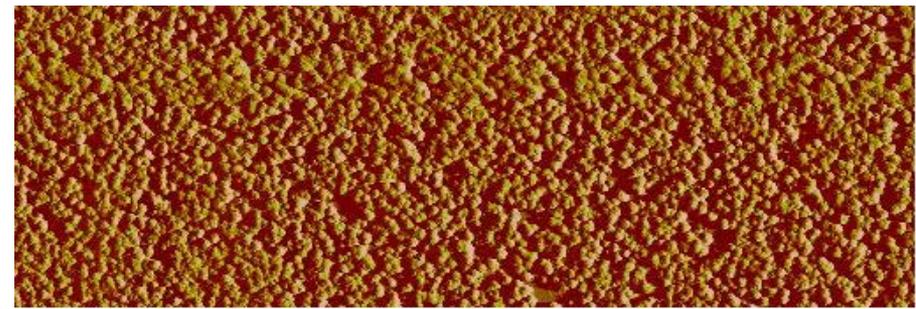
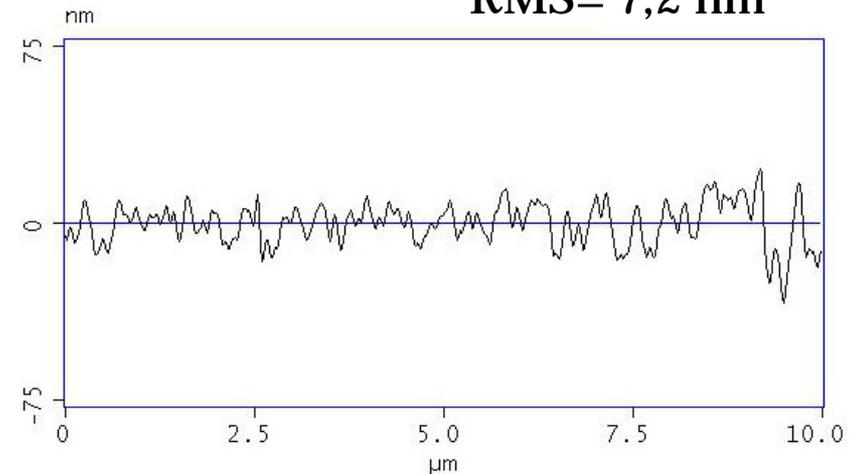
**unausgerichtete Phagen,
 $2,2 \cdot 10^9$ pfu/ 10 μ l
5 Mineralisationszyklen**

RMS=16,0 nm



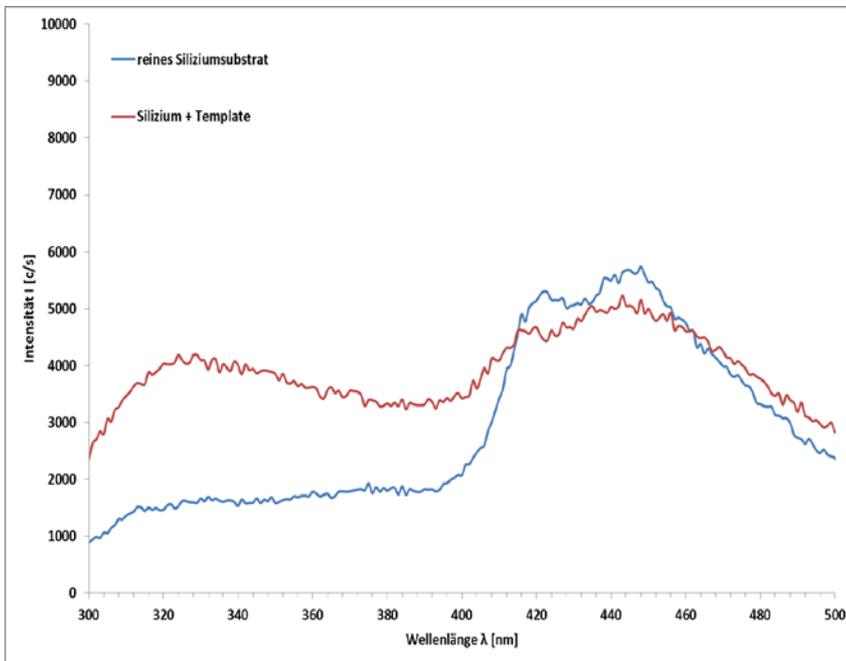
**ausgerichtete Phagen
 $1,96 \cdot 10^9$ pfu/ 10 μ l
4 Mineralisationszyklen**

