

Herstellung und Charakterisierung von Schichtsystemen aus Gold-Nanopartikeln

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
an der Fakultät für Mathematik, Informatik und
Naturwissenschaften der Universität Hamburg

vorgelegt von

Jan Helmut Schröder

aus Stade

September 2012

"Sometimes life is going to hit you in the head with a brick. Don't lose faith!"

Steven jobs

Die vorliegende Arbeit wurde von November 2008 bis Dezember 2011 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg, Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften, in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Horst Weller angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Horst Weller

2. Gutachter: Prof. Dr. Alf Mews

Disputation: 26. Oktober 2012

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2	THEORETISCHER HINTERGRUND	5
2.1	NANOPARTIKEL	5
2.1.1	Größenquantisierungseffekt	7
2.1.2	Gold-Nanopartikel.....	9
2.1.3	Oberflächenplasmonenresonanz	11
2.1.3.1	Dielektrische Eigenschaften von Gold.....	13
2.1.3.2	DRUDE-SOMMERFELD-Modell	14
2.1.3.3	Größenabhängigkeit der dielektrischen Funktion	16
2.1.3.4	MIE-Theorie	17
2.1.3.5	Quasistatische Näherung	18
2.1.3.6	Oberflächenplasmonen von Nanopartikel-Aggregaten.....	20
2.1.4	Ladungstransport vernetzter Nanopartikel.....	26
2.1.5	Sensoreigenschaften von Partikelsystemen.....	29
2.2	SPEZIELLE CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN.....	32
2.2.1	Nanoindentation	32
2.2.1.1	Geometriebestimmung der Indentspitze.....	35
2.2.1.2	Analyse der Daten.....	36
2.2.1.3	Störfaktoren	39
2.2.2	Rasterkraftmikroskopie	41
2.2.2.1	Rauheitsbestimmung	44
2.2.3	Röntgen-Kleinwinkel-Streuung (SAXS)	45
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	49
3.1	GOLD-NANOPARTIKEL	50
3.2	SCHICHTSYSTEME DURCH LAYER-BY-LAYER SELF-ASSEMBLY	54
3.2.1	Freistehende Schichtsysteme	58
3.3	SCHICHTSYSTEME DURCH LAYER-BY-LAYER SPIN-COATING	62
3.3.1	Partikelabstände innerhalb der Schichtsysteme	67
3.3.2	Optische Eigenschaften	72
3.3.3	Vernetzung und Aggregation der Partikel	79
3.3.4	Reproduzierbarkeit und Steigerung der Zyklenanzahl.....	81
3.3.5	Schichtdicke und Rauheit der Schichtsysteme.....	82
3.3.6	Elektrische Eigenschaften	85
3.3.7	Freistehende Schichtsysteme	90

3.4	UNVERNETZTE NANOPARTIKEL SCHICHTSYSTEME.....	93
3.4.1	Elektrische Eigenschaften	98
3.5	NANOINDENTATION.....	101
3.6	CHEMIRESTOREIGENSCHAFTEN	107
4	EXPERIMENTELLER TEIL	109
4.1	CHEMIKALIEN.....	109
4.2	SYNTHESEVORSCHRIFTEN	109
4.2.1	Dodecylamin-stabilisierte Nanopartikel	109
4.2.2	Dodecanthiol-stabilisierte Nanopartikel.....	110
4.2.3	Oleylamin-stabilisierte Nanopartikel	110
4.3	HERSTELLUNG SUBSTRATGESTÜTZTER SCHICHTSYSTEME	111
4.3.1	Vorbehandlung der Substrate	111
4.3.2	Layer-by-Layer Self-Assembly.....	113
4.3.3	Layer-by-Layer Spin-Coating	114
4.4	HERSTELLUNG FREISTEHENDER MEMBRANEN.....	115
4.5	EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG DER CHARAKTERISIERUNG	116
4.5.1	Extinktionsspektroskopie	116
4.5.2	Transmissionselektronenmikroskopie	117
4.5.3	Rasterkraftmikroskopie	117
4.5.4	Ladungstransportmessungen	118
4.5.5	Nanoindentation	120
4.5.6	Rasterelektronenmikroskopie	122
4.5.7	Röntgen-Diffraktometrie (XRD)	122
4.5.8	Röntgen-Kleinwinkel-Streuung (SAXS)	122
4.5.9	Sauerstoffplasma	122
4.5.10	Chemiresistormessungen.....	123
5	ZUSAMMENFASSUNG & AUSBLICK	125
6	SUMMARY	127
	VERZEICHNIS VERWENDETER CHEMIKALIEN.....	129
	GHS-GEFAHRSTOFFHINWEISE.....	133
	LITERATURVERZEICHNIS	143
	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	153
	LEBENS LAUF.....	155
	DANKSAGUNG	157
	ERKLÄRUNG.....	159





1 Einleitung und Zielsetzung

Gold zählt seit es entdeckt wurde zu den der faszinierendsten Elementen. Durch das glänzend gelbe Erscheinen hebt sich makroskopisches Gold sehr von anderen Elementen und Materialien ab. Gold ist nicht magnetisch und ein sehr guter elektrischer Leiter mit einem Schmelzpunkt von 1063 °C. Wenn man Gold zu kleinsten Teilchen formt, verändern sich diese Eigenschaften: Kolloidales Gold ist keineswegs mehr goldfarben, sondern erscheint tiefrot, wie Michael Faraday bereits 1857 beschrieb. Schon zuvor wurde es aufgrund dieser besonderen Farbe zum Einfärben von Glas, Keramik oder Seide benutzt.^[1-3] Der Schmelzpunkt sinkt mit der verringerten Größe deutlich.^[4] Im Bereich von wenigen Nanometern Durchmesser verliert Gold seine elektrische Leitfähigkeit und wird bei noch kleinerem Durchmesser magnetisch.^[5]

Solche kleinsten Partikel in Lösung gehören in den Bereich der Kolloidchemie, die von C. W. Wolfgang Ostwald Anfang des 20. Jahrhunderts begründet wurde.^[6] Bis etwa 1980 war die Untersuchung hauptsächlich auf Partikel mit Größen zwischen 0,1-1 µm begrenzt. Die noch kleineren Nanopartikel und nanostrukturierten Systeme haben sich erst in den letzten Jahrzehnten zu einem eigenen großen Forschungsthema entwickelt, weil die hierfür notwendigen Abbildungs- und Untersuchungstechniken, wie Transmissions-, Raster-Elektronen- und Raster-Kraft-Mikroskopie, etabliert wurden. Nanomaterialien liegen mit ihren Abmessungen (1-100 nm) zwischen denen von Atomen und makroskopischen Festkörpern. Die besonderen strukturellen, optischen und elektronischen Eigenschaften, welche durch die Abmessungen der Partikel entstehen und sich deutlich von denen der jeweiligen Bulk-Materialien unterscheiden, sind von großem Interesse für eine Vielzahl von Forschungsthemen und Anwendungen.^[7-9]

Viele Gruppen haben im Bereich der Gold-Nanopartikel intensiv geforscht um für verschiedene Anwendungen geeignete Partikel herstellen zu können.^[10] Die Synthese von Citrat-stabilisierten Gold-Nanopartikeln durch Turkevich *et al.*^[11] aus dem Jahr 1951 ermöglichte die gezielte Herstellung von in wässrigen Lösungen stabilisierten Gold-Nanopartikeln im Größenbereich von 10-25 nm. Durch die Zwei-Phasen-Synthese von Brust *et al.*^[12] wurde es möglich, 1-5 nm große, Thiol- oder Amin-stabilisierte Gold-

Nanopartikel in organischen Lösungsmitteln herzustellen. Die *Seeded Growth* Synthese bietet die Möglichkeit Citrat-stabilisierte Partikel gezielt im Bereich von 20-120 nm zu vergrößern.^[13,14] Alternativ ist auch die nicht-synthetische Herstellung von Gold-Nanopartikeln beispielsweise durch das *Metal Vapor* Verfahren möglich.^[15]

Die Selbstassemblierung von Gold-Nanopartikeln zu größeren Strukturen und Netzwerken eröffnet weitere Möglichkeiten.^[16] In den letzten zehn Jahren haben viele Forschergruppen zwei- oder dreidimensional vernetzte Metall-Nanopartikel-Filme untersucht und gezeigt, dass es vielfältige Anwendungsmöglichkeiten gibt, wie z.B. als Dampf-^[17-19] oder Gassensoren^[20], selektierende Beschichtungen auf elektrochemischen Sensoren^[21,22], Dehnungsmessstreifen^[23,24] oder Substrate für Surface Enhanced RAMAN Scattering (SERS)^[25]. Die Herstellung solcher Schichtsysteme ist mit verschiedensten Verfahren möglich wie z.B. dem Spray-Coating, durch Verdampfen des Lösungsmittels^[26], Layer-by-Layer Self-Assembly^[27] oder durch die Langmuir-Blodgett-Technik. Die reproduzierbare und effiziente Herstellung gleichmäßiger Filme mit Schichtdicken bis ca. 300 nm ist bisher nicht trivial und wurde durch das Spin-Coating unterstützte Layer-by-Layer Self-Assembly Verfahren ermöglicht, welches im Rahmen dieser Arbeit mitentwickelt wurde.^[28,29]

Die mechanischen Eigenschaften nanostrukturierter Schichtsysteme unterscheiden sich ebenfalls von denen der jeweiligen makroskopischen Materialien.^[30,31] Diese sind von Interesse, um z.B. die Haltbarkeit eines Schichtsystems abschätzen zu können oder für die Anwendung als mechanische Sensoren und Aktoren. Gold-Nanopartikel eignen sich besonders als Modellsystem aufgrund der vielfältigen Anwendungen und ihrer chemischen Stabilität. Bisher wurden die mechanischen Eigenschaften einzelner Gold-Nanopartikeln theoretisch beschrieben oder über die Oberflächenplasmonenresonanz bestimmt.^[32,33] Die mechanischen Eigenschaften von Schichtsystemen aus Gold-Nanopartikeln wurden bisher nur an freistehenden Monolagen und Kompositfilmen aus Gold-Nanopartikeln und Polymeren durch AFM-Indentation bzw. Bulging-Tests bestimmt.^[34-36] Die Untersuchung an Mutilagen-Schichtsystemen durch Nanoindentation stellt eine interessante Alternativmethode dar.

Zielsetzung dieser Arbeit war insbesondere die Erfassung der mechanischen Eigenschaften, Elastizitätsmodul und Härte, substratgestützter, dünner Schichtsysteme mithilfe der Nanoindentation. Dieses Verfahren, welches auf den Arbeiten von Loubet *et al.*^[37] und den Auswertemethoden von Doerner und Nix^[38] sowie Oliver und Pharr^[39] beruht, ist für Schichtdicken im Submikrometerbereich geeignet.^[40] Ob das Verfahren geeignet ist die mechanischen Eigenschaften von Partikelensembles zu erfassen sollte in dieser Arbeit untersucht werden. Es sollten Gold-Nanopartikel von unterschiedlicher Größe synthetisiert, zu Filmen mittels unterschiedlicher Dithiole verbunden und charakterisiert werden. Der Einfluss der Größe der Nanopartikel als auch der Art des zur Vernetzung der Schichtsysteme verwendeten Dithiols auf die mechanischen Eigenschaften sollte untersucht werden. Hierzu wurden Schichtsysteme nach dem literaturbekannten Layer-by-Layer Self-Assembly Verfahren und nach dem neu entwickelten Layer-by-Layer Spin-Coating Verfahren hergestellt. Das Layer-by-Layer Spin-Coating bietet die Möglichkeit höhere Schichtdicken für die Nanoindentation effizient herzustellen. Die optischen und Ladungstransport-Eigenschaften der Schichtsysteme sollten ebenfalls charakterisiert werden. Weiterhin sollten die Schichtsysteme von ihren Substraten ablösbar hergestellt und freistehend präpariert werden, als Grundlage für zukünftige Arbeiten. Auf diese Weise wäre die Möglichkeit gegeben, u.a. die mechanischen Eigenschaften der Schichtsysteme ohne Substrateinfluss zu charakterisieren und neuartige Sensoren zu entwickeln.

2 Theoretischer Hintergrund

Auf den folgenden Seiten werden die physikalischen Grundlagen der Oberflächenplasmonenresonanz (Abschnitt 2.1.3) und die elektrischen Transporteigenschaften von Nanopartikel-Schichtsystemen (Abschnitt 2.1.4) erläutert. Anschließend werden die Prinzipien der genutzten, speziellen Charakterisierungsmethoden, insbesondere der Nanoindentation (Abschnitt 2.2.1) dargestellt.

2.1 Nanopartikel

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Nanopartikeln und nanostrukturierten Materialien unterscheiden sich deutlich von denen der makroskopischen allein aufgrund ihrer Abmessungen. Beispielsweise verhalten sich Bindungen und Elektronentransportprozesse in kleinen Metallclustern anders als in der klassischen Physik von Metallen und Halbleitern bekannt. Die Eigenschaften von Atomen an der Oberfläche, welche im Nanopartikel im Verhältnis zu denen im Volumen stark zunehmen, weichen von denen der Atome im Inneren eines Clusters ab. In den letzten 20 Jahren ist es möglich geworden, diese Materialien gezielt herzustellen und genauer zu charakterisieren. Die Theorien über nanoskalige Effekte existierten bereits viele Jahrzehnte zuvor und konnten seitdem untersucht werden. Die Eigenschaften von nanostrukturierten Materialien sind vorrangig durch zwei Effekte beeinflusst: einerseits durch den Größeneinfluss auf das Verhältnis von Oberflächenatomen zu Atomen im Kern des Materials und andererseits Quantisierungseffekte der elektronischen Zustände.^[2]

Das Verhältnis von Atomen der Oberfläche und denen im Kern eines Teilchens gleicht sich bei Nanopartikeln mit geringer werdender Größe immer weiter an (Abbildung 1). Die Anzahl der Atome im Inneren verhält sich proportional zum Volumen und somit proportional zur dritten Potenz des Radius r^3 , die Anzahl der Atome der Oberfläche hingegen verhält sich proportional zu r^2 . Der Anteil der Oberflächenatome ist definiert als Dispersion F , welches das Verhältnis der Atome an der Oberfläche zur

Gesamtanzahl N ist.^[2] Die Dispersion ist proportional zum Oberflächen-Volumen-Verhältnis und somit zum reziproken Radius $F \propto r^{-1}$; $F \propto d^{-1}$.

Die Gesamtanzahl an Atomen eines Gold-Nanopartikels, die Aggregationszahl Z_a , und die Anzahl der Oberflächenatome Z_o ergeben sich nach folgenden Gleichungen:

$$Z_a = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho_{Au}}{M_{r,Au}} N_A = 247,0 \text{ nm}^{-3} r^3 \quad (2.1)$$

$$Z_o = \left[\frac{4}{3}\pi (r^3 - (r - 2r_{Au})^3) \frac{\rho_{Au}}{M_{r,Au}} N_A \right] \cdot f = 247,0 \text{ nm}^{-3} (r^3 (r - 0,288)^3) \cdot f \quad (2.2)$$

$$M_{r,Au} = 197 \text{ g mol}^{-1}; N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}; \rho_{Au} = 19,32 \text{ g cm}^{-3}$$

Der Faktor f ist hierbei ein Korrekturfaktor, welcher die Dichte des Festkörpermateri als korrigiert und für den $f = 0,71$ für $\{100\}$ Ebenen und $f = 0,82$ für $\{111\}$ Ebenen gilt. Die Verwendung der Dichte des Festkörpers hätte eine Abweichung zur Folge, da man hierbei die nicht vorhandene, über der Oberfläche liegende Schicht teilweise berücksichtigen würde. Bei Gold Nanopartikeln besteht die Oberfläche hauptsächlich aus $\{111\}$ und $\{100\}$ Flächen, woraus sich ergibt, dass der realistische Korrekturfaktor zwischen diesen beiden anzusehen ist.

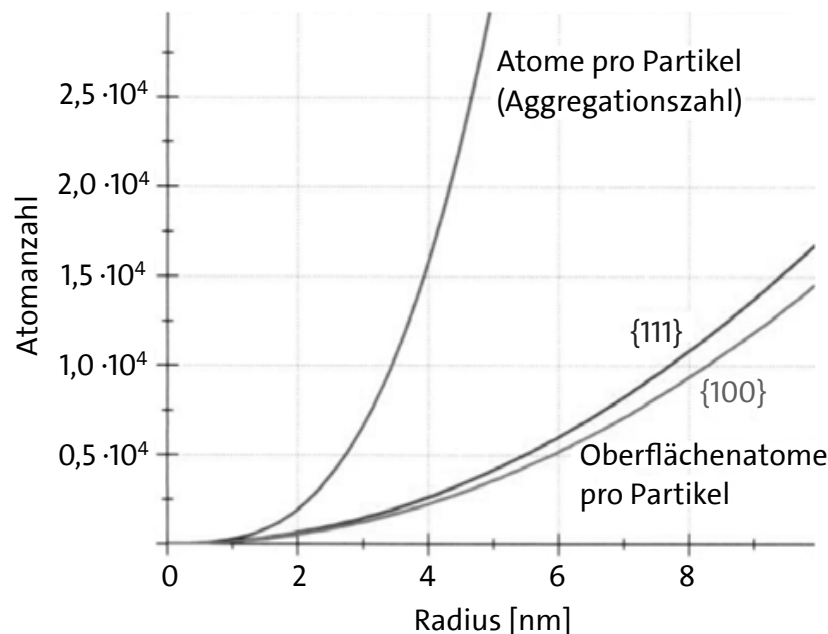


Abbildung 1: Die Anzahl der Atome des gesamten Gold-Nanopartikels und der Oberflächenatome des Partikels nähern sich mit geringer werdender Größe aneinander stark an. Die realistische Anzahl an Oberflächenatomen liegt im Bereich zwischen den beiden Kurven des Graphen, die Gesamtanzahl an Atomen ist zusätzlich dargestellt und deutlich höher.

2.1.1 Größenquantisierungseffekt

Die Eigenschaften von Nanopartikeln lassen sich nicht mit den Gesetzen der klassischen Physik erklären. Die Quantenmechanischen Gesetze, die unter anderem auf dem Welle-Teilchen-Dualismus nach DE BROGLIE aufbauen, müssen zur Erklärung herangezogen werden. Sofern das Volumen eines Materials verringert wird und die Größenordnung der DE BROGLIE-Wellenlänge des Ladungsträgers erreicht, ist die Beweglichkeit der Ladungsträger eingeschränkt. Dies bedeutet, dass die räumliche Einschränkung eine Quantisierung der Energieniveaus bewirkt. In Nanopartikeln tritt dadurch eine Diskretisierung der möglichen Energieniveaus im Gegensatz zu Valenz- und Leitungsband des makroskopischen Volumenmaterials ein.^[41]

Elektronen von Atomen sind innerhalb der sich aus den Aufenthaltswahrscheinlichkeiten ergebenden Atomorbitale nahe dem Atomkern lokalisiert. Bei Molekülen kombinieren sich diese Atomorbitale zu Molekülorbitalen die sich aus bindenden und antibindenden zusammensetzen. Elektronen besetzen die energieärmeren Molekülorbitale bis zum HOMO (engl. *Highest Occupied Molecular Orbital*). Darüber unbesetzt bleibt das LUMO (engl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Dies sind zwei der diskreten Zustände für Elektronen in einem Molekül. Bei einem makroskopischen Festkörper kombinieren sich die Molekülorbitale periodisch. Dies führt zu einer hohen Dichte der Zustände und damit zu breiten Energiebändern in denen die Ladungsträger delokalisiert sein können. Nanopartikel bilden den Übergangsbereich von Atom bzw. Molekül zum makroskopischen Volumenmaterial. Bei Nanopartikeln bestehen noch diskrete Energieniveaus, jedoch mit geringeren Abständen der Energien verglichen mit Molekülen.

Bei Nanopartikeln von Metallen wirkt sich die Quantisierung der Zustände erst ab weniger als 100 Atomen auf die Eigenschaften aus. Beim Übergang vom Molekül zum Nanopartikel entwickeln und kombinieren sich die Energieniveaus zuerst im Zentrum der Energiebänder und somit bei Metallen im Zentrum des kombinierten Leitungs- und Valenzbandes auf Höhe des Fermi-Niveaus. Schon bei wenigen Metallatomen entstehen Valenz- und Leitungsband ohne Bandlücke (Abbildung 2). Für Gold wurde ermittelt, dass ein Atomcluster aus 55 Goldatomen Au_{55} den Übergangsbereich zwischen Molekül und Nanopartikel markiert. Der Größenquantisierungseffekt ist daher bei Gold-Nanopartikeln mit $r < 1$ nm besonders ausgeprägt.^[42] Bei Halbleiter-

Nanopartikeln hingegen wirkt sich die Quantisierung auf die Ränder der einzelnen Energiebänder aus. Die Diskretisierung vergrößert deutlich die Bandlücke im Vergleich zum Festkörper wodurch die elektrischen und optischen Eigenschaften bestimmt und verändert werden.^[43] Durch Lösen der SCHRÖDINGER-Gleichung erhält man die möglichen elektronischen Zustände. Die quantisierten Energien lassen sich mithilfe des Teilchen-im-Kasten-Modells beschreiben.^[44]

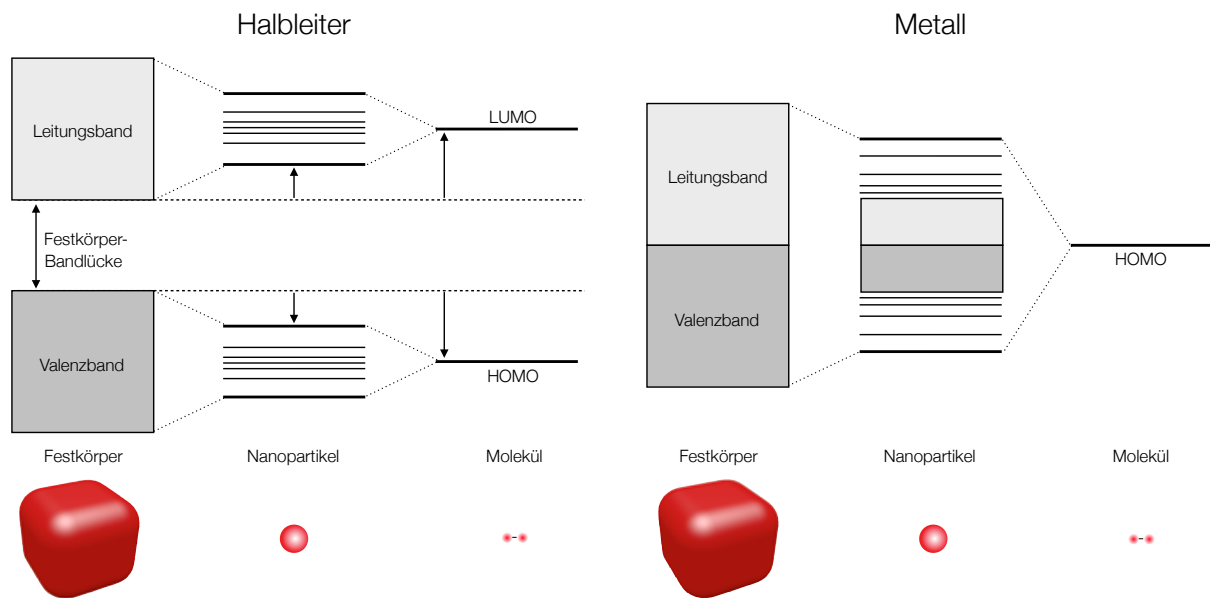


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Zustandsdichte im Halbleiter und im Metall: Übergang des Leitungs- und Valenzbandes im Festkörper über die diskrete Struktur in Nanopartikeln hin zu den einzelnen Energieniveaus im Molekül. Die Bandlücke bei Halbleitern verändert sich und somit die elektrischen und optischen Eigenschaften deutlich. Bei Metallen entsteht die Bandstruktur bereits ab einer geringen Anzahl an Atomen.

2.1.2 Gold-Nanopartikel

Gold-Nanopartikel im Speziellen haben in den letzten Jahren soviel Interesse in Chemie und Physik hervorgerufen, dass sich ihre Darstellung und Charakterisierung zu einem eigenen Bereich der Kolloid und Oberflächenchemie entwickelt haben.^[10,45] Weiterhin macht ihre chemische Stabilität sie zu einem idealen Modellsystem für eine Vielzahl von Themen wie z.B. Elektron-Transfer-Theorien^[46,47], Selbst-Assemblierung^[48,49], Bio-labeling^[50,51], Katalyse^[52,53], DNA-Biochemie^[54-56], und Kristallbildung^[57]. Einige Anwendungen sind bereits untersucht worden wie z.B. die Herstellung elektronischer^[58,59] und photonischer^[60] Bauteile, als IR-Mikrosensoren^[61], in der Sensorik für organische^[62] und biologische Moleküle^[63-65], als Substrate für SERS^[66], der Einsatz als Katalysator^[67,68] und Photokatalysator^[69] oder in Ladungsspeichersystemen.^[16]

Die Oberflächenplasmonenresonanz (engl. *surface plasmon resonance*: SPR) von Nanopartikeln aus Gold oder anderen Metallen bestimmt ihre optischen Eigenschaften. Hieraus resultiert die rote Färbung von Gold-Nanopartikeln.^[2] Die Oberflächenplasmonenresonanz wird auf den folgenden Seiten in den Kapiteln 2.1.3.1 bis 2.1.3.5 beschrieben. Zusätzlich weisen Gold-Nanopartikel stark größenabhängige elektrische Eigenschaften auf.^[16]

Die feste chemische Bindung zu Schwefel^[32] macht es möglich ganze Netzwerke aus Gold-Nanopartikeln durch Verlinkung mit organischen Dithiolen aufzubauen. Diese vernetzten Gold-Nanopartikel bieten z.B. die Möglichkeit der Verwendung in der Sensorik, beispielsweise als Chemiresistoren.^[70,71] Darüber hinaus sind frei-stehende Gold-Nanopartikel-Filme ein aktuelles Forschungsthema^[34,72-74], um ihre Eigenschaften ohne Substrateinfluss zu bestimmen und zur Anwendung als Drucksensoren^[75], IR-Sensoren^[61] oder Filter^[76].

Durch Vernetzung und Aggregatbildung der Partikel verändern sich die optischen Eigenschaften noch einmal deutlich, was in Kapitel 2.1.3.6 erläutert wird. Der Ladungstransport innerhalb von Gold-Nanopartikel-Filmen wird in Kapitel 2.1.4 beschrieben und zur Charakterisierung genutzt. Die Möglichkeit der Anwendung dieser Film-Systeme in der Sensorik werden abschließend im Kapitel über die Chemiresistoreigenschaften 2.1.5 erläutert.

In den letzten zwei Jahrzehnten ist die Synthese von Gold-Nanopartikeln intensiv weiterentwickelt worden. Die erste Synthese von Gold-Nanopartikeln in polaren Medien wurde von Turkevich *et al.* durchgeführt und führte zu ca. 200 nm großen Partikeln.^[11] Durch Frens *et al.* wurde es ermöglicht verschiedene Größen gezielt zu erhalten.^[77]

Die Nanopartikel sind von einer stabilisierenden Hülle umgeben. Ohne diese würden die Nanopartikel aggregieren und nach der OSTWALD-Reifung weiter wachsen. Die Ligandenhülle schützt vor direktem Kontakt der Nanopartikel untereinander. Alkanthiole sind sehr geeignete Liganden zur Stabilisierung von Gold-Nanopartikeln. Die feste Bindung zwischen Gold und Schwefel sorgt für eine stabile Hülle. Die geringe Größe von Nanopartikeln ist nur durch eine Ligandenhülle möglich. Die Größe und die Größenverteilung von Alkanthiol-stabilisierten Gold-Nanopartikeln kann durch die Reaktionsdauer und Temperatur sehr gezielt gesteuert werden. Es ist eine sehr präzise Einstellung der Größe durch Anpassung der Syntheseparameter möglich. Um aus Gold-Nanopartikeln Netzwerke aufzubauen können organische Dithiole verwendet werden. Die Ligandenhülle wird durch die Dithiole substituiert und führt so zu einer Vernetzung und gleichzeitig zur Stabilisierung durch einen definierten Abstand zwischen den Nanopartikeln. Weil die Gold-Schwefel-Bindung sehr stabil ist lassen sich Alkanthiole nicht gezielt durch Dithiole substituieren. Amin-stabilisierte Gold-Nanopartikel eignen sich sehr gut zum Liganden-Austausch. Die Stickstoff-Gold-Bindung ist im Vergleich zur Thiol-Gold-Bindung weniger stabil. Daher sind die Amin-stabilisierten Gold-Nanopartikel in der Darstellung und Lagerung schwieriger. Unter ungünstigen Synthese- und Lagerbedingungen neigen sie zur Aggregation. Die Größen der Amin-stabilisierten Gold-Nanopartikel lassen sich ebenfalls weniger gezielt steuern. Es sind nur wenige Synthesewege bekannt. Die von Leff *et al.* entwickelte Synthese von Amin-stabilisierten Gold-Nanopartikeln ist die für diese Arbeit verwendete Methode.^[78] Diese Synthese baut auf der zuvor von Brust *et al.* entwickelten Alkanthiol-Stabilisations-Synthese auf.^[79] Bei Amin-stabilisierten Gold-Nanopartikeln ist die Steuerung der Größe und der Größenverteilung eingeschränkter möglich. Durch Änderung des eingesetzten Liganden bei der Synthese lässt sich die Größe beeinflussen: Bei Einsatz von Dodecylamin erhält man 3-4 nm große Gold-Nanopartikel;^[78] Durch Einsatz von Oleylamin ergibt sich eine Größe von 9-15 nm. Die Größe lässt sich durch die Syntheseparameter geringfügig beeinflussen.^[80]

2.1.3 Oberflächenplasmonenresonanz

Makroskopische Metalle zeichnen sich durch frei bewegliche Elektronen aus und sind daher gute elektrische Leiter. Die Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen mit diesen Elektronen ruft kollektive Oszillationen der Elektronen relativ zu den als statisch betrachteten Atomrümpfen hervor, sogenannte Plasmaschwingungen (Abbildung 3). Die Elektronen werden durch die zugeführte Energie ausgelenkt und durch die COULOMB-Abstoßung zwischen den Elektronen selbst und die COULOMB-Anziehung zu den Atomrümpfen wieder zurückgezogen.^[81] Klassisch betrachtet handelt es sich bei diesem System um einen getriebenen harmonischen Oszillator. Die Leitungsbandelektronen (Abbildung 2) oszillieren mit der Frequenz der anregenden elektromagnetischen Welle. Diese Schwingungen werden als Quasiteilchen betrachtet und Plasmonen genannt. Oberflächenplasmonen können durch Licht angeregt werden und breiten sich longitudinal parallel zur Oberfläche aus. Die Elektronen von metallischen Nanopartikeln können durch Licht zu Plasmonen angeregt werden obwohl die Dispersionsrelationen von Photonen und Oberflächenplasmonen bei makroskopischen metallischen Festkörpern nicht übereinstimmen. Die gekrümmte Partikeloberfläche ruft eine Beugung hervor. Durch diese muss die Erhaltung des Impulses und der Energie nicht erfüllt sein.^[9,82,83] Die Elektronen werden bei der Wechselwirkung mit Licht permanent aus ihrer Gleichgewichtslage heraus beschleunigt und strahlen dabei Energie als elektromagnetische Welle ab.^[84,85] Die Absorptions- und Streuspektren vieler metallischer Nanopartikel zeigen eine ausgeprägte Resonanz, die sogenannte Plasmonenbande, aufgrund der natürlichen Oszillationsfrequenz des Materials. Die Wellenlänge dieser Plasmonenbande wird einerseits durch das Material, andererseits durch Größe und Form beeinflusst.^[86] Jedoch trägt auch die Polarisierbarkeit des umgebenden Mediums stark dazu bei, was besonders bei vernetzten Systemen eine Rolle spielt und im folgenden Kapitel 2.1.3.6 näher erläutert wird. Die Absorptions- und Streuwellenlängen der meisten Metall-Nanopartikel liegen im ultravioletten Bereich. Lediglich diejenigen von edleren Metallen wie Gold, Silber und Kupfer liegen im sichtbaren Bereich.^[81,87]

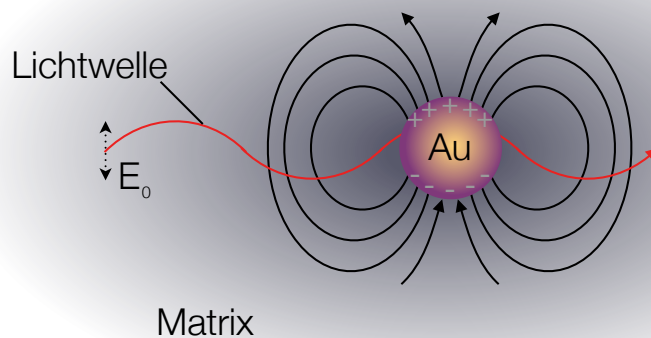


Abbildung 3: Schematisches Modell für die Entstehung von Partikelplasmonen. Eine elektromagnetische Welle durchdringt einen Nanopartikel vollständig und regt die Leitungsbandelektronen zu einer kollektiven Schwingung an, nach Referenz ^[84,88].

Weiterhin treten bei der Bestrahlung eines Nanopartikels auch strahlungsfreie Relaxationsprozesse auf, die eine Dämpfung hervorrufen: Hierzu gehören die Intraband- und die Interband- Elektron-Loch-Paar-Anregungen sowie Streuprozesse der Elektronen mit entweder Elektronen oder Phononen oder an der Partikeloberfläche bei sehr kleinen Nanopartikeln (im Fall von Gold $r < 5 \text{ nm}$) (Abbildung 4).^[84,89] Diese Dämpfung verursacht eine Verringerung der Intensität der Oberflächenplasmonenresonanz. Dies wird in Abschnitt 2.1.3.2 genauer geschildert. Im Falle einer Aggregation der Gold-Nanopartikel tritt eine Wellenlängenverschiebung und somit eine optisch wahrnehmbare Farbänderung der Probe auf.^[56] In Kapitel 2.1.3.6 wird darauf genauer eingegangen.

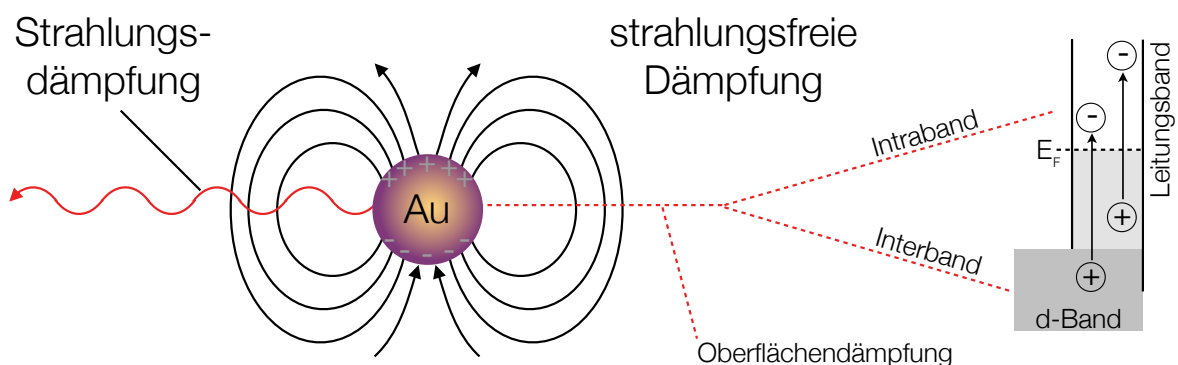


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Gold-Nanopartikels als Quasiteilchen zur Veranschaulichung der unterschiedlichen auftretenden Dämpfungseffekte: Intraband- und Interband-Dämpfung sowie die größenabhängige Oberflächendämpfung, nach Referenz ^[84,88].

2.1.3.1 Dielektrische Eigenschaften von Gold

Die Antwort eines Materials auf ein externes elektrisches Feld wird durch die dielektrische Funktion beschrieben:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (2.3)$$

Hierbei stellt der Realteil ϵ' ein Maß für die Polarisierung des Materials durch das externe elektrische Feld dar. Der Imaginärteil ϵ'' beschreibt die Phasenverschiebung der Antwort gegenüber der Ursache. Für Edelmetalle, die mit Licht angeregt werden, kann die dielektrische Funktion über die Suszeptibilität beschrieben werden:

$$\epsilon(\omega) = 1 + X_D(\omega) + X_B(\omega) \quad (2.4)$$

$$X_B(\omega) = X'_B + iX''_B \quad (2.5)$$

Einerseits ist hierin der komplexe Beitrag X_D der quasifreien Elektronen des Leitungsbandes und andererseits der komplexe Anteil X_B der gebundenen Elektronen tieferer Bänder des Metalls enthalten. Dieser Anteil wird durch die Summe aus dem Realteil X'_B und dem Imaginärteil X''_B beschrieben. Der Realteil X'_B beinhaltet die Polarisierbarkeit aller Rumpfelektronen des Metalls. Im Bereich der sichtbaren Wellenlängen hängt dieser nur gering von der Frequenz ab. Daher wird üblicherweise $1 + X'_B$ durch einen frequenzunabhängigen Term ϵ_∞ ersetzt. Der Imaginärteil X''_B enthält einen Teil der Dämpfung, den Energieverlust, welcher nur für Interband-Übergänge von Bedeutung ist. Diese sind bei Gold vom d - in das sp -Molekülband ab einer Energie von 1,8 eV bzw. bis zu einer Wellenlänge von 689 nm möglich. So ergibt sich für die dielektrische Funktion im Fall von Gold:^[84]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + X_D(\omega) + iX''_B(\omega) \quad (2.6)$$

In kleinen Partikeln tritt eine stark größenabhängige Interband d -Loch-Streuung auf. Diese wird sehr ausgeprägt nahe der Oberflächenplasmonenresonanzfrequenz.^[81]

2.1.3.2 DRUDE-SOMMERFELD-Modell

Mithilfe des von Paul Drude^[90,91] 1900 entwickelten und von Arnold Sommerfeld^[92,93] 1928 ergänzten Modells lässt sich der Beitrag $X_D(\omega)$ der Leitungsbandelektronen mit Energien nahe dem FERMI-Niveau zur dielektrischen Funktion eines Metalls beschreiben. Es wird davon ausgegangen, dass die freien Elektronen eines Metalls sich geradlinig bewegen bis diese nach einer mittleren Relaxations- oder Streuzeit $\tau = 1/\Gamma_0$ durch Stöße mit Atomrümpfen des Metallgitters abgebremst werden.

Ein elektrisches Feld wirkt beschleunigend auf Elektronen und löst damit eine zusätzliche Bewegung, eine Driftbewegung, aus. Die Bewegungsgleichung eines Elektrons der Masse m_e und der Ladung q_e in einem elektrischen Feld E (Gleichung 2.7) ist in Gleichung 2.8 zu sehen.

$$E = E_0 e^{i\omega t} \quad (2.7)$$

$$m_e \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial r}{\partial t} = q_e E_0 e^{i\omega t} \quad (2.8)$$

Wobei hier Γ die Dämpfungskonstante, ω die Kreisfrequenz und t die Zeit ist.

Die Ruheposition der Elektronen r_0 erhält man durch Lösen der Bewegungsgleichung (Gleichung 2.8). Aus dieser lässt sich das Dipolmoment p (Gleichung 2.9) und hieraus mit der Elektronendichte n die Polarisation P bestimmen (Gleichung 2.10).

$$p = e r_0 \quad (2.9)$$

$$P = n p \quad (2.10)$$

Der Zusammenhang von Polarisation und der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ ergibt sich aus Gleichung 2.11, wobei ϵ_0 die Permittivität des Vakuums ist:

$$\epsilon = \frac{1+P}{\epsilon_0 E} \quad (2.11)$$

Für isotrope Materialien kann die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ auch mithilfe der elektrischen Suszeptibilität X_D und der Drude-Plasmafrequenz ω_p (Gleichung 2.13)

beschrieben werden (Gleichung 2.12). Über $X_D(\omega) = P/(\epsilon_0 E)$ erhält man die dielektrische Funktion des Elektronengases:

$$\epsilon_D(\omega) = 1 + X_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (2.12)$$

$$\omega_p = \sqrt{\left(\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_{eff}}\right)} \quad (2.13)$$

Durch Ersetzen der Elektronenmasse m_e durch die effektive Masse m_{eff} kann der Einfluss des Kristallgitters auf die Elektronen berücksichtigt werden.

Die Drude-Suszeptibilität aus Gleichung (2.12) führt nach Einsetzen in die allgemeine dielektrische Funktion (Gleichung 2.6) zu Gleichung (2.14). Hierbei werden in der Dämpfungskonstanten $\Gamma_\infty = \sum_i \Gamma_i$ nach der Matthiesen-Regel alle zur Dämpfung beitragenden Effekte ausschließlich der Intraband-Dämpfung summiert.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_\infty\omega} = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma_\infty^2} + \frac{\omega_p^2 \Gamma_\infty}{\omega(\omega^2 + \Gamma_\infty^2)} \quad (2.14)$$

Über den elektrischen Widerstand ρ ist die Dämpfungskonstante Γ_∞ experimentell zugänglich nach:^[84]

$$\Gamma_\infty = \rho n e^2 / m_{eff} \quad (2.15)$$

2.1.3.3 Größenabhängigkeit der dielektrischen Funktion

Für Nanopartikel mit einem Radius r größer als 10 nm ist die dielektrische Funktion im Allgemeinen unabhängig von der Größe und entspricht der dielektrischen Funktion des makroskopischen Materials. Bei deutlich kleineren Partikelradien als der mittleren freien Weglänge der Elektronen wird die dielektrische Funktion durch den zunehmenden Einfluss der Oberflächendämpfung jedoch größenabhängig. Dies liegt an einer zusätzlichen Streuung an der Oberfläche der Partikel.^[87] Im Fall von Gold tritt dieser intrinsische Größeneffekt aufgrund einer mittleren freien Weglänge von $l_{\infty Au} = 41 \text{ nm}$ bei Radien kleiner als 10 nm auf.^[84,87] Die mittlere freie Weglänge der Elektronen l_{∞} lässt sich mit der FERMI-Geschwindigkeit für Gold $v_{FAu} = 1,4 \text{ nm/fs}$ und der mittleren Relaxationszeit $\tau_{Au} = 29 \text{ fs}$ berechnen:^[84]

$$l_{\infty} = v_F \tau \quad (2.16)$$

Dieser zusätzliche größenabhängige Dämpfungsbeitrag lässt sich wie folgt beschreiben:

$$\Gamma_S(r) = A v_F / r \quad (2.17)$$

Der Faktor A beschreibt den Kohärenzverlust durch Streuprozesse an der Oberfläche. Dieser Faktor variiert je nach verwendetem Modell und ist zusätzlich abhängig von der Form der Partikel.^[87] Nach Berücksichtigung der Oberflächendämpfung durch Ergänzen von Γ_{∞} um $\Gamma_S(r)$ (Gleichung 2.18) erhält man für die größenabhängige dielektrische Funktion (Gleichung 2.18):^[84]

$$\Gamma(r) = \Gamma_{\infty} + \Gamma_S(r) \quad (2.18)$$

$$\epsilon(\omega, r) = \epsilon(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_{\infty}\omega} + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega(\Gamma_{\infty} + \Gamma_S(r))} \quad (2.19)$$

In Gleichung 2.19 ist die $1/r$ -Abhängigkeit zu erkennen, welche das Verhältnis der oberflächennahen Elektronen ($\propto r^2$) zu den Elektronen innerhalb des Nanopartikels ($\propto r^3$) ausdrückt.^[87] Es gibt verschiedene Theorien zur Größenabhängigkeit neben dieser klassischen Erklärungsweise.^[94,95] Allen gemein ist die reziproke Abhängigkeit des Dämpfungsterms vom Partikelradius. Der Partikelradius bewirkt damit eine spektrale Verschiebung der Oberflächenplasmonenresonanz.

2.1.3.4 Mie-Theorie

Gustav Mie erarbeitete eine Theorie zur exakten Beschreibung der Oberflächenplasmonenresonanzen an isolierten, sphärischen Metall-Nanopartikeln.^[96] Die Mie-Theorie basiert auf einer elektrodynamischen Betrachtung der Wechselwirkung zwischen Licht und sphärischen Metall-Nanopartikeln. Es lässt sich die Extinktion von Licht durch neutrale sphärische Metall-Nanopartikel beliebiger Größe berechnen. Hierfür werden die Partikelgröße und die dielektrischen Funktionen der Metall-Nanopartikel und des umgebenden Mediums benötigt. Aufgrund der Verwendung der dielektrischen Funktion lassen sich keine Materialeigenschaften wie die Oszillation der Elektronen im Nanopartikel bestimmen. Die Berechnung erfolgt über die Lösung der MAXWELL-Gleichungen in sphärischen Koordinaten unter den entsprechenden Randbedingungen. Die Bestimmung der elektromagnetischen Felder innerhalb und außerhalb des Partikels ist hierfür notwendig. Dies geschieht durch eine Reihenentwicklung in Kugelflächenfunktionen, d.h. nach Multipolen, bei der vier Entwicklungskoeffizienten auftreten, a_L und b_L als Koeffizienten für das außerhalb des Partikels liegende Feld sowie c_L und d_L . Der Index L gibt die Multipolordnung an. Diese Entwicklungskoeffizienten können mithilfe der RICCATI-BESSEL-Funktionen ermittelt werden, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll. Für optische Experimente sind der Streu- und der Extinktions- bzw. der Absorptionsquerschnitt relevant. Der Streuquerschnitt σ_{sca} ist der Quotient aus Bestrahlungsintensität I_{in} und der gestreuten Leistung W_{sca} .^[97]

$$\sigma_{sca} = \frac{W_{sca}}{I_{in}} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} [(2L+1)(|a_L|^2 + |b_L|^2)] \quad (2.20)$$

Der Extinktionsquerschnitt σ_{ext} ist hingegen der Quotient aus Bestrahlungsintensität und durch Streuung und Absorption gelöschter Leistung W_{ext} :

$$\sigma_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_{in}} = \frac{2\pi}{|\vec{k}|^2} \sum_{L=1}^{\infty} [(2L+1)(\text{re}(a_L + b_L))] \quad (2.21)$$

Hierbei ist $\vec{k}$ der Wellenvektor bzw. $k = |\vec{k}|$ der Wellenzahlvektor der einfallenden Lichtwelle.

Der Absorptionsquerschnitt σ_{abs} ergibt sich aus diesen beiden Gleichungen (2.20 und 2.21):^[97]

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{sca} \quad (2.22)$$

Mit diesen Gleichungen ist eine exakte Berechnung der Querschnitte im Prinzip möglich, jedoch müssen für die unendlichen Summen geeignete Abbruchparameter der Entwicklung gewählt werden, die eine ausreichende Genauigkeit und einen machbaren Rechenaufwand gewährleisten.^[84] Die Berechnung der Wechselwirkung mit nicht sphärischen Partikeln oder Partikel-Aggregaten ist jedoch nicht möglich. Hierfür ist die quasistatische Näherung geeignet.

2.1.3.5 Quasistatische Näherung

Für Nanopartikel deren Radien weitaus kleiner sind als die Wellenlänge des anregenden Lichts kann die Oberflächenplasmonenanregung durch eine quasistatische Näherung beschrieben werden. Wegen der deutlich größeren Wellenlänge der Anregung können dessen Amplitude (E in Abbildung 5) und Phase des elektrischen Feldes über den gesamten Partikel hinweg als konstant betrachtet werden. Daher kann die Wechselwirkung von Nanopartikeln und Licht als elektrostatisches Phänomen angenommen werden. Die positiv geladenen Atomrümpfe werden bei der quasistatischen Näherung als starr angenommen, die Leitungsbandelektronen können durch das elektrische Feld bewegt werden. Insofern entsteht ein verstärkter Dipol, weil die Ladungen relativ zueinander verschoben werden.

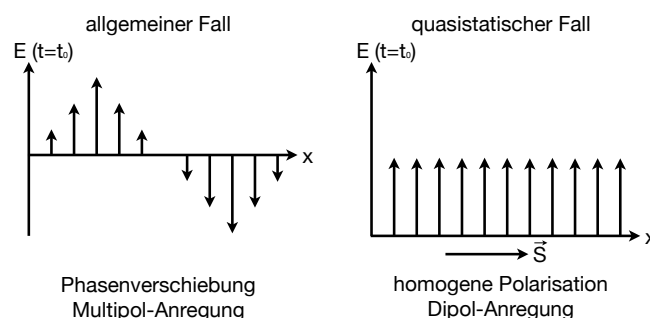


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Anregung: Allgemeiner Fall mit resultierender Multipol-Anregung und quasistatischer Fall mit resultierender Dipol-Anregung.

Für die Streu- und Extinktionsquerschnitte (Gleichung 2.20 und 2.21) ist dann nur noch der Dipolterm mit $L = 1$ bedeutsam. Dadurch vereinfachen sich die Entwicklungskoeffizienten a_1 und b_1 deutlich und es ergeben sich folgende Gleichungen für den Extinktionsquerschnitt (2.23) und den Streuquerschnitt (2.24):^[9,97]

$$\sigma_{ext} = 9 \frac{\omega}{c} \epsilon_m^{3/2} V \frac{\epsilon''(\omega)}{[\epsilon'(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + [\epsilon''(\omega)]^2} \quad (2.23)$$

Hierbei sind c die Lichtgeschwindigkeit und V das Nanopartikelvolumen.

$$\sigma_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} 9V^2 \left| \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m(\omega)}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m(\omega)} \right|^2 \quad (2.24)$$

Die Partikelgröße trägt direkt zur Intensität mit $\sigma_{ext} \propto r^3$ bei.

Die dielektrische Konstante des umgebenden Mediums ϵ_m wird im Bereich des sichtbaren Lichts als konstant angenommen. Daher lässt sich eine Resonanzfrequenz bestimmen, sofern die Resonanzbedingungen (Gleichung 2.25) für das interne elektrische Feld und für die Polarisierbarkeit erfüllt sind.^[9]

$$|\epsilon + 2\epsilon_m| = \text{Minimum} \Leftrightarrow [\epsilon'(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + [\epsilon_m''(\omega)]^2 = \text{Minimum} \quad (2.25)$$

Infolgedessen ergibt sich nur für Materialien mit negativem Realteil ϵ' in der dielektrischen Funktion eine Resonanz für die Anregung der Oberflächenplasmonen.

Sowohl die dielektrische Funktion des Metall-Nanopartikels als auch die dielektrische Konstante des umgebenden Mediums bestimmen die Wellenlänge, die Form, die Intensität und die Breite der Plasmonenbande. Daher sind diese die maßgeblichen Größen für die optischen Eigenschaften von Metall-Nanopartikeln.^[9,84,87,98] Die Form des Nanopartikels hat einen zusätzlichen Einfluss. Die Betrachtung mithilfe der Mie-Theorie lässt sich allerdings nur für vereinzelte Nanopartikel anwenden, z.B. in stark verdünnten Dispersionen. Der Einfluss der umliegenden Partikel und der Partikelgröße selbst auf die spektrale Verschiebung der Absorptionsbande wird außer Acht gelassen. Unter realen Bedingungen ist der Einfluss der Partikelgröße auf die Wellenlänge der Absorption nicht vernachlässigbar, jedoch erst ab sehr kleinen Durchmessern relevant.^[82]

2.1.3.6 Oberflächenplasmonen von Nanopartikel-Aggregaten

Die optischen Eigenschaften von Nanopartikel-Aggregaten unterscheiden sich deutlich von denen einzelner Partikel. Die Plasmonenbande von Gold-Nanopartikeln verschiebt sich dabei deutlich zu größeren Wellenlängen. Diese Veränderung tritt auf, sobald die Partikel weniger als den fünffachen Radius als Abstand voneinander besitzen. Dipolare Wechselwirkungen oszillierender Elektronen benachbarter Partikel verändern die dielektrische Funktion durch induzierte Felder.^[9]

Die MAXWELL-GARNETT-Theorie beschreibt die Oberflächenplasmonenresonanz in Abhängigkeit von der Packungsdichte der Partikel.^[99,100] Hierbei wird der Volumenanteil der Gold-Nanopartikel genutzt, um die effektive dielektrische Funktion des umgebenden Mediums zu ermitteln. Für isotrop verteilte, kleine sphärische Partikel bringt diese Beschreibung gute Ergebnisse.^[101,102]

Somit haben die Packungsdichte und die Anordnung der Nanopartikel innerhalb einer Probe auch Einfluss auf die Oberflächenplasmonenresonanz. Daraus ergeben sich weitere Möglichkeiten zur Veränderung von Nanopartikel-Materialien.^[101] Solche Clustermaterialien werden in ihrer Topologie durch den Füllfaktor f charakterisiert, wobei N die Volumendichte der Teilchen im Medium und V_0 das Eigenvolumen der Teilchen sind:^[9]

$$f = \frac{V_{Cluster}}{V_{Probe}} = V_0 N = \frac{4}{3}\pi r^3 N \quad (2.26)$$

Es gibt verschiedene mögliche Topologien bei Clustermaterialien (Abbildung 6):^[87]

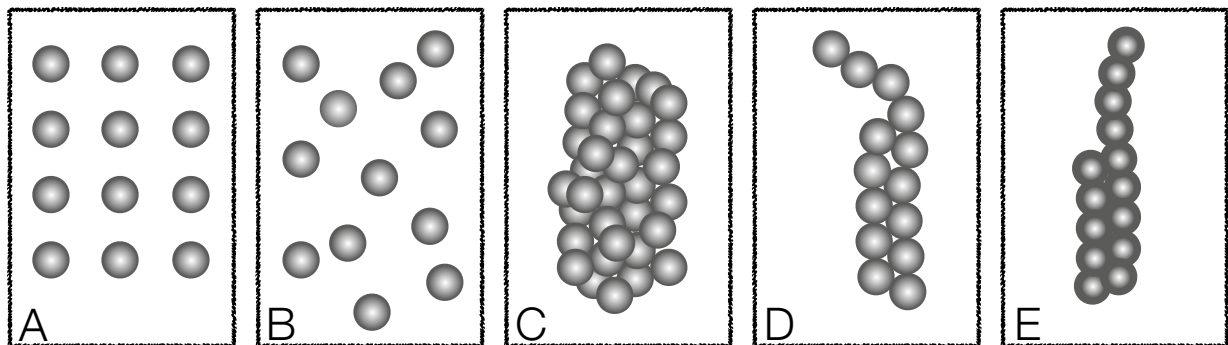


Abbildung 6: Unterschiedliche Topologien von Clustermaterialien: geordnete Anordnung (A), zufällige Verteilung (B), Nugget (C), koagulierte Aggregate (D), koaleszierte Aggregate (E), nach Referenz ^[9].

Weiterhin wird zwischen zwei verschiedenen Vermischungsarten unterschieden: Zum einen *cluster matrix* Materialien, Nanopartikel eingebettet in einer homogenen Matrix, und zum anderen *cluster mixture* Materialien, eine Mischung unterschiedlicher Cluster. Die erstgenannten sind die in dieser Arbeit zum Tragen kommenden und können in vier verschiedene Topologien eingeteilt werden (siehe Abbildung 7 und Tabelle 1).^[9] Bei Variante A und B handelt es sich um einzelne, statistisch verteilte Partikel mit Unterschied im Füllfaktor. Variante C hingegen beschreibt verteilte Partikelaggregate mit einem auf die Aggregate bezogenen geringen Füllfaktor ähnlich A. Im Fall von gemischten Partikeln mit Partikelaggregaten ist ein Füllfaktor nicht mehr genau benennbar und es handelt sich um Variante D.

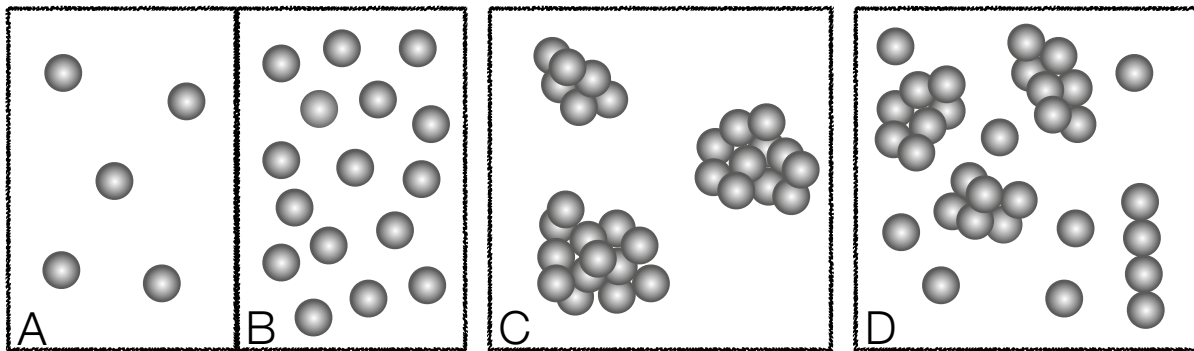


Abbildung 7: Unterschiedliche *cluster matrix* Materialien: einzelne Partikel mit niedrigem (A) und hohem (B) Füllfaktor, Partikelaggregate (C), Partikel und Partikelaggregate gemischt (D), nach Referenz ^[9].

Tabelle 1: Einteilung der *cluster matrix* Materialien

Variante A	$f \leq 10^{-3}$	Statistisch verteilte Partikel
Variante B	$f > 10^{-3}$	Statistisch verteilte Partikel
Variante C	$f_A \leq 10^{-3}$	Verteilte Aggregate
Variante D		Verteilte Aggregate und Partikel

Die Abstände unter den Teilchen sind in Variante B, C und D so gering, dass elektromagnetische Wechselwirkungen auftreten. Aufgrund der unterschiedlichen Topologien der Clustermaterialien können die optischen Eigenschaften nicht durch ein allgemeines Modell beschrieben werden. Für die Beschreibung von Materialien mit statistisch verteilten Metall-Nanopartikeln mit geringem Füllfaktor ist eine Effektiv-Medium-Theorie wie die MAXWELL-GARNETT-Theorie nutzbar.^[9] Mit dieser ist es möglich die dielektrische Funktion des Clustermaterials unter Beachtung der Wechselwirkungen

der einzelnen Cluster zu ermitteln. Hierzu wird die Umgebung eines Clusters in die Bereiche nah benachbarter und fern benachbarter Cluster unterteilt. Die Unterteilung erfolgt durch die Abgrenzung in zwei Bereiche mithilfe einer Sphäre um den Partikel herum: die sogenannte LORENTZ-Sphäre (Abbildung 8).^[9]

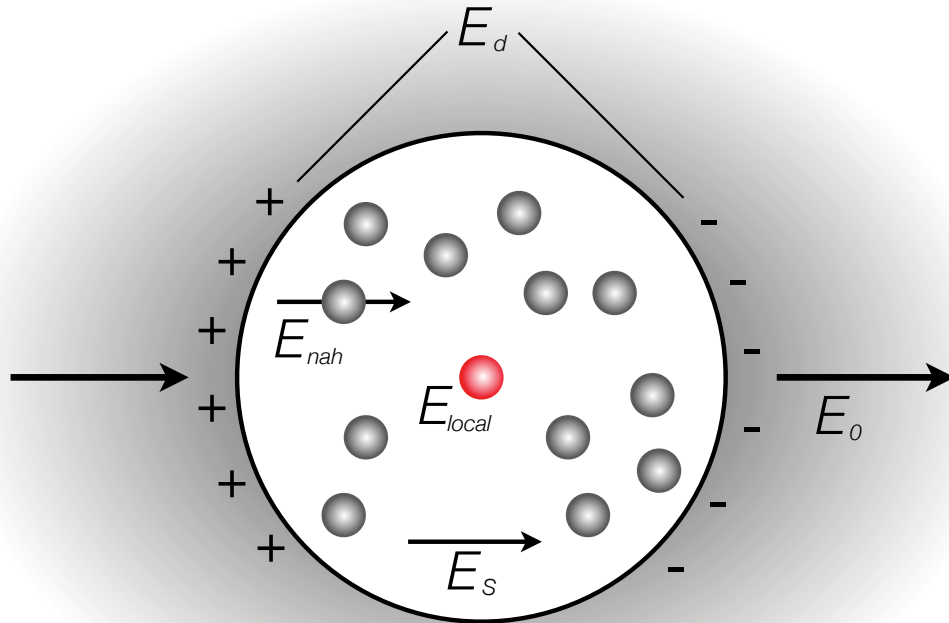


Abbildung 8: LORENTZ-Sphäre eines Nanopartikels umgeben von anderen Partikeln im Cluster und einer umgebenden Matrix zur Veranschaulichung des effektiven elektrischen Feldes $\mathbf{E}_{local}$ dieses Nanopartikels. Es wirken vier elektrische Felder zusammen: das externe Feld $\mathbf{E}_0$, das Feld durch Ladungen an der Oberfläche der LORENTZ-Sphäre $\mathbf{E}_d$, das Feld aufgrund von Polarisation in der Sphäre $\mathbf{E}_S$ und das Feld durch Dipole umgebender Partikel innerhalb der Sphäre $\mathbf{E}_{nah}$, nach Referenz ^[9].

Die nah benachbarten Cluster beeinflussen das lokale elektrische Feld durch ihre Streufelder. Die räumliche Anordnung muss detailliert betrachtet werden. Für das lokale effektive Feld $\mathbf{E}_{local}$ ergibt sich folgende Gleichung:

$$\mathbf{E}_{local} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_d + \mathbf{E}_S + \mathbf{E}_{nah} = \mathbf{E}_{Maxwell} + \mathbf{E}_S + \mathbf{E}_{nah} \quad (2.27)$$

Das elektrische Feld des Matrixmaterials ist die Kombination des externen Feldes $\mathbf{E}_0$ und des Feldes $\mathbf{E}_d$ aufgrund von Ladungen an der Oberfläche der Lorentz-Sphäre. Es wird durch $\mathbf{E}_{Maxwell}$ beschrieben. $\mathbf{E}_S$ berücksichtigt den Einfluss der fern benachbarten Cluster durch die LORENTZ-Sphäre während $\mathbf{E}_{nah}$ den Einfluss der polarisierbaren

Partikel innerhalb der LORENTZ-Sphäre beschreibt. Für *cluster matrix* Materialien der Variante A treten keine elektromagnetischen Wechselwirkungen auf, sodass das effektiv wirkende Feld dem elektrischen Feld des Matrixmaterials entspricht und die Mie-Theorie zur Berechnung möglich ist (Tabelle 1). Bei der Variante B hingegen müssen die Fernfeld-Effekte mit berücksichtigt werden. Innerhalb des effektiven elektrischen Feldes kann das Clustermaterial als quasikontinuierlich angesehen und mit der effektiven dielektrischen Funktion (Gleichung 2.28) beschrieben werden, welche durch die MAXWELL-GARNETT-Gleichung (Gleichung 2.29) gegeben ist.

$$\epsilon_{eff}(\omega) = \epsilon'_{eff} + i\epsilon''_{eff} \quad (2.28)$$

$$\epsilon_{eff}(\omega) = \epsilon_m \frac{1 + \frac{2}{3\epsilon_0\epsilon_m} \sum n_j \alpha_j}{1 - \frac{1}{3\epsilon_0\epsilon_m} \sum n_j \alpha_j} \quad (2.29)$$

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 r^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (2.30)$$

$$\epsilon_{eff}(\omega) = \epsilon_m \frac{1 + 2f \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m}}{1 - f \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m}} \quad (2.31)$$

α ist hierbei die Polarisierbarkeit der Partikel und n die Teilchendichte. Gleichung 2.29 lässt sich ebenfalls mithilfe des Füllfaktors ausdrücken was zu Gleichung 2.31 führt und mit welcher sich die Wellenlänge der Oberflächenplasmonenresonanz für höhere Füllfaktoren nachvollziehen lässt.

Das Absorptionsspektrum ist dann durch die Absorptionskonstante $\gamma_a(\omega)$ gegeben:

$$\gamma_a(\omega) = \frac{2\omega}{c} \sqrt{-\frac{\epsilon'_{eff}}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon'^2_{eff} + \epsilon''^2_{eff}}}{2}} \quad (2.32)$$

Als Gleichung für die Extinktionskonstante ergibt sich:

$$\sigma_{ext} = \frac{\gamma(\lambda)}{N} = \frac{4\pi \gamma_a(\lambda)}{N\lambda} \quad (2.33)$$

Die Resultate stimmen weitestgehend mit gemessenen Spektren überein, wie Ung *et al.* durch Verwendung unterschiedlich dicker Silicahüllen um 13 nm große Gold-Nanopartikel zeigen konnten (Abbildung 9).^[101] Die Polydispersität und nicht ideal sphärische Form von Nanopartikeln sowie die stabilisierende Hülle sorgen jedoch für eine Abweichung des *FWHM* (Halbwertsbreite) im Vergleich zum Modell.

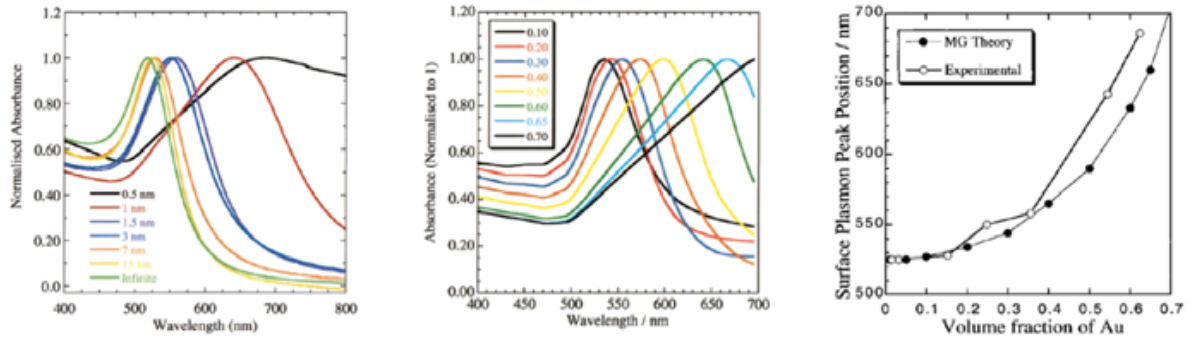


Abbildung 9: Normierte experimentell ermittelte Extinktionsspektren von Multilagen aus Gold-Nanopartikeln mit unterschiedlichen Abständen (l.); Normierte, berechnete Extinktionsspektren für dünne Glasfilme mit unterschiedlichen Volumenanteilen von Gold-Nanopartikeln (m.); Vergleich der experimentell und theoretisch ermittelten SPR-Wellenlängen für verschiedene Packungsdichten (r.) Nachgedruckt mit Genehmigung von Referenz [101]. Copyright 2001 American Chemical Society

Variante C, separiert vorliegende Koagulationsaggregate, kann unter der Annahme, dass die einzelnen Cluster eines Aggregats isoliert vorliegen, mithilfe der quasistatischen Näherung oder der verallgemeinerten Mie-Theorie beschrieben werden.^[103] Um die optische Antwort des gesamten Aggregats zu erhalten werden hierbei sämtliche Beiträge der benachbarten Cluster zum lokalen elektrischen Feld eines benachbarten Clusters addiert.

Die verallgemeinerte Mie-Theorie von Gérardy und Ausloos^[103,104] ermöglicht die Betrachtung der optischen Eigenschaften von unterschiedlichsten Aggregatansammlungen aus sphärischen Partikeln unterschiedlicher Größe und Materialien. Das externe elektrische Feld und die Streufelder aller anderen Aggregate ergeben hierbei das wirkende elektrische Feld. Es ergibt sich die Extinktionskonstante γ_e des Systems:

$$\gamma_e = \frac{3c^2}{2\omega^2 \epsilon_m r^3} \text{Im} \left\{ \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-1}^{+1} (-1)^l b_{lm}(i) \right\} \quad (2.34)$$

Wobei N_a die Anzahl der Cluster pro Aggregat, b_{lm} der komplexe Amplitudenkoeffizient und l die Multipolanordnung sind. Man erkennt hieran, dass die Berechnung deutlich

komplexer wird. Die Aggregation von Nanopartikeln ruft eine Kopplung der Plasmonen der einzelnen Partikel hervor, was zur Aufsummierung in der Gleichung 2.34 führt. Dies verursacht im Extinktionsspektrum der Nanopartikel eine Verbreiterung des Maximums und eine Verschiebung der Oberflächenplasmonenresonanzfrequenz zu größeren Wellenlängen (Rotverschiebung).^[9]

Die Variante D der Clustermaterialien, die allgemeine und realistischste Form, ist aus unterschiedlich geformten Aggregaten verschiedener Größe und Form und ebenso unterschiedlichen einzelnen Partikeln zusammengesetzt. Die Abstände untereinander variieren stark, genauso wie der Füllfaktor. Es müssen daher Nahfeld- und Fernfeld-Effekte berücksichtigt werden. Es handelt sich um eine Kombination der Theorien zu Variante B und C. Dadurch wird die Beschreibung dieser Systeme sehr aufwendig. Es gibt aufgrund der Komplexität dieses Systems verschiedenste Modelle zur Beschreibung solcher Materialien wie beispielsweise die statistische Betrachtung und Berechnung.^[9] Das BERGMAN-Konzept ist eine Möglichkeit, *cluster matrix* Materialien aus zwei Komponenten mit Clustern beliebiger Form unter quasistatischen Bedingungen zu betrachten. Es basiert auf der formalen Trennung der topologischen und der materialeigenen Effekte und ermöglicht einen allgemeinen Ausdruck der dielektrischen Funktion:^[87]

$$\epsilon_{eff} \approx \epsilon_m (1 + 3f\alpha) = \epsilon_m \left(1 - f \sum_{i=1}^{N_i} \frac{g_i}{t - L_i} \right) = \epsilon_m \left(1 - f \sum_{i=1}^{N_i} \frac{\frac{c_i}{\epsilon_m}}{\frac{\epsilon_m}{(\epsilon - \epsilon_m)} - L_i} \right) \quad (2.35)$$

Mit der Polarisierbarkeit α , der Oszillatorstärke c_i , dem Geometriefaktor L_i .

Man sieht hierbei die direkte Abhängigkeit der dielektrischen Funktion vom Füllfaktor des Materials. Dadurch ist die zu erwartende Oberflächenplasmonenresonanz-Frequenz deutlich abhängig vom Abstand der Partikel zueinander: Je geringer der Abstand der Partikel wird, desto größer wird die Wellenlänge, wie es auch schon für einzelne Nanopartikel der Fall ist. Eine Veränderung der Abstände in einem System kann daher über die Oberflächenplasmonenresonanz-Wellenlänge verfolgt werden. Partikelaggregate und einzelne Nanopartikel können durch die unterschiedlichen Größen sehr eng gepackt vorliegen. Deswegen wird durch das Vorliegen von einzelnen Nanopartikeln und Partikelaggregaten zusammen die Veränderung verstärkt.

2.1.4 Ladungstransport vernetzter Nanopartikel

Die elektrischen Eigenschaften von Nanopartikel-Schichtsystemen werden durch verschiedene Faktoren beeinflusst: Das Material sowie die Größe und die Form der Nanopartikel^[105], die Abstände zwischen diesen und das umgebende Matrixmaterial^[42,106,107] verändern die Stärke der Kopplung der benachbarten Nanopartikel. Es kann durch geschickte Kombination von Materialien und Partikelgeometrien isolierendes bis metallisches Verhalten eingestellt werden.^[108]

Der Tunneleffekt spielt hierbei eine entscheidende Rolle bei der Übertragung der Elektronen. Hierzu wird ein Elektron in einem Gold-Nanopartikel betrachtet, welcher als Kasten mit nicht unendlich hohen Potentialwänden zu verstehen ist. Das Elektron, mit der potentiellen Energie E , kann als Welle betrachtet den Nanopartikel verlassen, wobei sich abhängig von der Stärke der Barriere nur die Amplitude der Welle verringert. Die Tunnelwahrscheinlichkeit P_T ist abhängig von der Stärke der zu überwindenden Barriere, ausgedrückt durch die potentielle Energie V , und wird durch folgende Gleichung beschrieben:^[41]

$$P_T = \left[1 + \frac{(e^{\kappa L} - e^{-\kappa L})^2}{16\varepsilon(1 - \varepsilon)} \right]^{-1} \quad (2.36)$$

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar}, \quad \varepsilon = \frac{E}{V} \quad (2.37)$$

Die Ladungstransporteigenschaften von Gold-Nanopartikeln, die mit einer Matrix organischer Moleküle umgeben sind, können bei niedrigen Spannungen durch thermisch aktivierte Tunnelprozesse beschrieben werden, wie Murray *et al.* erarbeiteten. Die Leitfähigkeit $\sigma(\delta, T)$ kann dann folgendermaßen berechnet werden:^[109]

$$\sigma(\delta, T) = \sigma_0 \exp(-\beta\delta) \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.38)$$

Wobei β die Tunnel-Abklingkonstante, E_A die Aktivierungsenergie für den Ladungstransport, δ der mittlere Abstand der Partikel im Netzwerk und T die Temperatur ist.

Für den Fall von Alkanthiol-stabilisierten oder Alkandithiol-vernetzten Gold-Nanopartikeln ist es auch möglich, in Gleichung 2.38 die Tunnel-Abklingkonstante β_{N_M} auf die Länge der verbrückenden Liganden bezogen auszudrücken. Dann lässt sich der Abstand der Partikel voneinander durch die Anzahl der Methylengruppen N_M definieren:

$$\sigma(\delta, T) = \sigma_0 \exp(-\beta_{N_M} N_M) \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.39)$$

Der erste Exponentialterm beschreibt die Tunnelvorgänge zwischen den Gold-Nanopartikeln. Diese sind stark abhängig von der Art der umgebenden Moleküle. Wenn das FERMI-Niveau der Gold-Nanopartikel energetisch zwischen HOMO und LUMO der verbrückenden Moleküle gelegen ist, wirkt die Matrix isolierend. Der Ladungstransport ist dann stark von der Tunnelwahrscheinlichkeit und somit vom Abstand der Partikel abhängig.^[27] Sofern das FERMI-Niveau jedoch energetisch ähnlich dem Niveau der Molekülorbitale ist, ist nur eine geringe Abhängigkeit des Ladungstransports vom Abstand der Partikel zueinander erkennbar.^[19] Es wird vom resonanten Tunnelprozess gesprochen. Der zweite Term berücksichtigt die thermische Aktivierung des Ladungstransports nach dem ARRHENIUS-Modell.^[110]

Vossmeier *et al.* zeigten, dass der Ladungstransport von der Kettenlänge der verbrückenden Liganden abhängt. Mit zunehmender Länge der verbrückenden Moleküle wich dieses Verhalten jedoch von der Theorie ab. Es wurde eine Erklärung basierend auf zwei sich kombinierenden Effekten vorgeschlagen: einerseits, dass der Ladungstransport nicht nur über das Kohlenstoffgerüst der vernetzenden, organischen Moleküle erfolgt, andererseits die zunehmende Kettenfaltung bei längeren Molekülen.^[111]

Die für die Berechnung der Leitfähigkeit (2.38 und 2.39) notwendige Aktivierungsenergie kann durch unterschiedliche Modelle entwickelt werden. Eine Möglichkeit ist die *Granular-Metal*-Theorie (GM-Theorie) nach Abeles *et al.*: Diese basiert auf einem elektrostatischen Ansatz. Die Aktivierungsenergie zur Elektronenübertragung zwischen zwei neutralen Partikeln bei geringem Feld berechnet sich wie folgt:^[112]

$$E_{A,GM} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_m\epsilon_0} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r+\delta} \right) \quad (2.40)$$

Zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares auf benachbarten Nanopartikeln ist in Abhängigkeit von deren interpartikulärem Abstand und der umgebenden Matrix diese COULOMB-Energie notwendig (Gleichung 2.40).

Es ergibt sich daraus folgende Proportionalität für die Leitfähigkeit:

$$\sigma \propto \exp \left[-2 \left(\frac{\delta \beta E_{A,GM}}{k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.41)$$

Die spezifische Leitfähigkeit σ_{spez} und der Flächenwiderstand $R_{\square}$ sind experimentell aus den Strom-Spannungs-Kurven zugänglich:

$$R_{\square} = \frac{l}{G b} = R \frac{l}{b} \quad (2.42)$$

$$\sigma_{spez} = \frac{G b}{l \delta} = \frac{1}{R} \frac{b}{l \delta} \quad (2.43)$$

Hierbei werden der Elektrodenabstand b , die Elektrodenlänge l , die Schichtdicke δ und die Konduktanz G benötigt. Die Konduktanz ist die Steigung aus den Strom-Spannungs-Kurven und lässt sich durch Ableitung bestimmen.

Durch Verringerung der Abstände zwischen den Partikeln werden die Clustersysteme zunehmend leitfähiger statt isolierend, da die Tunnelwahrscheinlichkeit steigt und die Aktivierungsenergie verringert wird. Für statistisch verteilte Cluster in einer Matrix gibt es einen kritischen Füllfaktor, bei welchem die Leitfähigkeit von Tunnelprozessen zu metallischer Leitfähigkeit übergeht. Im Fall von Gold-Nanopartikeln wurde gezeigt, dass dieser Übergang nach einer Koaleszenz der Partikel erfolgt.^[87] Durch Murray und Mitarbeiter wurden Untersuchungen an unvernetzten, Thiol-stabilisierten Gold-Nanopartikeln angestellt und gezeigt, dass die experimentell ermittelten Aktivierungsenergien weder mit den Daten nach der *Granular-Metal*-Theorie noch mit denen nach der alternativen MARCUS-Theorie^[113,114] gut übereinstimmen.^[115] Die Ergebnisse von Brust *et al.* zu Leitfähigkeitsmessungen an dithiolverknüpften Gold-Nanopartikel-Membranen zeigten, dass sich das Verhalten eher nach dem Arrhenius-Modell beschreiben lässt als mit der *Granular-Metal*-Theorie.^[79]

2.1.5 Sensoreigenschaften von Partikelsystemen

Die Verwendung von Nanopartikeln innerhalb von Schichtsystemen zur Nutzung als Sensoren ist ein zur Zeit sehr stark untersuchtes Thema. 2004 stellte die Gruppe von Vladimir Tsukruk einen ersten Ansatz vor, aus Gold-Nanopartikeln und einem Polymer Membranen herzustellen um diese als Sensoren einsetzen zu können.^[75] Die Filme wurden zu freistehenden Membranen durch Transfer präpariert. Die Festigkeit der Membranen wurde mit Bulging-Tests überprüft. Durch diese Untersuchung mithilfe eines optischen Systems ist bei Kenntnis der mechanischen Elastizität und Härte möglich den aufgetragenen Druck zu bestimmen. Die Gold-Nanopartikel selbst wurden hierbei durch die Polymermatrix zusammengehalten.

Von Jiang *et al.* wurde dieses System genutzt um daraus Mikrosensoren für den IR-Bereich aufzubauen.^[61] Es wurden frei-stehende Gold-Nanopartikel-Polymer-Filme zu einem Sensor hergestellt. Durch regelmäßige Anordnung von vielen kleinen Sensoren zu einem großflächigen Sensor ist es möglich gewesen einen NIR-Laser ortsabhängig zu detektieren. Der Vorteil dieses Aufbaus liegt vor allem auch in der nicht notwendigen Kühlung im Vergleich zu herkömmlichen IR-Sensoren.

Die Gold-Nanopartikel-Filme zeigen eine starke Abhängigkeit in der Leitfähigkeit sowohl vom Abstand der Partikel zueinander als auch von der dielektrischen Funktion der umgebenden Matrix. Dieses Verhalten ermöglicht die Anwendung als hochempfindliche chemische Sensoren, sogenannte Chemiresistoren. Bereits 1998 haben Hank Wohltjen und Arthur Snow gezeigt, dass thiolvernetzte Gold-Nanopartikel eine hohe Sensitivität auf Toluol und Tetrachlorethen besitzen.^[62]

Von Joseph *et al.* wurden Gold-Nanopartikel durch unterschiedlich lange Alkandithiole vernetzt (Abbildung 10).^[27] Diese Filme wurden auf ihre Sensoreigenschaften überprüft. Hierzu wurden die Filme Toluol-Dampf unterschiedlicher Konzentration ausgesetzt. Die Ergebnisse zeigten, dass der Widerstand der Filme durch die Bedampfung mit Toluol zunimmt (Abbildung 11). Die Messungen ergaben eine stärkere Widerstandszunahme je länger die zur Vernetzung genutzten Alkandithiole sind. Die Schichtsysteme waren mit steigender Alkankettenlänge der Linker sensitiver. Eine Konzentration von 30 ppm Toluol konnte noch mit allen Filmen detektiert werden.

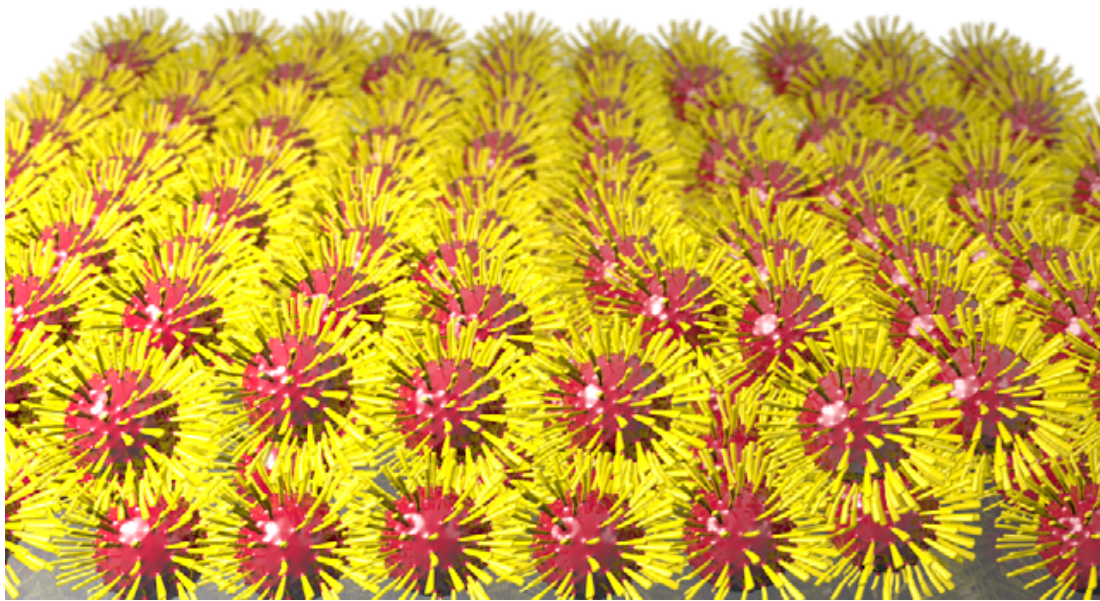


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Verknüpfung von Gold-Nanopartikeln zu einem Netzwerk mithilfe von Dithiolen. Es werden netzwerkartige Strukturen durch die Verknüpfung aufgebaut.

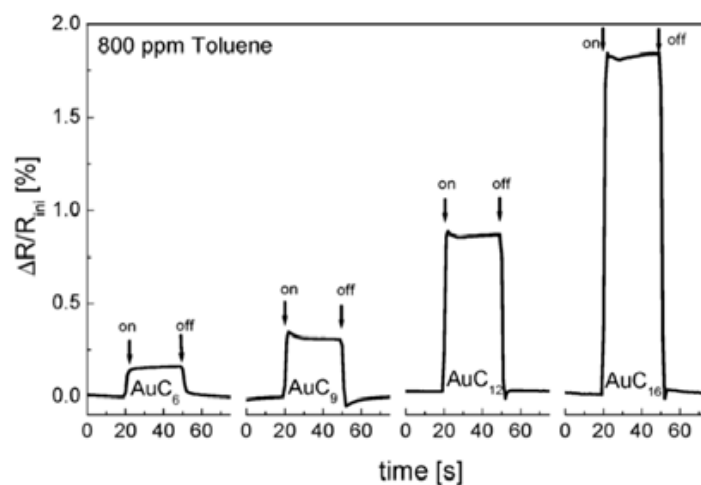


Abbildung 11: Reaktion vier verschieden vernetzter Gold-Nanopartikel-Filme auf die Bedampfung mit Toluol. Die Reaktion wurde als relative Widerstandsänderung gemessen und zeigt ein schnelles und vollständig reversibles Verhalten. Nachgedruckt mit freundlicher Genehmigung von Referenz ^[27]. Copyright 2003 American Chemical Society.

Von Vossmeier *et al.* wurden Gold-Nanopartikel durch, mit α -Liponsäure funktionalisierte, 2.-Generations-Poly(phenylen)-Dendrimere vernetzt und auf ihre Sensitivität untersucht. Dieses System bewies für Toluol beispielsweise eine besonders hohe Sensitivität: Eine Konzentration von 5 ppm konnte noch deutlich gemessen werden.^[116]

Das Sensorverhalten des Films ist komplex und wird mit zwei konkurrierenden Prozessen erklärt. Nach dem aktivierten Tunnelmodell ergibt sich folgende Gleichung für die relative Widerstandsänderung aus Gleichung (2.38):^[117]

$$\frac{\Delta R}{R} \propto \exp(\Delta\delta\beta) \exp\left(\frac{\Delta E_a}{k_B T}\right) - 1 \quad (2.44)$$

Die Abstandsvergrößerung der Nanopartikel aufgrund des Anschwellens des Films beeinflusst den ersten Exponentialterm (Tunnel-Term) und ruft eine Widerstandserhöhung hervor. Das System reagiert sehr schnell auf diesen Einfluss. Der zweite Exponentialterm (Arrhenius-Term) wird durch die Veränderung der dielektrischen Umgebung beeinflusst und bewirkt eine Erhöhung der Leitfähigkeit. Die Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen in die Zwischenräume der Matrix bewirkt eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie und der Tunnel-(Potential-)barriere. Diese Einlagerung ist eher langsam umkehrbar.^[117] Die Schwellung des Films scheint der dominierende Effekt zu sein, da sich der Widerstand insgesamt erhöht.^[27] Der Einfluss des Schwellens wurde durch die Untersuchung von Filmen mit unterschiedlich flexiblen Linker-Molekülen nachgewiesen: Bei einem sehr starren Molekül wie [4]-Staffan-3,3'''-dithiol wurde bei Bedampfung mit Toluol eine Abnahme des Widerstandes beobachtet. Bei einem starren Molekül mit hoher Leitfähigkeit wie 4,4'-Terphenyldithiol hingegen wurde fast keine Sensitivität beobachtet.^[19] Mittels einer Quarzkristallmikrowaage konnte durch Krasteva *et al.* gezeigt werden, dass die Aufnahme an Analytmolekülen direkt proportional zum gemessenen relativen Widerstand ist.

Die Kombination von Alkandithiol-vernetzenden Schichtsystemen und dem freistehenden präparieren könnte hier interessante neue Möglichkeiten der Sensor Herstellung eröffnen. Hieraus würden freistehende, elektrisch leitfähige Systeme entstehen. Eine Kombination von Sensoren aus unterschiedlich vernetzten Nanopartikeln in Form einer Sensormatrix würde die Unterscheidung der Analytmoleküle ermöglichen durch deren unterschiedliche Sensitivität.

2.2 Spezielle Charakterisierungsmethoden

Im Folgenden sollen die verwendeten Messmethoden kurz vorgestellt werden. Die Messung der mechanischen Eigenschaften von Nanopartikel Filmen wurde mithilfe der Nanoindentations-Technik durchgeführt (Kapitel 2.2.1). Die Nanoindentation ist ein Verfahren zur Bestimmung der Härte eines Materials, welches auch im Nanometerbereich angewendet werden kann. Mit einem Rasterkraftmikroskop wurden die Schichtdicken und die Rauheit der Schichtsysteme vermessen (Kapitel 2.2.2). Des Weiteren wurde die Röntgen-Kleinwinkel-Streuung genutzt und wird in Kapitel 2.2.3 kurz erläutert.

2.2.1 Nanoindentation

Die mechanischen Eigenschaften eines Materials zu erfassen ist verhältnismäßig komplex, weil die Härte H eines Materials nicht zu den fundamentalen physikalischen Größen gehört. Die Härte ist durch Analyse der Verformungscharakteristik eines Materials zugänglich. In Messverfahren zur Härtebestimmung wird eine Messspitze, ein Indenter, in ein Material gedrückt und wieder herausgezogen. Die Härte ist definiert als die angewandte Kraft pro eingedrückter Fläche. Damit ergibt sich für die Härte die Einheit eines Drucks und wird üblicherweise in Pascal angegeben. Diese Art Messverfahren sind auf große Probenflächen angewendet lange etabliert: Den Ursprung hat diese Technik in der Härteskala nach Mohs von 1822. Hierbei wurden Materialien direkt miteinander verglichen, welche in anderen einen Kratzer hinterlassen, wobei Diamant als härtestes Material den Wert 10 erhielt.^[118] Dieses Messverfahren wurde vielfach weiter entwickelt. Die ersten Gruppen entwickelten Mitte der 1980er-Jahre Messgeräte zur Analyse von Systemen mit Schichtdicken im Submikrometerbereich, wie z.B. Loubet *et al.*^[37] In diesem Bereich spricht man von Nanoindentation, einem speziellen *depth-sensing indentation* (DSI) Verfahren des *instrumented indentation testing* (IIT). Der Messbereich dieses Verfahrens liegt zwischen dem eines Rasterkraftmikroskops und makroskopischer Härtemessverfahren.