RMS= 7,2 nm

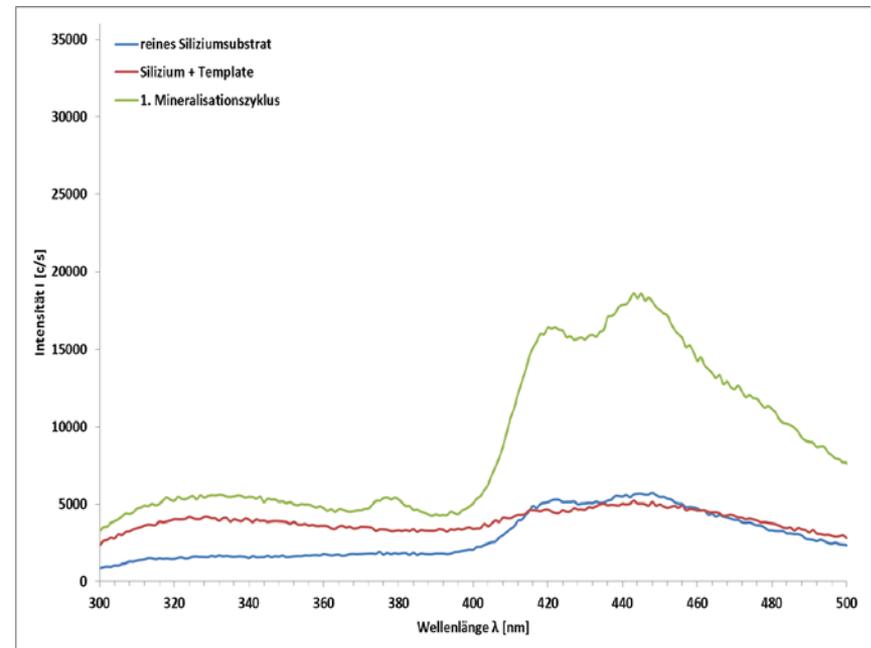


Synthese einer ZnO-Schicht auf unausgerichteten Phagen

ungereinigte Phagen
 $2,2 \cdot 10^{10}$ pfu/ 10 μ l



ungereinigte Phagen
 $2,2 \cdot 10^9$ pfu/ 10 μ l

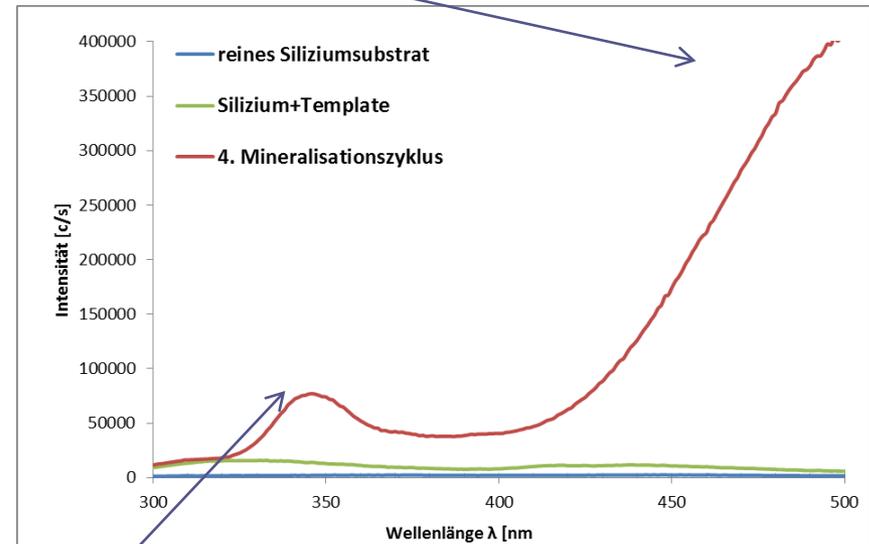
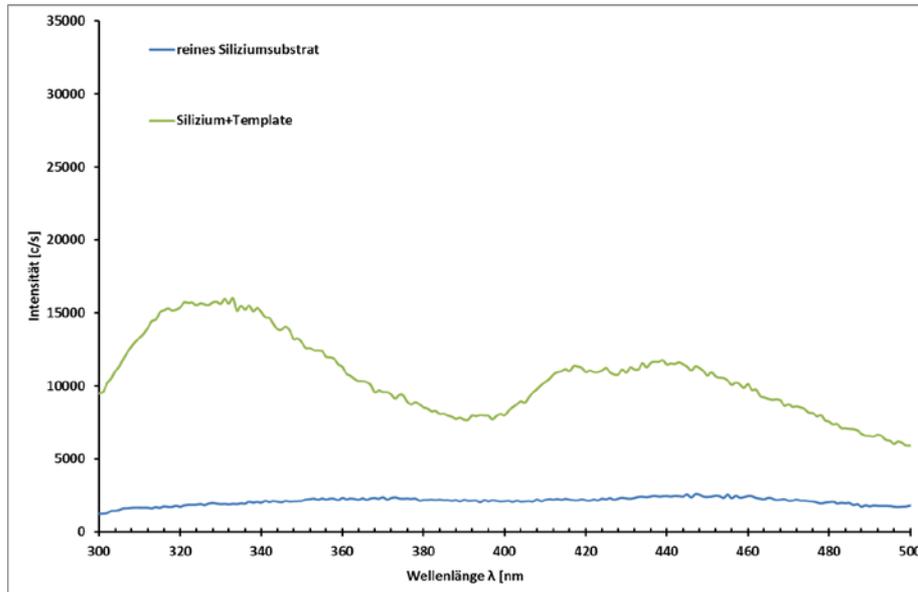