Aufgrund der geringen angewendeten Kräfte von wenigen Mikronewton bis zu Hunderten Millinewton und der geringen Eindringtiefen in die Probenfläche im

Nanometerbereich ist eine möglichst exakte Kenntnis der eingedrückten Fläche besonders wichtig. Für die Nanoindentation werden üblicherweise Spitzen mit BERKOVICH-Geometrie verwendet (Abbildung 12). Diese 1950 von E. Berkovich erdachte Geometrie hat den Vorteil, dass die Spitze aufgrund ihrer dreiseitigen pyramidalen Form sehr leicht scharf zu schleifen ist, im Gegensatz zur vierseitigen VICKERS-Indentspitze.^[119] Beide besitzen die gleiche projizierte Fläche, also die Fläche die im eingedrückten Substrat resultiert. Die exakte Geometrie dieser Spitze wird mit einem Referenzmaterial bestimmt, was in Kapitel 2.2.1.1 genauer beschrieben wird. Die bekannte Geometrie der Spitze macht die Nanoindentation zeiteffizient. Alternativ müsste die Geometrie jedes einzelnen Indents nachträglich mittels AFM oder REM abgebildet und analysiert werden.^[40,120,121]

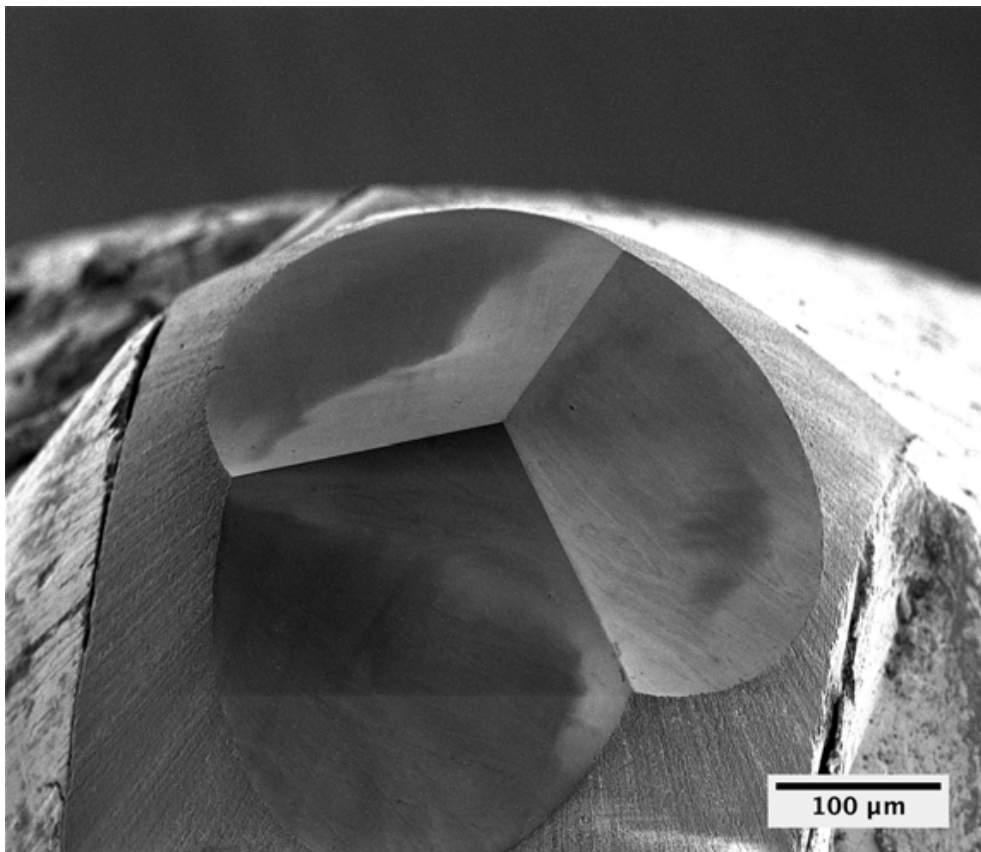


Abbildung 12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Indentspitze vom Berkovich-Typ von Micro Materials Ltd.

Eine typische Messkurve eines Nanoindenters in Quarzglas als Referenzmaterial ist in Abbildung 13 gezeigt. Es wird die aufgewendete Kraft gegen die Bewegung der Indentspitze aufgetragen.

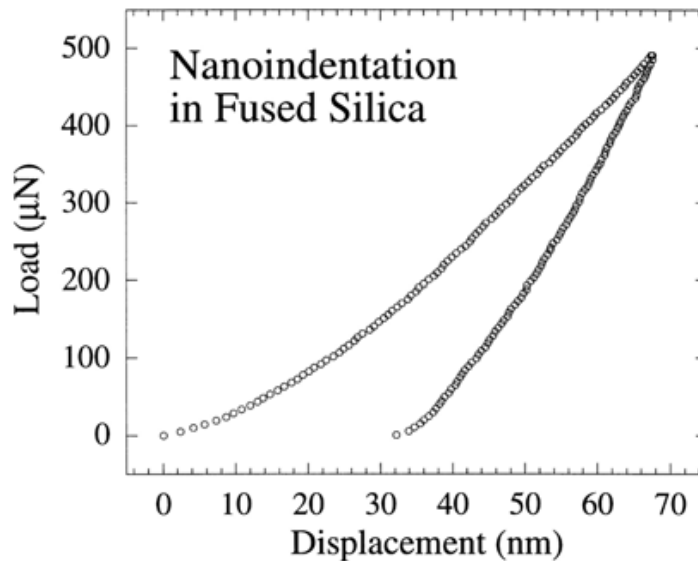


Abbildung 13: Typischer Verlauf einer Indentation in ein teilelastisches Referenzmaterial, Quarzglas. Nachgedruckt mit freundlicher Genehmigung von Referenz ^[120]. Copyright 1997 Elsevier

Aus der maximal angewendeten Kraft und der Eindringtiefe kann bei bekannter Spitzengeometrie die Härte bestimmt werden. Darüber hinaus ist es auch möglich weitere Materialparameter aus dem Verlauf der Kurve zu errechnen, z.B. das Elastizitätsmodul. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind jedoch stark von der angewendeten Theorie abhängig. Als sehr zuverlässig hat sich die Methode nach Oliver und Pharr^[39] erwiesen und wird im folgenden Kapitel 2.2.1.2 näher erläutert.^[120]

Es ist ebenfalls möglich mit einem Rasterkraftmikroskop Indentationsmessungen durchzuführen. Jedoch ist eine Kraft bauartbedingt weit größer als 100 nN und aufgrund der verwendeten Spitzen praktisch kaum anwendbar.^[120] Des Weiteren ist die betrachtbare Fläche sehr klein, sodass nur einzelne Nanopartikel analysiert werden können.^[122] Für die in dieser Arbeit hergestellten Schichtstrukturen aus Gold-Nanopartikeln ist daher die Verwendung eines Nanoindenters der Firma Micro Materials Ltd. ausgewählt worden. Mit der vergleichsweise großen Auftrefffläche der Indentspitze ist so die Beurteilung der Vernetzung der Partikel untereinander möglich und nicht nur das Verhalten eines einzelnen Nanopartikels abbildbar.^[123]

2.2.1.1 Geometriebestimmung der Indentspitze

Die Geometrie einer BERKOVICH-Typ-Indentspitze ist im Idealfall die einer dreiseitigen Pyramide mit einem Winkel von $\theta = 65,27^\circ$ zwischen Fläche und zentraler Achse der Pyramide (entspricht einem eingeschlossenen Winkel von $142,3^\circ$ an der Spitze zwischen einer Kante und einer Fläche) und spitz geschliffen (siehe Abbildung 12). Die projizierte Fläche A des Kontakts der Spitze mit der Probe für eine ideale dreiseitige Pyramide ist folgendermaßen definiert:

$$A = 3\sqrt{3} h_c^2 \tan^2 \theta \quad (2.46)$$

Wobei h_c die Kontakttiefe der Spitze und θ der Winkel der Pyramide ist. Die Eindringtiefe der Spitze hängt dabei von der maximalen Auslenkung der Spitze h_{max} , der maximalen aufgewendeten Kraft P_{max} und der Verformung des Materials ab:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (2.47)$$

ε ist hierbei ein geometrischer Faktor, der die Einsenkung der Kontaktfläche beschreibt. Oliver und Pharr bestimmten für BERKOVICH-Indenter, dass $\varepsilon = 0,75$ ist.^[39]

Tatsächlich ist die Spitze aber abgerundeter, sodass gerade für sehr kleine Eindringtiefen eine genaue Kenntnis der Geometrie und der somit projizierten Fläche der Spitze notwendig ist.^[38] Eine ideal scharfe Spitze hätte zudem zur Folge, dass Proben zu leicht zerschnitten werden könnten. Ebenfalls würde sich eine sehr scharfe Spitze schneller abnutzen, womit die Messwerte über einen längeren Zeitraum nicht mehr miteinander vergleichbar wären. Ein Korrekturfaktor muss daher ermittelt werden. Zur Bestimmung der exakten Geometrie der Indentspitze werden in einem Referenzmaterial, mit bekannter Härte und Elastizitätsmodul, viele Messungen durchgeführt. Hierfür wird amorphes, synthetisches Quarzglas, *fused silica*, verwendet. Diese Messungen werden anschließend ausgewertet und die Indentspitzen-Geometrie aus diesen Daten gefittet, indem die Gleichung für die Geometrie solange angepasst wird, bis die Messwerte mit den Literaturwerten übereinstimmen.

Die Fläche in Abhängigkeit von der Eindringtiefe für eine BERKOVICH-Indentspitze ist:

$$A(h_c) = 24,5 h_c^2 \quad (2.48)$$

Um die Abweichung vom Ideal auszugleichen, wird eine polynomiale Kurvenanpassung gemacht. Dabei wird $B_0 = 24,5$ gesetzt und die Reihenentwicklung mit bis zu neun Gliedern empfohlen.^[39,40]

$$A(h_c) = B_0 h_c^2 + B_1 h_c + B_2 h_c^{1/2} + \dots \quad (2.49)$$

2.2.1.2 Analyse der Daten

Die Analyse der Messwerte von Nanoindentationen beruht zumeist auf den Arbeiten von Doerner und Nix^[38] sowie Oliver und Pharr^{[39] [121]}. Diese Analyse gehört zu den elastizitätsbasierten Methoden. Es wird hierbei unter der Annahme, dass die Rückformung des Materials nur auf der Elastizitätsrückgewinnung beruht, die Entlastungskurve (siehe Abbildung 14) der Nanoindentation ausgewertet. Die maximale Eindringtiefe h_{max} und die maximale Kraft P_{max} am Beginn der Entlastung hängen wie folgt zusammen:

$$P_{max} = c (h_{max} - h_f)^m \quad (2.50)$$

Der Faktor c enthält das Elastizitätsmodul E und die POISSONSCHEN Zahl ν der Probe sowie das Elastizitätsmodul E_i und die POISSONSCHEN Zahl ν_i der Indentspitze. Die plastische Verformung des Probenmaterials lässt sich mit h_f beschreiben, der finalen Eindringtiefe der Indentspitze nach der Entlastung. Der Exponent m ist abhängig von der Geometrie der Indentspitze. Im Falle einer BERKOVICH-Typ-Spitze ist $m = 1,5$.

Rechnerisch kann die Steifigkeit eines Systems wie folgt bestimmt werden:

$$S = 2aE_r = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (2.51)$$

Hierbei wird die Querschnittsfläche der Indentspitze als rund mit dem Radius a angenommen. E_r ist das reduzierte Elastizitätsmodul, das sowohl von der Indentspitze

als auch von der Probe abhängt. Wenn die Poissonsche Zahl ν des Probenmaterials unbekannt ist, lässt sich nur das reduzierte Elastizitätsmodul E_r bestimmen:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (2.52)$$

Die gemessene Steifigkeit S^* wird aus der Steigung der Entlastungskurve am Punkt der maximalen Kraft (h_{max} , P_{max}) berechnet und gibt die Steifigkeit des gesamten Messsystems wieder.^[40] Diese Berechnung erfolgt analytisch durch differentielle Kurvenanpassung innerhalb der Software des Micro Materials Indenters. Für die Berechnung wird die Entlastungskurve zwischen 40 - 100 % verwendet.

$$S^* = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{P_{max}} = a m (h_{max} - h_f)^{m-1} \quad (2.53)$$

Die Kontakttiefe h_c ist abhängig vom Deformationsverhalten des Probenmaterials und der Form der Indentspitze. Mithilfe von h_c lässt sich aus Gleichung 2.49 die projizierte Kontaktfläche bestimmen.^[40]

$$h_c = h_{max} - h_s \quad (2.54)$$

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (2.55)$$

$$h_c = h_{max} - \frac{\varepsilon P_{max}}{S} \quad (2.56)$$

Über die Form des Kurvenverlaufs lässt sich direkt bestimmen um welche Art der Elastizität es sich handelt (siehe Abbildung 16). Im Falle eines ideal elastischen Materials gibt es keine Hysterese im Kurvenverlauf. Im Falle eines ideal unelastischen Materials gibt es keine Rückformung bei der Entlastung. Eine Messung von Aluminium kommt diesem Kurvenverlauf nahe. Bei dieser Art Materialien entsteht eine Aufhäufung des Materials um die Indentposition herum. Das Material wird verdrängt. Bei teilelastischen Materialien geschieht eine teilweise Rückformung des Materials. Ein plastischer Eindruck bleibt bestehen.^[40,121]

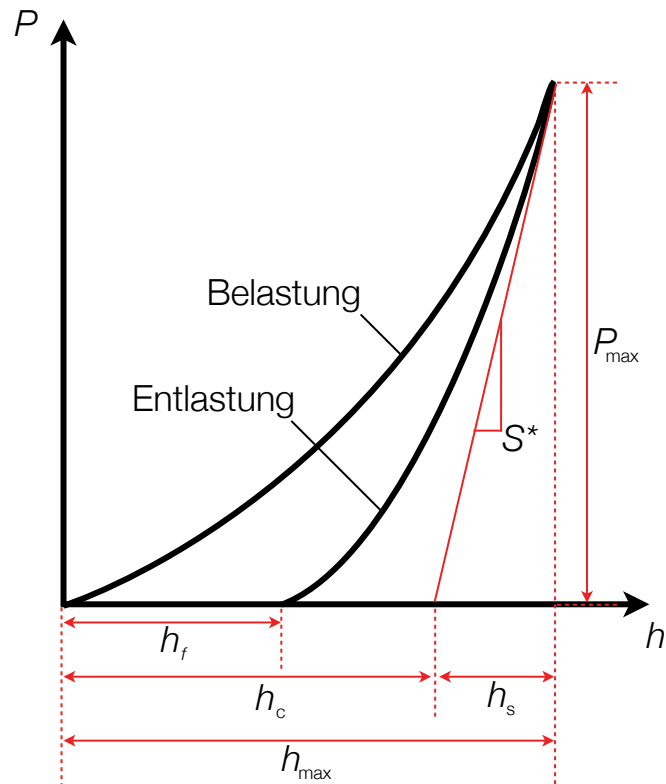


Abbildung 14: Übersicht über die Parameter für die Oliver-Pharr-Analyse bei einer typischen Nanoindentations-Kraft-Weg-Kurve bestehend aus dem Verlauf der plastisch-elastischen Belastung und der elastischen Entlastung

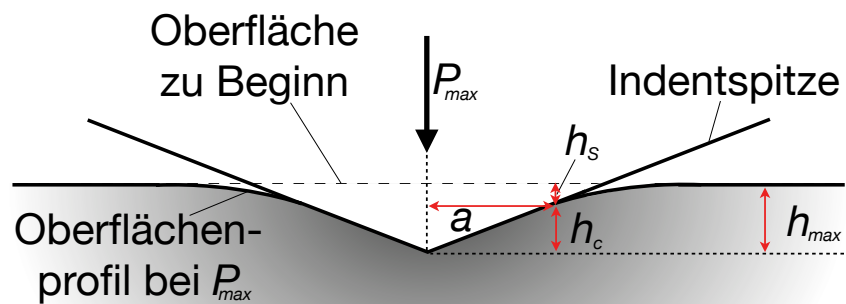


Abbildung 15: Illustration einer Indentation in eine Probenoberfläche eines teilelastischen Materials mit der projizierten Eindringtiefe h_s , der Kontakttiefe h_c und der maximalen Eindringtiefe $h_{\max}$ sowie dem projizierten Kontaktradius a

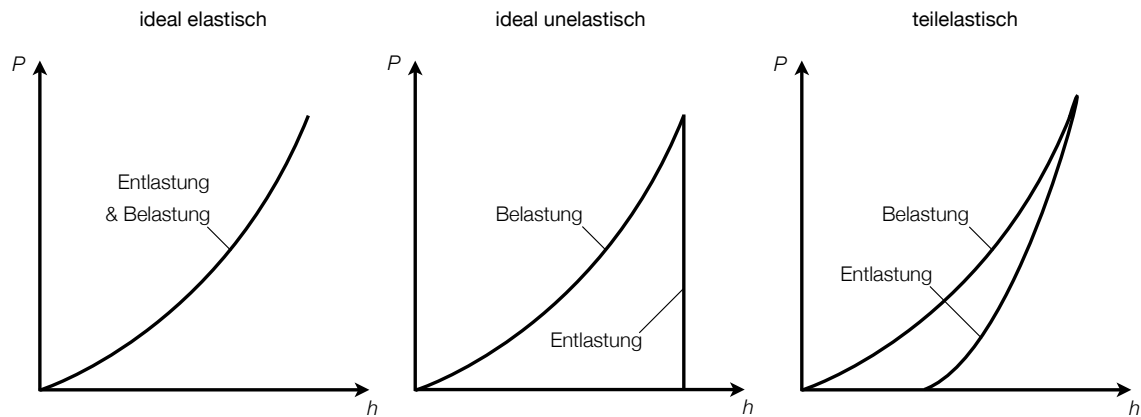


Abbildung 16: Schematische Darstellung von Kraft-Weg-Kurven für ideal elastische (I.), ideal unelastische (M.) und teilelastische Materialien (r.).

Ein weiterer, nicht zu vernachlässigender Parameter bei der Nutzung eines Nanoindenters ist die Festigkeit des Messsystems, auch *load-frame* genannt. Durch Kalibrieren der *load-frame compliance* des Systems kann die Steifigkeit (bzw. Deformation) des gesamten Messsystems herausgerechnet werden. Auf diese Weise werden die elastische Verformung der Indentspitze, des Geräts, des Probenhalters und des Pendels bestimmt. So beschreibt h nur noch die Bewegung der Spitze. Infolgedessen entspricht die Steifigkeit S der gemessenen Steifigkeit S^* . Diese relativ komplexe Kalibrierung wird direkt in der Betriebssoftware des Nanoindenters automatisiert durchgeführt und nur in Form eines numerischen Werts zur Nachverfolgung ausgegeben.

2.2.1.3 Störfaktoren

Die Berechnungen der Härte und der Elastizität der Proben beruhen auf verschiedenen Annahmen. Wenn diese Annahmen nicht mit der Realität übereinstimmen, wird die Interpretation durch Fehler erschwert. Eine Messung des gleichen Materials mit verschiedenen Indentspitzen, unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften oder unterschiedlichen Herstellungsverfahren wird im Allgemeinen nicht zu vergleichbaren Ergebnissen führen. Die elastische Kontaktanalyse nach Oliver und Pharr wird nicht unbedingt eine exakte Fläche der Indentspitze ergeben. Solange aber alle anderen Werte konstant gehalten werden, sind die Resultate eines Messsystems mit hoher Präzision vergleichbar.^[120]

Bei sehr kleinen Eindringtiefen dürfen die Einflüsse der Kontakt-Mechanik und der geometrischen Besonderheiten auf der atomaren Skala nicht vernachlässigt werden. Auch wenn keine Kraft von außen auf die Indentspitze aufgebracht wird, so wirken bei Kontakt anziehende Kräfte. Es gibt verschiedene Modelle für ihre Beschreibung: Das DMT-Modell nach Derjaguin, Muller und Toporov eignet sich am besten für harte Materialien mit geringer Oberflächenenergie.^[124] Das JKR-Modell nach Johnson, Kendall und Roberts eignet sich hingegen am besten für weiche Materialien mit hoher Oberflächenenergie.^[125] Tabor mutmaßte, dass diese beiden Modelle die Extreme darstellen.^[126] Die Wahl des richtigen Modells ist schwierig, weil man die Systeme nicht ausreichend präzise kennt, sodass die allgemeine Berechnung nach Oliver und Pharr ein verlässliches und gut vergleichbares Mittelmaß darstellt.

Die Rauheit einer Oberfläche darf die Eindringtiefe bei einer Messung nicht überschreiten, da sonst die Kontaktfläche weitaus geringer wäre als angenommen (siehe Abbildung 17). Daher ist es notwendig, die Rauheit einer Probe zu überprüfen und danach die Eindringtiefe zu bestimmen. Die Rauheit lässt sich in diesem Größenbereich mithilfe eines Rasterkraftmikroskops bestimmen.

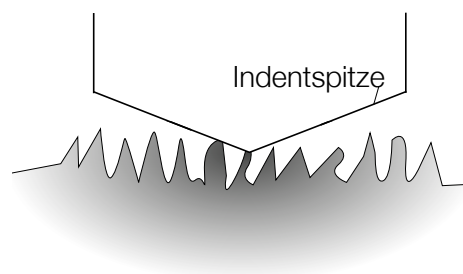


Abbildung 17: Darstellung des Einflusses der Rauheit auf die Kontaktfläche bei einer Indentation. Die oberflächlichen Unebenheiten werden durch die Kraft-Weg-Messung erfasst, bevor die projizierte Kontaktfläche der Indentation von der Indentspitze eingedrückt wird.

Ein ebenfalls möglicher Störfaktor ist ein thermischer Drift, der durch eine konstante Temperaturumgebung des Messsystems am wirkungsvollsten vermieden werden kann. Weiterhin ist es möglich am Ende der Entlastung das System für eine Zeit zu pausieren und in diesem Zeitraum den thermischen Drift im Kontakt mit der Probe bestimmen. Die so gewonnenen Daten lassen sich durch die Software in der Auswertung einberechnen.

2.2.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy*, AFM) ist eine Art der Raster-sondenmikroskopie.^[127] Eine Probe wird mit einer Sonde zeilenweise abgetastet um ein Gesamtabbild zu erhalten. Die Sonde wird mit hoher Präzision über Piezo-Elemente gesteuert. Der Abstand von Sonde und Probe wird durch eine Rückkopplungsschleife konstant gehalten. Die an die Piezo-Elemente angelegte Steuerungsspannung wird aufgezeichnet und bildet die Auslenkung in die drei Raumrichtungen ab. Im Falle der Rasterkraftmikroskopie wird die Kraft zwischen Sonde und Probe als Signal für die Rückkopplungsschleife genutzt. Die Sonde ist hierbei an einem Federbalken (Cantilever) befestigt. Ein Laserstrahl ist auf die Rückseite des Cantilevers gerichtet. Die Reflektion wird mit einer Vier-Segment-Photodiode erfasst. Die Verschiebung der Reflektion wird in zwei Richtungen detektiert. Dies wiederum ermöglicht, sowohl die Auslenkung als auch die Verdrillung des Cantilevers zu bestimmen (siehe Abbildung 18).^[128]

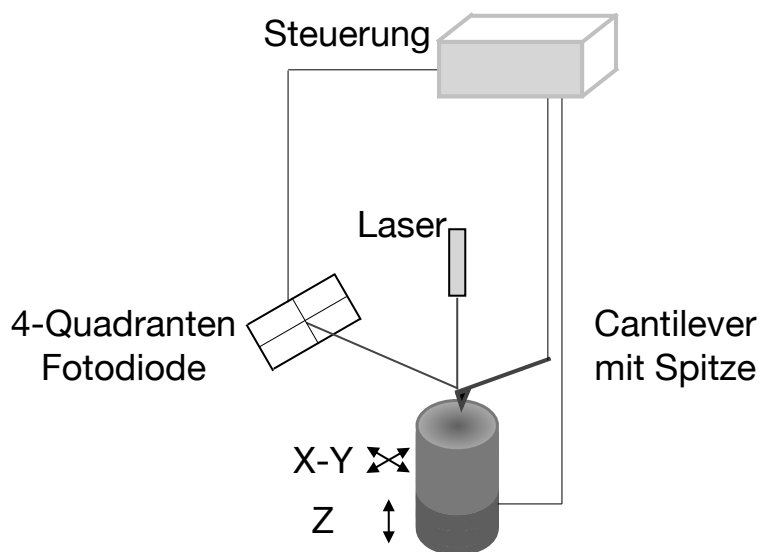


Abbildung 18: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops bestehend aus dem Piezo-Element zur Bewegung der Probe, dem Laser zur Abtastung der Bewegung der Cantileverspitze durch Detektion der Reflektion auf einer Vier-Segment-Photodiode, gesteuert durch eine Rechneinheit.

Um die Kräfte zwischen der Sonde und der Probe zu erläutern, wird die potentielle Energie zwischen zwei Atomen betrachtet. Das Lennard-Jones-Potential liefert eine Beschreibung der Kraft in Abhängigkeit des Abstandes (siehe Abbildung 19).^[129,130]

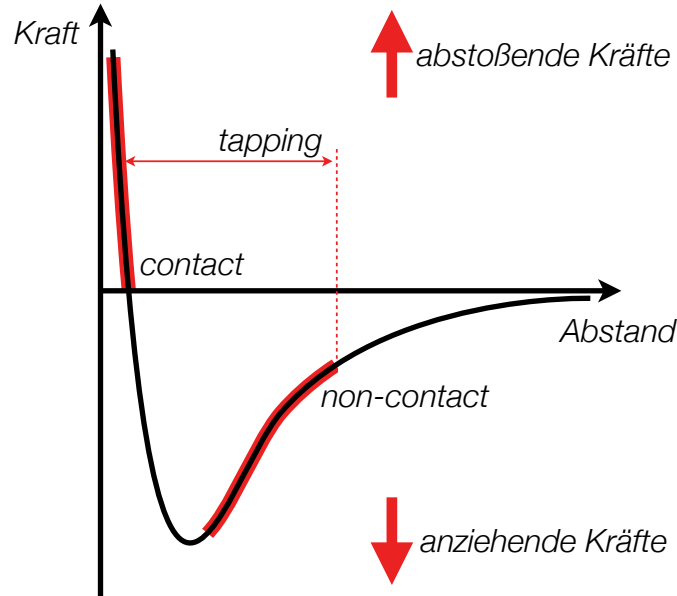


Abbildung 19: Schematische Darstellung des Lennard-Jones Potentials: Die wirkenden Kräfte in Abhängigkeit des Abstands von Sondenspitze zur Probe sind in Bezug zu den drei verschiedenen AFM-Messmodi - contact, non-contact und tapping™ - dargestellt.

Üblicherweise wird das Lennard-Jones-(12,6)-Potential zur Beschreibung herangezogen, um die Abhängigkeit der potentiellen Energie $U(r)$ vom Abstand zu veranschaulichen:

$$U(r) \propto \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \quad (2.57)$$

Hierbei ist σ ein empirischer Parameter und r der Abstand der Atome, in diesem Fall der Abstand von Spitze zu Probe. Der erste Quotient beschreibt die abstoßende Kraft, der zweite die anziehende. Für das AFM muss die gesamte potentielle Energie zwischen allen Atomen der Sondenspitze und der Probe berücksichtigt werden. Die Kraftwirkung zwischen Probe und Spitze lässt sich als Gradient der potentiellen Energie bestimmen mit Berücksichtigung der Teilchendichte n :^[128]

$$\vec{F}_{PS} = -grad \left(\int_{V_P} \int_{V_S} U(r_S - r_P) n_P(r_P) n_S(r_S) dV_S dV_P \right) \quad (2.58)$$

Aus Abbildung 19 lässt sich bereits erkennen, dass es unterschiedliche Messmethoden gibt. Für empfindliche Methoden ist der sogenannte *tapping mode*™, auch *intermit-*

tend contact mode genannt, am besten geeignet. Dieses Verfahren übt eine geringere Kraft auf die Oberfläche aus und ist weniger invasiv als der *contact mode*, ermöglicht aber dennoch exaktere Messungen als der *non-contact mode*. Im *contact mode* wird die Spitze sehr nah über der Oberfläche gerastert, sehr feine Strukturen können dabei beschädigt werden. Im *non-contact mode* hingegen ist die Spitze in vergleichsweise großer Distanz zur Probe und es kommt häufig zum Verlust des Signals durch einen zu großen Abstand von Spitze und Probe. Beim *tapping mode*TM wird der Cantilever durch ein weiteres Piezo-Element in eine Schwingung nahe dessen Resonanzfrequenz versetzt. Die Wechselwirkung mit der Probe bewirkt eine Verringerung der Schwingungsamplitude, welche für die Rückkopplungsschleife genutzt wird. Weiterhin tritt durch die Wechselwirkungen eine Phasenverschiebung auf. Die Wechselwirkungen und somit Phasenverschiebung sind materialspezifisch. Dies erlaubt eine qualitative Unterscheidung unterschiedlicher Materialien innerhalb einer Probe.

Die Resonanzfrequenz ν ist abhängig von Material und Geometrie des Cantilevers.

$$\nu = \sqrt{\frac{E b d^3}{4 l^3 m_{eff}}} \quad (2.59)$$

Hierbei ist E das Elastizitätsmodul, m_{eff} die effektive Masse, b die Breite, l die Länge und d die Dicke des Cantilevers.

2.2.2.1 Rauheitsbestimmung

Mithilfe der AFM-Messungen lässt sich die Rauheit der Oberfläche der präparierten Nanopartikelschichten sehr genau bestimmen und vergleichen. Hierzu ist es notwendig sich immer auf eine gleich große vermessene Fläche zu beziehen. Für die Rauheit gibt es verschiedene Möglichkeiten der Berechnung:

Die mittlere Rauheit R_a entspricht dem arithmetischen Mittel der Abweichung von der Mittellinie der Oberfläche.^[131]

$$R_a = \frac{1}{IJ} \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J |z(x_i, y_j) - \langle z \rangle| \quad (2.60)$$

Die quadratische Rauheit R_{RMS} hingegen entspricht dem quadratischen Mittel der Abweichungen.^[131] Dies hat zur Folge, dass die Abweichungen vom Mittelwert der Höhe der Oberfläche gewichtet betrachtet werden. Eine größere Abweichung hat mehr Einfluss auf den errechneten Wert und somit ergibt sich für R_{RMS} ein vergleichsweise größerer Wert als für R_a . Daher ist R_{RMS} nützlich um starke Abweichungen in der Oberflächentopographie mehr hervorzuheben.

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{IJ} \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (z(x_i, y_j) - \langle z \rangle)^2} \quad (2.61)$$

2.2.3 Röntgen-Kleinwinkel-Streuung (SAXS)

Die Röntgen-Kleinwinkel-Streuung (*small-angle X-ray scattering*, SAXS) ist eine Methode zur Strukturaufklärung von Metallkomplexen, synthetischen Polymeren, biologischen Makromolekülen sowie Nanopartikeln. Es werden üblicherweise Strukturen bis zu einer Größe von 100 nm untersucht, um Informationen über die Größe, Form, Orientierung und Abstände zu erhalten.^[132] Eine ähnliche Methode ist die Röntgenbeugung an Kristallen (*X-ray diffraction*, XRD) mit anderem Messbereich.

Es handelt sich grundlegend um ein Streuexperiment mit Röntgenstrahlung. Auf die Probe gestrahlte Röntgenstrahlung wird gestreut, sodass die dadurch entstehenden Sekundärwellen untereinander interferieren. Es entstehen winkelabhängige Intensitätsunterschiede der Streustrahlung. Bei der Röntgen-Kleinwinkel-Streuung ist eine Detektion der gestreuten Strahlung im Bereich kleiner Winkel für die Analyse der mesoskaligen Systeme notwendig. Mithilfe der Bragg-Gleichung (Gleichung 2.62) wird ersichtlich, wie die Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung und die Beugungsordnung n mit dem typischen Abstand der Streuzentren d und dem Streuwinkel θ in Beziehung stehen. Der Winkel und der Abstand sind reziprok voneinander abhängig.

$$n \lambda = 2 d \sin (\theta) \quad (2.62)$$

Der Aufbau besteht aus einer Strahlungsquelle, einem Kollimationssystem sowie einem Detektor. Bei der Messung wird die Probe monochromatischer Röntgenstrahlung ausgesetzt. Ein Teil dieser Strahlung wird von der Probe gestreut. Der Hauptanteil der Strahlung durchläuft die Probe ungehindert und muss durch einen *Beamstop* vor dem Detektor ausgeblendet werden, um diesen nicht zu beschädigen. Für die Integration der Daten sind der Abstand des Detektors zur Probe sowie die Wellenlänge der verwendeten Strahlung notwendig. Der Abstand kann in einem kleinen Bereich verändert werden, um das Streumuster optimal aufzunehmen. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung beträgt für eine übliche Kupfer-K α -Drehanodenquelle 0,154 nm.^[133]

Um Messungen unterschiedlicher Experimente vergleichen zu können, wird für die Streukurve der Betrag des Streuvektors $\vec{q}$ verwendet (siehe Abbildung 20).

$$\vec{q} = \frac{4 \pi}{\lambda} \sin (\theta) \quad (2.63)$$

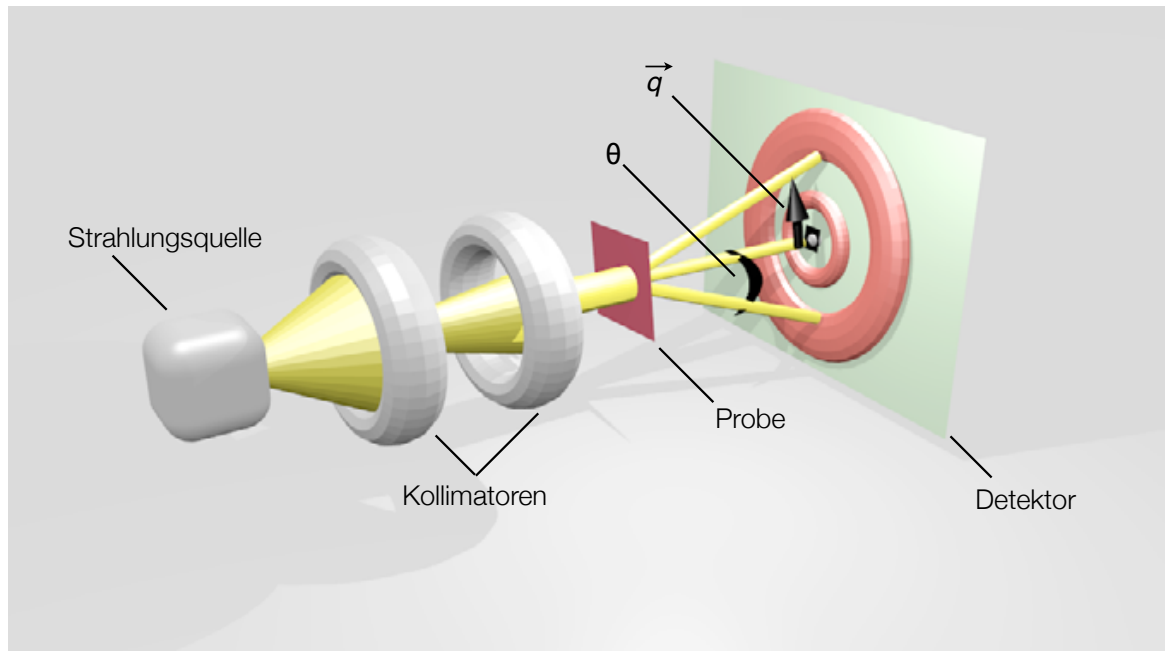


Abbildung 20: Aufbau eines Streuexperiments für SAXS-Messungen mit Messgrößen $\vec{q}$ und θ bestehend aus der Strahlungsquelle, deren Strahlung durch ein Kollimationssystem gebündelt auf die Probe gelenkt wird und von der aus die Strahlung auf den Detektor gestreut wird.

Der Atomformfaktor lässt sich allgemein durch ein Integral der Elektronendichte über dem Volumen des Atoms berechnen.

$$f(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.64)$$

Durch eine umgekehrte Fourier-Transformation kann aus dem Atomformfaktor direkt die Verteilung der Elektronendichte ermittelt werden.

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{2\pi\lambda^2} \int f(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{q} \quad (2.65)$$

Die räumliche Verteilung der Elektronendichte bei kugelförmigen Verteilungen ist nur noch vom Radius r , dem Abstand vom Zentrum, abhängig. Mit dieser Annahme erhält man folgende Gleichung 2.66 für den Atomformfaktor von sphärischen Objekten.

$$f(q) = 4\pi \int_0^\infty \rho(r) r^2 dr \quad (2.66)$$

Der Atomformfaktor ist direkt proportional zur Ordnungszahl Z eines Atoms, da $f(q)$ mit zunehmendem Atomvolumen steigt.

Zur Auswertung der Streukurven wurde das Programm *Scatter* von Professor Dr. Stephan Förster in der Version 2.5 (März 2011) verwendet, auf dessen Bedienung hier nicht weiter eingegangen werden soll.

3 Ergebnisse und Diskussion

Für die Herstellung der Schichtsysteme wurden Amin-stabilisierte Gold-Nanopartikel dargestellt. Die Ergebnisse der Synthese und die Eigenschaften der erhaltenen Gold-Nanopartikel werden im Kapitel 3.1 erläutert.

Es wurden verschiedene Techniken zur Herstellung von vernetzten Gold-Nanopartikel-Schichtsystemen untersucht. Ein etabliertes Verfahren ist das Layer-by-Layer Self-Assembly Verfahren. Mit dieser Technik lassen sich sehr dünne Schichtsysteme bis hin zu Monolagen erhalten. Die hiermit hergestellten Schichtsysteme werden im folgenden Kapitel 3.2 genauer erläutert, die Präparation im Experimentaltail in Kapitel 4.3.2. Dieses Verfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt und mit der Spin-Coating-Technik kombiniert.^[28,29,134] Neben der Herstellung sehr dünner Schichtsysteme bietet diese Kombination die Möglichkeit reproduzierbar dicke Schichtsysteme im Bereich mehrerer Hundert Nanometer Dicke herzustellen. Die Ergebnisse dieses Verfahrens sowie der elektrischen und optischen Charakterisierungen der Schichtsysteme werden in Kapitel 3.3 im Vergleich zum LbL-SA Verfahren erörtert, die Präparation wird im Experimentaltail in Kapitel 4.3.3 geschildert.

Mithilfe der Röntgen-Kleinwinkel-Streuung wurden die Ordnung der Schichtsysteme und die Abstände der Gold-Nanopartikel zueinander in Abhängigkeit der verwendeten Linker erfolgreich untersucht und werden in Kapitel 3.3.1 erläutert.

In Kapitel 3.4 wird die Möglichkeit behandelt, mit dem LbL-SC Verfahren metallisch leitende Filme aus Gold-Nanopartikeln durch Verzicht auf den Dithiol-Linker herzustellen, wodurch es möglich wäre druckbare elektronische Strukturen herzustellen.

Kapitel 3.5 behandelt die Ergebnisse der Nanoindentation an Schichtsystemen, die nach beiden Verfahren hergestellt worden sind. Die mechanischen Eigenschaften werden in Abhängigkeit der verwendeten Linkern und Nanopartikeln dargestellt.

Abschließend werden die ersten Ergebnisse zur chemischen Sensorik von Gold-Nanopartikel-Schichtsystemen mit hohen Schichtdicken in Kapitel 3.6 dargelegt.

3.1 Gold-Nanopartikel

In zwei verschiedenartigen Synthesen wurden Gold-Nanopartikel für die Herstellung der Nanopartikel-Schichtsysteme dargestellt. Für die Synthese von kleineren Gold-Nanopartikeln mit einem Durchmesser im Bereich von 4 nm wurden Gold(III)-chlorid als Edukt und Dodecylamin als Stabilisator verwendet, während hingegen für die Synthese von größeren Gold-Nanopartikeln mit einem Durchmesser im Bereich von 9 nm Tetra-chloridogoldsäure-Trihydrat und der Stabilisator Oleylamin eingesetzt wurden.^[12,78,80]

Während die größeren Gold-Nanopartikel problemlos im TEM vermessen werden konnten (Abbildung 22 exemplarisch), musste bei den kleinen Nanopartikeln zuvor ein Austausch der stabilisierenden Liganden erfolgen. Die mit Dodecylamin-stabilisierten Partikel sind unter den Bedingungen im TEM nicht stabil. Der energiereiche Elektronenstrahl führt zur Aggregation und zum Verschmelzen der Nanopartikel. Weil die kleineren Nanopartikel eine höhere Oberflächenenergie als die größeren aufweisen, neigen diese stärker zum Wachstum, um diese Energie zu verringern. Die schwach gebundenen Aminliganden können leicht von der Oberfläche gelöst werden, weswegen zur Stabilisierung der Nanopartikel ein Liganden-Austausch mit 1-Dodecanthiol erfolgte.^[29] Schwefel besitzt eine höhere Affinität zu Gold und geht daher eine festere Bindung mit Gold ein als Stickstoff.^[135] Weil dadurch die Aggregation der Partikel vermieden werden kann, wird die Untersuchung im TEM ermöglicht (Abbildung 21 exemplarisch). Die Gold-Nanopartikel konnten mit einer geringeren Größendispersion erhalten werden, als die von Leff *et al.*^[78] angegebenen 20% (Tabelle 2). Alexey Petrov beschäftigte sich während seiner Diplomarbeit^[134] intensiv mit den Synthesen und stellte fest, dass starkes

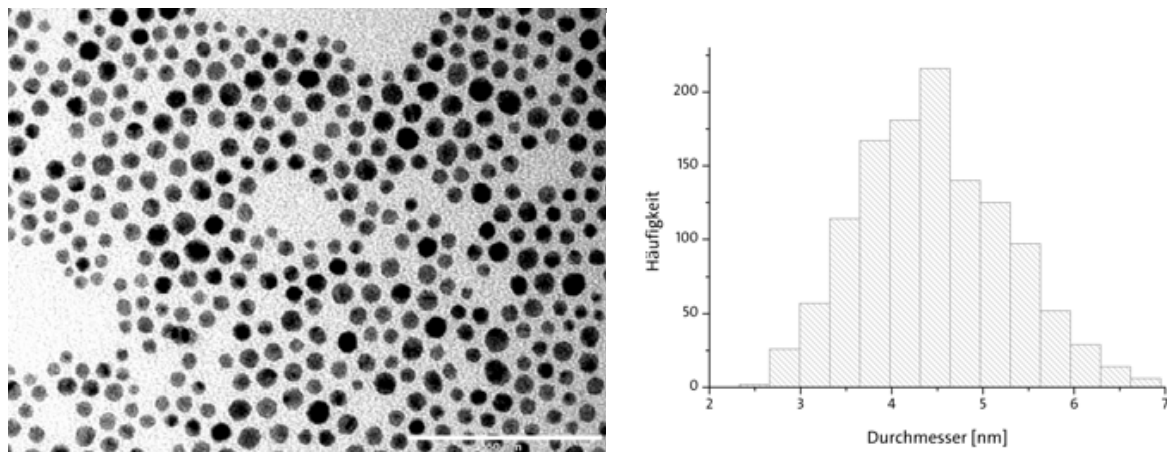


Abbildung 21: TEM-Aufnahme (Maßstabsbalken: 50 nm) von Dodecanthiol-stabilisierten Gold-Nanopartikeln (AuNP 23.1) (l.) und Darstellung des Histogramms der Größenverteilung der Partikel (r.)

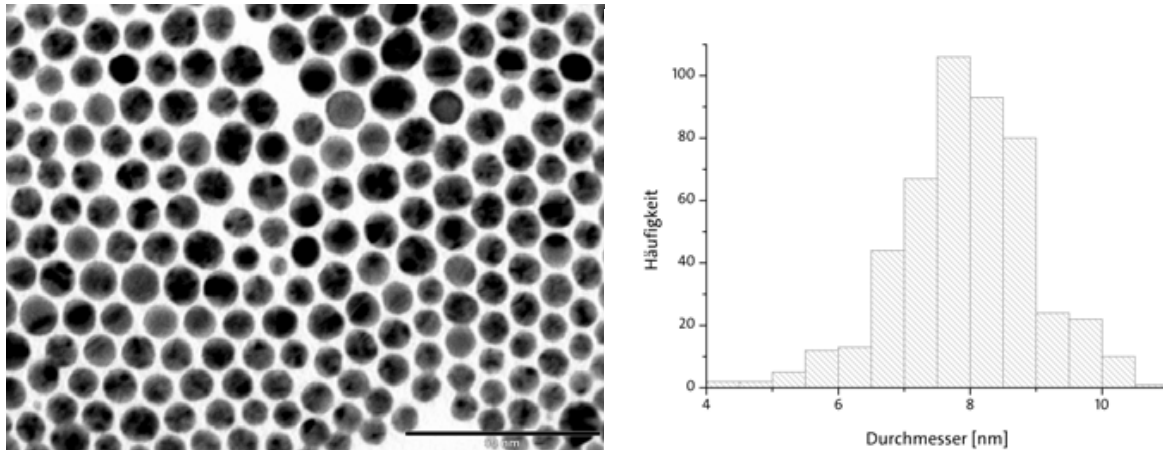


Abbildung 22: TEM-Aufnahme (Maßstabsbalken: 50 nm) von Oleylamin-stabilisierten Gold-Nanopartikeln (AuNP 25.3) (l.) und Darstellung des Histogramms der Größenverteilung der Partikel (r.)

Rühren der Lösung bei der Synthese nach Leff *et al.*^[78] für eine engere Größenverteilung sorgt. Ebenfalls trägt die Variation der Menge des Fällungsmittels Ethanol zu einer geringeren Größenverteilung bei. Allerdings sind in den Arbeiten von Leff *et al.*^[78] die Amin-Liganden nicht durch Dodecanthiol ausgetauscht worden. Daher könnte diese Änderung durch die Verringerung der Aggregation auch zu einer geringeren Größen-dispersion beigetragen haben. Die Größe der Nanopartikel bei der Synthese nach Shen *et al.*^[80] lässt sich besonders durch die Reaktionstemperatur beeinflussen. Diese Ergebnisse konnten reproduziert werden sodass unterschiedlich große Nanopartikel erhalten wurden.