Synthese einer ZnO-Schicht auf ausgerichteten Phagen

ungereinigte Phagen; $1,96 \cdot 10^9$ pfu / 10 μ l
 $v_{\text{auf}} = 0,25$ cm/s

ungereinigte Phagen; $1,96 \cdot 10^9$ pfu / 10 μ l
 $v_{\text{auf}} = 0,1$ cm/s

Defekte im Kristall



Kleine Kristallite \rightarrow Erhöhung der Bandlücke, Quantisierung der Energie

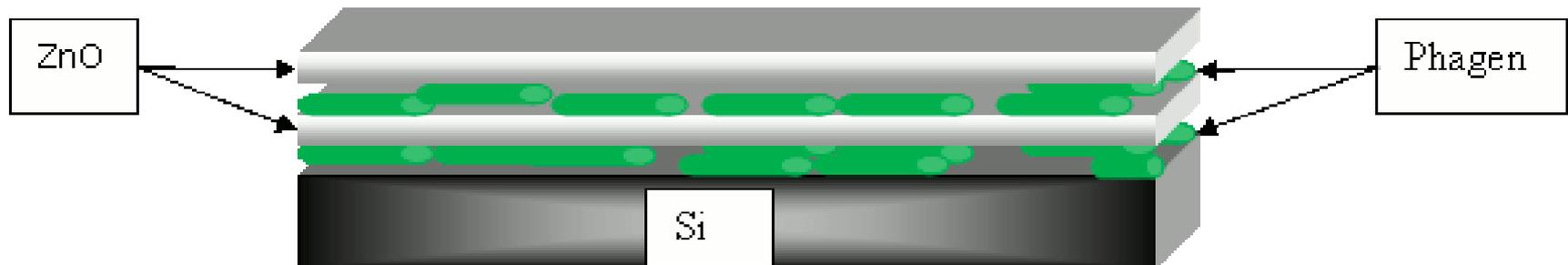
Synthese einer ZnO-Schicht auf ausgerichteten Phagen

Phagentemplat	Bandlücke [eV]	$v_{\text{auf}} =$ [cm/s]
ungereinigte Template $1,96 \cdot 10^{10}$ pfu/10 μl	3,58	0,25
ungereinigte Template $1,96 \cdot 10^{10}$ pfu/10 μl	3,61	0,1
Microcon gereinigte Template $1,0 \cdot 10^9$ pfu/ 10 μl	3,58	0,25
Microcon gereinigte Template $1,0 \cdot 10^9$ pfu/ 10 μl	3,61	0,1

Kristallgröße abhängig von v_{auf} ?

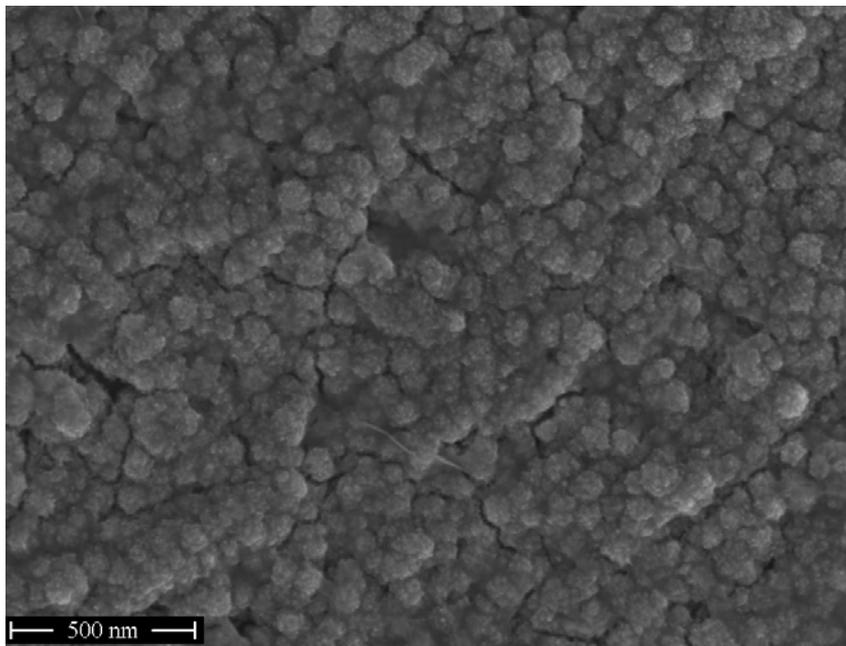
Synthese eines Multilayersystems

- **Aufbau: Phagen-ZnO-Phagen-ZnO**
 - Immobilisierung von Phagen auf einer ZnO-Schicht
 - Ausrichtung mit Dip Coating Roboter