Tabelle 2: Übersicht über charakteristische Daten von ausgewählten Gold-Nanopartikeln dieser Arbeit

Gold-Nanopartikel (AuNP)	Synthese nach	Durchmesser (TEM)	SPR-Maximum (in Heptan gelöst)	eingesetzt bei
O1	Shen <i>et al.</i>	(10,4 ± 0,5) nm	521 nm	LbL-SA
O2	Leff <i>et al.</i>	(3,4 ± 0,3) nm	509 nm	LbL-SA
1	Shen <i>et al.</i>	(13,7 ± ,7) nm	526 nm	LbL-SA
4.2	Leff <i>et al.</i>	(3,1 ± 0,4) nm	501 nm	LbL-SC
13.2	Leff <i>et al.</i>	(3,2 ± 0,5) nm	508 nm	LbL-SC (DDT)
14.1	Leff <i>et al.</i>	(3,2 ± 0,5) nm	507 nm	LbL-SC
18.1	Leff <i>et al.</i>	(3,8 ± 0,6) nm	516 nm	LbL-SC ohne Linker
19.1	Shen <i>et al.</i>	(10,2 ± 0,7) nm	531 nm (in Toluol)	LbL-SC ohne Linker
23.1	Leff <i>et al.</i>	(4,4 ± 0,8) nm	522 nm (in Toluol)	LbL-SC
25.3	Shen <i>et al.</i>	(7,9 ± 1,0) nm	526 nm (in Toluol)	LbL-SC

Die UV/Vis-Extinktionsspektren zeigen einen für Gold-Nanopartikel typischen Verlauf mit einem deutlich hervortretenden Maximum aufgrund der Oberflächenplasmonenresonanz. Für die kleinen Gold-Nanopartikel ergab sich ein Extinktionsmaximum zwischen 501 und 509 nm in n-Heptan. Die Extinktion der größeren Partikel ist dabei deutlicher ausgeprägt und das SPR-Maximum liegt zwischen 521 und 526 nm (Abbildung 23 exemplarisch).

Haiss *et al.* haben für die Bestimmung der Konzentration der Gold-Nanopartikel in einer Lösung eine empirische Formel (Gleichung 3.01) aufgestellt, bei der die charakteristische Extinktion bei 450 nm die Berechnung ermöglicht.^[136]

$$N = \frac{A_{450} \cdot 10^{14}}{d^2 \left[-0,295 + 1,36 e^{-\left(\frac{d-96,8}{78,2}\right)^2} \right]} \quad (3.01)$$

Hierbei wird der Durchmesser d in nm sowie die Extinktion bei 450 nm A_{450} benötigt, um die Nanopartikelanzahl N pro mL zu errechnen. Auf diese Weise erhält man eine ungefähre Angabe für die Konzentration, die für die folgenden Arbeiten angegeben wird. Diese Konzentrationsangaben sind sehr gut untereinander vergleichbar. Es ergibt sich jedoch kein verlässliches, absolutes Ergebnis.

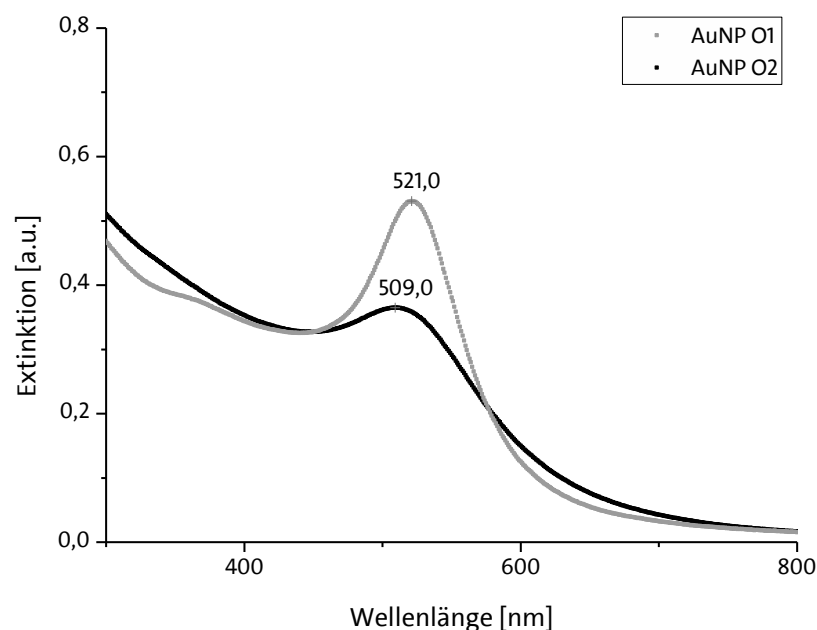


Abbildung 23: normierte Extinktionsspektren von Gold-Nanopartikeln gelöst in n-Heptan mit einem Durchmesser von 3,4 nm (AuNP O2) und 10,4 nm (AuNP O1)

Die optischen Eigenschaften der Nanopartikel durch den, für die TEM-Untersuchung bei kleinen Gold-Nanopartikeln, durchgeführten Liganden-Austausch bleiben nahezu unverändert. Die Wellenlänge des SPR-Maximums wird durch den Austausch des Dodecylamins gegen Dodecanthiol nicht verändert (Abbildung 24). Das SPR-Maximum ist durch den Austausch der Liganden leicht verbreitert, was für eine stärkere Dämpfung der SPR spricht. Der Hintergrund zeigt eine Veränderung im Bereich großer Wellenlängen. Die Normierung verstärkt diesen Effekt, welcher durch den ausgetauschten Stabilisator hervorgerufen wird.

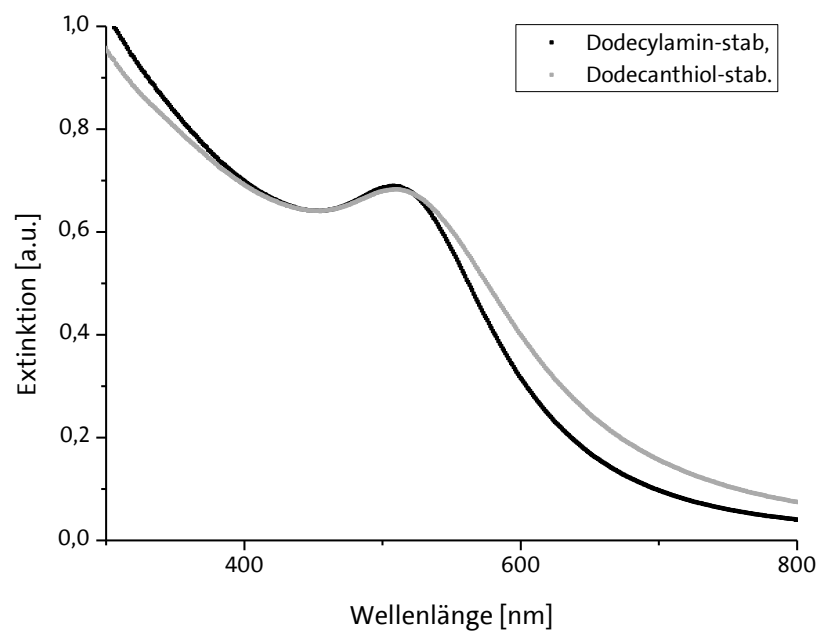


Abbildung 24: Normierte Extinktionsspektren von Gold-Nanopartikeln gelöst in n-Heptan mit einem Durchmesser von 3,2 nm (AuNP 13.2): stabilisiert mit Dodecylamin (schwarz) und nach dem Liganden-Austausch stabilisiert mit Dodecanthiol (grau). Das SPR-Maximum bleibt unverändert, der Hintergrund wird gering verändert.

3.2 Schichtsysteme durch Layer-by-Layer Self-Assembly

Das Layer-by-Layer Self-Assembly Verfahren (LbL-SA) ist ein literaturbekanntes Verfahren zur Herstellung von dünnen Schichtsystemen auf Substraten. Es wurden damit bereits erfolgreich auf Glas- und Polymersubstraten Gold-Nanopartikel vernetzt abgeschieden.^[23,27] Die Vorbereitung der Glassubstrate mithilfe einer Silanverbindung führte hier zu anfänglich inselartig und ab dem fünften Zyklus sehr gleichmäßig aufwachsenden Schichten. Es ergaben sich nach zehn Zyklen sehr homogene Schichten.

Das Silan stellt eine Ankergruppe für die Beschichtung mit Gold-Nanopartikeln dar, wodurch die Gold-Nanopartikel-Schicht kovalent mit dem Substrat verbunden ist. Um die Gold-Nanopartikel-Schichtsysteme vom Substrat ablösen zu können muss daher auf die Silanisierung verzichtet werden (Abbildung 25). In der Literatur wurde gezeigt, dass sich verschiedenste Nanopartikel an einer Phasengrenzfläche zwischen wässriger und unpolarer, organischer Phase regelmäßig anordnen und Monolagen ausbilden.^[137,138] Es wird vermutet, dass der Effekt durch die resultierende Verringerung der Oberflächenenergie der Partikel hervorgerufen wird, da auch die Größe der Partikel einen Einfluss auf die Diffusion bei der Ausbildung der Monolage hat. Durch Vorbehandeln der Glassubstrate im Sauerstoffplasma werden organische Verunreinigungen entfernt. Die anschließende Behandlung mit Peroxomonoschwefelsäure oxidiert die Oberfläche des Glases und erzeugt Silanol-Gruppen.^[139] Die Substrate werden abschließend in Wasser gewaschen und bei Entnahme bleibt ein Wasserfilm auf der gereinigten und mit Silanol-Gruppen versehenen Substratoberfläche zurück. Für den ersten Beschichtungsschritt wird das Substrat in die kolloidale Lösung aus n-Heptan und Gold-Nanopartikeln eingelegt. Die Gold-Nanopartikel lagern sich an der Grenzfläche zwischen dem Wasser/Silanol-Film auf dem Substrat und dem n-Heptan an. Die auf diese Weise vorbehandelten Substrate ließen sich erfolgreich mit Gold-Nanopartikeln beschichten. Nach dem ersten Zyklus der Beschichtung ist bereits eine flächige Bedeckung des Substrates im AFM zu erkennen (Abbildung 26).

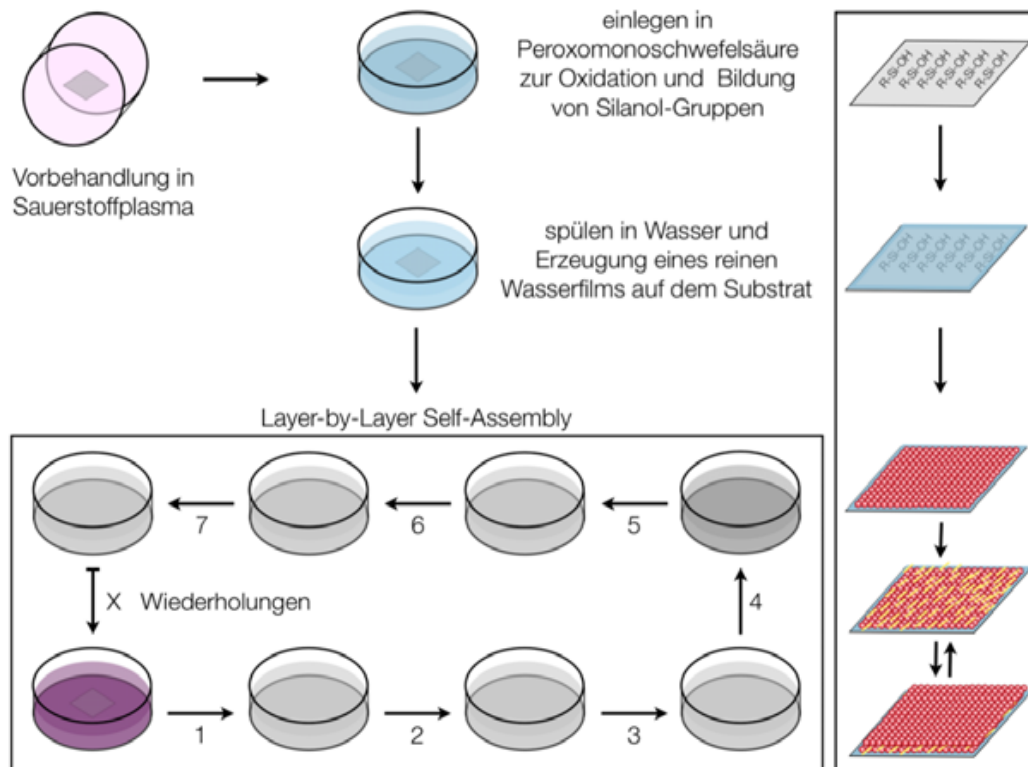


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Beschichtung nach dem Layer-by-Layer Self-Assembly Verfahren mit der Vorbehandlung durch Sauerstoffplasma und Peroxomonoschwefelsäure vor der eigentlichen Beschichtung in 8 Schritten pro Zyklus (unterer Kasten: Schematischer Verlauf eines Zyklus: Es wird nach jeder Beschichtung mit Gold-Nanopartikeln (lila) oder Linkern (dunkelgrau) das Substrat dreimal in Lösungsmittel gespült.); Im rechten Kasten ist die Beschichtung auf einem Substrat schriftweise dargestellt. Die Peroxomonoschwefelsäure oxidiert die gereinigte Oberfläche, sodass Silanol-Gruppen auf der Oberfläche verbleiben. Am Wasserfilm auf dem Substrat lagern sich die Nanopartikel regelmäßig an und werden durch die Dithiole zu einem Schichtsystem verbunden.

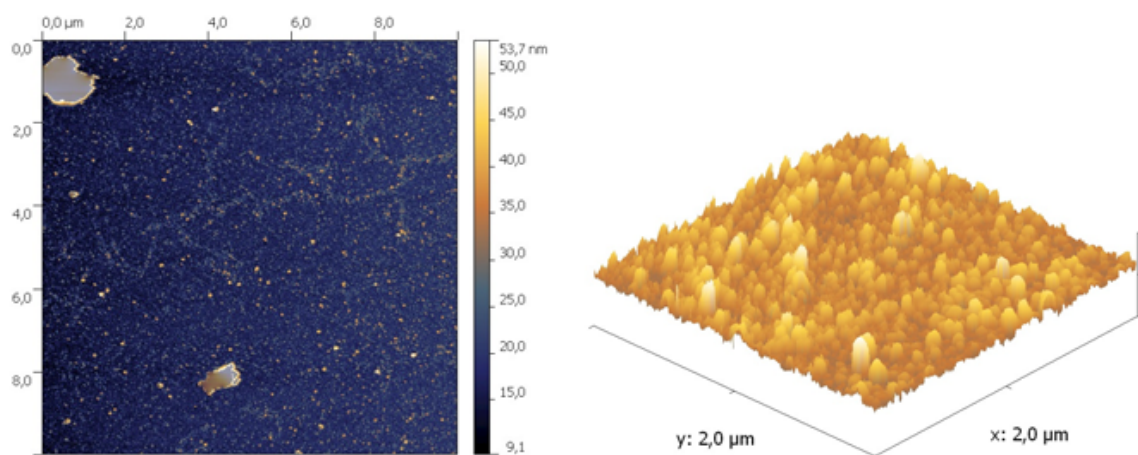


Abbildung 26: Eine Rasterkraftmikroskopische Aufnahme nach einem LbL-SA-Beschichtungszyklus mit zuerst Gold-Nanopartikeln (O1, $\varnothing = 10$ nm) und anschließend Nonan-1,9-dithiol auf einem mit Peroxomonoschwefelsäure frisch vorbehandelten Glassubstrat zeigt fast eine flächige Bedeckung des Substrats. Kleine Löcher in der Schicht verbleiben, hier als graue Flächen hervorgehoben.

Wenn die mit Peroxomonoschwefelsäure oxidierten Glassubstrate mehrere Stunden gelagert werden, bevor das LbL-SA durchgeführt wird, ist keine erfolgreiche Beschichtung der Substrate möglich. Auch nach mehreren Beschichtungszyklen ist keine gleichmäßige Bedeckung der Substrate zu erreichen. Dies spricht für die Annahme, dass sich die Gold-Nanopartikel an dem Wasser/Silanol-Film anlagern. Bei längerer Lagerungszeit können die Silanol-Gruppen kondensieren und es können sich Verunreinigungen in dem sich ausdünnenden Wasserfilm ablagern. Die Verwendung des Linkers oder der Gold-Nanopartikel für die erste Beschichtung hat keinen deutlichen Einfluss auf die Schichtbildung (Tabelle 3).

Tabelle 3: Schichtdickenvergleich bei der Beschichtung durch LbL-SA mit Nonandithiol und Gold-Nanopartikeln in n-Heptan-Lösungen auf mit Peroxomonoschwefelsäure oxidierten Glassubstraten

Zyklen	AuNP	1. Beschichtung mit	Schichtdicke	Rauheit (R_a) auf $2 \mu\text{m}^2$
15	10,4 nm	AuNP	140 nm	16 nm
15	10,4 nm	NDT	118 nm	10 nm
20	10,4 nm	AuNP	220 nm	16 nm
20	10,4 nm	NDT	200 nm	8 nm

Mit dem Ziel, möglichst hohe Schichtdicken zu erreichen, wurden für diese Versuche Gold-Nanopartikel mit einem Durchmesser von ≈ 10 nm verwendet. Bei der Beschichtung ließ sich mit jedem Zyklus etwa eine Monolage abscheiden (Tabelle 3). Die Schichtdicken entsprechen ungefähr dem Durchmesser der Nanopartikel multipliziert mit der Zyklenanzahl. In den Arbeiten von Joseph *et al.* wurden Gold-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 3 nm auf silanisierten Glassubstraten abgeschieden. Dabei ergaben geringere Schichtdickenzuwächse pro Zyklus.^[27] Die unterschiedliche Substratvorbereitung und die kleineren Dispersionskräfte bei kleineren Partikeln führen hierbei vermutlich zu einem Inselartigen Wachstum der Schichten auf den Substraten.^[71] Die oxidierende Vorbehandlung ermöglicht eine flächige Anlagerung der Nanopartikel bereits beim ersten Beschichtungszyklus. Auf dieser Lage können sich die weiteren ebenso flächig anlagern.

Nach 20 Beschichtungszyklen ergibt sich eine gleichmäßige Beschichtung. Die REM-Abbildungen zeigen auch über eine große Fläche eine gleichmäßige Schicht (Abbildung 27). Die Nanopartikel sind bei stärkerer Vergrößerung noch zu erkennen und formen

größere Cluster in den Schichtsystemen. Die Schichtdicke und Rauheit wurde mittels AFM-Messungen bestimmt. Auch hier sind die vereinzelt hervortretenden Cluster zu erkennen (Abbildung 28). Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde ein Teil der Schicht mit einer Kanüle mechanisch entfernt. In der Abbildung ist die glatte Glasoberfläche des Substrats zu erkennen, welche nicht durch die Kanüle beschädigt wird. Die Schichtdicke lässt sich an der entstehenden Kante bestimmen (Abbildung 28 oben rechts).

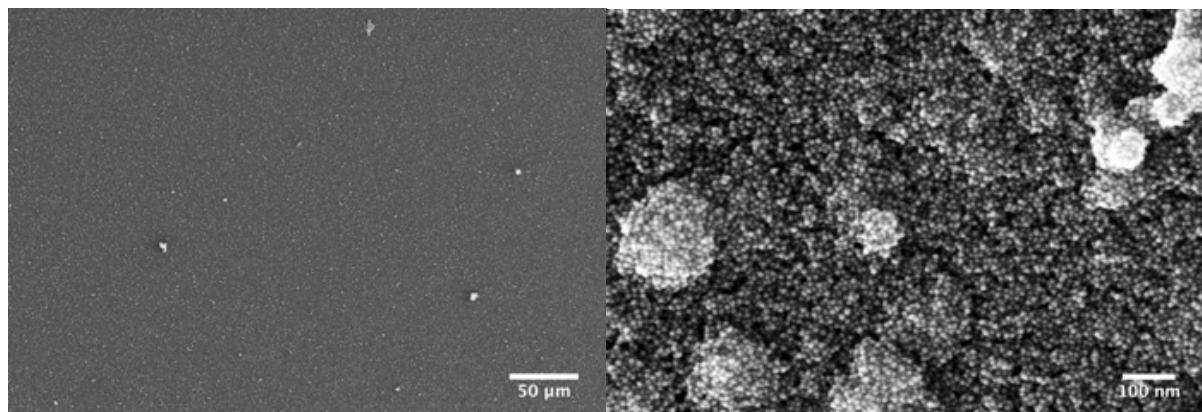


Abbildung 27: Raster-Elektronen-Mikroskopische Abbildung eines Gold-Nanopartikel Schichtsystems vernetzt mit Nonan-1,9-dithiol nach 20 Zyklen des LbL-SA Verfahrens auf einem mit Peroxomonoschwefelsäure vorbehandelten Glassubstrat (Partikel O1). In der Übersicht (l.) ist die ebene Oberfläche zu erkennen. In der Vergrößerung (r.) sind die einzelnen Gold-Nanopartikel zu erkennen, die größere Cluster formen.

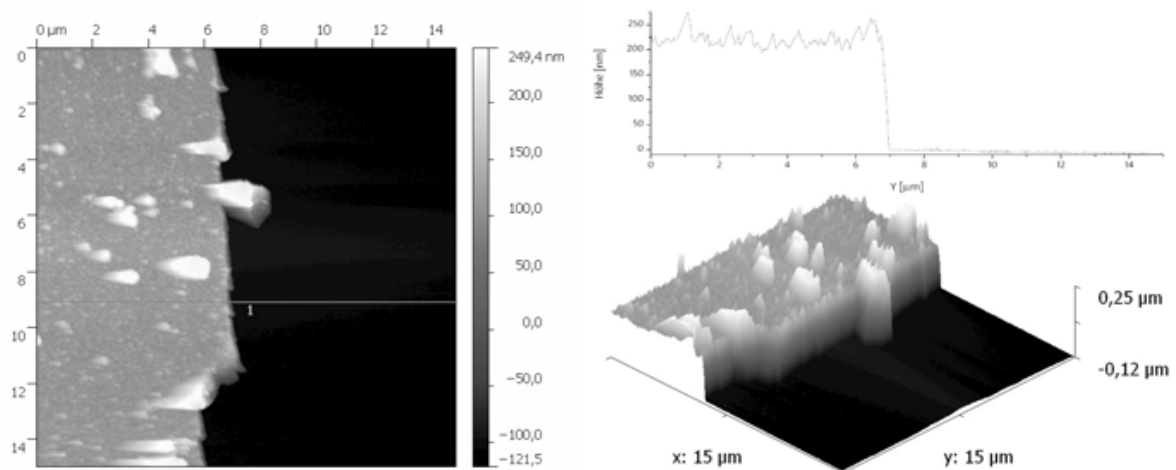


Abbildung 28: Die Rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines Gold-Nanopartikel Schichtsystems vernetzt mit Nonan-1,9-dithiol nach 20 Zyklen des LbL-SA Verfahrens auf einem mit Peroxomonoschwefelsäure vorbehandelten Glassubstrat zeigt eine flächige Bedeckung des Substrats (Partikel O1). Das Profil zeigt die Stufenhöhe zur Bestimmung der Schichtdicke und die geringe Rauheit der Oberfläche. Artefakte sind durch die nicht staubfreie Probenhandhabung zu erkennen.

3.2.1 Freistehende Schichtsysteme

Die Gold-Nanopartikel-Schichtsysteme ließen sich vollständig durch Unterätzen mit Natronlauge von den Glassubstraten lösen.^[26,140] Durch vorsichtige Unterschichtung der in einem Gefäß liegenden Substrate mit 0,1 - 1 M Natronlauge gelang die Ablösung. Je höher die Konzentration der Natronlauge desto schneller erfolgt die Ablösung. Das Substrat löst sich dabei von der Gold-Nanopartikelschicht und sinkt auf den Gefäßboden. Das Gold-Nanopartikel-Schichtsystem bleibt als Film auf der Natronlauge schwimmend zurück.

Die Natronlauge wurde vorsichtig durch mehrmaliges Austauschen durch Wasser ersetzt, bevor die Schichtsysteme auf ein anderes Substrat aufgenommen wurden, um Störungen durch trocknendes Natriumhydroxid zu vermeiden. Schichtsysteme ab drei Zyklen ließen sich erfolgreich vom Substrat durch Natronlauge ablösen, unabhängig von der Größe der verwendeten Nanopartikel. Dünnere Schichtsysteme zerfielen in kleinste Bruchstücke, weil in diesem Fall die Vernetzung nicht stark genug war und daher die Schichtsysteme der Belastung durch das Ablösen nicht stand hielten.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Schichtsystemen, die nach Ablösung vom Glas auf einen Silizium-Wafer überführt wurden sind in Abbildung 29 dargestellt. Im Vergleich mit dem Substrat gebundenen Schichtsystem (Abbildung 27) ist keine Veränderung der Struktur durch das Ablösen und Transferieren zu erkennen. In Abbildung 30 ist eine schräge Aufsicht gezeigt. Die Bildung größerer Cluster der Gold-Nanopartikel ist über die gesamte Fläche zu erkennen.

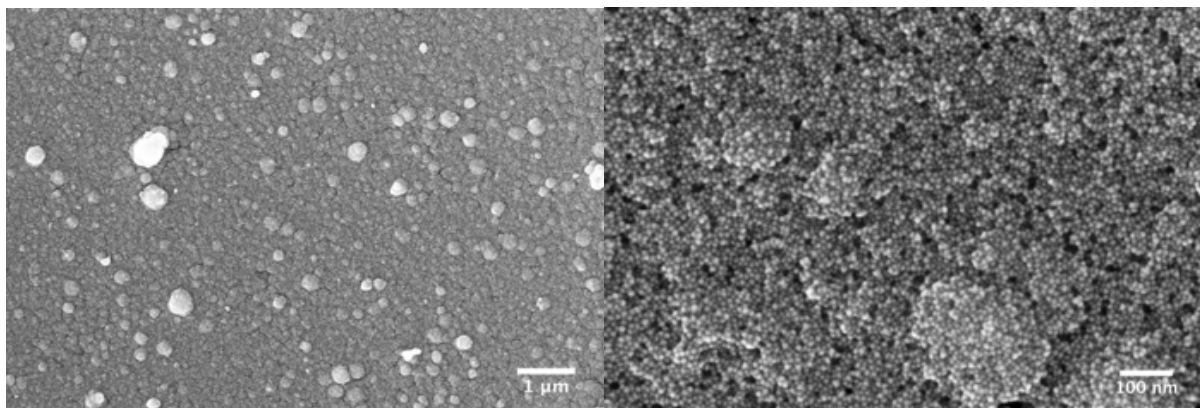


Abbildung 29: Raster-Elektronen-Mikroskopische Abbildung eines Gold-Nanopartikel (O1) Schichtsystems nach 20 Zyklen des LbL-SA Verfahrens nach Ablösung und Transfer auf ein Silizium-Substrat. In der mittelgroßen Übersicht (l.) ist eine ebene Oberfläche mit einzeln hervorstechenden Clustern zu erkennen. Die Vergrößerung (r.) zeigt die einzelnen Gold-Nanopartikel, die größere Cluster formen.

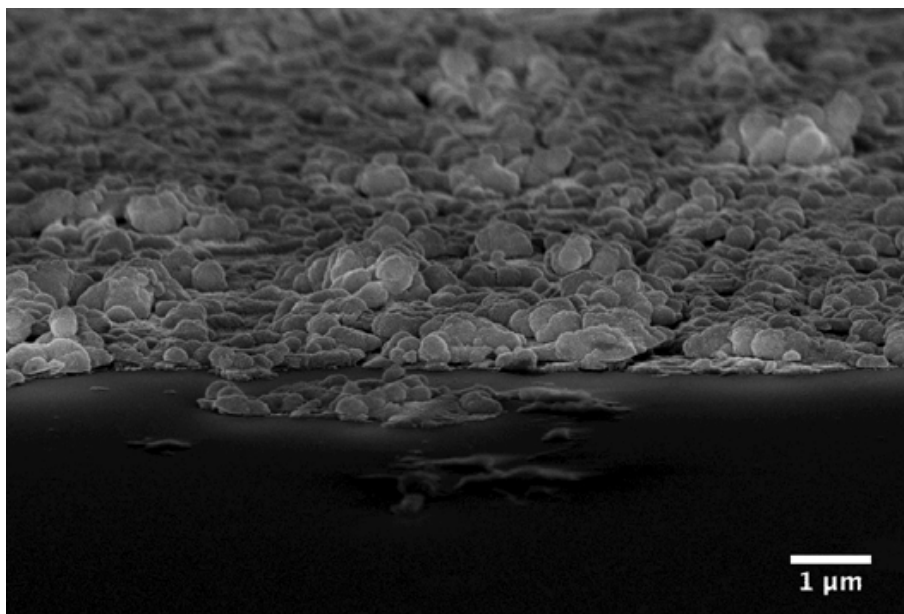


Abbildung 30: Raster-Elektronen-Mikroskopische Abbildung einer Kante eines Gold-Nanopartikel (O1) Schichtsystems nach 20 Zyklen des LbL-SA Verfahrens nach Ablösung und Transfer auf ein Silizium-Substrat. In der schrägen Aufsicht im 80° Winkel ist die Cluster-Bildung der Partikel deutlich zu erkennen, welche die raue Oberfläche hervorrufen.

Diese abgelösten Schichtsysteme ließen sich zur weiteren Untersuchung auf TEM-Netzchen übertragen, wodurch es möglich wurde, die freistehenden Schichtsysteme direkt im TEM zu betrachten. Hierbei wurden Kupfer-TEM-Netzchen ohne zusätzlichen Kohlenstofffilm verwendet. Die Schichtsysteme selbst überspannen die Maschen der TEM-Netzchen. Bei den Schichtsystemen der 10 nm großen Gold-Nanopartikel mit drei Zyklen konnten die einzelnen Nanopartikel abgebildet werden. Bei höheren Zyklenzahlen hingegen ist keine Abbildung mehr möglich, da der Elektronenstrahl die Probe nicht durchdringt.

Abbildung 31 zeigt eine Aufnahme eines Schichtsystems nach drei Beschichtungszyklen von 10 nm großen Gold-Nanopartikeln. Abbildung 32 zeigt einen Ausschnitt des gleichen Schichtsystems. Die einzelnen Nanopartikel sind noch klar definiert zu erkennen. Als durchscheinende Umhüllung ist die zu erwartende organische Matrix des Linkers auf den Abbildungen zu sehen. Die Partikel sind somit durch einen Überschuss der Dithiole miteinander zu einer Schicht verbunden. Durch den energiereichen Elektronenstrahl werden die Schichtsysteme bei der Messung verändert. Die organische Matrix wird durch den Elektronenstrahl verdampft, sodass die Partikel aggregieren, ähnlich dem zuvor beschriebenen Verhalten der kleinen Amin-stabilisierten Nanopartikel bei der TEM-Untersuchung. Daher konnten nur Abbildungen der großen Partikel

erhalten werden. Bei diesen tritt der Effekt erst nach einigen Sekunden ein, sodass bei zügiger Arbeit eine Abbildung möglich ist.

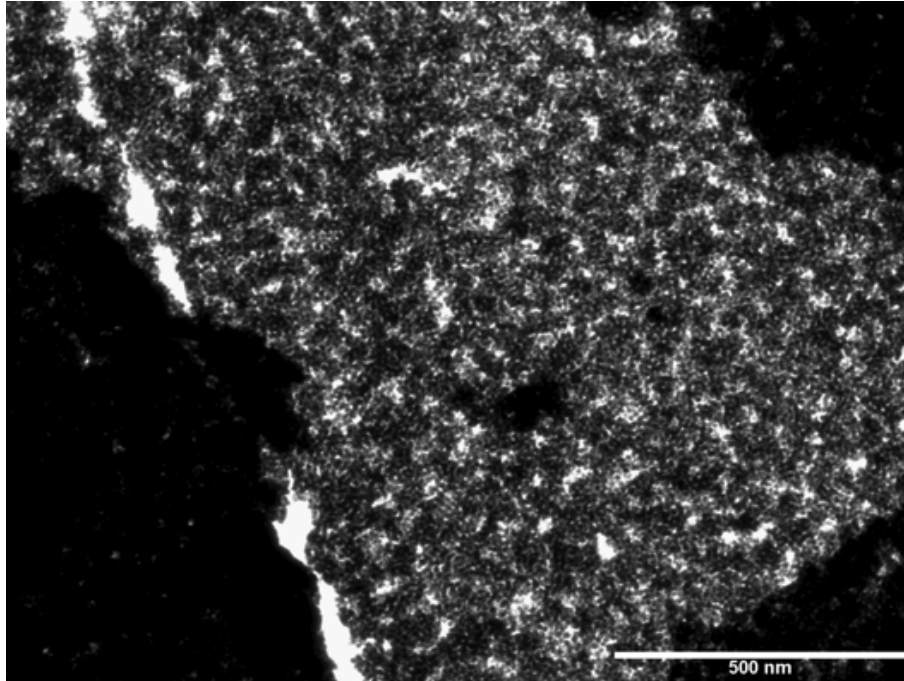


Abbildung 31 TEM-Aufnahme eines Dreizyklens Layer-by-Layer Self-Assembly Schichtsystems aus Gold-Nanopartikeln (10 nm) vernetzt mit Nonan-1,9-dithiol, frei stehend über einem Loch eines TEM-Netzchens.

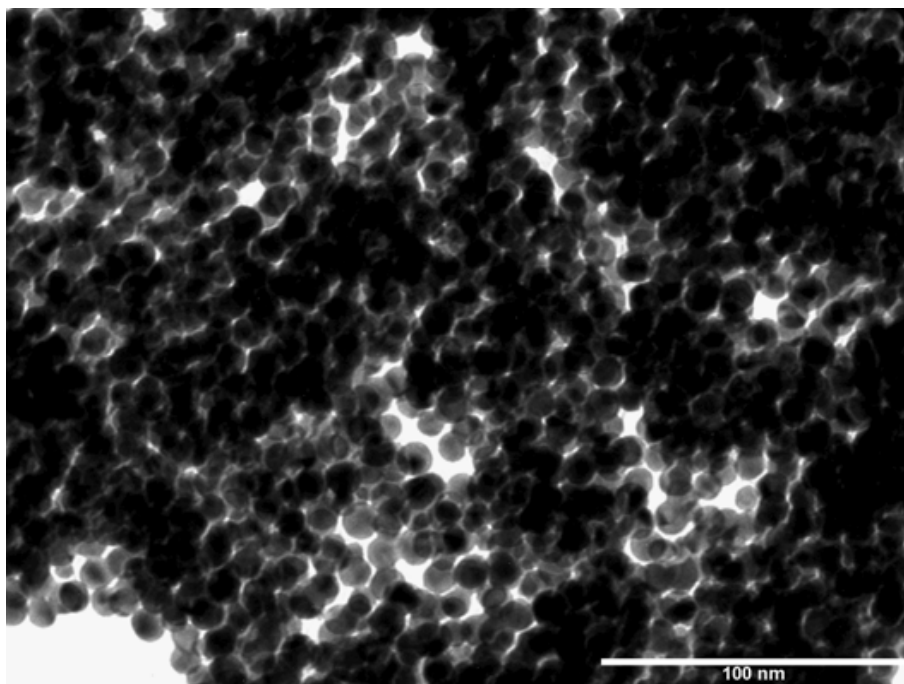


Abbildung 32 TEM-Aufnahme eines Dreizyklens Layer-by-Layer Self-Assembly Schichtsystems aus Gold-Nanopartikeln (10 nm) vernetzt mit Nonan-1,9-dithiol, frei stehend über einem Loch eines TEM-Netzchens.

Mithilfe der Layer-by-Layer Self-Assembly Technik ließen sich die Schichtsysteme zwar sehr reproduzierbar herstellen, jedoch war es nicht möglich, Schichtsysteme mit einer Dicke von mehr als 200 nm zu erhalten. Diese Schichtstärken sind sowohl für ablösbare Schichtsysteme interessant als auch für die mechanischen Messungen notwendig.

Ein einzelner Beschichtungszyklus dauert mindestens 15 Minuten, sodass hohe Schichtdicken einen ganzen Arbeitstag übersteigen würden. Die Zwischenlagerung über Nacht unter Stickstoff-Atmosphäre erwies sich als nicht erfolgreich. Das Lösungsmittel verdampft und führt zu einer Trocknung der Proben. Diese trocken gelagerten, beschichteten Substrate ließen sich am nächsten Tag nicht weiterverarbeiten. Die Dithiole an der Schichtoberfläche stehen nach mehreren Stunden trockener Lagerung scheinbar nicht mehr für die Aufbringung weiterer Gold-Nanopartikel zur Verfügung. Aus diesem Grund musste eine andere Technik entwickelt werden, mit der es möglich ist, höhere Schichtdicken in kürzerer Zeit aber vergleichbarer Reproduzierbarkeit zu erhalten. Alternativ wäre eine Automatisierung eine Möglichkeit das LbL-SA Verfahren für hohe Schichtdicken zu ermöglichen.

3.3 Schichtsysteme durch Layer-by-Layer Spin-Coating

Um die größten Nachteile, hoher Zeitaufwand, hoher Verbrauch von Lösungsmitteln und die Beschränkung auf Schichtsysteme von maximal 20 Monolagen, der Layer-by-Layer Self-Assembly Technik zu beseitigen, sollte das Verfahren weiterentwickelt werden. Die resultierende Schichtdicke von maximal 80-200 nm, je nach Größe der eingesetzten Nanopartikel, ist im Hinblick auf die geplanten mechanischen Charakterisierungen durch die Nanoindentation zu gering, da hierfür eine Schichtdicke von mindestens 300 nm notwendig ist. Zum Aufbau dickerer Beschichtungen musste die Zeit für das Aufbringen der Schichten verkürzt werden, ohne dabei die Reproduzierbarkeit einzubüßen. Im Rahmen der Bachelorarbeit von Hendrik Schlicke^[28] wurden verschiedene Möglichkeiten der Kombination der LbL-SA-Technik und der Rotationsbeschichtung (Spin-Coating) untersucht. Ein Herstellungsweg trat dabei deutlich als der effizienteste hervor: Das Layer-by-Layer Spin-Coating (LbL-SC).^[29] Auf ein auf dem Spin-Coater rotierendes Substrat werden abwechselnd Gold-Nanopartikel-Lösung und Linker-Lösung appliziert (Abbildung 33). Anschließend werden die Substrate für zehn Stunden in die entsprechende Linker-Lösung zur weiteren Vernetzung eingelegt. Die im folgenden Kapitel beschriebenen Schichtsysteme sind mithilfe dieses neu entwickelten Beschichtungsverfahrens hergestellt worden.^[29]

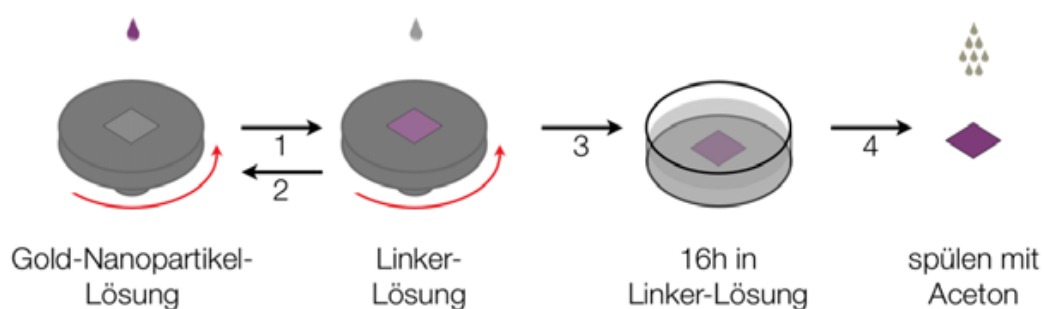


Abbildung 33: Schematische Darstellung des Layer-by-Layer Spin-Coating Verfahrens: Die Beschichtungen mit Gold-Nanopartikeln bzw. der Linker-Lösung ergeben zusammen einen Zyklus der Beschichtung und werden wiederholt durchgeführt. Anschließend wird das beschichtete Substrat in der entsprechenden Linker-Lösung über Nacht gelagert und abschließend mit Aceton gespült.

Weil die Beschichtungslösungen nur direkt auf dem Substrat miteinander in Kontakt gebracht werden ist eine Aggregation der Nanopartikel in der Gold-Nanopartikel-Lösung durch Vermischung mit der Linker-Lösung ausgeschlossen. Daher sind Waschschritte beim LbL-SC Verfahren gegenüber dem LbL-SA Verfahren nicht notwendig,

sodass viel Zeit eingespart wird. Pro Beschichtungszyklus werden maximal 90 Sekunden benötigt (Tabelle 4). Mit einer Synthese-Charge der Nanopartikel können mehr Beschichtungen erfolgen als mit dem LbL-SA-Verfahren, weil nur 8 μL Lösung pro Zyklus notwendig sind. Insbesondere im Hinblick auf die Vergleichbarkeit einer Probenserie ist dies von Bedeutung, weil sich mehr Proben mit der identischen Nanopartikelcharge herstellen lassen.

Tabelle 4: Verbrauch und Zeitaufwand der beiden Beschichtungsverfahren

	LbL-SC	LbL-SA
Zeit pro 5 Zyklen	8 min	35 min
Zuwachs pro Zyklus	Mono- bis Multilagen	maximal Monolagen
AuNP Menge pro 5 Zyklen	40 μL ($c \approx 0,2 \text{ mM}$)	250 μL ($c \approx 0,2 \text{ mM}$)
Schichtdicke pro Zyklus	1-3-facher AuNP Durchmesser	max. 1-facher AuNP Durchmesser

Durch die Wahl der Konzentration der Gold-Nanopartikel-Lösung und der Konzentration der Linker-Lösung lassen sich die Eigenschaften der präparierten Beschichtungen beim Spin-Coating steuern.^[141-143] In Abbildung 34 ist der Einfluss der Konzentration dieser Lösungen auf den reziproken Schichtwiderstand und die optische Dichte dargestellt. Die Konzentration der Linker innerhalb des Bereichs von 0,5 bis 15 mM hat hierbei deutlichen Einfluss auf den resultierenden Leitwert. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde eine Konzentration von $c_{DT} = 7,4 \text{ mM}$ als Standard eingesetzt. Bei dieser Konzentration ließen sich der Schichtaufbau und die resultierende Schichtdicke reproduzieren und die Proben wiesen eine spezifische Leitfähigkeit im Bereich von 0,1 bis 1000 $\frac{1}{\Omega\text{m}}$ auf. Eine geringere Konzentration führte zwar zu einer höheren Leitfähigkeit, aber auch zu einer starken Koaleszenz der Partikel. Durch XRD-Messungen wurde der Zusammenhang der Koaleszenz mit den Linkern belegt. Als Standardkonzentration der Gold-Nanopartikel wurde eine Konzentration von $c_{AuNP} = 0,14 \text{ mM}$ gewählt. Die optische Dichte der resultierenden Beschichtung wird durch die Konzentration der Gold-Nanopartikel-Lösung beeinflusst, wie in Abbildung 34 zu erkennen ist.^[29] Durch die Syntheseparameter ist die Konzentration der Gold-Nanopartikel begrenzt und liegt üblicherweise bei etwa 0,2 mM. Durch die Wahl einer etwas geringeren Konzentration kann diese nach der Synthese genau eingestellt werden. Bei der Konzentration von $c_{AuNP} = 0,14 \text{ mM}$ lassen sich Multilagen mit jedem Beschichtungszyklus abscheiden,

sodass in kurzer Zeit Schichtdicken von mehreren Hundert Nanometern erhalten werden.^[29]

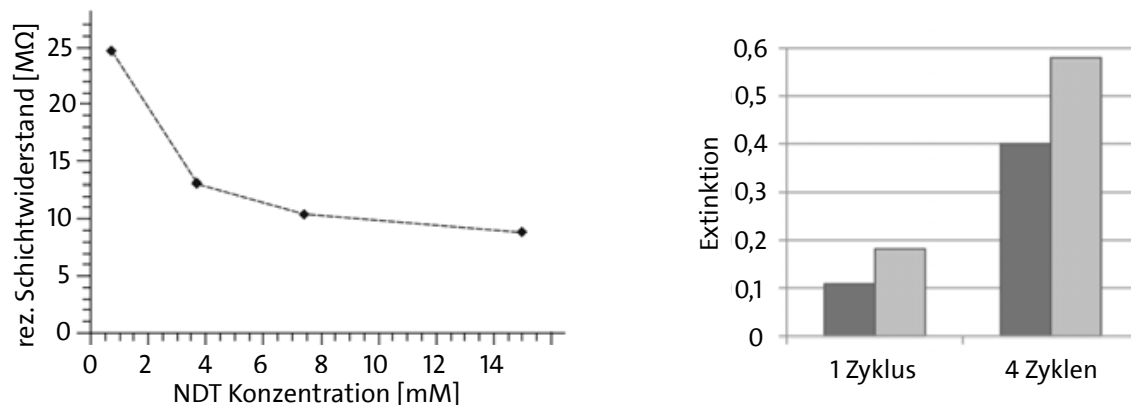


Abbildung 34: Der Einfluss der Konzentrationen der Lösungen auf Schichtsysteme von Gold-Nanopartikeln ($d = 3,1$ nm) vernetzt mit Nonan-1,9-dithiol: (l.) reziproker Schichtwiderstand nach 4 Beschichtungszyklen aufgetragen gegen die Konzentration der verwendeten Linker-Lösung. Mit steigender Konzentration sinkt der Leitwert. (r.) SPR-Extinktionsmaxima der Schichtsysteme nach 1 bzw. 4 Zyklen mit unterschiedlicher Konzentration der Gold-Nanopartikel-Lösung von 0,07 mM (dunkelgrau) und 0,14 mM (hellgrau). Mit steigender Konzentration steigt die Extinktion aufgrund höherer Schichtdicke. Aus ^[29] mit freundlicher Genehmigung von IOP Publishing Ltd. 2011.