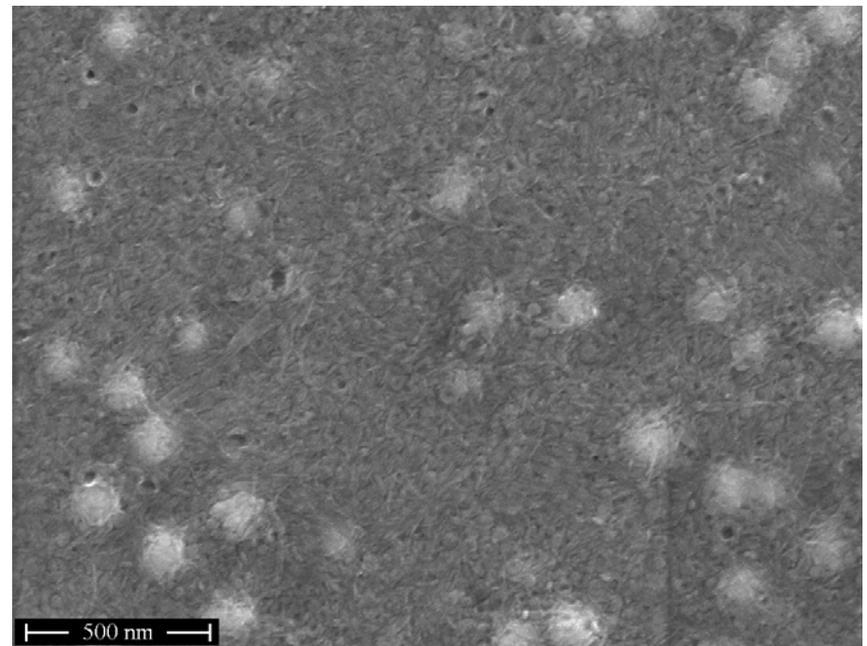
Synthese eines Multilayersystems

ungereinigte Phagen; $1,96 \cdot 10^{10}$ pfu/10 μ l
 $v_{\text{auf}} = 0,25$ cm/s ; Substrat: Si+Phagen+4* ZnO



keine Phagen vorhanden

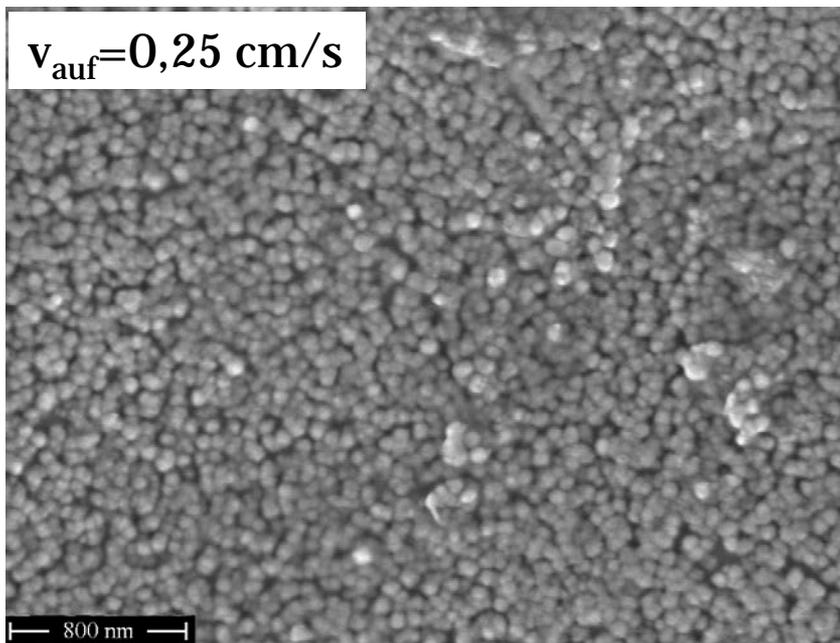
ungereinigte Phagen; $1,96 \cdot 10^{10}$ pfu/10 μ l
 $v_{\text{auf}} = 0,1$ cm/s; Substrat: Si+Phagen+4* ZnO



Immobilisierung von Phagen
Orientierung vorhanden

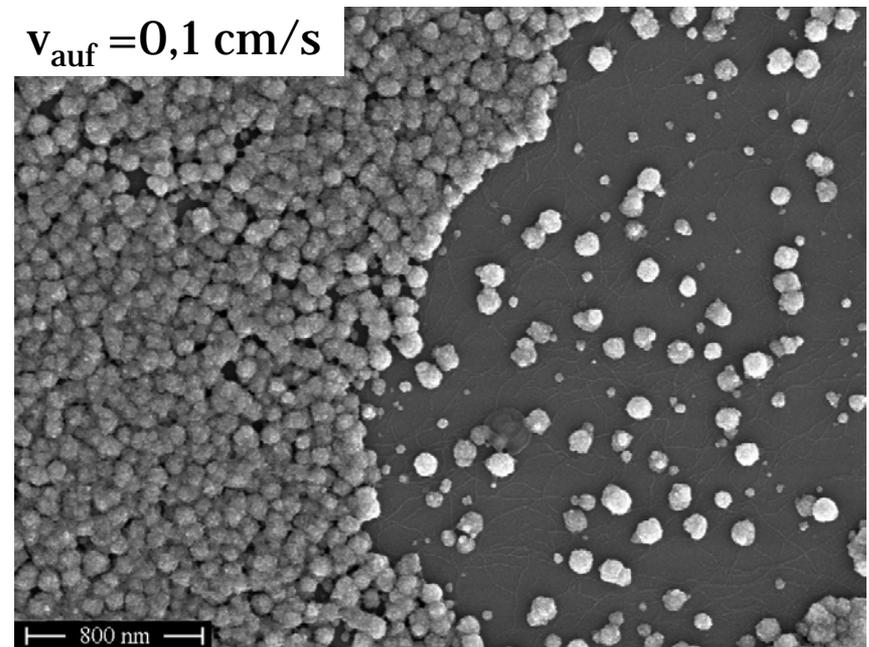
Synthese eines Multilayersystems

Microcon gereinigte Phagen; $1,0 \cdot 10^{10}$ pfu/ 10 μ l
 $v_{\text{auf}} = 0,25$ cm/s; Substrat: Si+Phagen+4* ZnO



keine Phagen vorhanden

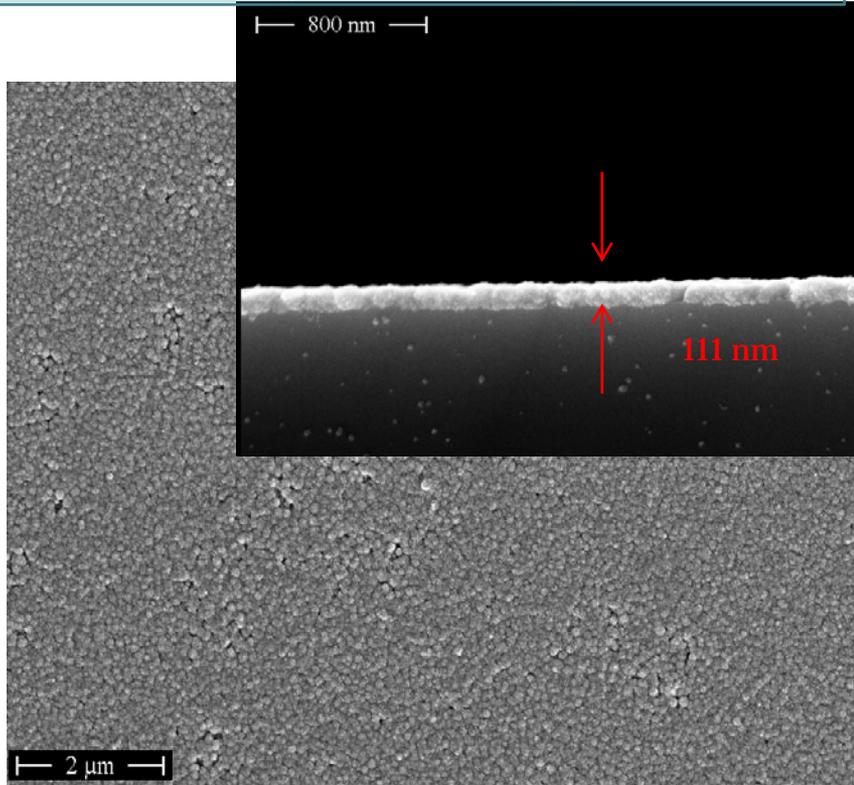
Microcon gereinigte Phagen; $1,0 \cdot 10^{10}$ pfu/10 μ l
 $v_{\text{auf}} = 0,1$ cm/s; Substrat: Si+Phagen+4* ZnO