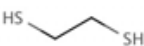
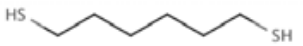
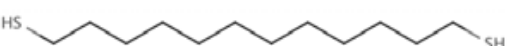
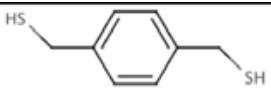
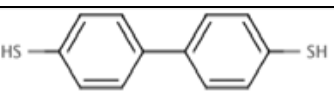
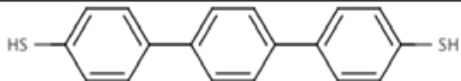
Für das Spin-Coating muss ein leicht flüchtiges Lösungsmittel verwendet werden, damit die Beschichtung schnell trocknet. Andernfalls würden die Partikel in der noch vorhandenen Lösung weiter nach außen auf dem Substrat verlagert werden und eine gleichmäßige Beschichtung wäre nicht möglich. ^[141,142] Die Gold-Nanopartikel lassen sich sowohl in Heptan als auch in Toluol lösen, welche aufgrund der recht hohen Flüchtigkeit bei Raumtemperatur geeignete Lösungsmittel für das Spin-Coating sind.

In der Literatur sind mit dem LbL-SA Verfahren hergestellte Schichtsysteme aus Gold-Nanopartikeln und organischen Dithiolen bereits untersucht und beschrieben worden.^[27] Die elektrischen und optischen Eigenschaften solcher Filme sollten systematisch mit denen der Schichtsysteme, die nach dem neuen LbL-SC Verfahren hergestellt wurden, verglichen werden. Hierzu wurden kleine Gold-Nanopartikel von 3 - 5 nm, wie in der Literatur bereits beschrieben, und zusätzlich größere mit 8 - 10 nm Durchmesser verwendet. Weiterhin sollte der Einfluss des Linkers auf die mechanischen Eigenschaften der Schichtsysteme untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden zusätzlich zu Alkandithiolen auch starrere Phenylendithiole untersucht und die Länge der Linker variiert (Tabelle 5). Es konnten erfolgreich Beschichtungen mit fünf unterschiedlichen Linkerverbindungen durchgeführt werden. Neben Nonan-1,9-dithiol (NDT) wurden auch

Ethan-1,2-dithiol (EDT), Hexan-1,6-dithiol (HDT), Dodecan-1,12-dithiol (DDT) und Benzol-1,4-dimethanthiol (BDT) untersucht.

Die Löslichkeit des Linkers ist entscheidend für eine erfolgreiche Beschichtung: Der Linker muss sich in einem für die Gold-Nanopartikel ungeeigneten Lösungsmittel lösen lassen, damit bei der alternierenden Beschichtung die Nanopartikel nicht wieder abgelöst werden. Alkohole sind die bevorzugte Wahl, da sich die Amin-stabilisierten Nanopartikel nicht darin lösen. Bis auf Dodecan-1,12-thiol sind die Alkandithiole mit der eingesetzten Konzentration von $c_{DT} = 7,4 \text{ mM}$ problemlos in Methanol löslich. Methanol besitzt einen höheren Dampfdruck (130 hPa) als Heptan (50 hPa) und Toluol (30 hPa), verhält sich aber ähnlich beim Spin-Coating. Die Löslichkeit von DDT in Methanol ist geringer. Es musste daher eine Mischung bestehend aus 80% Methanol und 20% Tetrahydrofuran (THF) für die Beschichtung verwendet werden, um vergleichbare Beschichtungserfolge zu erhalten. THF löst die Gold-Nanopartikel und kann daher nur in kleinen Anteilen verwendet werden.

Tabelle 5: Übersicht der in dieser Arbeit als Linker verwendeten Alkandithiole

Linker		Molare Masse [g/mol]	Länge ^A [nm]	Löslichkeit
Ethan-1,2-dithiol (EDT)		94,20	0,45	Methanol
Hexan-1,6-dithiol (HDT)		150,31	0,95	Methanol
Nonan-1,9-dithiol (NDT)		192,39	1,33	Methanol
Dodecan-1,12-dithiol (DDT)		234,47	1,72	Methanol / THF 80% / 20%
Benzol-1,4-di- methanthiol (BDT)		170,30	0,79 (anti)	Methanol
Biphenyl-4,4'- dithiol		218,34	1,08	geringfügig in THF löslich
p-Terphenyl-4,4''- dithiol		294,43	1,51	Nicht löslich

^A Die Geometrie der Moleküle und die Moleküllänge von Schwefel zu Schwefel wurden durch das B3LYP-Funktional und das Ahlrichs-TZV-Basisset mit der Simulationssoftware ORCA berechnet.

Biphenyl-4,4'-dithiol konnte nur in THF geringfügig gelöst werden, jedoch nicht vollständig in der gewählten Konzentration von $c_{DT} = 7,4 \text{ mM}$, sodass Rückstände mithilfe eines Spritzenfilters abfiltriert werden mussten. Eine Beschichtung ist daher nur eingeschränkt möglich, weil die Gold-Nanopartikel während der Beschichtung mit Biphenyl-4,4'-dithiol als Linker durch das THF wieder teilweise abgelöst werden. Das Schichtwachstum ist aus diesem Grund geringer und ungleichmäßig, wie die Extinktionsspektren zeigten. p-Terphenyl-4,4''-dithiol ließ sich nicht als Linker einsetzen, weil es sich in keinem für Spin-Coating geeigneten organischen Lösungsmittel lösen ließ. Daher wurden beide nicht weiter eingesetzt.

3.3.1 Partikelabstände innerhalb der Schichtsysteme

Mithilfe von Röntgen Kleinwinkelstreuung ist es möglich die tatsächlichen Abstände von Nanopartikeln innerhalb einer Probe zu bestimmen.^[132] Zu diesem Zweck wurden die Proben der mit 18 Zyklen beschichteten Substrate vermessen. Die Messungen zeigen, dass die Struktur der Gold-Nanopartikel-Schichtsysteme durch die verwendeten Linker beeinflusst wird. Bei Einsatz kleiner Gold-Nanopartikel (Partikel 23.1) ist es möglich gewesen, die gemessenen Kurven durch Kurvenanpassung auszuwerten (Abbildung 35 bis Abbildung 37). Die kleinen Gold-Nanopartikel werden durch die Dithiole durch feste Bindungen über die Linker stabilisiert. Für die Schichtsysteme aus den größeren Partikeln konnte keine klare Einheitszelle aus den Streuspektren festgestellt werden. Gold-Nanopartikel mit einem Durchmesser von mehr als 8 nm (Partikel 25.3) liegen in den Schichtsystemen also ungeordnet vor. Die große Oberfläche lässt weitaus mehr Möglichkeiten der Vernetzung zu, was zu einer insgesamt ungleichmäßigeren Verteilung führt. Die Abweichung der Kurvenanpassung von der gemessenen Streukurve bei

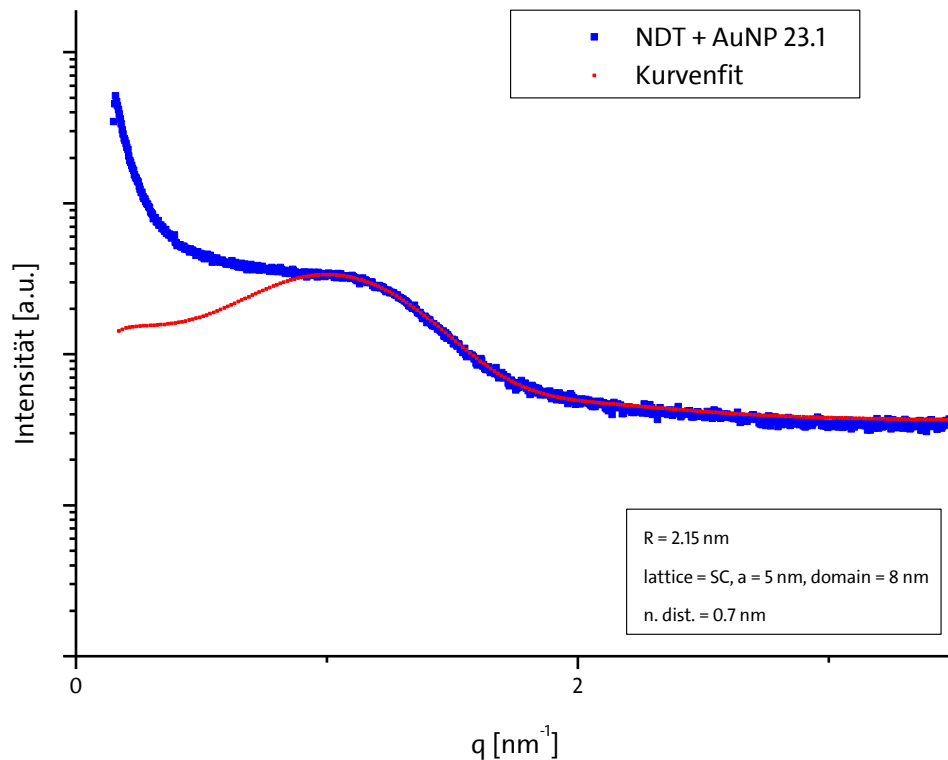


Abbildung 35: Gemessene (blau) und berechnete (rot) SAXS-Streukurve von einem Gold-Nanopartikel-Schichtsystem aus kleinen Gold-Nanopartikeln (23.1) vernetzt mit Nonan-1,9-dithiol mit 18 Zyklen der Beschichtung nach dem LbL-SC Verfahren.

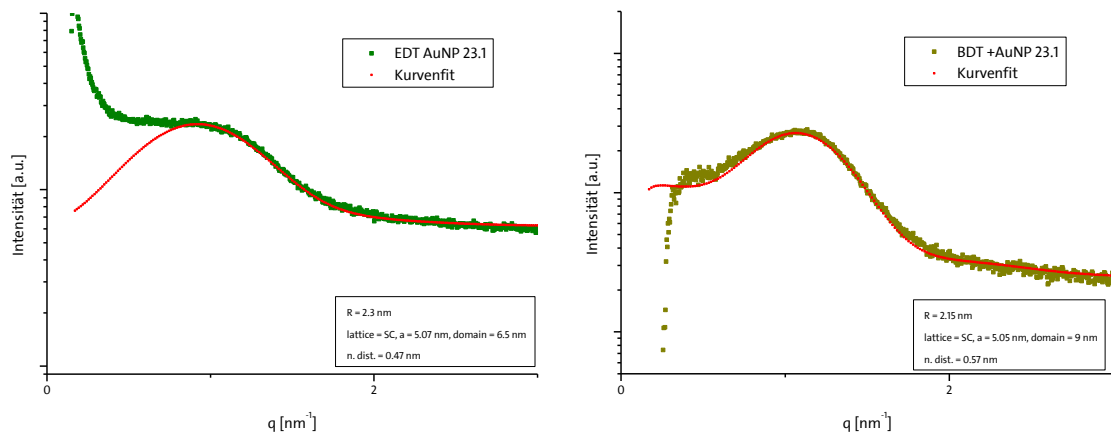


Abbildung 36: gemessene und berechnete SAXS-Streukurve von einem Gold-Nanopartikel-Schichtsystem aus kleinen Gold-Nanopartikeln (23.1) vernetzt mit Ethan-1,2-dithiol (l.) bzw. Benzol-1,4-dimethanthiol (r.) mit 18 Zyklen der Beschichtung nach dem LbL-SC Verfahren.

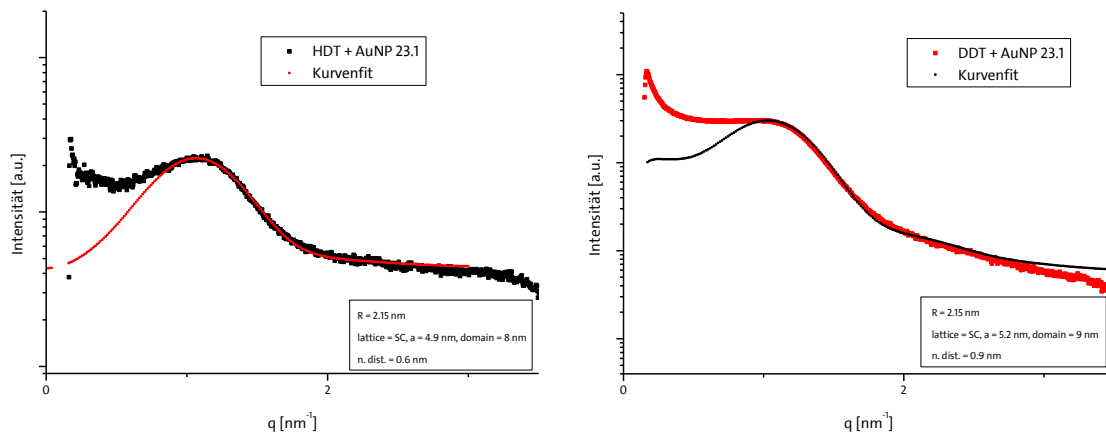


Abbildung 37: gemessene und berechnete SAXS-Streukurve von einem Gold-Nanopartikel-Schichtsystem aus kleinen Gold-Nanopartikeln (23.1) vernetzt mit Hexan-1,6-dithiol (l.) bzw. Dodecan-1,12-dithiol (r.) mit 18 Zyklen der Beschichtung nach dem LbL-SC Verfahren.

kleinen q -Werten liegt an dem gewählten Modell, dass eine abstoßende Wechselwirkung vorsieht und hat keine Auswirkung auf den zu bestimmenden Abstand der Partikel, welcher sich aus dem Bereich bei höheren q -Werten ergibt. Lediglich der Fehler wird in allen Fällen gleichermaßen auf 37 - 40% erhöht und ist somit kein verlässliches Maß. Aus den SAXS-Messungen werden der mittlere Durchmesser der Nanopartikel und der Abstand zwischen den Zentren benachbarter Nanopartikel bestimmt, woraus sich der Abstand zwischen den Nanopartikeln ergibt (Tabelle 6). Im Falle von HDT, NDT und DDT verhalten sich die Abstände zwischen den Partikeln proportional zu den errechneten Längen der Linker-Moleküle, jedoch sind die Abstände

der Gold-Nanopartikel geringer als die berechnete Länge von Schwefel zu Schwefel der verwendeten Alkandithiole. Die flexible Kette dieser längeren Alkandithiole lässt eine Faltung innerhalb des Moleküls zu. Eine Vielzahl von Alkandithiolen wird die Bindung zwischen zwei Nanopartikeln herstellen. Durch die sphärische Oberfläche kommt es daher zentral zwischen den Partikeln zu einem kürzeren Abstand (Abbildung 38). Dies wurde bereits durch Vossmeier *et al.* aufgrund der veränderten Leitfähigkeit vermutet und kann hiermit bestätigt werden.^[111] Bei EDT hingegen stimmt die errechnete Länge mit dem Abstand der Partikel überein. Das kurzkettige Alkan ist wenig flexibel und bildet eine starre, kurze Verbindung zwischen den Gold-Nanopartikeln. Ebenso verhält es sich für BDT. Der starre Benzol-Ring erlaubt keine Faltung. Der Nanopartikelabstand ist nur geringfügig kürzer als die errechnete Moleküllänge in der energetisch bevorzugten anti-Stellung der Thiol-Gruppen bezogen auf den Ring. Saitou *et al.* haben durch GISAXS-Messungen den gleichen Trend beobachtet, dass die Partikelabstände geringer als die errechnete Linkerlänge, in dem Fall Oligothiophen, sind.^[144]

Tabelle 6: Aus SAXS-Messungen berechnete Abstände von Gold-Nanopartikeln ($r = 2,3 \text{ nm}$) bei Einsatz verschiedener Linker zur Vernetzung im Vergleich mit der errechneten Linker-Moleküllänge (Tabelle 2).

Linker	Moleküllänge S-S Abstand	Partikelabstand aus SAXS
EDT	0,45 nm	0,47 nm
HDT	0,95 nm	0,6 nm
NDT	1,33 nm	0,7 nm
DDT	1,72 nm	0,9 nm
BDT	0,79 nm (anti)	0,6 nm

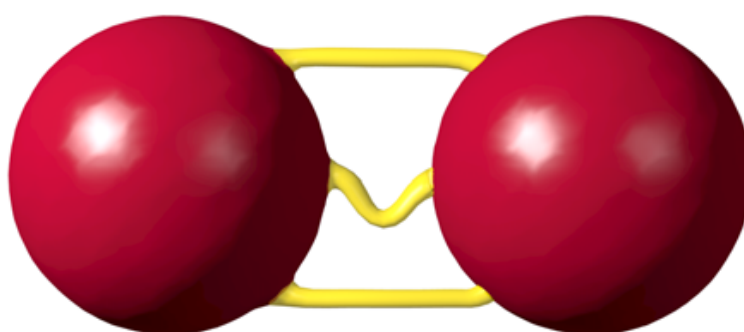


Abbildung 38: Schematische Darstellung der Vernetzung zweier Gold-Nanopartikel durch Alkandithiole. Die Darstellung entspricht den Verhältnissen für Gold-Nanopartikel ($r = 2 \text{ nm}$) und DDT. Das lang-kettige Alkandithiol wird gefaltet. Der Abstand der Gold-Nanopartikel ist so gering als die Alkandithiol-Länge.

Ein Verdampfen des Lösungsmittels durch Tempern der Proben bei 60° C direkt nach der Beschichtung hat keinen messbaren Einfluss auf die Schichtsysteme, wie Messungen der Extinktion und der Abstände der Nanopartikel durch SAXS ergeben haben. Es wurden Proben mit identischen Nanopartikeln mit 18 Zyklen hergestellt. Diese wurden direkt nach der Beschichtung bei 60° C für 30 Minuten auf eine Wärmeplatte gelegt. Die Extinktionsspektren zeigten keine Veränderung. Die Probe, hergestellt mit 18 Beschichtungszyklen, wurde per SAXS vermessen. Im direkten Vergleich mit einer Probe, welche nicht auf der Wärmeplatte behandelt wurde, ist kein Unterschied im Abstand und der Ordnung der Nanopartikel zueinander zu bestimmen gewesen (Abbildung 39), wie auch bereits in anderen Arbeiten beschrieben wurde.^[145]

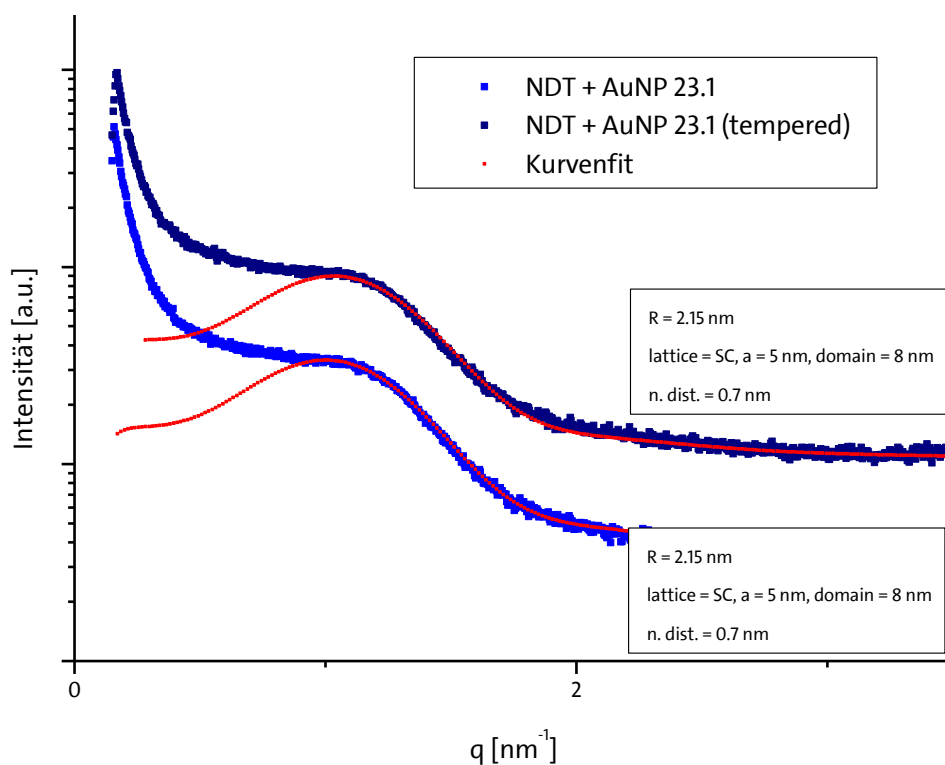


Abbildung 39: gemessene und berechnete (rot) SAXS-Streukurve von einem Gold-Nanopartikel-Schichtsystem aus kleinen (23.1) Gold-Nanopartikeln vernetzt mit Nonan-1,9-dithiol mit 18 Zyklen der Beschichtung nach dem LbL-SC Verfahren. Die Kurven wurden zur Abbildung gestapelt. Die Kurve nach dem Tempern bei 60 °C (dunkelblau) unterscheidet sich nicht von der normalen Probe (blau).

Die Proben wurden direkt auf dem Glassubstrat vermessen. Das Glassubstrat weist einen intensiven Hintergrund auf, sodass nur die dicksten Schichtsysteme erfolgreich vermessen werden konnten. Mit dünneren Schichtsystemen könnte es möglich sein, die Veränderung der Partikelabstände nach jedem einzelnen Beschichtungsschritt zu beobachten. Die Wellenlängenverschiebung in den UV/Vis-Spektren bei der zyklischen Beschichtung mit Linkern deutet auf eine Verkürzung der Partikelabstände hin. SAXS-Messungen vor und nach der Beschichtung mit dem Linker könnten dies belegen. Diese Untersuchung wäre lediglich mit einer geringen Zyklenzahl und somit nicht auf Glas als Substrat möglich. Eine Präparation auf Kaptonfolie, einem stark hydrophoben Polyimid mit geringerer Streuwirkung und somit besserem Signal-Rausch-Verhältnis, wäre hierzu denkbar. Diese Systeme wären allerdings nicht direkt vergleichbar, weil die Bildung der Schichtsysteme auf Kapton, im Gegensatz zu Glas, z.B. aufgrund der unterschiedlichen Hydrophilie, verschieden ist.^[146]

3.3.2 Optische Eigenschaften

Die Substrate wurden direkt nach der abgeschlossenen Beschichtung UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Es zeigte sich bei allen Proben eine Rotverschiebung des SPR-Maximums der Partikel auf dem Substrat im Vergleich zu den Partikeln in Lösung. Dies geschieht aufgrund der veränderten dielektrischen Umgebung und wird durch die MAXWELL-GARNETT Theorie beschrieben.

Die Veränderung wird vor allem durch den verringerten Abstand der Partikel in den Schichtsystemen hervorgerufen (nach Gleichung 2.32). Die SAXS-Messungen zeigten, dass die Partikel sich mit den Linkern in einem regelmäßigen Abstand von maximal 1 nm auf der Oberfläche anordnen, während die Gold-Nanopartikel in Lösung größere Abstände (mittlerer Abstand von 18 nm bei einer Konzentration von $c_{AuNP} = 0,14 \text{ mM}$ und Partikeln mit 4 nm Durchmesser, statistisch berechnet)^[147] aufweisen. Die erhöhte Packungsdichte der Nanopartikel und somit der größere Füllfaktor (Tabelle 1) verändert die dielektrische Umgebung, ϵ_{eff} wird größer, und ruft damit die Rotverschiebung hervor (Gleichung 2.35). UV/Vis-Messungen während eines Zyklus, direkt vor bzw. nach der Beschichtung mit der Linker-Lösung des gleichen Substrats, zeigen die deutliche Veränderung des SPR-Maximums (Abbildung 40).^[29] Der Ligandenaustausch selbst verändert die dielektrische Umgebung nur sehr gering, wie auch das Spektrum von Amin-stabilisierten Gold-Nanopartikeln im Vergleich mit Thiol-stabilisierten zeigte (Abbildung 24).

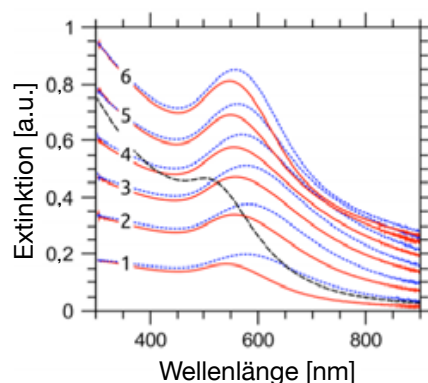


Abbildung 40: UV/Vis-Spektren von Gold-Nanopartikel-Schichtsystemen aus Partikeln 4.2 ($\phi = 3,1 \text{ nm}$) vernetzt mit Hexan-1,6-dithiol mit ansteigender Zyklusanzahl von 1-6 Zyklen der Beschichtung nach dem LbL-SC Verfahren. Die roten Linien wurden nach dem Auftragen der Gold-Nanopartikel erhalten und die blauen Linien nach dem Auftragen des Linkers, wobei das SPR-Maximum jeweils verschoben wird. Die schwarz-gestrichelte Linie zeigt das UV/Vis-Spektrum der Partikel in Lösung (n-Heptan). Aus ^[29] mit freundlicher Genehmigung von IOP Publishing Ltd. 2011.

In Abbildung 41 und Abbildung 42 sind die UV/Vis-Spektren für die mit Nonan-1,9-dithiol vernetzten Gold-Nanopartikel-Schichtsysteme aus Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 4,4 nm (Partikel 23.1) bzw. 7,9 nm (Partikel 25.3) dargestellt. Das Aufbringen der Nanopartikel auf das Substrat kann nach jedem Beschichtungszyklus direkt verfolgt werden.

Die Schichtsysteme, die mit anderen Dithiolen vernetzt wurden, zeigen qualitativ ähnliche UV/Vis-Spektren (Abbildung 43 bis Abbildung 45). Lediglich die Beschichtungen, die mit Ethan-1,2-dithiol vernetzt wurden zeigen bei Verwendung von 7,9 nm großen Partikeln eine geringere Extinktion. Das sehr kurze Ethan-1,2-dithiol wird verstärkt dazu neigen mit beiden Thiol-Gruppen an die Oberfläche eines Nanopartikels zu binden. Dies kann wegen der geringeren Oberflächenkrümmung besonders bei größeren Partikeln auftreten. Zusätzlich können größere Partikel im Vergleich zu kleineren weniger dicht packen, sodass die Vernetzung durch die kurzen Linker erschwert ist und es zu geringeren Schichtdicken kommt, was an der geringeren optischen Dichte zu erkennen ist.

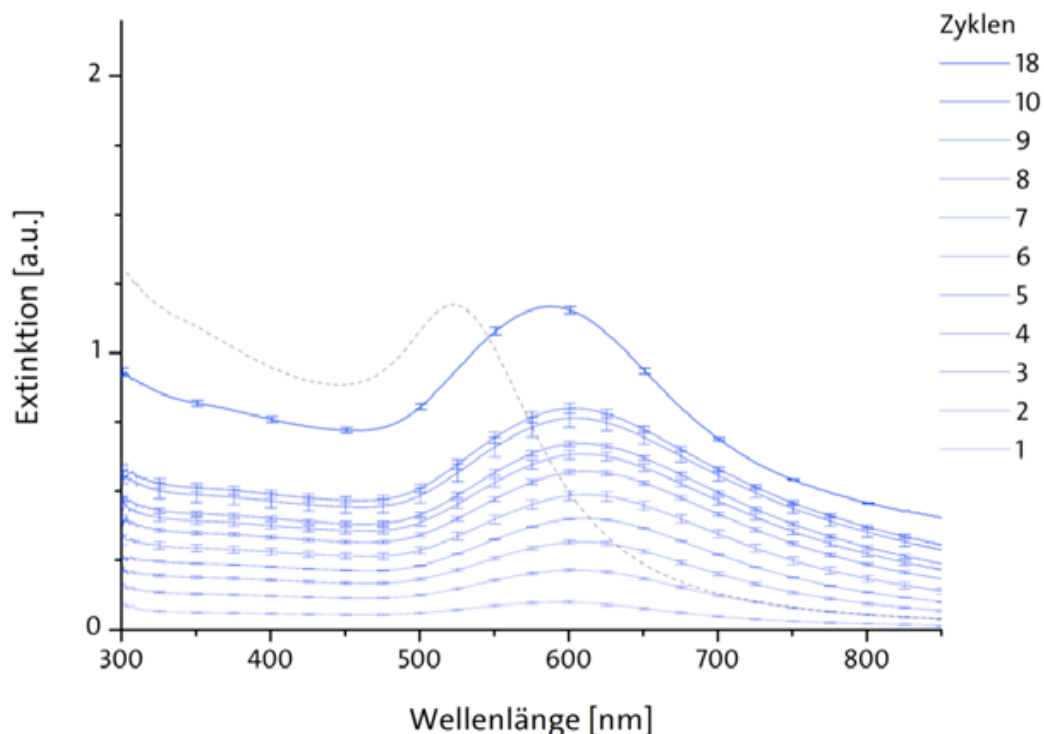


Abbildung 41: UV/Vis-Spektren von Gold-Nanopartikel-Schichtsystemen vernetzt mit Nonan-1,9-dithiol und den Partikeln 23.1 ($\phi = 4,4$ nm) mit ansteigender Zyklenzahl von 1-10 und 18 Zyklen der Beschichtung nach dem LbL-SC Verfahren. Die Extinktion steigt mit jedem Beschichtungszyklus an. Das UV/Vis-Spektrum der jeweiligen Partikel in Lösung ist schwarz-gestrichelt dargestellt.

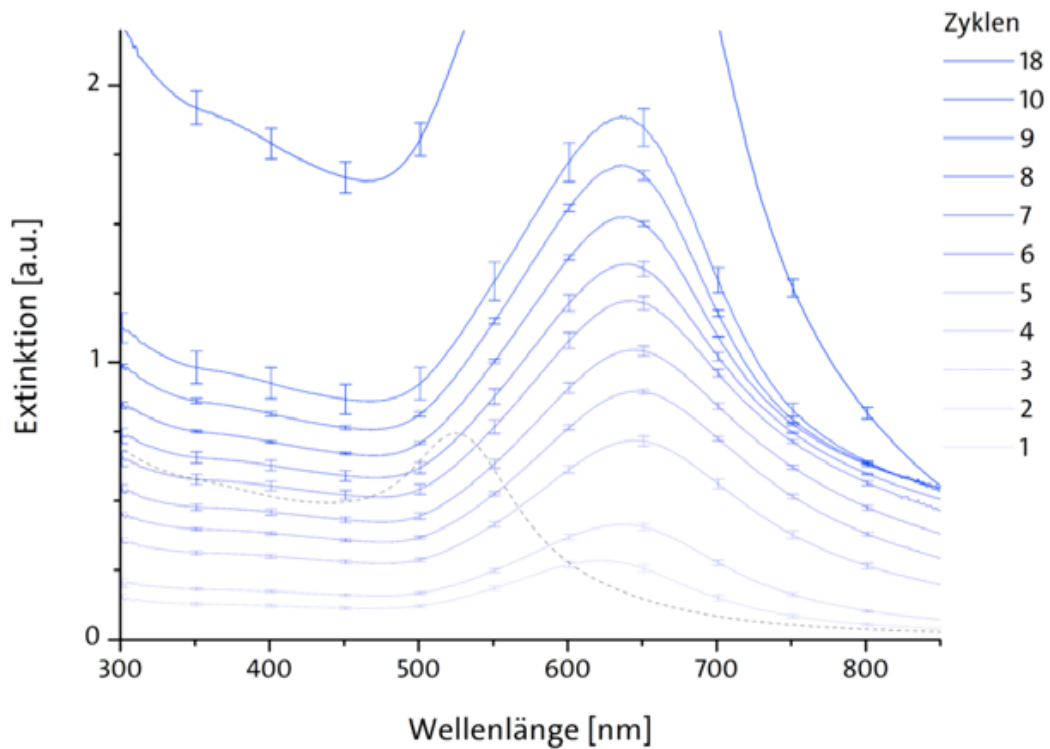


Abbildung 42: UV/Vis-Spektren von Gold-Nanopartikel-Schichtsystemen vernetzt mit Nonan-1,9-dithiol und den Partikeln 25.3 ($\phi = 7,9$ nm) mit ansteigender Zyklanzahl von 1-10 und 18 Zyklen der Beschichtung nach dem LbL-SC Verfahren. Die Extinktion steigt mit jedem Beschichtungszyklus an. Das UV/Vis-Spektrum der jeweiligen Partikel in Lösung ist schwarz-gestrichelt dargestellt.

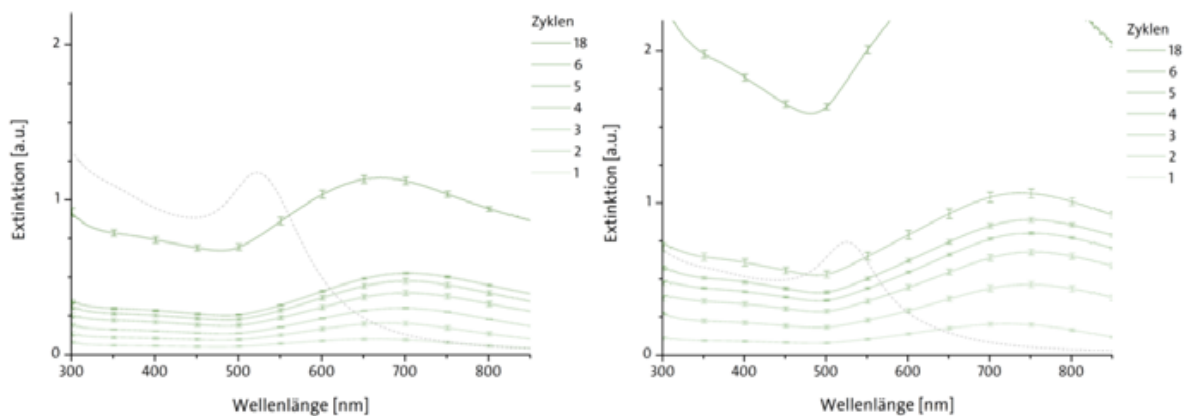


Abbildung 43: UV/Vis-Spektren von Gold-Nanopartikel-Schichtsystemen vernetzt mit Ethan-1,2-dithiol mit ansteigender Zyklanzahl von 1-6 und 18 Zyklen der Beschichtung nach dem LbL-SC Verfahren: Partikel 23.1, $\phi = 4,4$ nm, (l.) und Partikel 25.3, $\phi = 7,9$ nm, (r.). Die Extinktion steigt mit jedem Beschichtungszyklus an. Das UV/Vis-Spektrum der jeweiligen Partikel in Lösung ist schwarz-gestrichelt dargestellt.

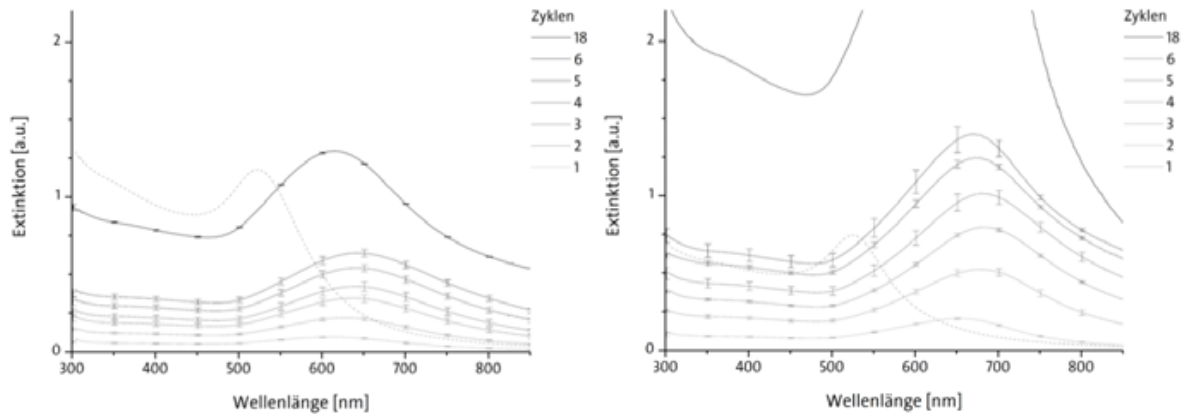


Abbildung 44: UV/Vis-Spektren von Gold-Nanopartikel-Schichtsystemen vernetzt mit Hexan-1,6-dithiol mit ansteigender Zyklenanzahl von 1-6 und 18 Zyklen der Beschichtung nach dem LbL-SC Verfahren: Partikel 23.1, $\phi = 4,4$ nm, (l.) und Partikel 25.3, $\phi = 7,9$ nm, (r.). Die Extinktion steigt mit jedem Beschichtungszyklus an. Das UV/Vis-Spektrum der jeweiligen Partikel in Lösung ist schwarz-gestrichelt dargestellt.

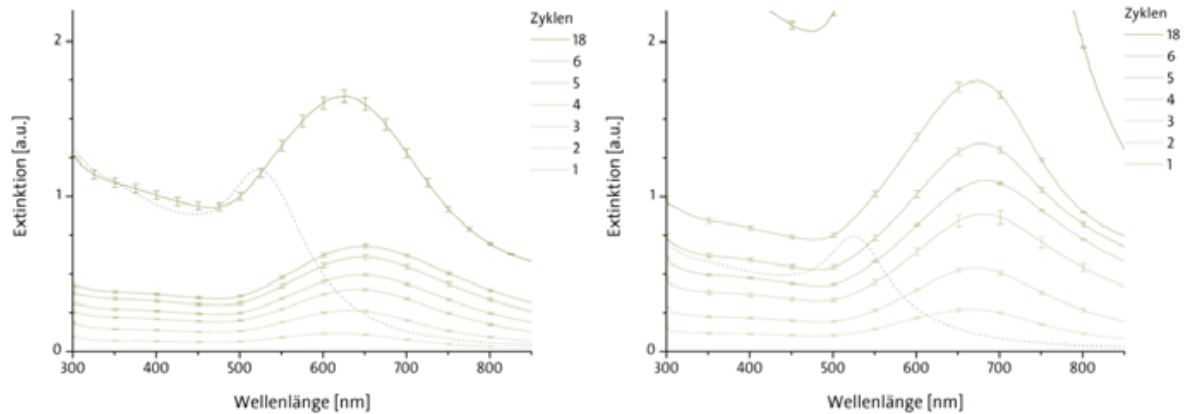


Abbildung 45: UV/Vis-Spektren von Gold-Nanopartikel-Schichtsystemen vernetzt mit Benzol-1,4-dimethanthiol mit ansteigender Zyklenanzahl von 1-6 und 18 Zyklen der Beschichtung nach dem LbL-SC Verfahren: Partikel 23.1, $\phi = 4,4$ nm, (l.) und Partikel 25.3, $\phi = 7,9$ nm, (r.). Die Extinktion steigt mit jedem Beschichtungszyklus an. Das UV/Vis-Spektrum der jeweiligen Partikel in Lösung ist schwarz-gestrichelt dargestellt.

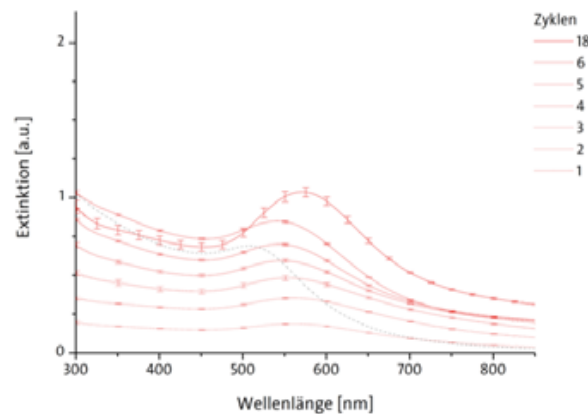


Abbildung 46: UV/Vis-Spektren von Gold-Nanopartikel-Schichtsystemen vernetzt mit Dodecan-1,12-dithiol mit ansteigender Zyklenanzahl von 1-6 (Partikel 23.1, $\phi = 4,4$ nm) und 18 Zyklen (Partikel 13.2, $\phi = 3,2$ nm) der Beschichtung nach dem LbL-SC Verfahren. Die Extinktion steigt mit jedem Beschichtungszyklus an. Die 18 Zyklen wurden mit 25% kleineren Nanopartikeln durchgeführt, sodass die Extinktion im Verhältnis geringer ausfällt. Das UV/Vis-Spektrum der jeweiligen Partikel 13.2 in Lösung ist schwarz-gestrichelt dargestellt.

In den Spektren ist kein zweites Maximum bei kleineren Wellenlängen zu erkennen, welches auf einzeln vorliegende Gold-Nanopartikel hindeuten würde.^[148] Weiterhin ist im Gegensatz zu den Ergebnissen von Jiang *et al.* bereits nach dem ersten Beschichtungszyklus eine hohe Bedeckung der Oberfläche durch die Nanopartikel zu erkennen, was einerseits durch die höhere optische Dichte und andererseits durch das deutlich verschobene SPR-Maximum im Vergleich zu den Teilchen in Lösung (schwarz gestrichelt im Diagramm) zu erkennen ist. Die Systeme sind grundlegend verschieden, die höhere Partikeldichte und Wechselwirkung ist im Vergleich deutlich. Das System von Jiang *et al.* ist mit einer ähnlichen Methode hergestellt worden, indem Gold-Nanopartikel und Polymere in Multilagen durch Spin-Coating übereinander geschichtet wurden, wobei allerdings einzelne Nanopartikel eingebettet in der Polymermatrix vorliegen können, sofern die Nanopartikel Konzentration sehr gering ist.

Mit jedem Beschichtungszyklus steigt die Extinktion der Schichtsysteme nahezu linear an und unabhängig vom verwendeten Linker (Abbildung 47).

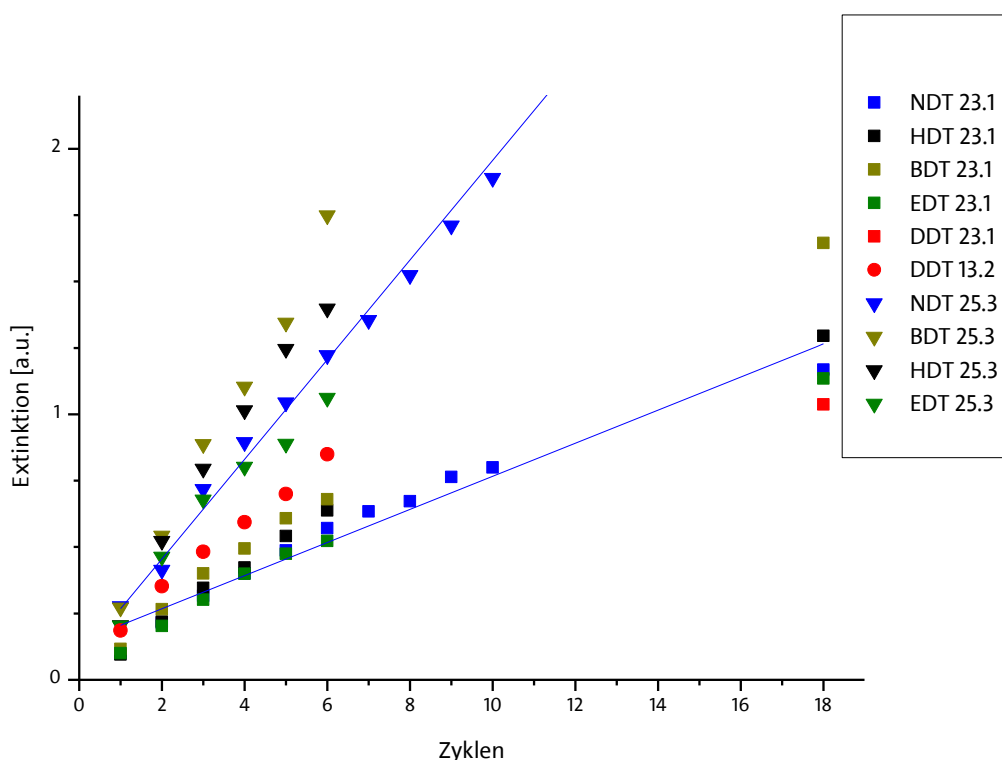


Abbildung 47: Extinktion des SPR-Maximums von Gold-Nanopartikel-Schichtsystemen vernetzt mit Nonan-1,9-dithiol, Hexan-1,6-dithiol, Ethan-1,2-dithiol, Benzol-1,4-dimethanthiol bzw. Dodecan-1,12-dithiol aufgetragen gegen die Zyklenanzahl der Beschichtung nach dem LbL-SC Verfahren und den Partikeln 23.1, $\varnothing = 4,4$ nm, bzw. Partikel 25.3, $\varnothing = 7,9$ nm. Die Zunahme der Extinktion verläuft nahezu linear bei allen Probenreihen.