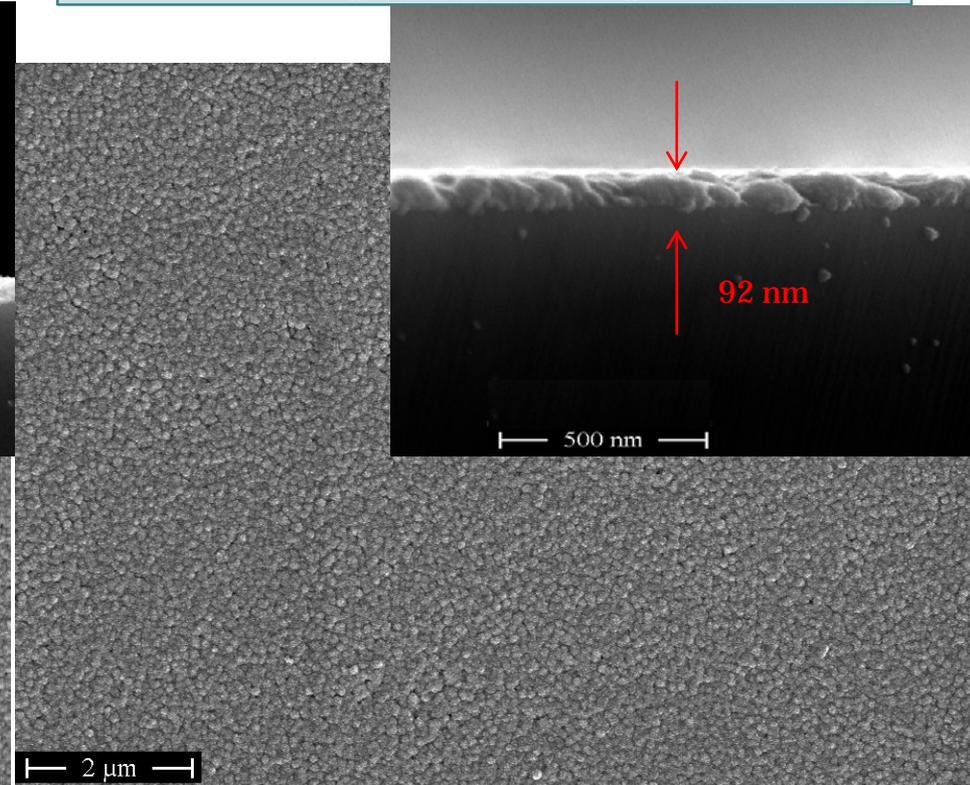
Abscheidung von Phagen möglich

Synthese eines Multilayersystems

ungereinigte Phagen; $1,96 \cdot 10^9$ pfu/ 10 μ l
Schicht: Si+Phagen+4*ZnO+Phagen+4*ZnO

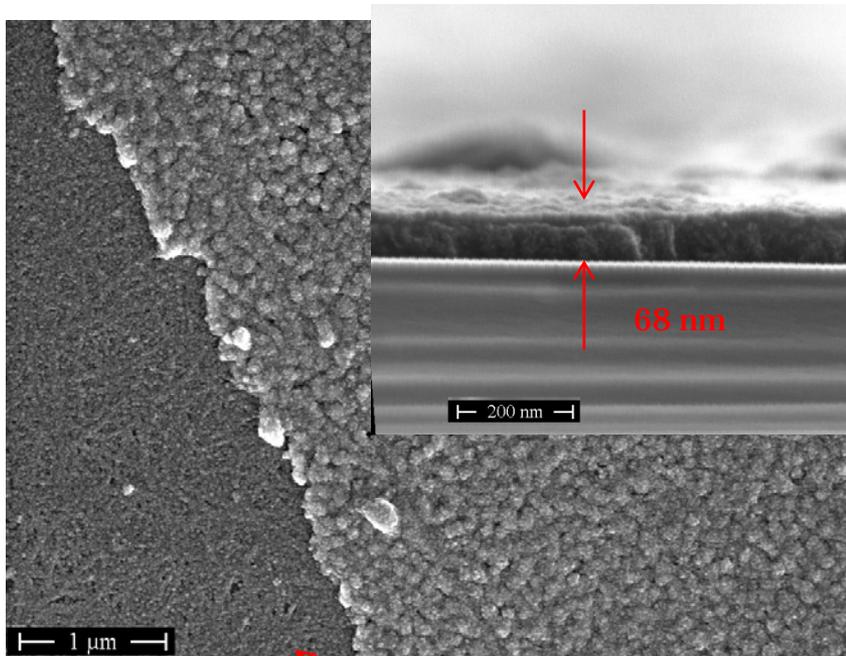


ungereinigte Phagen; $1,96 \cdot 10^9$ pfu/ 10 μ l
Schicht: Si+Phagen+4*ZnO+Phagen+4*ZnO