Beim ersten Beschichtungszyklus wird nur etwa eine Monolage aufgetragen und daher kann die Linker-Lösung durch die gesamte Schicht diffundieren und so die Nanopartikel intensiv vernetzen (siehe Analyse der Schichtdicken, Abbildung 50). Eine intensive Vernetzung der Partikel führt zu geringen Partikelabständen und damit zu einer starken Rotverschiebung des SPR-Maximums. Durch die folgenden Zyklen wird durch die weiteren aufgetragenen Partikelschichten im Dreidimensionalen die Partikelanzahl und dadurch die Packung erhöht, was zu einer Rotverschiebung der SPR-Wellenlänge führt (Gleichung 2.35). Mit steigender Zyklenzahl wird weiterhin die Partikelanzahl erhöht, deren Oberflächenplasmonen miteinander koppeln können. Dies führt ebenfalls zu einer stärkeren Rotverschiebung durch eine Erhöhung der effektiven Dielektrizitätskonstanten. Dies stimmt mit den Ergebnissen zu Schichtsystemen nach dem LBL-SA Verfahren im Bereich bis 30 nm von Joseph *et al.*^[27] und Wessels *et al.*^[110] überein, die unter Verwendung der gleichen Alkandithiole bzw. BDT vergleichbare Verschiebungen erhielten.^[27,110]

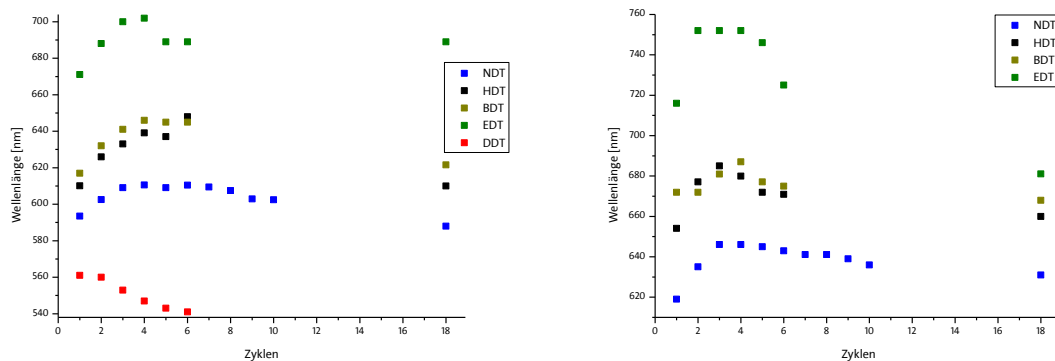


Abbildung 48: *links:* Wellenlänge des SPR-Maximums von Gold-Nanopartikel-Schichtsystemen nach dem LbL-SC Verfahren vernetzt mit Nonan-1,9-dithiol, Hexan-1,6-dithiol, Ethan-1,2-dithiol bzw. Benzol-1,4-dimethanthiol und den Partikeln 23.1, $\varnothing = 4,4$ nm, sowie mit Dodecan-1,12-dithiol und den Partikeln 13.2, $\varnothing = 3,2$ nm. *Rechts:* mit Partikel 25.3, $\varnothing = 7,9$ nm aufgetragen gegen die Zyklenanzahl der Beschichtung. Nach dem Durchlaufen eines Maximums der Verschiebung der Wellenlänge nach wenigen Beschichtungszyklen verringert sich die Verschiebung wieder.

Es ist zu beobachten, dass die Wellenlänge des SPR-Maximums mit steigender Schichtdicke nach Erreichen eines Maximums wieder abfällt (Abbildung 48). Demzufolge wird die dielektrische Umgebung innerhalb der Schichtsysteme während der Beschichtungszyklen unterschiedlich stark verändert oder es tritt eine stärkere Streuung auf. In den bisher vorliegenden Arbeiten zu Schichtsysteme dieses Aufbaus mit geringeren Schichtdicken bis ca. 60 nm^[27,110,149] wurde dieser Effekt nicht

beobachtet. In den Arbeiten von Brust *et al.* trat dieser Effekt ansatzweise ohne weitere Erläuterung auf.^[48] Eine Streuung durch Partikelaggregate innerhalb der Schichtsysteme würde die Wellenlänge der SPR-Extinktion verringern, weil sich eine verstärkte Streuung intensiver auf geringere Wellenlängen auswirkt und daher einen Streuhintergrund erzeugt, der mit zunehmender Wellenlänge geringer wird. In weiterführenden Arbeiten sollte die Streuung und die Änderung der Reflektivität der Schichtsysteme mit zunehmender Schichtdicke genau untersucht werden. Eine Verringerung der Vernetzung bei höheren Schichtdicken, weil die Linker-Lösung die Schichtsysteme schlechter durchdringen kann, würde zu größeren Partikelabständen und somit ebenfalls zu einer Blauverschiebung führen.

Das SPR-Maximum verschiebt sich mit abnehmender Alkankettenlänge des verwendeten Linkers zu höheren Wellenlängen (Abbildung 48). Durch die SAXS-Ergebnisse wurde bereits die Abhängigkeit der Abstände von den Linkern gezeigt. HDT und BDT bewirken einen etwa gleichen Abstand der Partikel. Die Wellenlänge des SPR-Maximums ist bei Einsatz von HDT etwas geringer, was auf eine unterschiedliche Polarisierbarkeit der Linker HDT und BDT zurückzuführen ist, da der unterschiedliche Partikelabstand allein keinen sichtbaren Unterschied hervorbringen würde, wie bereits Wessels *et al.* berichteten.^[110] EDT bewirkt die höchste Wellenlänge des SPR-Maximums. Die geringeren Partikelabstände durch die kürzeren Linker zur Vernetzung bewirken diese Verschiebung aufgrund der größeren effektiven Dielektrizitätskonstanten durch den vergrößerten Füllfaktor.

3.3.3 Vernetzung und Aggregation der Partikel

Zur Ermittlung der Größe der kristallinen Domänen innerhalb der Schichtsysteme wurden diese röntgen-diffraktometrisch untersucht. Zur Untersuchung der Aggregation wurden drei verschiedene Proben analysiert: Die Partikel selbst, ein mit Nonan-1,9-dithiol vernetztes Schichtsystem und eine mit Methanol behandelte Partikelschicht ohne Linker (Abbildung 49).

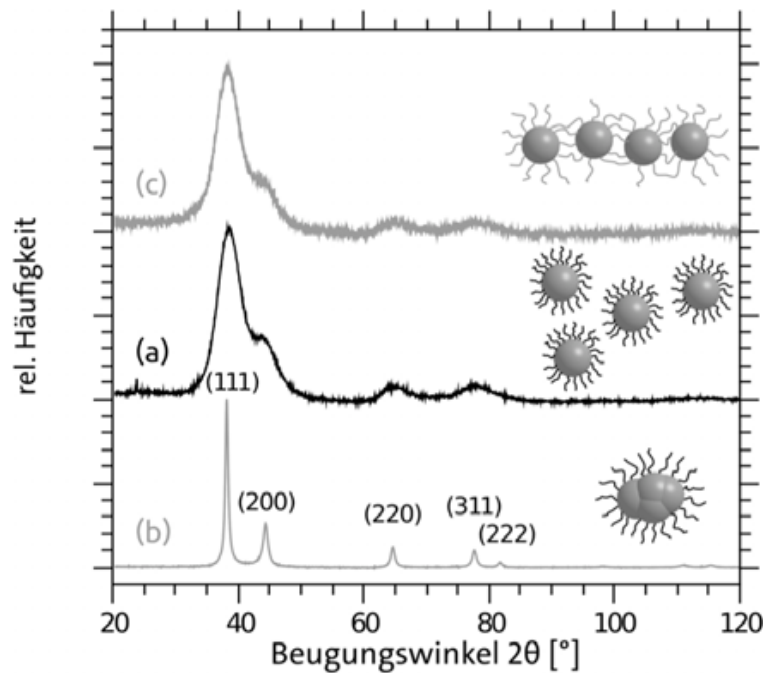


Abbildung 49: Röntgen-Diffraktogramm von drei Gold-Nanopartikel-Proben: aufgetropfte Lösung der Dodecylamin-stabilisierten Gold-Nanopartikel (a), aufgetropfte Lösung von Gold-Nanopartikeln mit Waschen mit Methanol (b), Gold-Nanopartikel-Schichtsystem nach dem LbL-SC Verfahren vernetzt mit Nonan-1,9-dithiol (c). Die Reflexe sind dem FCC-Gitter von Gold zugeordnet. Aus ^[29] mit freundlicher Genehmigung von IOP Publishing Ltd. 2011.

Zwei Prozesse sind bei der Beschichtung wichtig. Einerseits die Entfernung der Amin-Liganden von der Oberfläche der Gold-Nanopartikel und somit die Destabilisierung und andererseits die erneute Stabilisierung durch die vernetzenden Dithiole. Das XRD zeigt durch die Abnahme der Reflexbreite, dass die Partikel des Films aus nicht vernetzten Dodecylamin-stabilisierten Gold-Nanopartikeln nach dem Waschen des Partikelfilms mit Methanol fusionieren. Die Röntgen-Diffraktogramme der Amin-stabilisierten Gold-Nanopartikel und des Schichtsystem durch LbL-SC stimmen hingegen gut miteinander überein.

Aus den erhaltenen Diffraktogrammen lässt sich über eine Kurvenanpassung mit einer Lorentz-Funktion die Halbwertsbreite (FWHM) bestimmen. Mittels der SCHERRER-

Gleichung (Gleichung 3.02) kann die Größe der kristallinen Domänen näherungsweise berechnet werden.^[150]

$$L = \frac{\lambda}{\omega \cos \theta_0} \quad (3.02)$$

Hierbei ist L die kristalline Domäne ω die ermittelte Halbwertsbreite und λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlung, in diesem Fall $\lambda = 0,154 \text{ nm}$. Die Werte sind in Tabelle 7 aufgeführt. Die Werte der Gold-Nanopartikel-Filme die mit Methanol gewaschen wurden zeigen eine deutlich vergrößerte Kristallitgröße. Die der Nanopartikel im NDT-vernetzten Schichtsystem bleibt unverändert erhalten.^[28] Es kommt somit nicht zu einer Aggregation in den Schichtsystemen. Dies zeigt, dass die Linker die Gold-Nanopartikel innerhalb der Schichtsysteme effektiv einzeln stabilisieren und somit eine Aggregation und Fusion verhindern. Weiterhin zeigt dies, dass die Thiol-Linker mit den Nanopartikeln stabile Bindungen eingehen während hingegen die Dodecylamine von den Nanopartikeln durch das Methanol abgewaschen werden können, wodurch die Partikel nicht mehr stabilisiert sind und fusionieren können.

Tabelle 7: Aus den Diffraktogrammen ermittelte Halbwertsbreiten und Größen der kristallinen Domänen^[28]

Probe	FWHM	Kristallitgröße
Gold-Nanopartikel (AuNP 4.2)	$(7,38 \pm 0,09)^\circ$	1,5 nm
LbL-SC (AuNP 4.2 und NDT)	$(7,71 \pm 0,39)^\circ$	1,5 nm
AuNP 4.2 aus Methanol	$(0,773 \pm 0,020)^\circ$	15 nm

3.3.4 Reproduzierbarkeit und Steigerung der Zyklenanzahl

Die Beschichtungen nach dem LbL-SC Verfahren wurden hauptsächlich mit bis zu sechs Zyklen unternommen, weil sich diese verlässlich reproduzieren ließen. Die Standardabweichung der Schichtdicken liegt bei weniger als 5%. Bei gleichem Verfahren kommt es bei höherer Zyklenanzahl zu einer Ablösung der Schichtsysteme vom Substrat: Entweder direkt bei der Beschichtung oder beim Einlegen in die Linker-Lösung für mehrere Stunden, wobei die Schichtsysteme in kleine Bruchstücke zerfallen. Aus der sich blauverschiebenden Wellenlänge des SPR-Maximums bei steigender Zyklenanzahl lässt sich bereits erkennen, dass es bei dickeren Schichtsystemen zu einer Veränderung der Vernetzung führt (Abbildung 48). Diese Blauverschiebung der SPR-Wellenlänge deutet nach Gleichung 2.35 auf eine Vergrößerung der Abstände zwischen den Partikeln und somit einer geringeren Packungsdichte der Partikel hin. Ein größerer Abstand zwischen den Partikeln ist durch einen geringeren Vernetzungsgrad zu erklären.

Bei mehr als sechs Beschichtungszyklen müssen die Schichtsysteme zwischen den Beschichtungszyklen in eine Linker-Lösung zur zusätzlichen Vernetzung eingelegt werden. Hierzu wird das Substrat direkt nach der Beschichtung für fünf Minuten in eine Linker-Lösung eingelegt. Dieser Schritt ist mindestens alle drei Zyklen notwendig. Die Vernetzung stabilisiert die Schichtsysteme, sodass die Beschichtung ohne Beeinträchtigung der Schichtsysteme fortgesetzt werden kann. Eine Trocknung der Substrate darf während der Beschichtung nicht stattfinden, weil andernfalls keine weitere Vernetzung durch Einlegen in die Linker-Lösung zu beobachten ist, sodass stattdessen die Schichtsysteme vom Substrat abgelöst werden und bei weiterer Beschichtung zerfallen. Dies zeigt, dass nach Trocknung die Linker-Lösung nicht mehr ausreichend in das Schichtsystem diffundieren kann um dieses besser zu vernetzen.

Mithilfe des Zwischenlagerns in der Linker-Lösung kann die Beschichtung mit dem LbL-SC Verfahren auch mit großen Zyklenanzahlen durchgeführt werden. Der Arbeitsablauf lässt sich weiterhin parallelisieren.

3.3.5 Schichtdicke und Rauheit der Schichtsysteme

Mithilfe eines Rasterkraftmikroskops wurde die Schichtdicke der einzelnen Proben bestimmt. Weiterhin wurde auch die Rauheit analysiert. Die Beschichtungen zeigen einen linearen Anstieg der Schichtdicke mit der Zyklanzahl für alle verwendeten Linker. Für jedes einzelne Dithiol ergibt sich eine eigene Zuwachsrate bei der Beschichtung. Die Schichtdicke $\Delta\delta$, die bei jedem Zyklus aufgebracht wird, entspricht der Steigung der linearen Regression in Abbildung 50.

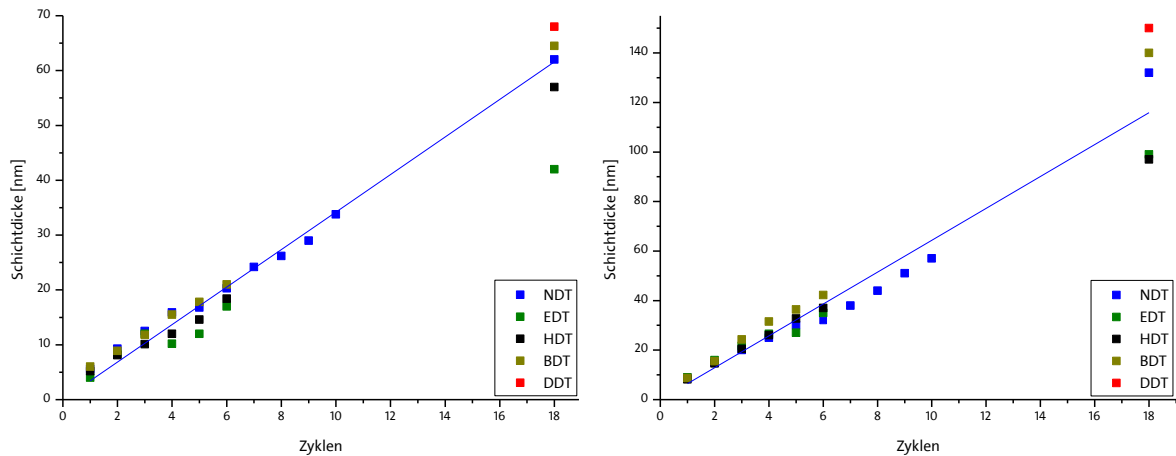


Abbildung 50: Schichtdicken aus den AFM-Messungen der Gold-Nanopartikel-Schichtsysteme mit ansteigender Zyklanzahl der Beschichtung nach dem LbL-SC Verfahren: Partikel 23.1, $\varnothing = 4,4$ nm, (l.) und Partikel 25.3, $\varnothing = 7,9$ nm, (r.), AuNP-Konzentration $17 \mu\text{M}$: Die Zunahme der Schichtdicke ist nahezu linear. Lediglich die Schichtdicke der stärksten Schicht weicht vom linearen Verlauf ab.

Die Schichtdicke einer Monolage an Nanopartikeln d_{ges} ergibt sich aus dem Durchmesser der verwendeten Nanopartikel $d_{partikel}$ und aus der Länge des verwendeten Linkers d_{Linker} (Tabelle 5).

$$d_{ges} = d_{partikel} + d_{Linker} \quad (3.03)$$

Die Konzentration der Nanopartikel-Lösung beeinflusst die resultierende Schichtdicke sehr stark: Bei geringerer Konzentration der Gold-Nanopartikel-Lösung von $17 \mu\text{M}$ ist es möglich nur Monolagen mit jedem Beschichtungszyklus abzuschneiden (Abbildung 50 und Tabelle 8) zu erkennen. Die Gold-Nanopartikel bilden zusammen mit den Dithiolen bei jedem Beschichtungszyklus eine geschlossene, gleichmäßige Schicht (exemplarisch Abbildung 52), auf der die nächste Lage aufgebracht werden kann. Mit einer höheren Konzentration von $0,14 \text{ mM}$ ist das Wachstum der Schichtdicke mit jedem Beschichtungszyklus deutlich größer als die angenommene Dicke einer Monolage

(Abbildung 51). Daher kann davon ausgegangen werden, dass mit jedem Beschichtungszyklus Multilagen abgeschieden werden.^[29]

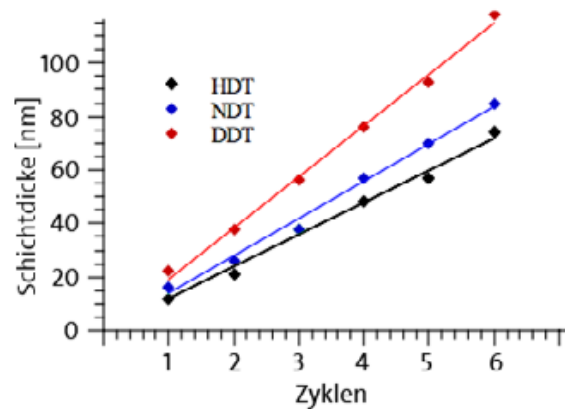


Abbildung 51: Schichtdicken aus den AFM-Messungen der Gold-Nanopartikel-Schichtsysteme vernetzt mit ansteigender Zyklenanzahl der Beschichtung nach dem LbL-SC Verfahren: Verwendet wurden die Partikel 4.2 mit einem Durchmesser von 3,1 nm und einer Konzentration von 0,14 mM. Die Zunahme der Schichtdicke ist nahezu linear.^[28]

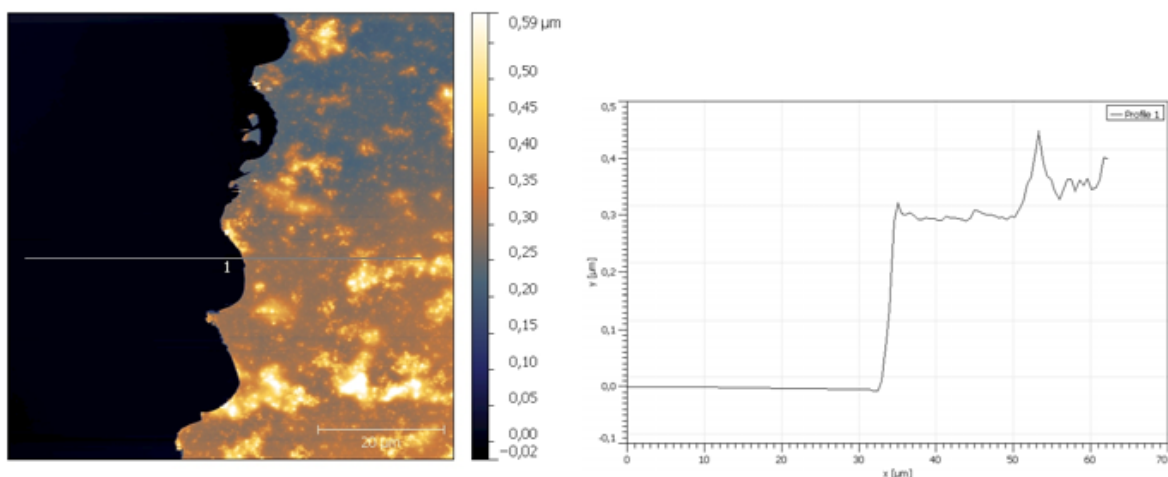


Abbildung 52: Exemplarische AFM-Abbildung eines Gold-Nanopartikel-Schichtsystems aus Gold Nanopartikeln 19.1 (Konzentration 0,14 mM) und 18 Zyklen des LbL-SC Verfahrens, vernetzt mit Nonan-1,9-dithiol und der dazugehörige Zeilenscan zur Ermittlung der Schichtdicke. Durch die Handhabung ohne gereinigte Luft ergeben sich Ablagerungen, als hohe Peaks zu erkennen. Die Schichtdicke von 285 nm ist über die gemessene Fläche homogen.

Die Rauheit der Schichtsysteme wurde aus den AFM-Messungen bestimmt. Die Rauheit ist für die verwendeten Linker in der gleichen Größenordnung (Tabelle 8) und steigt mit der Zunahme der Kettenlänge der Linker an.

Tabelle 8: Zuwachs bei der Beschichtung mit dem LbL-SC Verfahren, R2 auf 5x5 µm Fläche bestimmt

Gold-Nanopartikel	Größe	Konzentration	Linker	Zuwachs/Zyklus	R2
4.2	3,1 nm	0,14 mM	NDT	10,9 nm	0,47 nm
23.1	4,4 nm	17 µM	NDT	3,4 nm	1,5 nm
25.3	7,9 nm	17 µM	NDT	6,4 nm	6,9 nm
19.1	10,2 nm	0,14 mM	NDT	15,6 nm	12,1 nm
4.2	3,1 nm	0,14 mM	HDT	9,3 nm	0,45 nm
23.1	4,4 nm	17 µM	HDT	3,2 nm	1,4 nm
25.3	7,9 nm	17 µM	HDT	6,5 nm	6,5 nm
4.2	3,1 nm	0,14 mM	DDT	14,8 nm	2,10 nm
13.2	3,2 nm	0,14 mM (MeOH 8:2 THF)	DDT	18,9 nm	2,4 nm
25.3	7,9 nm	17 µM	DDT	8,3 nm	8,1 nm
23.1	4,4 nm	17 µM	EDT	2,6 nm	1,1 nm
25.3	7,9 nm	17 µM	EDT	6,1 nm	6,1 nm
23.1	4,4 nm	17 µM	BDT	3,6 nm	1,4 nm
25.3	7,9 nm	17 µM	BDT	7,6 nm	6,8 nm

3.3.6 Elektrische Eigenschaften

Die hergestellten Schichtsysteme wurden jeweils auf deren elektrische Eigenschaften untersucht. Alle gemessenen Proben zeigten ein lineares Strom-Spannungs-Profil bei Raumtemperatur im Bereich von -10 V bis 10 V und 400 μm Elektrodenabstand. Die Ergebnisse stimmen mit den bisher in der Literatur bekannten Ergebnissen überein, bei denen lediglich mit geringerer Spannung (± 1 V) aber dafür deutlich höherer Feldstärke aufgrund kleinerer Elektrodenabstände (10 μm) gearbeitet wurde.^[27] Für die Charakterisierung wurde jede Messung mehrfach durchgeführt, um eine Veränderung durch die angelegte Spannung auszuschließen. Alle Messungen konnten durch Mehrfach-Messung bestätigt werden. Eine Hysterese war im Kurvenverlauf nicht zu beobachten.

Zur Vermessung wurden Gold Elektroden auf die Proben durch *Physical Vapor Deposition* (PVD) aufgedampft. Die Verwendung einer Schattenmaske in Form einer Kanüle ($\varnothing = 400$ μm) liefert reproduzierbare Elektroden (Abbildung 53). Die Kanten sind klar und eindeutig ausgeprägt und besitzen nur wenige Fehlstellen, im Gegensatz zu zuvor verwendeten Verfahren mit Klebestreifen als Maske.^[23,151]

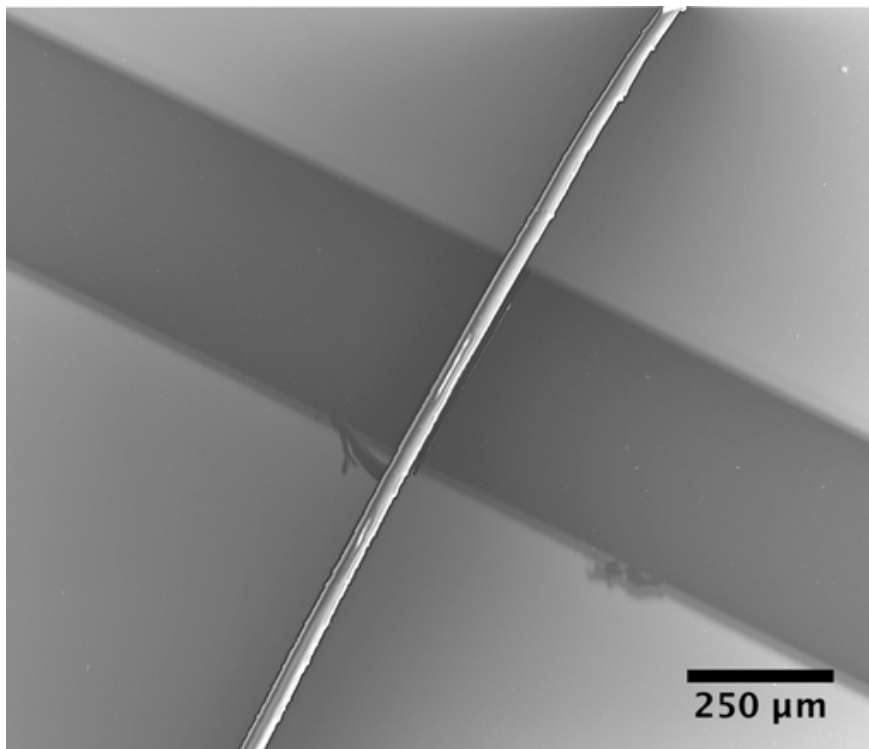


Abbildung 53: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Gold-Nanopartikel-Schichtsystems (dunkelgrau) mit aufgedampfter Gold-Elektrode (hellgrau) und dem zur Bestimmung der Schichtdicke benutzten Kratzers durch die Schicht (weiß). Man kann die klaren Kanten der Gold-Elektrode und des Kratzers erkennen sowie die Schichtdicke der Goldelektrode am unteren Rand (leicht schräge Aufsicht).

In Abbildung 54 sind die Messkurven der NDT-verlinkten Schichtsysteme exemplarisch aufgetragen, für die anderen Linker wurden ähnliche Ergebnisse erhalten. Sowohl für Schichtsysteme aus den kleineren als auch aus den größeren Gold-Nanopartikeln waren die Messungen reproduzierbar und bei allen Schichtdicken durchführbar.

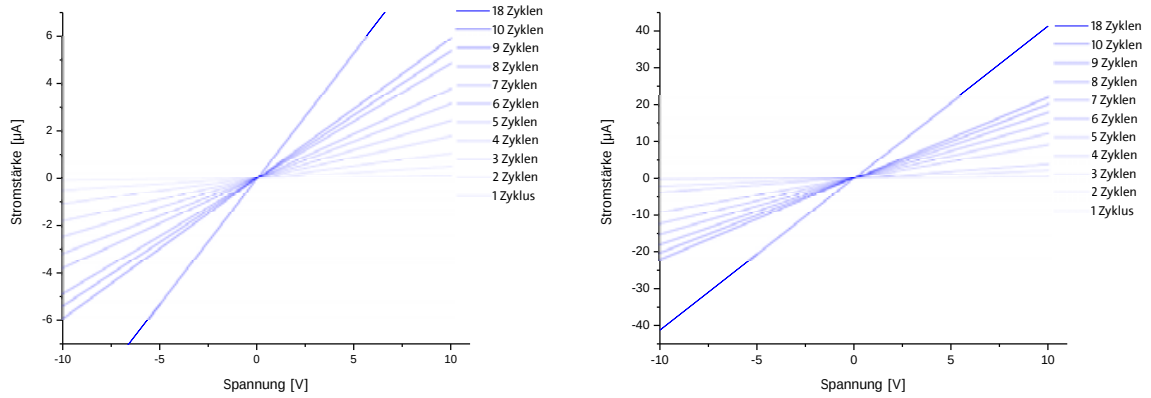


Abbildung 54: Strom-Spannungs-Kennlinien von Gold-Nanopartikel-Schichtsystemen vernetzt mit Nonan-1,9-dithiol mit ansteigender Zyklenanzahl von 1-10 und 18 Zyklen der Beschichtung nach dem LbL-SC Verfahren: Partikel 23.1, $\varnothing = 4,4$ nm, (l.) und Partikel 25.3, $\varnothing = 7,9$ nm, (r.). Die Stromstärke steigt mit jedem Beschichtungszyklus an. (Geometrie der Elektroden nicht berücksichtigt)

Aus diesen erhaltenen Messungen lässt sich die Leitfähigkeit der Schichtsysteme bestimmen. Durch Kurvenanpassung mit einer linearen Regression der Strom-Spannungs-Kennlinien lässt sich der elektrische Leitwert G (Steigung der IV-Kennlinie) bestimmen. Hiermit lassen sich der Flächenwiderstand $R_{\square}$ (Gleichung 2.42) und die spezifische Leitfähigkeit σ (Gleichung 2.43) mithilfe der geometrischen Angaben der Proben berechnen.

$$R_{\square} = \frac{l}{G b} \quad (2.42)$$

$$\sigma = \frac{G b}{l \delta} \quad (2.43)$$

Hierbei sind l die Länge der Elektroden, b der Elektrodenabstand bzw. die Spaltbreite zwischen den Elektroden und δ die Dicke des Schichtsystems (Abbildung 85 r.).

Der reziproke Flächenwiderstand verhält sich linear zur Anzahl der Beschichtungszyklen bzw. zur Schichtdicke (Abbildung 55). Der reziproke Schichtwiderstand und die Schichtdicke steigen mit zunehmender Zyklenanzahl nahezu linear an, wonach sich die

Leitfähigkeit der Schichten nahezu konstant verhält. Die optischen Eigenschaften deuten wie zuvor erläutert darauf hin, dass die Verlinkung bei zunehmender Schichtdicke allerdings abnimmt.

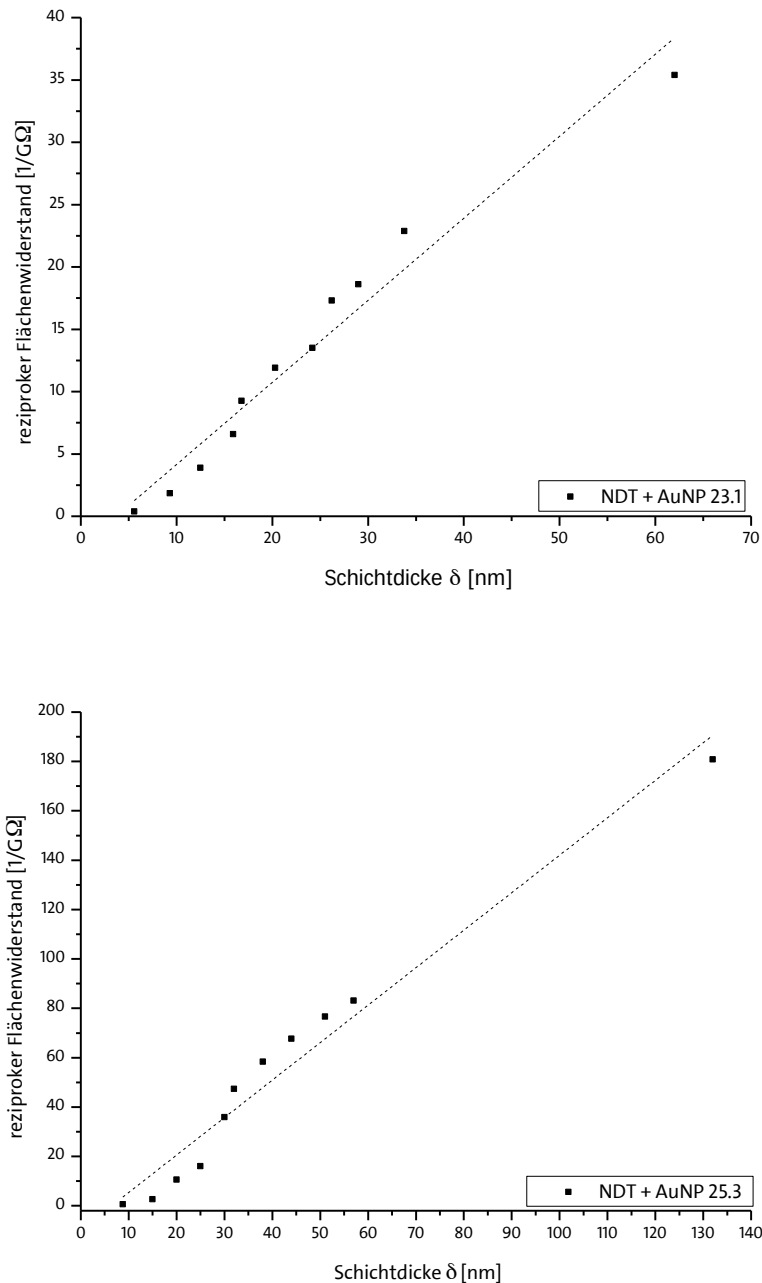


Abbildung 55: Aus den Strom-Spannungs-Kennlinien wurde mithilfe der Geometrie der Elektroden der reziproke Flächenwiderstand der Proben bestimmt und gegen die Schichtdicke der Gold-Nanopartikel-Schichtsysteme vernetzt mit Nonan-1,9-dithiol mit ansteigender Zyklanzahl von 1-10 und 18 Zyklen der Beschichtung nach dem LbL-SC Verfahren aufgetragen: Partikel 23.1, $\varnothing = 4,4$ nm, (o.) und Partikel 25.3, $\varnothing = 7,9$ nm, (u.), Konzentration $17 \mu\text{M}$. Der Anstieg ist nahezu linear. Lediglich bei Verwendung der großen Partikel zeigen die Beschichtungen bis 4 Zyklen ein leicht abweichendes Verhalten.

Von Joseph *et al.* ist ein Übergang von einer sehr geringen zu einer linear steigenden Leitfähigkeit für Schichtsysteme nach drei bis vier Zyklen des LbL-SA Verfahrens beobachtet worden.^[27] Dies liegt an einer anfangs unvollständigen Bedeckung der Substrate durch die Gold-Nanopartikel. Bei Verwendung des LbL-SC Verfahrens erhält man bereits nach dem ersten Zyklus eine hohe Bedeckung, wie die UV/Vis-Spektren zeigen, aber offensichtlich noch keine vollständige Bedeckung. Der starke Anstieg der Leitfähigkeit nach dem vierten Beschichtungszyklus bei den größeren Partikeln deutet allerdings darauf hin, dass auch hier Effekte die Leitfähigkeit reduzieren, sodass nach einigen Zyklen ein anderes Verhalten zu beobachten ist, das in weiterführenden Arbeiten geklärt werden soll.

Die Leitfähigkeiten der Schichtsysteme sind vom verwendeten Linker deutlich abhängig. In Abbildung 56 sind die elektrischen Leitfähigkeiten der unterschiedlichen Schichtsysteme zusammen aufgetragen. Die Leitfähigkeiten der NDT- und HDT-vernetzten sowie der mithilfe des Lösungsmittelgemisches hergestellten DDT-vernetzten Schichtsysteme von kleinen Gold-Nanopartikeln (4,4 nm) sind nahe den Werten der bereits von Joseph *et al.* veröffentlichten Ergebnisse von Schichtsystemen nach dem LbL-SA-Verfahren und 4 nm großen Gold-Nanopartikeln (Tabelle 9).^[27] Mit EDT und BDT vernetzte Schichtsysteme haben eine deutlich höhere Leitfähigkeit aufgrund zwei unterschiedlicher Effekte: Benzol-1,4-dimethanthiol weist eine höhere Leitfähigkeit auf und trägt damit zur Leitfähigkeit der Schicht bei.^[110] Ethan-1,2-dithiol ist im Vergleich ein deutlich kürzeres Molekül wodurch sich durch die resultierenden geringeren Abstände zwischen den Gold-Nanopartikeln eine höhere Leitfähigkeit ergibt. Für die größeren Nanopartikel konnten die gleichen Zusammenhänge beobachtet werden (Abbildung 57).

Tabelle 9: spezifische Leitfähigkeiten in $(\Omega\text{m})^{-1}$ der Gold-Nanopartikel-Schichtsysteme unter Verwendung verschiedener Größe und Linker

spez. σ $[(\Omega\text{m})^{-1}]$	LbL-SC			LbL-SA ^[27]
Linker	AuNP $\varnothing = 4,4 \text{ nm}$	$\varnothing = 7,9 \text{ nm}$	$\varnothing = 3,1 \text{ nm}$	$\varnothing = 4,0 \text{ nm}$
Ethan-1,2-dithiol	-	$(4,03 \pm 2,71) \cdot 10^4$	$(8,66 \pm 3,26) \cdot 10^2$	-
Hexan-1,6-dithiol	$(3,91 \pm 0,7)$	$(3,74 \pm 1,35) \cdot 10^1$	$(1,49 \pm 0,35) \cdot 10^1$	3,73
Nonan-1,9-dithiol	$(1,36 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$	$(1,25 \pm 0,39)$	$(5,5 \pm 1,2) \cdot 10^{-1}$	$2,06 \cdot 10^{-1}$
Dodecan-1,12-dithiol	$(3,55 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$	-	$(8,1 \pm 4,7) \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-2}$
Benzol-1,4-dimethanthiol	-	$(2,98 \pm 2,21) \cdot 10^1$	$(9,74 \pm 8,41)$	-

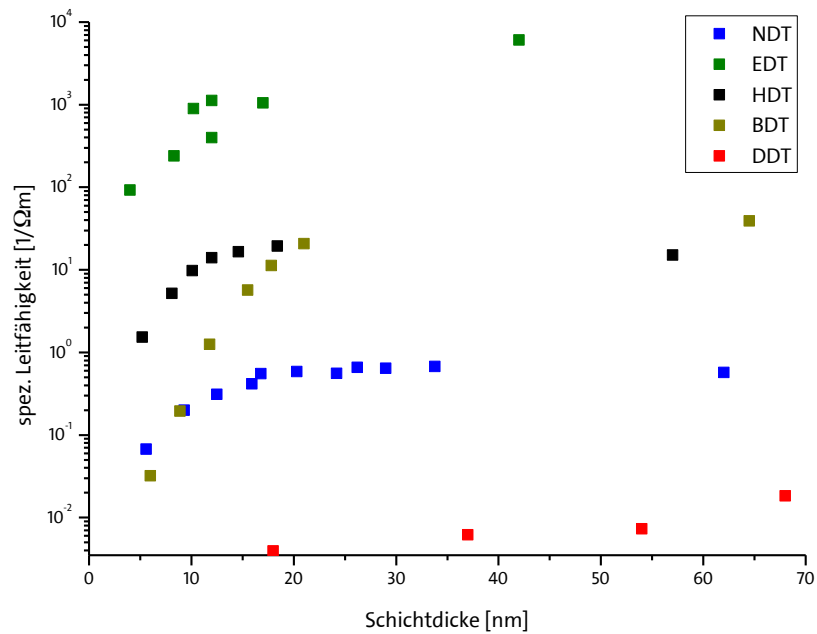


Abbildung 56: spezifische Leitfähigkeiten von Gold-Nanopartikel-Schichtsystemen nach dem LbL-SC Verfahren aufgetragen gegen die Schichtdicke bei Verwendung von Partikeln 23.1 ($\phi = 4,4$ nm).

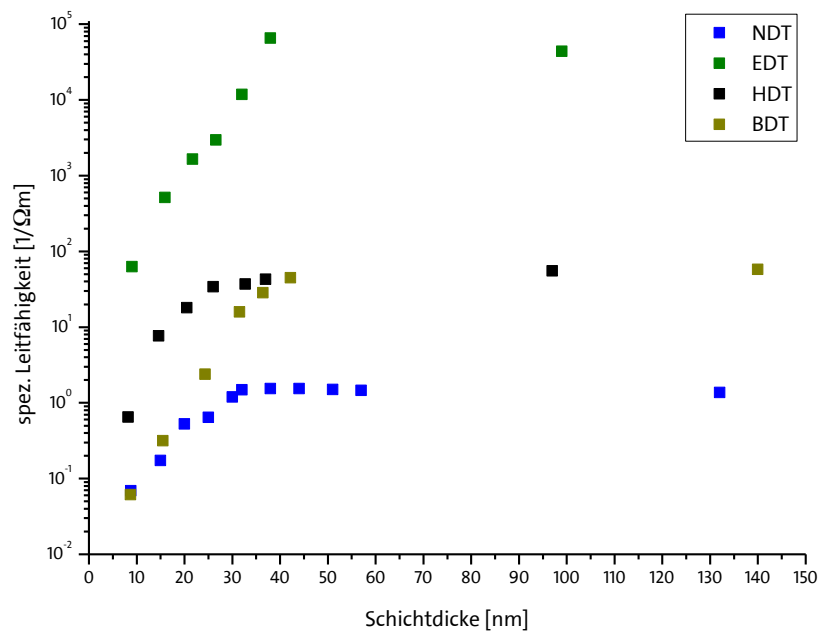


Abbildung 57: spezifische Leitfähigkeiten von Gold-Nanopartikel-Schichtsystemen nach dem LbL-SC Verfahren aufgetragen gegen die Schichtdicke bei Verwendung von kleinen Partikeln 25.3 ($\phi = 7,9$ nm).

3.3.7 Freistehende Schichtsysteme

Schichtsysteme nach dem Layer-by-Layer Spin-Coating Verfahren lassen sich als freistehende Schichtsysteme präparieren. Die hergestellten Schichtsysteme lassen sich durch Unterätzen mit verdünnter Natronlauge vom Glassubstrat lösen, weil keine Funktionalisierung des Substrats bei diesem Verfahren notwendig ist im Gegensatz zum herkömmlichen LbL-SA Verfahren bei welchem die Funktionalisierung eine kovalente Bindung mit dem Substrat herstellt.

Der Austausch der Natronlauge durch destilliertes Wasser ist notwendig, weil andernfalls bei der Trocknung das Natriumhydroxid die Schicht beeinflusst. Es war zu beobachten, dass eine Trocknung der Schichtsysteme nach Transfer ohne Austausch der Natronlauge nicht ohne ein Zerreißen der Schichtsysteme möglich ist. Für das Ablösen und Austauschen der Lösung ist eine möglichst geringe Strömung in der Lösung notwendig um die sehr fragilen Schichtsysteme nicht zu zerreißen. Zu diesem Zweck wurde eine Apparatur entworfen: Eine Zwischenschicht in Form eines Frittenbodens macht es möglich, die Lösung im unteren Bereich auszutauschen und dabei im oberen Bereich die Strömung gering zu halten (Abbildung 58, Abbildung 80).

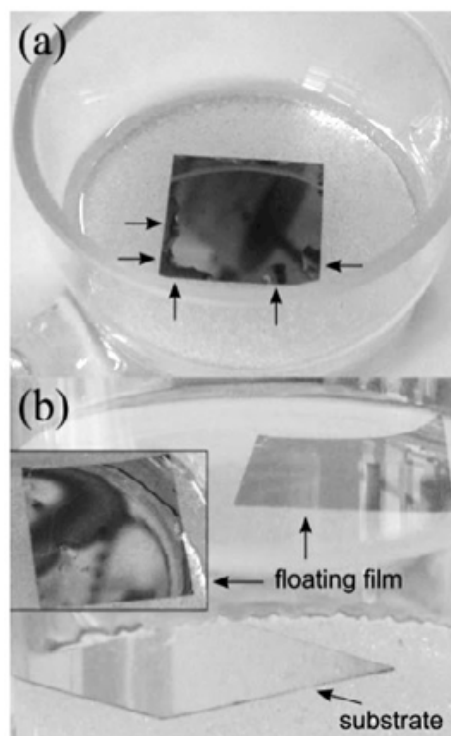


Abbildung 58: Ablösung eines Schichtsystems vom Substrat: (a) Das Schichtsystem beginnt sich vom Substrat an den Rändern abzulösen. (b) Das Schichtsystem hat sich vollständig abgelöst und das Glassubstrat ist zu Boden gesunken. Aus ^[29] mit freundlicher Genehmigung von IOP Publishing Ltd. 2011.

So ist es möglich gewesen, sogar zweilagige Schichtsysteme (8 nm Schichtdicke) vom Substrat in einem Stück von 2 x 2 cm zu lösen wie in Abbildung 58 zu sehen. Ein Austausch der Lösung war mit diesem Aufbau möglich ohne die Schicht zu zerreißen. Der Einsatz eines zweiten Frittenbodens würde die Apparatur weiter verbessern. Die Strömung würde weiter verringert werden. Bei entsprechender Konstruktion würde sich die auszutauschende Flüssigkeitsmenge ebenfalls verringern, wenn man den Flüssigkeitseinlass zwischen den beiden Frittenböden positionieren würde. Eine Ablösung von Monolagen erscheint dann vorstellbar. Diese Ergebnisse bilden die Grundlage für zukünftige Arbeiten^[134] mit freistehenden Schichtsystemen die in der Arbeitsgruppe durchgeführt werden.