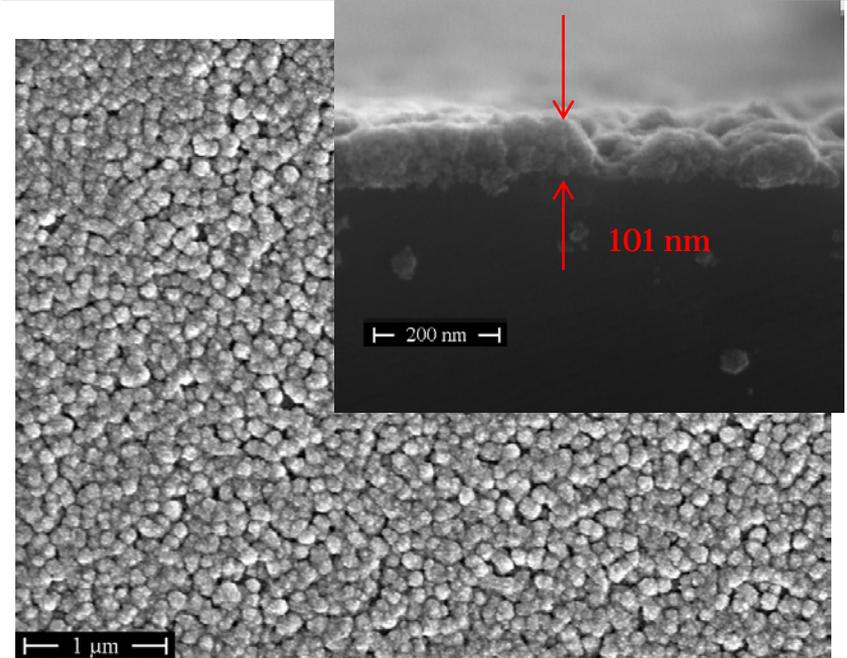
Synthese eines Multilayersystems

Microcon gereinigte Phagen; $1,0 \cdot 10^{10}$ pfu / 10 μ l
Schicht: Si+Phagen+4*ZnO+Phagen+4*ZnO