Der Transfer der Schichtsysteme auf andere Substrate bietet weitere Anwendungs- und Untersuchungsmöglichkeiten. Neue mögliche Anwendungsfelder wären beispielsweise der Einsatz in inversen Solarzellen oder Sensoren. He *et al.* beschrieben ähnliche Systeme bereits als mögliche Filtermembran.^[76]

Eine Membran kann in der zuvor beschriebenen Apparatur durch Absenken auf ein vorbereitetes Substrat weiterverwendet werden. Für Vergleichsmessungen der elektrischen Eigenschaften wurde ein Substrat mit einem 100 µm Spalt vorbereitet (Abbildung 59). Dieses Substrat wurde in einem Winkel von 45° mit Gold als Elektroden mittels PVD bedampft, sodass das Gold keinen Kontakt zwischen den beiden Flächen herstellen kann (in Abbildung 59 ist der Gold-freie Bereich im Kanal zu erkennen).^[28] Der Transfer der Schichtsysteme auf dieses Substrat beeinflusst die Membran nicht stark. Vergleichende Messungen der Leitfähigkeit eines Schichtsystems auf einem Glassubstrat und nach dem Transfer haben eine geringe Änderung gezeigt. Die Messung des Flächenwiderstandes ergab auf dem Substrat 61,3 MΩ und 57,4 MΩ nach dem Transfer, was einer Veränderung von 6% entspricht.^[29] Für diese Untersuchung wurden die Schichtsysteme auf ein Substrat mit aufgedampfter Goldelektrodenstruktur transferiert. Ein weiterer Unterschied zu den anderen untersuchten Schichtsystemen ist, dass die Schichtsysteme auf diesen Substraten nicht dem Hochvakuum bei der Bedampfung mit Goldelektroden ausgesetzt sind. Joseph *et al.* hatten ebenfalls die Substrate zuvor mit Elektroden bedampft und

daraufhin vermessen.^[27] Im Vergleich scheint das Hochvakuum und das damit verbundene vollständige Verdampfen der Lösungsmittel keinen Einfluss zu nehmen.

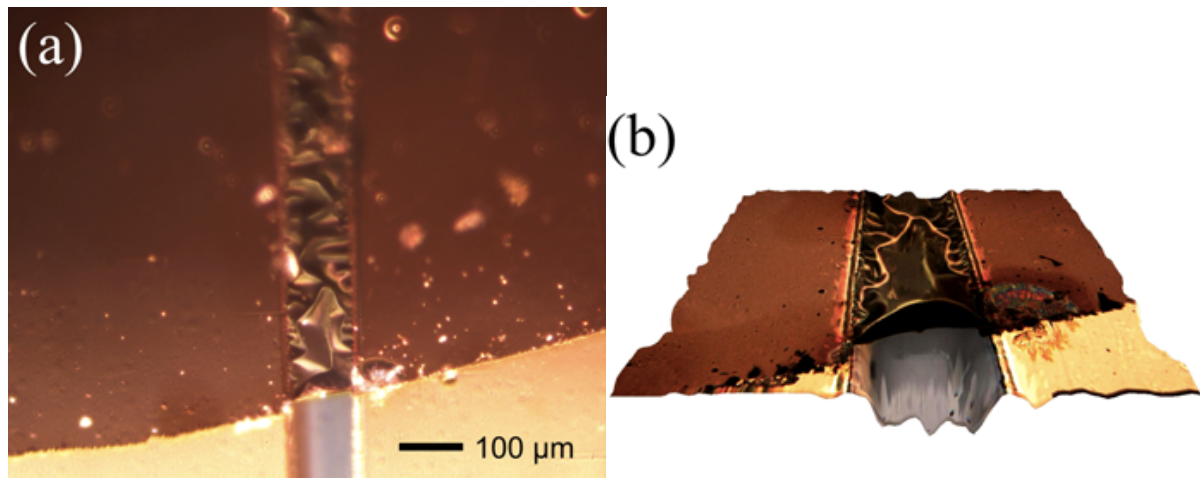


Abbildung 59: (a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines freistehenden Gold-Nanopartikel Schichtsystems über einem 100µm breiten Graben in der Gold-Elektrodenstruktur. (b) dreidimensionale Rekonstruktion. Aus ^[29] mit freundlicher Genehmigung von IOP Publishing Ltd. 2011.



Abbildung 60: Lichtmikroskopische Aufnahme eines freistehenden Gold-Nanopartikel Schichtsystems über einem 100µm breiten Graben in der Gold-Elektrodenstruktur über die gesamte Länge 3723 µm. Aus ^[29] mit freundlicher Genehmigung von IOP Publishing Ltd. 2011.

Die unebene Struktur des freistehenden Schichtsystems ist vergleichbar mit den Ergebnissen von Jiang *et al.* bei Verwendung einer Monolage Gold-Nanopartikel eingebettet zwischen zwei 40 nm dicken Polymer-Multilagen als IR-Mikrosensoren.^[61] Bei den dort gezeigten Filmen kommt es zu dieser leicht faltigen Struktur bei Raumtemperatur wie bei dem hier vorgestellten System. Durch ein verbessertes Design der Substrate soll die Auffaltung, welche vermutlich durch Flüssigkeit im Kanal verstärkt wird, zukünftig verringert und vermieden werden.

3.4 Unvernetzte Nanopartikel Schichtsysteme

Die Herstellung von leitfähigen Strukturen mit geringer Größe und hoher Leitfähigkeit ist eine technologische Herausforderung zur Herstellung elektronischer Bauteile.^[152,153] Druckbare Leiterbahnen sind ein Weg zur effektiven Herstellung von elektrischen Strukturen.^[154,155] Hierbei sind hohe Leitfähigkeiten bisher schwer zu erreichen. Erste Versuche zur Verwendung von Gold-Nanopartikeln wurden bereits erfolgreich unternommen.^[156] Das Drucken von Gold-Nanopartikeln in definierte Strukturen könnte es ermöglichen, feine Leiterbahnen zu erstellen. Die zur Stabilisierung notwendigen Liganden reduzieren jedoch die Leitfähigkeit der Schichten, die Aggregation der Gold-Nanopartikel erhöht die Leitfähigkeit deutlich und könnte damit eine neue Möglichkeit darstellen.^[157] Hierfür ist es notwendig die Gold-Nanopartikel allein auf Substraten abzuscheiden.^[87]

Die Abscheidung ohne einen stabilisierenden Linker ist mit der Layer-by-Layer Self-Assembly Methode nicht möglich, da hierbei keine stabilen Schichtsysteme gebildet werden können. Mit der entwickelten Layer-by-Layer Spin-Coating Methode lassen sich die Partikel durch das aufeinanderfolgende Abscheiden zu dickeren Schichtsystemen aufwachsen. Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, dass die Linker-Länge und somit der Abstand der Partikel die Leitfähigkeit beeinflusst.^[111] Weiterhin konnte gezeigt werden, dass eine geringe Konzentration der Linker bei der Beschichtung die Leitfähigkeit erhöht (Abbildung 34).^[29] Durch Verzicht auf die stabilisierenden Linker können die Gold-Nanopartikel gezielt aggregiert werden, wie man im XRD der Schichtsysteme erkennen kann (Abbildung 49). Hierzu müssen die auf der Oberfläche der Nanopartikel haftenden stabilisierenden Amine abgelöst werden. Auf diese Weise entstehen Schichtsysteme, die praktisch nur aus Gold-Nanopartikeln bestehen, und man könnte Goldfilme in vorgeformten Strukturen durch aggregierte Nanopartikel erzeugen. Dadurch ließen sich metallisch leitfähige Filme erzeugen ähnlich der kürzlich vorgestellten Ergebnisse von Bishop und Mitarbeitern über Goldfilme aus Amin-stabilisierten Gold-Nanopartikeln.^[59]

Um diese Möglichkeit zu untersuchen, wurden Filme mit dem LBL-SC Verfahren hergestellt und analysiert. Für diese Versuche wurden sowohl Dodecylamin- als auch Oleylamin-stabilisierte Gold-Nanopartikel verwendet. Das Entfernen des Amins durch

Auswaschen in Methanol wurde auf zwei unterschiedliche Arten untersucht. Einerseits im Anschluss an alle Beschichtungszyklen und andererseits zwischen den einzelnen Zyklen.

Es wurden zunächst Schichtsysteme mit einem bis drei Beschichtungszyklen hergestellt und im Anschluss für 15 und 87 Stunden in Methanol eingelegt. Die Extinktionsspektren wurden für die Schichtsysteme direkt nach der Behandlung aufgenommen (Abbildung 61). Im Methanol löst sich das Amin welches die Oberfläche der Nanopartikel stabilisiert und sorgt damit für eine Aggregation der Partikel. Bereits nach 15 Stunden Behandlung in Methanol ist der Verlauf des Extinktionsspektrums vergleichbar mit dem Spektrum von dünnen Goldfilmen (Abbildung 62).^[158] Die Plasmonenbande ist nicht mehr vorhanden. Eine Fusion der Gold-Nanopartikel hat demnach stattgefunden. Weiterhin war hierbei zu erkennen, dass das Schichtwachstum deutlich zurückgeht. Die Schichten wachsen nicht gleichmäßig an. Die Extinktion nimmt schon beim dritten Zyklus deutlich weniger zu. Weitere Beschichtungszyklen sind nicht mehr erfolgreich.

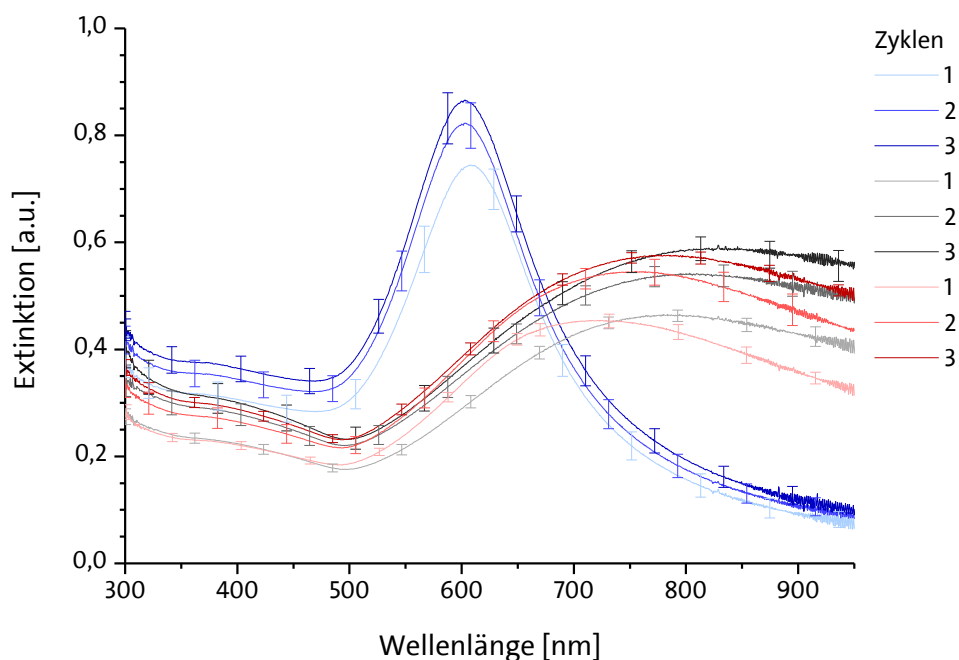


Abbildung 61: Extinktionsspektren von Schichtsystemen aus Oleylamin-stabilisierten Gold-Nanopartikeln (19.1, $\phi = 10,2$ nm): ohne Behandlung in Methanol (blau), nach 15 h (grau) und 87 h in Methanol (rot)

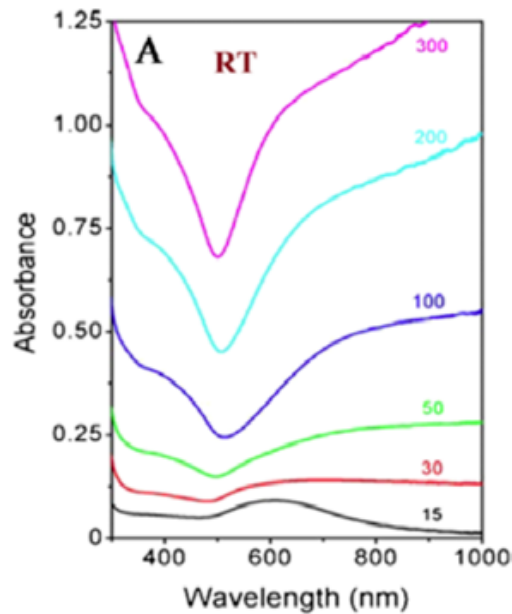


Abbildung 62: Extinktionsspektren aufgesputterter Goldfilme mit einer Dicke von 15-300 nm. Der Kurvenverlauf der Extinktionsspektren der hergestellten Schichtsysteme aus Gold-Nanopartikeln nach Methanol-Behandlung ist vergleichbar mit Extinktionsspektren aufgesputterter dünner Goldfilme. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Science+Business Media: Referenz ^[158].

Mit deutlich verkürzten Zeitabständen lässt sich die Veränderung der optischen Eigenschaften der Schichtsysteme hervorgerufen durch das Methanol nachverfolgen. Die Schichtsysteme wurden nur jeweils drei Minuten in Methanol eingelegt und dann vermessen. In Abbildung 64 und Abbildung 63 ist der Verlauf für Beschichtungen mit einem Zyklus von Oleylamin- und Dodecylamin-stabilisierten Gold-Nanopartikeln dargestellt.

Aus den Spektren der Schichtsysteme aus den größeren Gold-Nanopartikeln ist zu erkennen, dass die Partikel bereits nach wenigen Minuten aggregieren. Die Plasmonenbande wird in der Intensität deutlich verringert und verbreitert. Nach 15 minütiger Methanol-Behandlung nähert sich der Verlauf der 15 stündigen Behandlung (Abbildung 61) deutlich an. Rasterkraftmikroskopische Abbildungen der Oberfläche bestätigen die Aggregation der Nanopartikel (Abbildung 69). Im Fall der kleineren Dodecylamin-stabilisierten Gold-Nanopartikel ist aus den Spektren bereits nach zweimal drei Minuten Behandlung in Methanol keine Plasmonenbande mehr zu erkennen und dass der Verlauf nach der dritten Behandlung keine markanten Details mehr aufweist. Dies zeigt, dass die Nanopartikel somit schon nach 10 Minuten stark aggregiert sind. Weiterhin wird die Extinktion während der Behandlung verringert. Die kleineren Gold-Nanopartikel aggregieren deutlich schneller als die größeren. Dies ist auf die Größe und die damit

verbundene Oberflächenenergie zurückzuführen, die bei kleineren Partikeln die Aggregation verstärkt. Daher ergibt sich ein deutlich veränderter Verlauf des Extinktionsspektrums im Vergleich zu den größeren Partikeln.

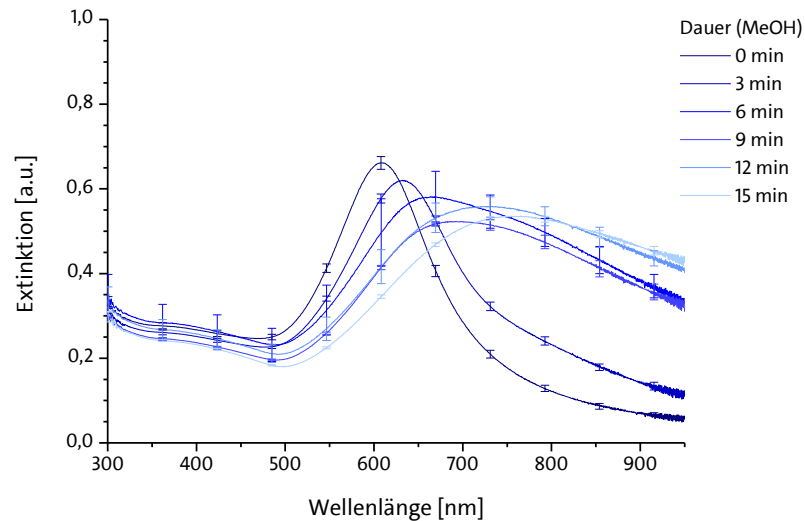


Abbildung 63: Extinktionsspektren der Schichtsysteme aus Oleylamin-stabilisierten Gold-Nanopartikeln (19.1, $\varnothing = 10,2$ nm, 1 Beschichtungszyklus) mit einer Behandlung in Methanol von mehrmals jeweils 3 min. Die Aggregation der Partikel ist durch das Verringern der Intensität und die Verbreiterung der Plasmonenbande zu erkennen.

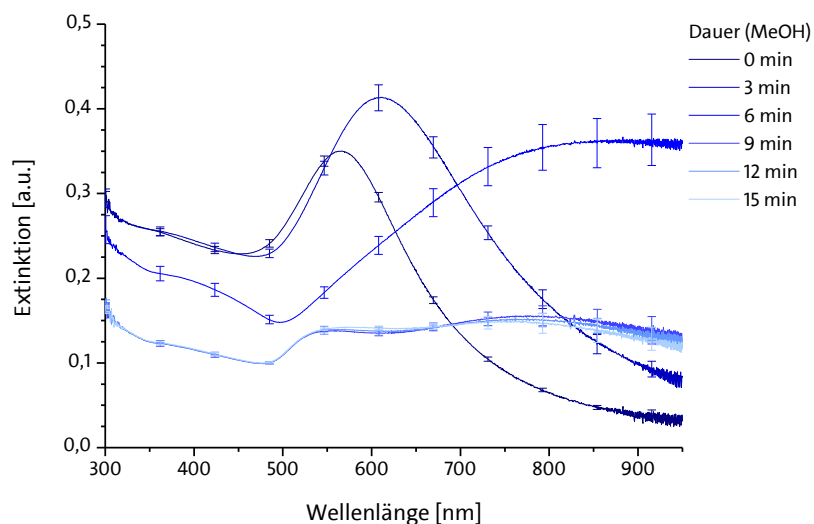


Abbildung 64: Extinktionsspektren der Schichtsysteme aus Dodecylamin-stabilisierten Gold-Nanopartikeln (18.1, $\varnothing = 3,8$ nm, 1 Beschichtungszyklus) mit einer Behandlung in Methanol von mehrmals jeweils 3 min. Nach zweimaliger Methanol Behandlung ist die Plasmonenbande nicht mehr zu erkennen und somit die Partikel aggregiert.

Durch Einlegen der Schichtsysteme in Methanol nach jedem einzelnen Beschichtungszyklus für zehn Minuten können mehr Schichten aufgebracht werden. Die Nanopartikel aggregieren somit nach jedem Beschichtungszyklus und lassen sich nicht mehr durch das Aufbringen der nächsten Schicht abwaschen. Auf diese Weise war es möglich, die Schichten gleichmäßig dicker aufzubringen (Abbildung 65). Es war möglich, sechs Beschichtungszyklen gleichmäßig aufzubringen. Da der Zuwachs gleichmäßig erfolgt, ist auch hier eine noch höhere Beschichtungsdicke möglich.

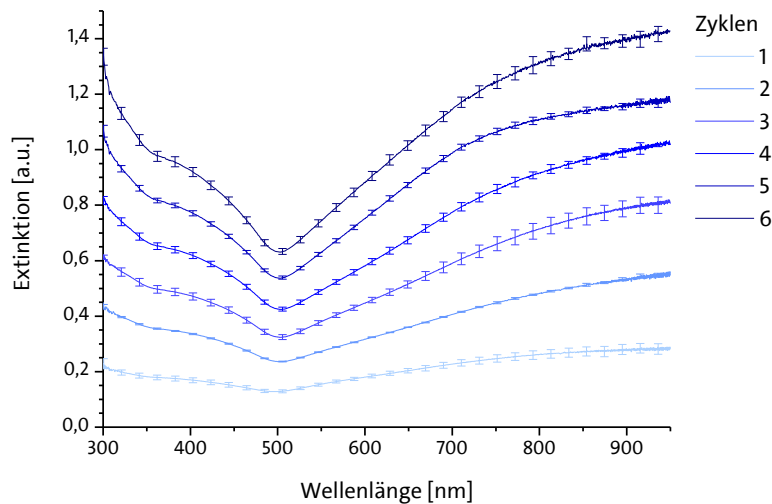


Abbildung 65: Extinktionsspektren der Schichtsysteme aus Dodecylamin-stabilisierten Gold-Nanopartikeln (18.1, $\phi = 3,8$ nm) mit einer Behandlung in Methanol von 10 min nach jedem einzelnen Beschichtungszyklus

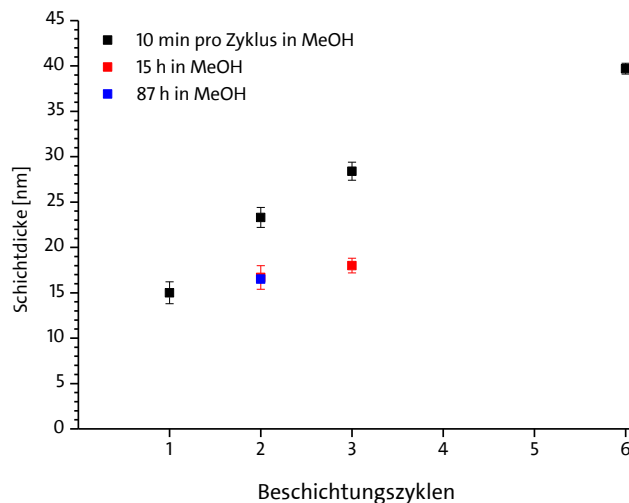


Abbildung 66: Schichtdicke in Abhängigkeit vom Beschichtungszyklus von Schichtsystemen aus Dodecylamin-stabilisierten Gold-Nanopartikeln (18.1, $\phi = 3,8$ nm): Der Unterschied im Schichtdickenzuwachs ist deutlich erkennbar. Die Behandlung in Methanol zwischen den Zyklen führt zu einem gleichmäßigen Zuwachs (schwarz), während die ausschließliche Behandlung am Ende zu sehr geringem Zuwachs und nicht mehr als drei Zyklen führt (rot und grün). Die Fehlerbalken zeigen die Messungenauigkeit der Schichtdicke.

3.4.1 Elektrische Eigenschaften

Die Leitfähigkeitsmessungen der Schichtsysteme zeigten sehr unterschiedliche Ergebnisse. Die Schichtsysteme aus Oleylamin-stabilisierten Gold-Nanopartikeln wiesen ohmsches Verhalten auf (Abbildung 67). Der reziproke Flächenwiderstand und die spezifische Leitfähigkeit erhöhten sich mit zunehmender Behandlungsdauer in Methanol (Abbildung 68). Dies ist auf eine zunehmende Aggregation der Nanopartikel zurückzuführen. Es sind keine vereinzelt Partikel zu erkennen. Die Leitfähigkeit der Schichtsysteme liegt im gleichen Größenbereich wie zuvor bei den mit Ethan-1,2-dithiol vernetzten Schichtsystemen und damit dem leitfähigsten der untersuchten vernetzten Systeme aber noch unter der Leitfähigkeit von Gold (im Bulk: $\sigma_{Au} = 4,26 \cdot 10^7 \frac{1}{\Omega m}$)^[159]. Die Leitfähigkeit steigt mit der Schichtdicke vermutlich an, da durch die weiteren Partikel Fehlstellen aufgefüllt werden und der Flächenwiderstand sinkt.

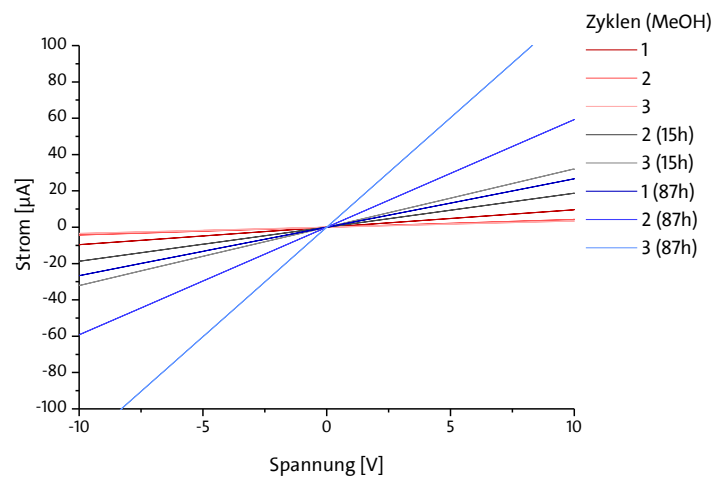


Abbildung 67: Strom-Spannungs-Kennlinien der Schichtsysteme aus Oleylamin-stabilisierten Gold-Nanopartikeln (19.1, $\phi = 10,2$ nm) (Geometrie der Elektroden nicht berücksichtigt)

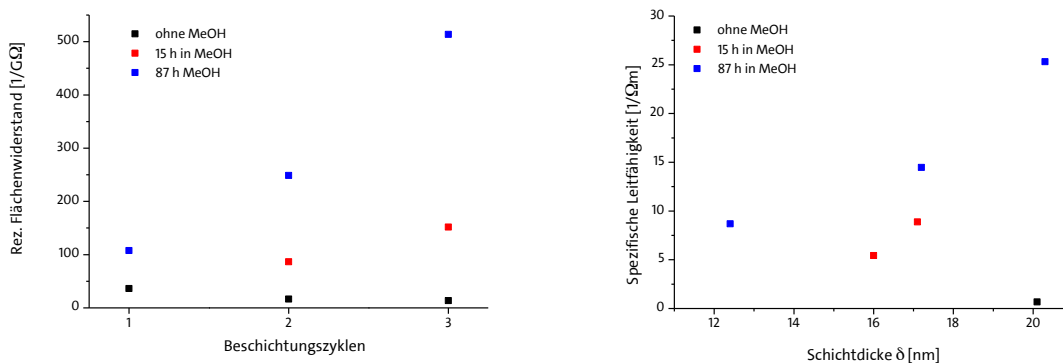


Abbildung 68: Reziproke Flächenwiderstände der Schichtsysteme aus Oleylamin-stabilisierten Gold-Nanopartikeln (19.1, $\phi = 10,2$ nm) in Abhängigkeit vom Beschichtungszyklus und die korrespondierende spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Rasterkraftmikroskopische Abbildungen der Oberfläche bestätigen die Aggregation der größeren, zuvor Oleylamin-stabilisierten Gold-Nanopartikel (Abbildung 69) nach der Behandlung mit Methanol. In weiteren Arbeiten sollten diese Systeme durch temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen untersucht werden, um herauszufinden, ob es sich um metallisches Verhalten handelt.

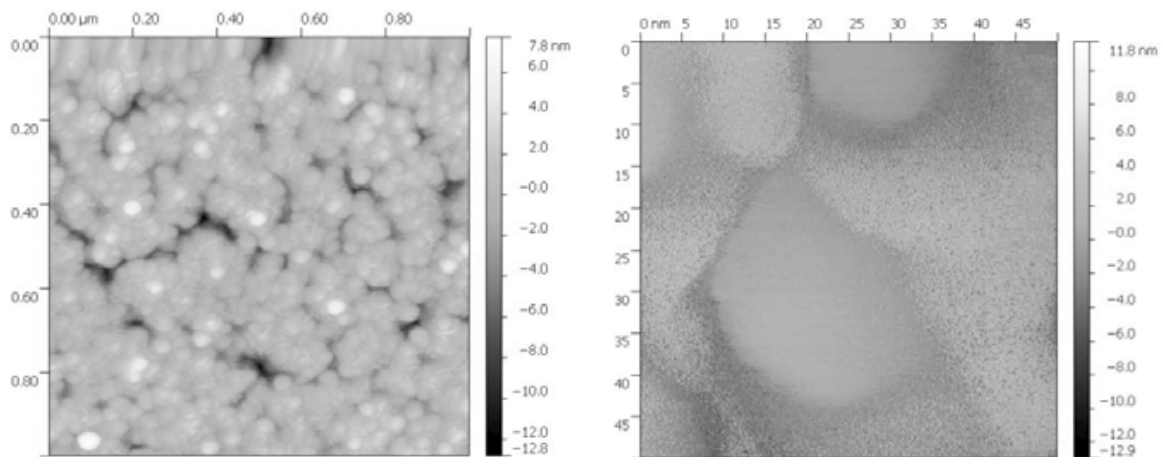


Abbildung 69: Die Oberfläche von einem für 87 h in Methanol eingelegten Schichtsystem aus Oleylamin-stabilisierten Gold-Nanopartikeln (19.1, $\phi = 10,2$ nm, ein Beschichtungszyklus), in zwei verschiedenen Vergrößerungen. Bereits in der Übersicht (l.) sind die Aggregate eng zusammen zu beobachten, welche bei stärkerer Vergrößerung deutlich zu erkennen sind.

Bei den Schichtsystemen hingegen, die aus Dodecylamin-stabilisierten Gold-Nanopartikeln hergestellt wurden, konnte kein Stromfluss gemessen und daher keine Leitfähigkeit bestimmt werden. Die rasterkraftmikroskopischen Abbildungen der Oberflächen der Schichtsysteme zeigen vereinzelt vorliegende Nanopartikel-Aggregate (Abbildung 70). Diese kleineren Gold-Nanopartikel bilden eher kleine, inselartige Strukturen. Die Schichtsysteme bleiben nicht stabil erhalten sondern reißen zu vereinzelt Nanopartikeln-Clustern auf. Dies würde die nicht zu messende Leitfähigkeit erklären, weil keine geschlossene Gold-Nanopartikel-Schicht vorhanden ist. Beim Aufdampfen der Goldkontakte sind die Proben im Hochvakuum, wobei das Lösungsmittel verdampft und die Schichtsysteme vollständig trocknen, was das Auseinanderreißen vermutlich weiter verstärkt.

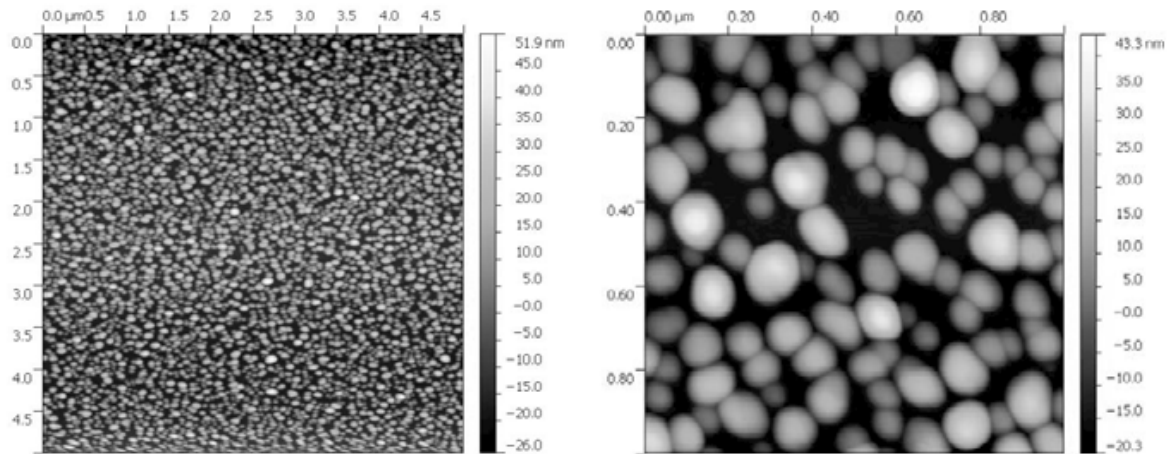


Abbildung 70: Die Oberfläche von einem für 10 Minuten in Methanol eingelegten Schichtsystem aus Dodecylamin-stabilisierten Gold-Nanopartikeln ($18.1, \varnothing = 3,8 \text{ nm}$, ein Beschichtungszyklus), in zwei verschiedenen Vergrößerungen. Bereits in der Übersicht (l.) sind deutlich Lücken zwischen den Aggregaten zu beobachten, welche bei stärkerer Vergrößerung deutlich zu erkennen sind.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass es möglich ist, Schichtsysteme aus Gold-Nanopartikeln ohne einen vernetzenden Linker mit dem LbL-SC-Verfahren herzustellen. Eine reproduzierbare Herstellung ist zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht untersucht. Die hergestellten Schichtsysteme haben optische Eigenschaften wie dünne Goldfilme, das elektrische Verhalten ist jedoch nicht mit Gold vergleichbar: Die Leitfähigkeit von Gold ist schon bei geringen Schichtdicken im Nanometerbereich ($\sigma_{Au_{nm}} = 2,1 \cdot 10^7 \frac{1}{\Omega m}$)^[159] deutlich höher als bei den gemessenen, linkerfreien Filmen ($\sigma_{AuNP} = 25 \frac{1}{\Omega m}$). Ob es sich um metallisches Verhalten handelt muss weiterhin geklärt werden. Dies stimmt mit der Literatur überein, nach der unvernetzte Gold-Nanopartikel-Schichtsysteme ein abweichendes elektrisches Verhalten aufweisen.^[115] Die Nanopartikel aggregieren zu größeren Aggregaten aber nicht zu einem vollständig geschlossenen Film aus Gold wie es in den Arbeiten von Bishop *et al.* gezeigt wurde.^[59] Hierzu muss das Verfahren verändert werden um die Packungsdichte der Nanopartikel weiter zu erhöhen.

3.5 Nanoindentation

Das *instrumented indentation testing* in Form der Nanoindentation bietet die Möglichkeit die mechanischen Eigenschaften, Härte und Elastizität, von Materialien zu erfassen. Die Anwendbarkeit auf Nanopartikel-Systeme wurde in dieser Arbeit untersucht. Es wurden unterschiedliche Proben von Schichtsystemen aus Gold-Nanopartikeln auf Substraten untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass Schichtdicken zwischen 200 und 300 nm untersucht werden können. Bei geringeren Schichtdicken ist eine Auswertung nicht möglich aufgrund zu starker Einflüsse des Substrats.

Bei der Nanoindentation muss die Probe auf einem geeigneten Substrat vermessen werden. Damit die mechanischen Eigenschaften der Nanopartikel erfasst werden, muss das Substrat eine höhere Härte und geringe Elastizität und somit ein größeres E-Modul aufweisen. Zu diesem Zweck wurden die Gold-Nanopartikel-Schichtsysteme ausschließlich auf Deckgläsern aus Borsilicat-Glas vermessen. Es wurden zusätzlich Versuche mit Polyethylen (PE) als Substrat durchgeführt, einem zuvor für Verstreckungssensoren erfolgreich angewendeten System.^[23] Die Elastizität des PE ist zu hoch und bietet den Schichtsystemen keinen genügend festen Untergrund. Schon bei der geringsten möglichen Kraft des Nanoindenters wurden die Proben mehrere Hundert Nanometer tief durchdrungen. Es konnten keine auswertbaren Messungen mit PE als Substrat durchgeführt werden.

Die verwendeten Glas-Deckgläser wurden per Nanoindentation in verschiedenen Tiefen untersucht und ergaben eine gleichmäßige Härte und Elastizität (Abbildung 71). Die Härte des verwendeten Glases ist mit gemessenen 5,75 GPa höher als die von reinem Gold mit 5 GPa.^[160] Die Ergebnisse von dünnen Goldfilmen ergaben eine Härte von < 3 GPa.^[161] Die Elastizität ist mit 54 GPa (Young- oder E-Modul) im Bereich zwischen dem per AFM-Indentation bestimmten E-Modul von einzelnen Nanopartikeln mit 1-10 GPa^[162] und dem makroskopisch bestimmten E-Modul von Gold mit 100 GPa^[160]. Glas bietet den Schichtsystemen aus Nanopartikeln einen festen Untergrund für die Nanoindentation. Glas ist daher als Substrat ein gut geeignetes Material.

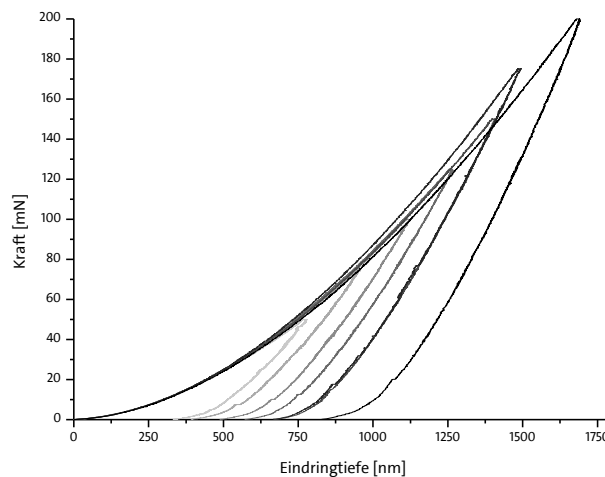


Abbildung 71: Nanoindentationen mit steigender Kraft in ein verwendetes Deckglas. Die Auswertung ergibt eine Härte von 5,75 GPa und ein reduziertes E-Modul von 54 GPa

Für die Nanoindentation wurden Schichtsysteme aus Gold-Nanopartikeln mit möglichst großer Dicke hergestellt. Die ersten Versuche wurden mit den Systemen durch Layer-by-Layer Self-Assembly unternommen. Es wurden hierbei Proben mit zwei grundlegend verschiedenen dithiolischen Linkern, die einen vergleichbaren Partikelabstand hervorrufen, hergestellt (Tabelle 6): Das Benzol-1,4-dimethanthiol und das Nonan-1,9-dithiol dienten hierbei als Linker.

Für die Nanoindentation ist die Schichtdicke im Bereich von 200 nm bei Verwendung der größeren Gold-Nanopartikel eine geringe Dicke. Um quantitative Aussagen über die mechanischen Parameter der Proben zu treffen, sollte die vermessene Schichtdicke nicht mehr als 20 % der gesamten Schichtdicke des Probenmaterials übertreffen, da es ansonsten zu einer Beeinflussung der Messergebnisse durch das Substrat kommen kann.^[40] Dies ergibt eine maximale Eindringtiefe von 40 nm für die Proben des LbL-SA-Verfahrens. Weiterhin hat die Kontaktfläche der Proben (Abbildung 17) andere mechanische Eigenschaften als das gesamte Volumen der Probe, sodass eine zu geringe Eindringtiefe die Ergebnisse verfälscht.

In der folgenden Abbildung 72 ist die Härte in Abhängigkeit von der Eindringtiefe der Indentspitze gezeigt. Bei sehr geringen Eindringtiefen ist die Härte deutlich erhöht, was auf die bereits erläuterte Rauheit der Kontaktfläche zurückzuführen ist, die tatsächlich andere Eigenschaften der Oberfläche im Gegensatz zum Volumenmaterial hervorruft.

Zusätzlich ist die Berechnung der Härte deutlich erschwert aufgrund der geringeren Anzahl an Datenpunkten aufgrund des kurzen Messprozesses. Die Kurven unterliegen bei so geringen Eindringtiefen großen Schwankungen was die Kurvenanpassung erschwert. Die Oberfläche ist durch die Rauheit der Schichtsysteme, welche im Durchschnitt bei einer Monolage der verwendeten Nanopartikel liegt, nicht identisch mit der projizierten Kontaktfläche der Indentspitze.

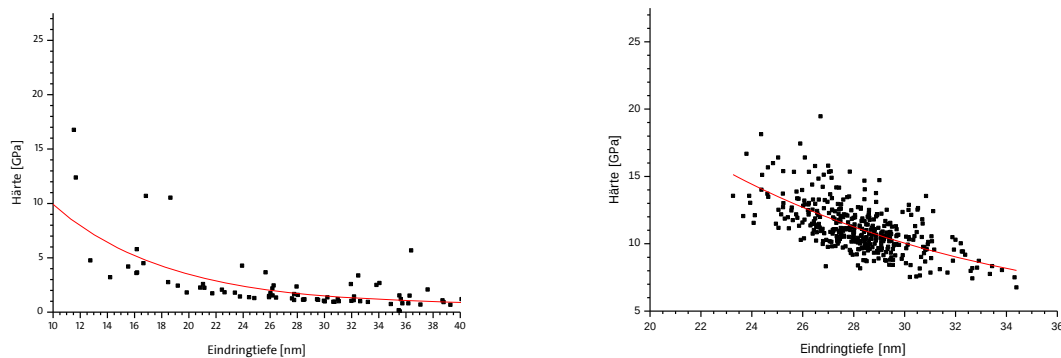


Abbildung 72: statistische Auswertung der Nanoindentationen in Gold-Nanopartikel Schichtsysteme nach dem LbL-SA Verfahren unter Verwendung größere Nanopartikel (O.1) und Nonan-1,9-dithiol (Schichtdicke 200 nm) (l.) bzw. Benzol-1,4-dimethanthiol (Schichtdicke 190 nm). Die Ergebnisse streuen stark und sind im Messbereich deutlich abhängig von der Eindringtiefe.

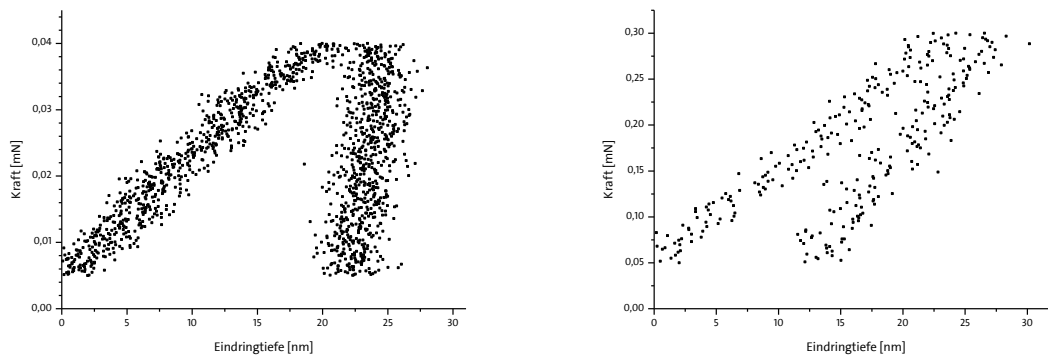


Abbildung 73: Exemplarische Kurvenverläufe zu Abbildung 72, NDT (l.) und BDT (r.). Der Unterschied zwischen den beiden Proben im direkten Vergleich ist deutlich erkennbar, BDT bildet eine härtere Schicht

Auch wenn aus den oben genannten Gründen die absoluten Werte nicht mit anderen Methoden vergleichbar sind, ist der Vergleich von zwei Proben direkt miteinander möglich. Weiterhin ist aus dem Kurvenverlauf der einzelnen Messungen zu erkennen, dass es sich bei den Schichtsystemen um teilelastische Materialien handelt (Abbildung 73).

Tabelle 10: Ergebnisse der statistischen Auswertung der Nanoindentationen in Schichten nach LbL-SA.

Härte in 30 nm Eindringtiefe	AuNP Ø = 10 nm (O.1)	AuNP Ø = 3,4 nm (O.2)
NDT	1,5 GPa	1 GPa
BDT	10 GPa	2,1 GPa

Die Schichtsysteme, die in 18 Zyklen des Layer-by-Layer Spin-Coating Verfahrens und Gold-Nanopartikel-Lösungen mit verschiedenen Linkern hergestellt wurden, erreichten eine Schichtdicke im Bereich von 300-400 nm. Es waren hierbei größere Eindringtiefen möglich. Um den Einfluss des Substrats gering zu halten, wurde eine Eindringtiefe im Bereich von 60 nm für die Messungen gewählt.

Der Kurvenverlauf der Nanoindentation an den LbL-SC Schichtsystemen gleicht dem durchschnittlichen Verlauf der Kurven der zuvor vermessenen Systeme (Abbildung 74). Die elastischen Eigenschaften, die aus dem Kurvenverlauf ablesbar sind, sind somit vergleichbar mit denen der Schichtsystemen nach dem LbL-SA-Verfahren.

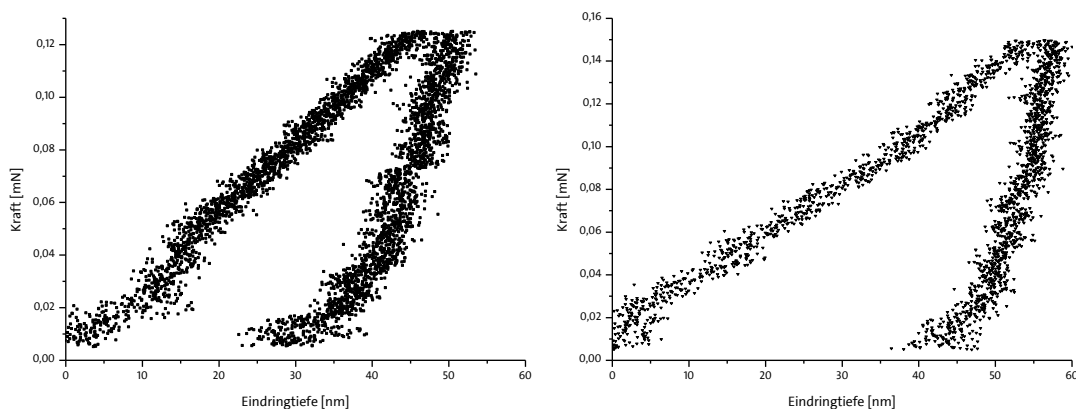


Abbildung 74: Nanoindentationen in Gold-Nanopartikel Schichtsysteme mit jeweils 20 Zyklen der Beschichtung mit dem LbL-SC Verfahren. Es wurden 10 nm große Gold-Nanopartikel (19.1) verwendet und zwei verschiedene Linker: NDT (l.) und BDT (r.). Im Vergleich sind die unterschiedlichen notwendigen Kräfte zu erkennen aus denen sich somit eine höhere Härte im Fall von BDT ergibt.