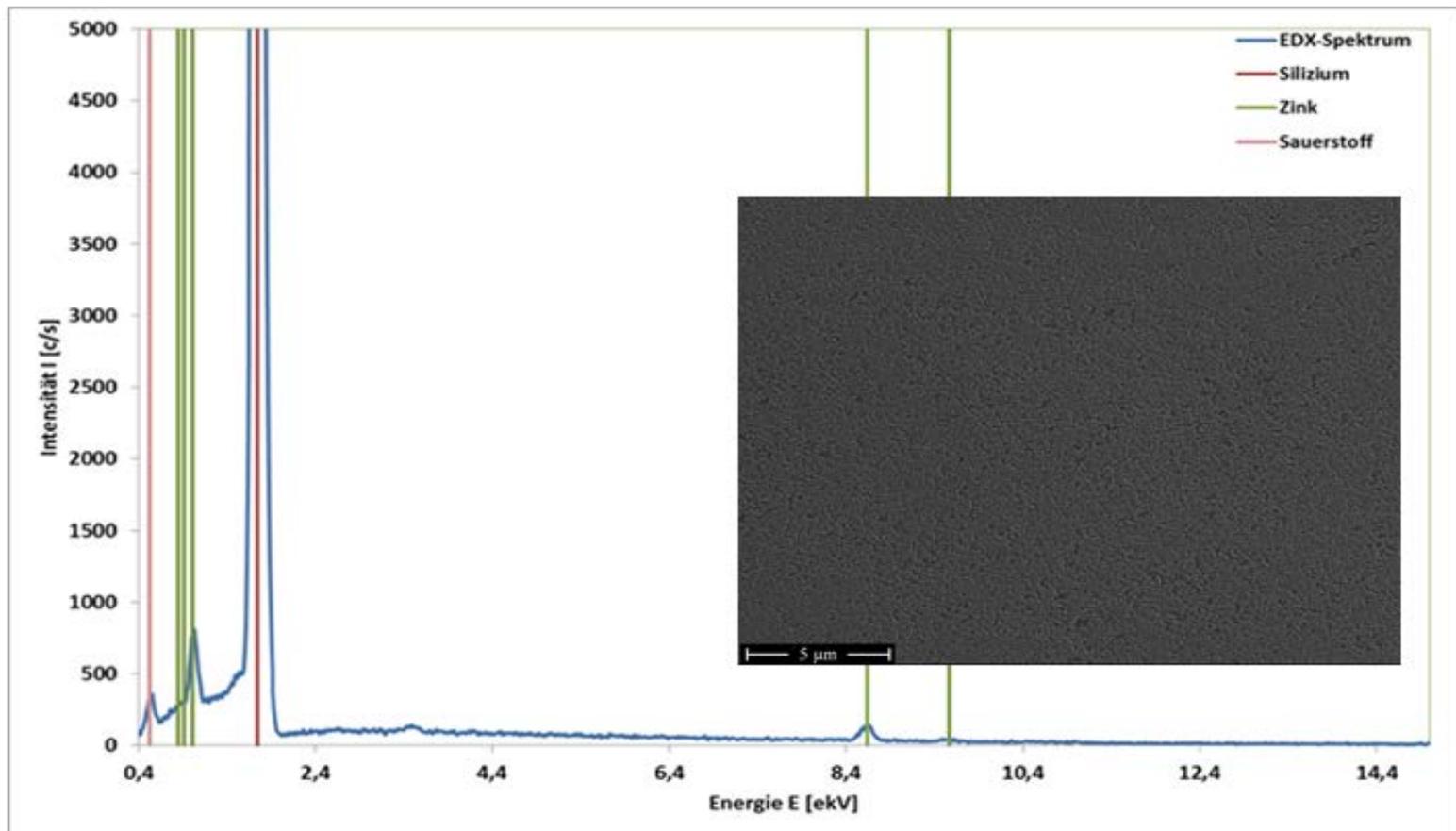


Schicht: Si+Phagen+4*ZnO

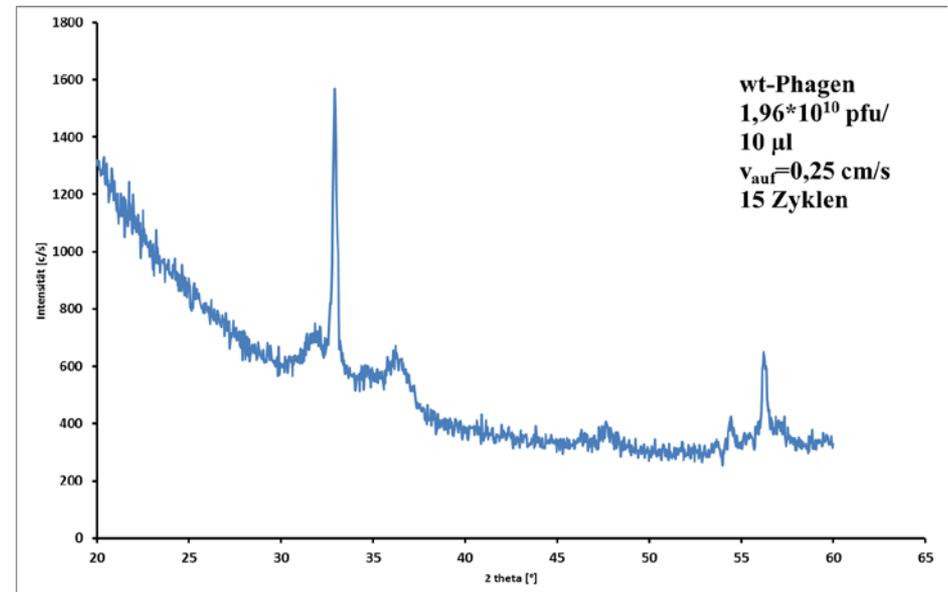
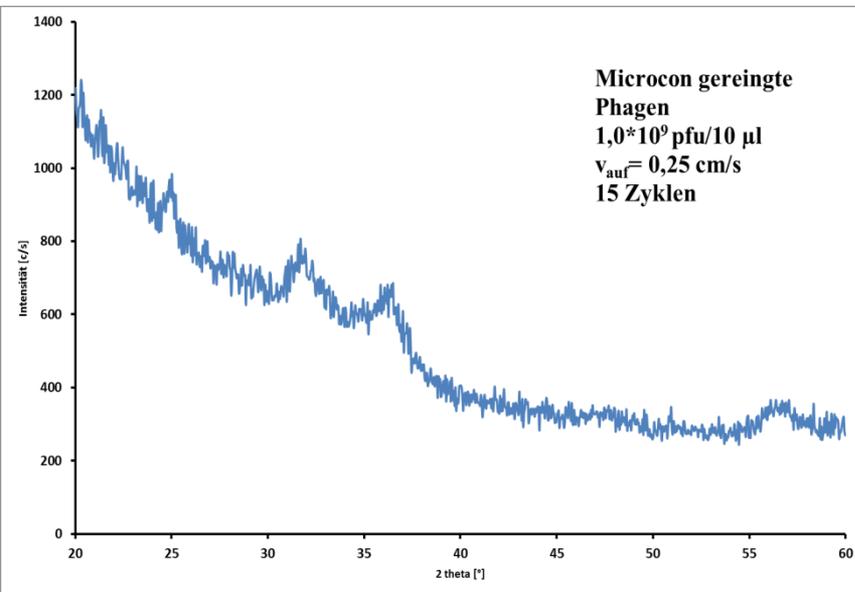
Microcon gereinigte Phagen; $1,0 \cdot 10^{10}$ pfu / 10 μ l
Schicht: S+Phagen+4*ZnO+Phagen+4*ZnO



EDX-Analyse der Schichten



XRD-Analyse



ZnO: $31,8^\circ$ / $34,4^\circ$ / $36,2^\circ$ / $47,5^\circ$ / $56,5^\circ$

Zusammenfassung

- **M13 Phagen ermöglichen Mineralisation von ZnO**
- **geringe Rauigkeit der Schicht**
- **Ausrichtung der Template möglich**
- **Bildung von kleinen Nanokristallen**

Ausblick

- **Modifikation der Phagen → Einfluss auf ZnO-Mineralisation**
- **Variation der Dip Coating Parameter**
 - Höherer Bedeckungsgrad
 - Bessere Haftung auf ZnO-Schicht
 - Einfluss auf Kristallitgröße?

Ausblick

- **Bestimmung der elektrischen Eigenschaften**
- **Bestimmung der mechanischen Eigenschaften**
- **Dickere Schichten für bessere Bestimmung der Kristallgröße**

Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!