Die mit Benzol-1,4-dimethanthiol vernetzten Schichtsysteme weisen eine Härte von 1,3 GPa auf, die mit Nonan-1,9-dithiol vernetzten Schichten hingegen eine geringere Härte von 1,1 GPa. Das reduzierte E-Modul unterscheidet sich ebenfalls mit 45 GPa bei BDT und 35 GPa im Fall von NDT.

Die Messungen der mechanischen Eigenschaften zeigen eine Abhängigkeit der Härte vom verwendeten dithiolischen Linker. Die Schichten weisen unterschiedliche Festigkeiten auf, obwohl es sich um identische Partikel handelt. Die feste Bindung zwischen zwei Gold-Nanopartikeln über die Linker wird hierdurch bestätigt. Die Linker füllen nicht nur den Zwischenraum zwischen den Nanopartikeln auf, sondern nehmen direkt Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Die Ergebnisse der SAXS-Messungen zeigten bereits den messbaren Einfluss der Linker auf die strukturellen Eigenschaften der Schichtsysteme durch die veränderte Distanz zwischen den Partikeln. Die Ergebnisse der Nanoindentation zeigen weiterhin, dass der Trend des Einflusses unabhängig von der Größe der verwendeten Partikel zu erkennen ist.

Es wurden auch Proben mit geringer konzentrierten Gold-Nanopartikel-Lösungen hergestellt. Diese Schichtsysteme, die aus übereinander geschichteten Schichten, im Idealfall Monolagen, aufgebaut wurden, haben eine geringere Schichtdicke im Bereich von 150 nm. Die Streuung der Ergebnisse war jedoch größer, wenn auch die gleichen Werte wie zuvor erreicht wurden. Die mit EDT hergestellten Schichtsysteme zeigen auch durch den Kurvenverlauf eine geringere Elastizität, da die Entlastungskurve eine stärkere Steigung aufweist (Abbildung 75). Die Ergebnisse liegen im gleichen Größenbereich und zeigen den gleichen Trend wie die zuvor nach dem LbL-SA-Verfahren hergestellten Schichtsysteme. Dies zeigt, dass die beiden Beschichtungsverfahren vergleichbare Ergebnisse liefern.

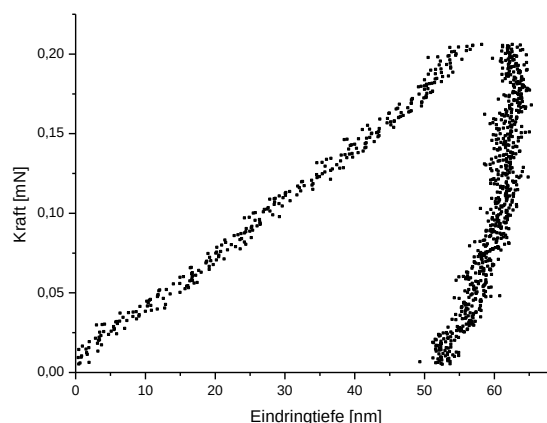


Abbildung 75: Nanoindentation in ein Gold-Nanopartikel Schichtsysteme mit 18 Zyklen der Beschichtung mit dem LbL-SC Verfahren. Es wurden 8 nm große Gold-Nanopartikel (25.3) verwendet und der Linker EDT. Man erkennt auch hier das teilelastische Verhalten, wobei die Elastizität geringer ist als bei allen anderen Schichtsystemen.

Tabelle 11: Ergebnisse der statistischen Auswertung der Nanoindentationen in Schichten nach LbL-SC.

AuNP 4,1 nm (23.1)	Härte	red. E-Modul
NDT	1,2 GPa	35 GPa
BDT	1,3 GPa	45 GPa
EDT	1,4 GPa	45 GPa

Die Messwerte liegen damit unterhalb der Werte von reinem Gold und von dünnen Goldfilmen^[160,163] aber oberhalb derer einzelner Gold-Nanopartikel^[162]. Im Vergleich mit den bereits veröffentlichten Daten von freistehenden Monolagen aus Gold-Nanopartikeln und Polymeren zeigen sich die Werte in den gleichen Größenordnungen. Ein direkter Vergleich ist hierbei schwierig, weil sich die bisherig veröffentlichten Daten entweder auf einzelne Nanopartikel oder auf in Polymeren eingebettete, unvernetzte Nanopartikel beziehen.^[34,35]

Die bereits beschriebene Problematik mit PE als Substrat für die Schichtsysteme ist ebenso auf freistehende Schichtsysteme übertragbar. Eine Vermessung mit dem Nanoindentations Verfahren ist nicht möglich. Die mit diesem Verfahren anwendbare minimale Kraft ist höher als für die Messung anwendbar wäre weil die freistehenden Schichtsysteme durch das fehlende Substrat eine noch größere Elastizität haben. Die mechanischen Eigenschaften von Schichtsystemen ohne Unterstützung durch ein Substrat zu untersuchen ist interessant, um keinerlei Einfluss eines anderen Materials bei der Messung zu haben. Die bisherigen Arbeiten hierzu beschäftigen sich ausschließlich mit sehr dünnen Schichten, hauptsächlich Monolagen. Mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren lassen sich Multilagen-Schichtsysteme aus Gold-Nanopartikeln vom Substrat ablösen und zur Messung freistehend präparieren. Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften dieser Schichtsysteme ist mit dem Bulging-Messverfahren möglich, welches in zukünftigen Arbeiten der Arbeitsgruppe angewendet werden soll.^[35,164,165] Eine Messapparatur wurde hierfür bereits entwickelt und wird in folgenden Arbeiten zum Einsatz kommen. Alternativ ist eine Messung mit einer Indentationsspitze für Rasterkraftmikroskope, welche aus einem Diamanten an einem Cantilever bestehen, denkbar, da mit einem AFM deutlich geringere Kräfte angewendet werden können. Die Verwendung einer Standard-AFM-Spitze ermöglicht lediglich das vermessen einzelner Partikel.^[162]

3.6 Chemiresistoreigenschaften

Die Verwendung von Gold-Nanopartikel-Systemen als sensitive Gas- und Dampfsensoren wurde zuerst von Hank Wohltjen und Arthur Snow^[62] vorgeschlagen. Die Verwendung von Alkandithiol-verlinkten Gold-Nanopartikel Schichtsystemen wurde ebenfalls gezeigt.^[27] Hierbei wurden Schichtsysteme nach dem LbL-SA Verfahren mit einer Schichtdicke von ca. 30 nm verwendet. Die relative Widerstandsänderung wird als Messwert genutzt. Die Verwendung von höheren Schichtdicken verspricht eine höhere Sensitivität, weil aufgrund der erhöhten Leitfähigkeit (Abbildung 56) somit die relative Widerstandsänderung sensibler detektiert werden kann. Es wurden daher erste Untersuchungen an zwei unterschiedliche Systeme mit Schichtdicken von 130 nm bei Verwendung von HDT und 150 nm bei NDT erfolgreich vermessen (Abbildung 76).

Im direkten Vergleich zeigt sich, dass das NDT-vernetzte Schichtsystem mit höherer Schichtdicke eine größere Sensitivität besitzt (Abbildung 77). Mit beiden Sensoren lassen sich 50 ppm Toluol im Trägergas deutlich detektieren, sodass auch eine geringere Konzentration noch detektierbar erscheint.

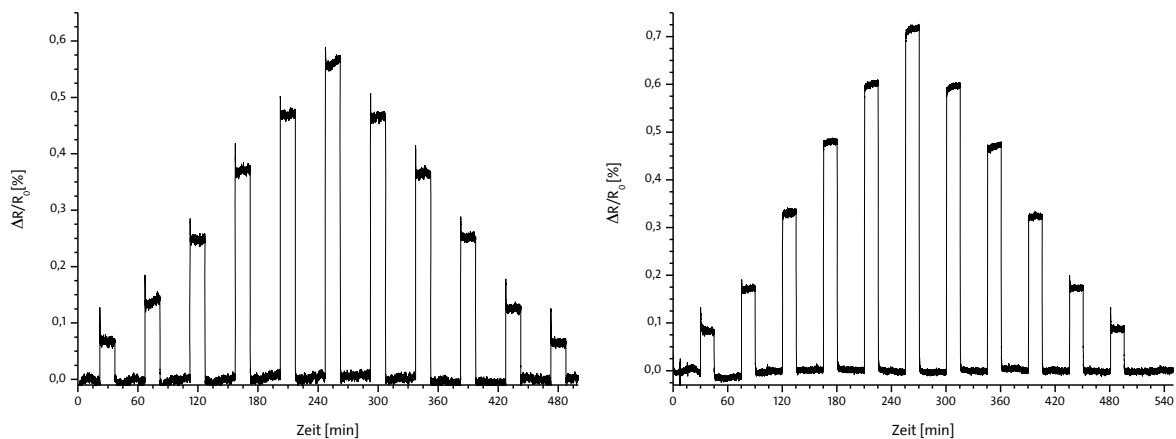


Abbildung 76: Prozentuale Änderung des Widerstandes der Schichtsysteme bei Bedampfung mit Toluol mit ansteigender und wieder abfallender Konzentration (50 ,100, 200, 300, 400, 500 ppm): Schichtsystem nach dem LbL-SA Verfahren, Partikel 25.3 ($\phi = 7,9$ nm), 18 Zyklen, vernetzt mit (l.) HDT und (r.) NDT. Das HDT-vernetzte Schichtsystem mit einer Schichtdicke von 130 nm zeigt eine geringere Sensitivität als das dickere, NDT-vernetzte Schichtsystem mit 150 nm Schichtdicke.

Im Vergleich zu bereits veröffentlichten Ergebnissen von NDT-vernetzten Gold-Nanopartikeln (23.1, $\varnothing = 4$ nm) mit einer Schichtdicke von 30 nm ($\frac{\Delta R}{R_0} = 0,18$ % bei 400 ppm

Toluol)^[20] erreichen die hier getesteten dickeren Schichtsysteme etwa die dreifache Sensitivität ($\frac{\Delta R}{R_0} = 0,59$ % bei 400 ppm Toluol).

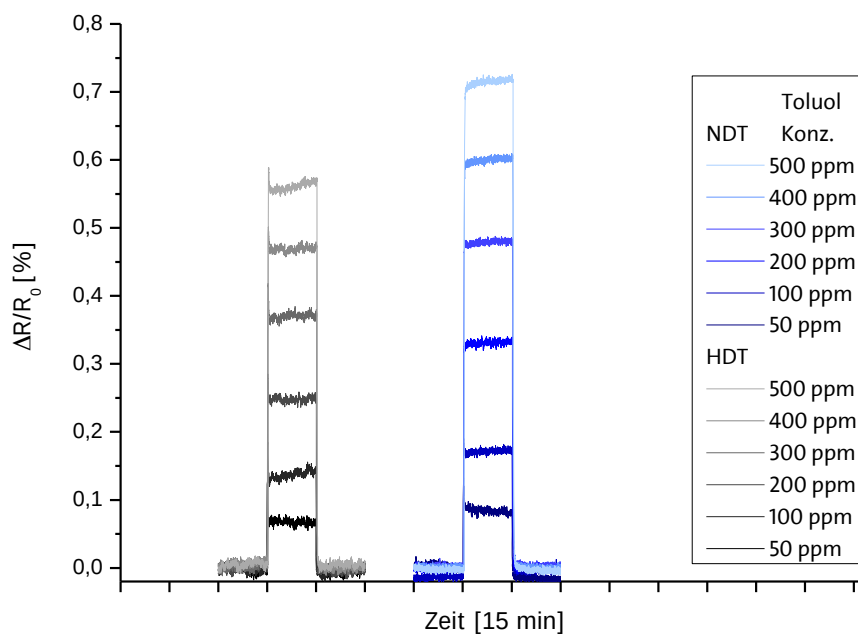


Abbildung 77: Das HDT-vernetzte Schichtsystem mit einer Schichtdicke von 130 nm zeigt eine geringere Sensitivität als das dickere, NDT-vernetzte Schichtsystem mit 150 nm Schichtdicke. 50 ppm Toluol werden mithilfe dieser Sensoren deutlich detektiert, sodass auch noch geringere Konzentrationen messbar erscheinen.

Die ersten Ergebnisse zeigen eine deutlich messbare Widerstandsänderung der Gold-Nanopartikel Schichtsysteme. In weiteren Arbeiten wurden bereits Sensoren auf Polymersubstraten untersucht^[166] und werden zukünftig verschiedenste Systeme dieser Art untersucht werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Chemikalien

Alle Chemikalien und Lösungsmittel wurden in der höchsten verfügbaren Reinheit ohne weitere Aufreinigung verwendet. Milli-Q Wasser (Millipore) wurde als bidestilliertes Wasser verwendet. Es wurden Benzol-1,4-dimethanthiol, Bipheynl-4,4'-dithiol, Chloroform, 1-Dodecanthiol, 1-Dodecylamin, Ethan-1,2-dithiol, Gold(III)-chlorid, Heptan, n-Hexan, Hexan-1,6-dithiol, Natriumborhydrid, Nonan-1,9-dithiol, 1-Nonanthiol, Oleylamin, *p*-Terphenyl-4,4''-dithiol, Tetrachloridogoldsäure-Trihydrat und Tetraoctylammoniumbromid von Aldrich bezogen. Aceton, Ethanol, Methanol, Natriumhydroxid, 2-Propanol, Schwefelsäure, Tetrahydrofuran, Toluol und Wasserstoffperoxid-Lösung wurden von Merck bezogen.

4.2 Synthesevorschriften

4.2.1 Dodecylamin-stabilisierte Nanopartikel

Die 1-Dodecylamin-stabilisierten Gold-Nanopartikel wurden nach der Zweiphasensynthese nach Brust *et al.*^[12] und Leff *et al.*^[78] dargestellt.

Zu einer Lösung von 160,3 mg (0,5285 mmol) Gold(III)-chlorid in 20 mL demineralisiertem Wasser wird unter Rühren eine Lösung von 639,0 mg (1,169 mmol) Tetraoctylammoniumbromid in 20 mL Toluol gegeben. Die Emulsion wird bis zum Eintreten einer orange Färbung der organischen Phase und einer Entfärbung der wässrigen Phase gerührt. Als Nächstes wird eine Lösung von 1179,9 mg (6,3658 mmol) 1-Dodecylamin in 30 mL Toluol hinzugegeben. Eine Lösung von 229,8 mg (6,075 mmol) Natriumborhydrid in 15 mL demineralisiertem Wasser wird rasch zu der orangen Suspension gegeben. Die Farbe der Suspension wechselt unmittelbar zu violett. Das entstandene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wird die organische Phase von der wässrigen getrennt, mit 80 mL Ethanol versetzt und 48 Stunden bei -20°C gelagert. Im Anschluss wird die Suspension 15 Minuten lang bei 4500 rpm (3260 g) zentrifugiert. Das im Stickstoffstrom getrocknete Sediment wird in 2 mL n-Heptan aufgenommen und ergibt die erste Fraktion. Zum Zentrifugat werden 40 mL Ethanol gegeben und es wird erneut bei -20°C für 24 Stunden gelagert. Es wird analog verfahren und die zweite Fraktion erhalten.

4.2.2 Dodecanthiol-stabilisierte Nanopartikel

Von der Lösung der Dodecylamin-stabilisierten Gold-Nanopartikel werden 50 µL in 10 µL (42 µmol) 1-Dodecanthiol und 500 µL n-Heptan gegeben. Nach 35 Minuten werden 1 mL Ethanol hinzugegeben. Die entstandene dunkle Suspension wird fünf Minuten bei 5000 rpm (2291 g) zentrifugiert. Das Zentrifugat wird verworfen und das Sediment mit 1 mL Ethanol versetzt. Das Zentrifugieren wird wiederholt. Das Zentrifugat wird anschließend erneut verworfen. Das Sediment wird im Stickstoffstrom getrocknet und in 2 mL n-Heptan aufgenommen. Es entsteht eine rote Lösung.

4.2.3 Oleylamin-stabilisierte Nanopartikel

Die Oleylamin-stabilisierten Gold-Nanopartikel wurden nach der Methode nach Shen *et al.*^[80] synthetisiert.

Zu einer Lösung von 5,0 mL (15 mmol) Oleylamin in 50 mL Toluol wird 404,9 mg (1,028 mmol) Tetrachloridogoldsäure-Trihydrat gegeben. Diese wird dreimal mit Stickstoff konditioniert. Bei 95°C wird die Lösung sechs Stunden gerührt. Die gelbe Lösung entfärbt sich innerhalb der ersten Stunde und erscheint anschließend dunkelrot. Zum auf Raumtemperatur abgekühlten Reaktionsgemisch werden 50 mL Ethanol gegeben. Die Suspension wird 15 Minuten lang bei 4500 rpm (3260 g) zentrifugiert. Das Zentrifugat wird verworfen. Das Sediment wird im Stickstoffstrom getrocknet und in 5,0 mL n-Heptan aufgenommen.

4.3 Herstellung substratgestützter Schichtsysteme

Um aus den Gold-Nanopartikeln mithilfe der Alkandithiole vernetzte Schichtsysteme aufzubauen, wurden verschiedene Verfahren verwendet und erprobt. Die vielversprechendsten Verfahren sollen hier erläutert werden. Begonnen wurde mit einem Literaturbekannten Verfahren, welches im Rahmen dieser Arbeit angepasst wurde, dem *Layer-by-Layer Self-Assembly* (LbL-SA), siehe Kapitel 4.3.2.^[140] Im Verlauf der Arbeit wurde dieses auf das Spin-Coating übertragen und es wurde dabei das *Layer-by-Layer Spin-Coating* Verfahren entwickelt, siehe Kapitel 4.3.3.^[28,29]

4.3.1 Vorbehandlung der Substrate

Für die Präparation wurden Präzisions-Mikroskopie-Deckgläser aus Borsilicatglas mit einer Stärke von $(0,17 \pm 0,005)$ mm verwendet. Um diese Glassubstrate zu reinigen wurden unterschiedliche Methoden verwendet, die im Folgenden beschrieben werden.

Vorbehandlung im Sauerstoffplasma

Die Glassubstrate wurden mit Ethanol gewaschen und anschließend in den Plasma-cleaner eingelegt und für 15 Minuten einem Sauerstoffplasma mit einem Druck von 400 Pa ausgesetzt.

Vorbehandlung in Peroxomonoschwefelsäure

Die Glassubstrate wurden für 30 Minuten in 50°C temperierter Peroxomonoschwefelsäure eingelegt. Diese wurde direkt zuvor aus konzentrierter Schwefelsäure (95-97%) und Wasserstoffperoxidlösung (30%) im Verhältnis eins zu eins angesetzt. Abschließend wurden die Substrate mit demineralisiertem Wasser gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet.

Vorbehandlung im Ultraschallbad

Die Glassubstrate wurden für mindestens 15 Minuten in Aceton im Ultraschallbad gereinigt. Hierzu wurden die Substrate in einen Halter aus Teflon gestellt und dann in einem Becherglas mit Aceton überschichtet. Das Becherglas wurde im Ultraschallbad fixiert. Abschließend wurden die Substrate noch feucht vom Aceton in demineralisiertes Wasser getaucht, darin geschwenkt und im Stickstoffstrom getrocknet.

Vorbehandlung durch Silanisierung

Die Glassubstrate wurden mit Ethanol gewaschen und im Sauerstoffplasma vorbehandelt. Anschließend wurden diese für 45 Minuten in eine Lösung aus 0,5 mL (3-Aminopropyl)dimethylethoxysilan, 19 mL Propan-2-ol und 1 mL demineralisiertem Wasser eingelegt. Zum Abschluss wurden die Substrate in Propan-2-ol gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Nach weiteren 20 Minuten wurden die Substrate für eine Minute in demineralisiertes Wasser getaucht und an Luft getrocknet.

Vorbehandlung zur Ablösung der Schichtsysteme

Die Glassubstrate wurden für 30 Minuten in 50°C temperierter Peroxomonoschwefelsäure eingelegt. Diese wurde direkt zuvor aus konzentrierter Schwefelsäure (95-97%) und Wasserstoffperoxidlösung (30%) im Verhältnis eins zu eins angesetzt. Anschließend wurden die Substrate mit demineralisiertem Wasser gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Abschließend werden die Substrate in eine Lösung aus Ölsäure und n-Heptan für 25 Minuten eingelegt. Die Nanopartikel-Schichtsysteme lassen sich nach dieser Vorbehandlung in kürzerer Zeit ablösen.

4.3.2 Layer-by-Layer Self-Assembly

Bei diesem Verfahren wird ein Substrat durch abwechselndes Einlegen in eine Gold-Nanopartikel-Lösung und eine Linker-Lösung beschichtet. Zwischen diesen beiden Lösungen erfolgen jeweils drei Waschschrte in reinem Lösungsmittel (n-Heptan) (Abbildung 78). Hierzu wird eine 24 nM Gold-Nanopartikel-Lösung und eine 7,4 mM Linker-Lösung verwendet. Die Glassubstrate bleiben für mindestens fünf Minuten in diesen beiden Lösungen eingelegt. Die Waschschrte sind ein kurzes Einlegen im Lösungsmittel für zehn Sekunden.

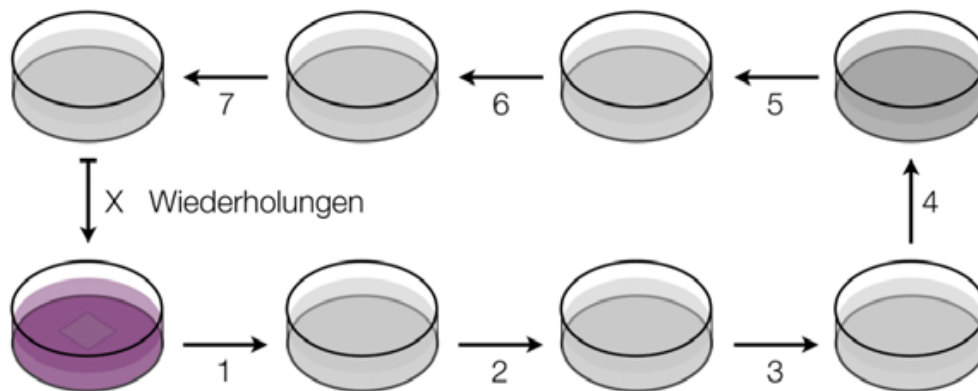


Abbildung 78: Schematischer Verlauf eines Zyklus des Layer-by-Layer Self-Assembly Verfahrens bestehend aus acht Schritten: Es wird nach jeder Beschichtung mit Gold-Nanopartikeln (lila) oder Linkern (dunkelgrau) das Substrat dreimal in Lösungsmittel (1, 2 & 3 und 5, 6 & 7) gespült, um Überschuss zu entfernen und einen Übertrag bzw. eine Vermischung zu vermeiden.

Bei diesem Verfahren ist es möglich, unterschiedlich vorbehandelte Glassubstrate einzusetzen. Am besten geeignet sind Substrate nach Behandlung in Peroxomonoschwefelsäure um ablösbare Schichtsysteme zu erhalten. Bei durch Silanisierung vorbehandelten Glassubstraten erhält man sehr regelmäßige Schichtsysteme, die durch die Vorbehandlung fest auf dem Glas gebunden sind.

4.3.3 Layer-by-Layer Spin-Coating

Bei diesem Verfahren wird ein Schichtsystem durch abwechselndes Beschichten eines Substrats mit einer Gold-Nanopartikel-Lösung und einer Linker-Lösung erhalten. Ein Glassubstrat wird auf einem Spin-Coater auf 3000 rpm beschleunigt. Abwechselnd werden jeweils 8 μL der Lösungen auf das Substrat mithilfe einer Eppendorf-Pipette aufgebracht. Zwischen jedem Tropfen wird 30 Sekunden gewartet (Abbildung 79). Hierzu wird eine 0,14 mM Gold-Nanopartikel-Lösung und eine 7,4 mM methanolische Linker-Lösung verwendet. Im Anschluss wird das Substrat über Nacht in eine methanolische Linker-Lösung eingelegt. Danach wird das Substrat in Aceton gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet.

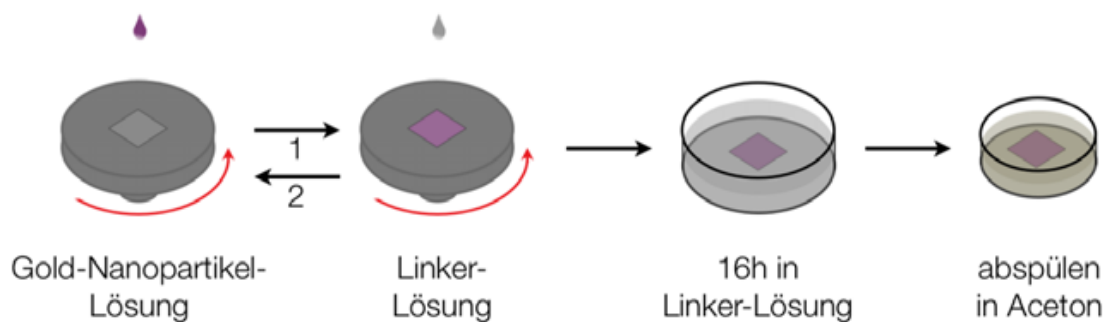


Abbildung 79: Schematischer Verlauf des Layer-by-Layer Spin-Coating Verfahrens; Schritt eins und zwei, die Beschichtung mit Gold-Nanopartikeln bzw. der Linker-Lösung, ergeben zusammen einen Zyklus der Beschichtung und werden wiederholt durchgeführt. Anschließend wird das beschichtete Substrat in der entsprechenden Linker-Lösung über Nacht gelagert und abschließend mit Aceton gespült.

Bis zu acht Zyklen lassen sich auf diese Weise reproduzierbar aufbringen. Bei höherer Zyklenanzahl muss das Substrat nach jeweils drei Zyklen in eine methanolische Linker-Lösung für fünf Minuten eingelegt werden. Es ist wichtig, dass das Substrat dabei nicht zuvor getrocknet wird. Auf diese Weise ließen sich bis zu 30 Zyklen problemlos reproduzierbar aufbringen.

Für dieses Verfahren liefert eine Vorbehandlung der Glassubstrate im Ultraschallbad die besten Resultate. Eine Konzentration der Gold-Nanopartikel-Lösung von 0,14 mM führt zu einer Multilagen-Beschichtung pro Zyklus. Geringere Konzentrationen führen zu Monolagen.

4.4 Herstellung freistehender Membranen

Die mit den Nanopartikel-Schichtsystemen beschichteten Glassubstrate werden in einem 20 mL speziellen Glasgefäß (Abbildung 80) mit wässriger 0,2 M Natriumhydroxid-Lösung unterschichtet. Nach einiger Zeit löst sich das Glassubstrat vom Nanopartikel-Schichtsystem und sinkt zu Boden. Die Natriumhydroxidlösung wird durch demineralisiertes Wasser ausgetauscht. In dem für diesen Zweck entwickelten Gefäß lässt sich mithilfe einer Spritze die Lösung aus dem Gefäß entfernen und demineralisiertes Wasser hinzugeben, ohne dass eine starke Verwirbelung und somit eine Bewegung des Nanopartikelfilms hervorgerufen wird (Abbildung 80).^[29]

Der Nanopartikelfilm lässt sich anschließend auf andere Substrate übertragen, indem entweder dieser mithilfe des Substrats herausgehoben oder auf ein anderes Substrat abgesenkt wird.

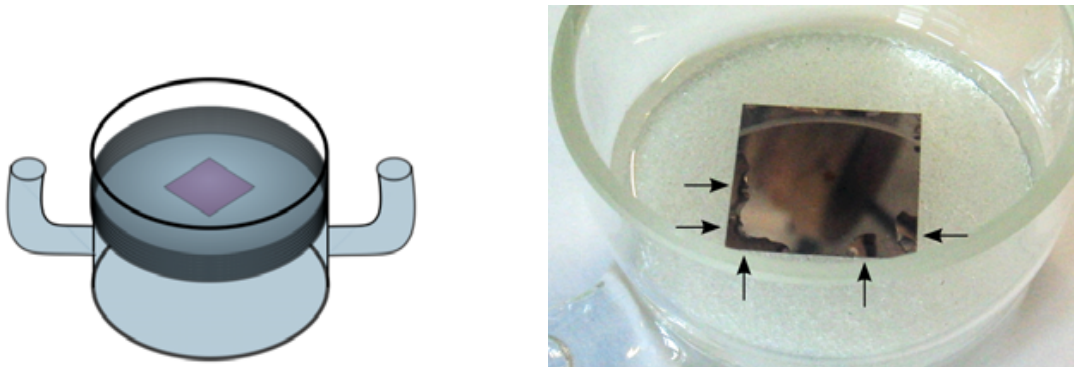


Abbildung 80: (l.) Schematische Darstellung des zum Ablösen der Membranen verwendeten Gefäßes: Eine Glasfritte wurde auf ein Glasgefäß aufgesetzt und mit zwei Zugängen rechts und links versehen. Die Fritte verringert die Strömung im Bereich der Membran (lila) und ermöglicht so das vorsichtige Ablösen der Membran. (r.) Die Membran beginnt sich an den markierten Stellen vom auf der Wasseroberfläche schwimmenden Substrat zu lösen. Aus ^[29] mit freundlicher Genehmigung von IOP Publishing Ltd. 2011.

Durch Vorbehandlung der Glassubstrate mit Ölsäure lässt sich der Ablösevorgang beschleunigen. Hierzu wird das Glassubstrat wie zuvor beschrieben mit Peroxomonoschwefelsäure behandelt und anschließend in Lösung aus Ölsäure und n-Heptan für 25 Minuten eingelegt. Nach Spülen mit n-Heptan wird das Glassubstrat wie zuvor beschrieben beschichtet. Die Nanopartikel-Schichtsysteme lassen sich nach dieser Vorbehandlung in wenigen Minuten ablösen.^[134]

4.5 Experimentelle Durchführung der Charakterisierung

4.5.1 Extinktionsspektroskopie

Es wurde ein Varian Cary50 oder ein Varian Cary500 Spektrometer für die UV/Vis-Spektroskopie genutzt. Für die Spektroskopie der Schichtsysteme am Cary50 wurde ein gebauter Probenhalter verwendet, um die Glassubstrate im Strahlengang zu positionieren.^[28] Beim Cary500 ist ein Originalzubehör verwendet worden.

Spektroskopie von Lösungen

Es wurden verdünnte Lösungen von Gold-Nanopartikeln in Quarzglasküvetten mit 1 cm Schichtdicke für die Analyse benutzt.

Spektroskopie der Schichtsysteme

Die Glassubstrate wurden zuerst auf der Rückseite durch mehrmaliges Abwischen mit einem in Aceton getränkten, fusselfreien Papiertuch gereinigt und dann orthogonal zum Strahlengang im Gerät positioniert und vermessen. Durch Rotation des Substrats um 90° im Probenhalter (Abbildung 81) wurden jeweils vier Spektren pro Substrat aufgenommen. Die Ergebnisse wurden gemittelt und der Fehler ermittelt. Eine Korrektur des Hintergrunds wurde durch Vermessen eines unbeschichteten, auf identische Weise gereinigten Glassubstrats durchgeführt.

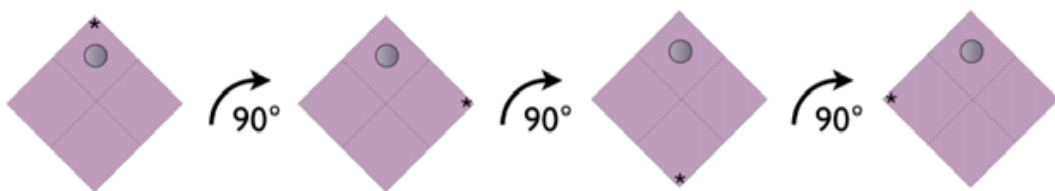


Abbildung 81: Die Schichtsysteme auf den Glassubstraten werden so im Gerät platziert, dass der Messbereich des UV/Vis-Spektrometers (grauer Kreis) zentral in einem Viertel des Deckglases liegt. Das Deckglas wurde dreimal um 90° rotiert und auf diese Weise vier Messungen je Probe durchgeführt. Die Ergebnisse wurden gemittelt und der Fehler daraus bestimmt und in den Spektren angegeben.

4.5.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Es wurde ein Jeol JEM-1011 mit LaB₆-Kathode und 100 kV Beschleunigungsspannung für die Transmissionselektronenmikroskopie genutzt.

Untersuchung der Nanopartikel

Es wurden verdünnte Lösungen von Gold-Nanopartikeln auf mit einem Kohlefilm beschichtete TEM-Netze getropft. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurden die Proben im Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Die erhaltenen Abbildungen wurden mit der Software *ImageJ* automatisiert statistisch ausgewertet.

Untersuchung der Schichtsysteme

Hergestellte Schichtsysteme aus Gold-Nanopartikeln wurden wie in Kapitel 4.4 beschrieben abgelöst und auf ein TEM-Netz ohne Kohlefilm übertragen. Die Proben wurden getrocknet an Luft und im Transmissionselektronenmikroskop untersucht.

4.5.3 Rasterkraftmikroskopie

Es wurde ein DI Multimode Rasterkraftmikroskop mit Nanoscope IV Controller und einem 125 x 125 µm Piezo-Scanner (Typ AS-130VLR) im *tapping mode*[™] genutzt. Für die Messungen wurde eine Bruker-Spitze Modell OTESPA verwendet.

Ein Viertel eines beschichteten Glassubstrats wurde für eine Messung genutzt. Es wurde im Zentrum eines Viertels gemessen. Für die Bestimmung der Schichtdicke wurde die Nanopartikel-Schicht mit einer feinen Kanüle (Braun Sterican Ø 0,40 mm) entfernt, indem der Rücken der Kanüle über das Glassubstrat gezogen wurde. Die Messung erfolgte an der entstandenen Kante. Die Stufenhöhe wurde mehrfach bestimmt und ausgewertet. Dabei wurde ein möglicher Aufwurf berücksichtigt.

4.5.4 Ladungstransportmessungen

Elektrische Kontaktierung

Es wurde mit einer Pfeiffer Classic 250 PVD-Anlage eine Goldelektrodenstruktur auf den beschichteten Glassubstraten aufgebracht. Hierzu wurden die Substrate mit Klebefilm auf einem Objektträger fixiert. Darüber wurde eine Kanüle (Braun Sterican 465 7705, $\varnothing$ 0,40 mm) als Schattenmaske fixiert. Der erste Klebestreifen zwischen Substrat und Kanüle sichert dabei einen gleichmäßigen Abstand (Abbildung 82). Im Hochvakuum wurde eine 60 nm dicke Goldschicht auf die Substrate aufgedampft (Abbildung 84).



Abbildung 82: Schematische Darstellung der Maskierung der Substrate zur Elektroden-Aufdampfung: Über den festgeklebten Substraten (lila) wird zentral je eine Kanüle mithilfe von Klebefilm befestigt.

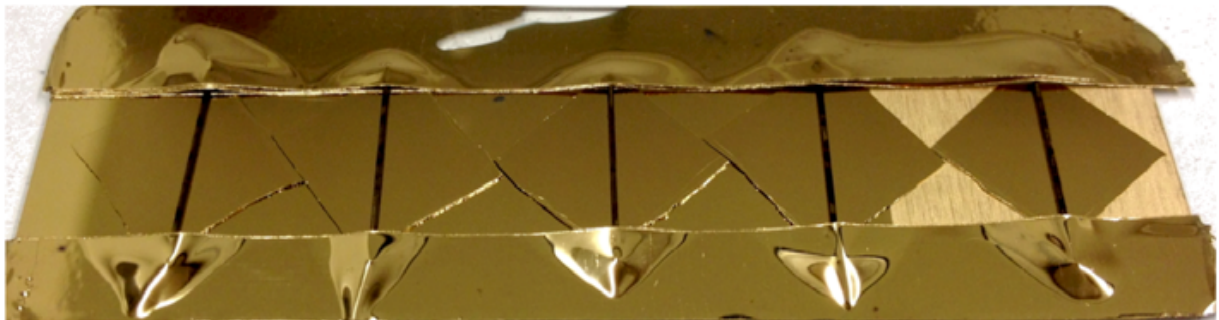


Abbildung 83: Fotografie der Maskierung von fünf Proben nach der Elektroden-Aufdampfung.

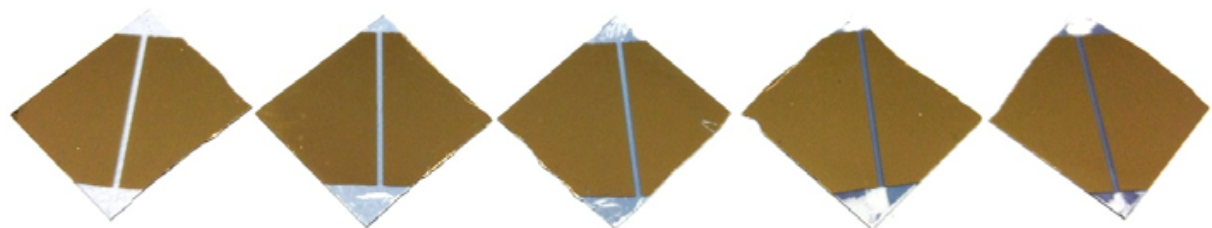


Abbildung 84: Fotografie der Proben nach Aufdampfung und Ablösung der Elektroden.

Ladungstransportmessungen

Es wurde ein Agilent 4156C Parameter-Analyzer für die Leitfähigkeitsmessungen genutzt. Die Proben wurden mit einer Probestation kontaktiert. Die Messung wurde jeweils zweimal durchgeführt. Zuerst mit ansteigender Spannung von 0 - 10 V mit einer Schrittweite von 0,025 V. Anschließend wurde die Probe an anderer Stelle neu kontaktiert und mit an- und wieder absteigender Spannung von - 10 V zu 10 V zu - 10 V und einer Schrittweite von 0,05 V gemessen. Die Messungen wurden verglichen und nur bei Übereinstimmung ausgewertet.

Die Geometrie der Elektroden wurde mithilfe eines Zeiss Axiovert 100 mit CCD-Kamera überprüft. Die Breite wurde mit einer Lupe und Zehntelmillimeter-Lineal (A. Messerli AG) für jede Probe individuell vermessen (Abbildung 85).

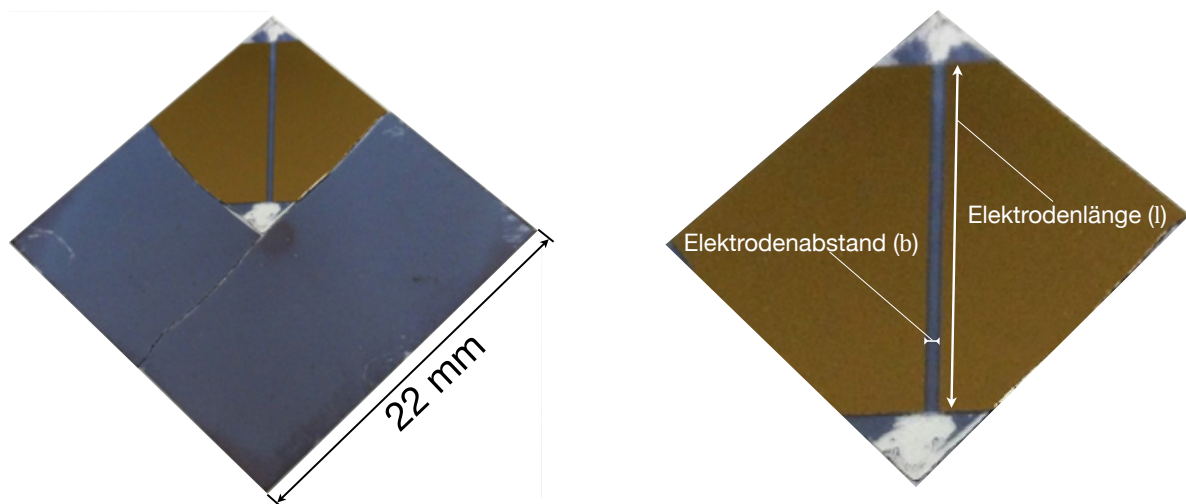


Abbildung 85: Jeweils ein Viertel einer Probe wird ausgeschnitten und mit Elektroden bedampft (l.). Die Elektroden werden nach dem Bedampfen einzeln vermessen zur Berechnung der Ladungstransporteigenschaften (r.)

Anzumerken ist, dass der Referenzwiderstand des unbeschichteten Glassubstrats oberhalb der Messmöglichkeiten ($>1 \text{ G}\Omega$) lag.

4.5.5 Nanoindentation

Es wurde ein Micro Materials Ltd. NanoTest™ mit NTX-Controller und BERKOVICH-Typ Indentspitze für die Nanoindentation genutzt (Abbildung 86). Der Nanoindenter ist in einem Kasten mit Heizung und konstanter Temperatur von 23 °C auf einem durch Druckluft schwingungsentkoppelten Tisch untergebracht. Je ein Viertel der zuvor beschichteten Substrate wurde mit Cyanoacrylat auf eine runde Stahlplatte geklebt. Diese Stahlplatte wurde dann auf den Probenhalter des Nanoindenters geklebt, ebenfalls mit Cyanoacrylat. Für die Messungen wurde ein Probenhalter mit 5 cm Durchmesser entworfen, um bis zu zehn Proben gleichzeitig zu montieren und so in kurzem Zeitraum automatisiert messen zu lassen. Der Probenhalter wurde aus einem Aluminiumblock gefräst (Abbildung 87). Die Proben wurden jeweils im Zentrum des Viertels vermessen und somit im gleichen Bereich wie zuvor die UV/Vis-Charakterisierungen erfolgten. Die Messung am Indenter erfolgte tiefenkontrolliert. Die Eindringtiefe der Indentspitze wurde an die Schichtdicke des jeweiligen Schichtsystems angepasst, welche zuvor mithilfe eines AFM bestimmt worden war.

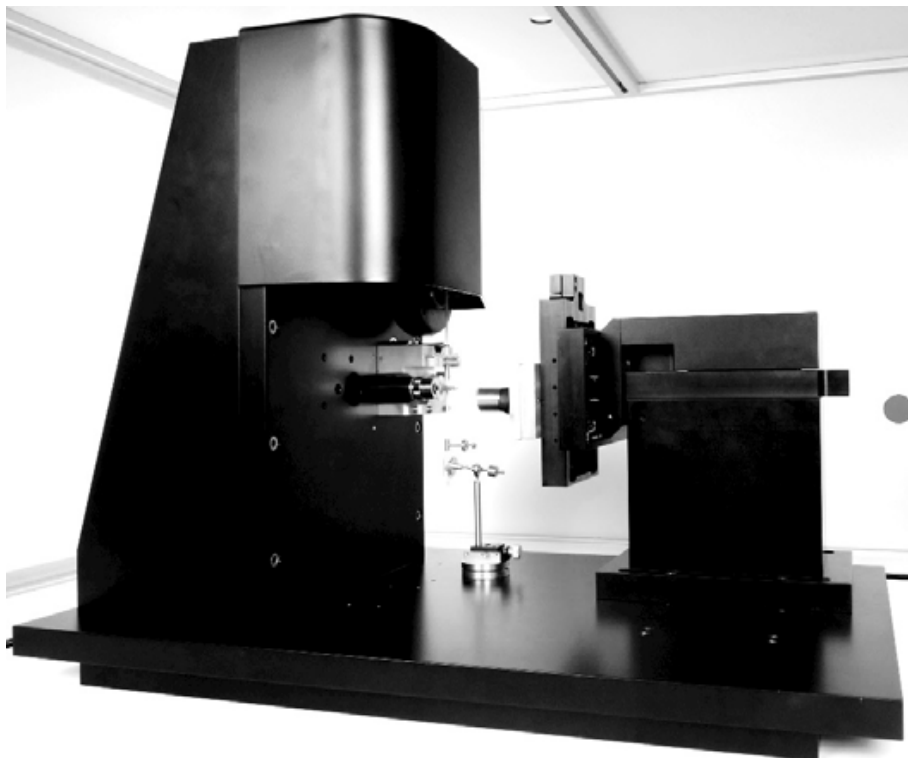


Abbildung 86: Micro Materials Ltd. NanoTest™ mit NTX-Controller und Berkovich-Typ Indentspitze

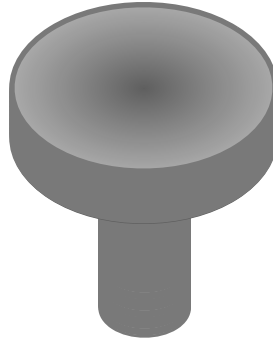


Abbildung 87: Schematische Darstellung des verwendeten, größeren Probenhalters, Durchmesser 5 cm.

Die Kalibrierung der Geometrie der Indentspitze erfolgt mit einer *fused silica*-Referenzprobe von Micro Materials Ltd. England / LOT-Oriel Deutschland. Hierzu wurden 5000 Indentationen in verschiedenen Tiefen im Bereichen von 8 - 120 nm durchgeführt, ausgewertet und auf 10 % eingegrenzt. Aus diesen Messpunkten wurde mit der Software von Micro Materials eine Funktion für die Spitzengeometrie berechnet und für die Auswertungen der Messungen verwendet. In regelmäßigen Abständen wurde die Funktion mithilfe der *fused silica*-Referenz-Probe kontrolliert. Es war keine Veränderung erkennbar und somit keine Anpassung notwendig.

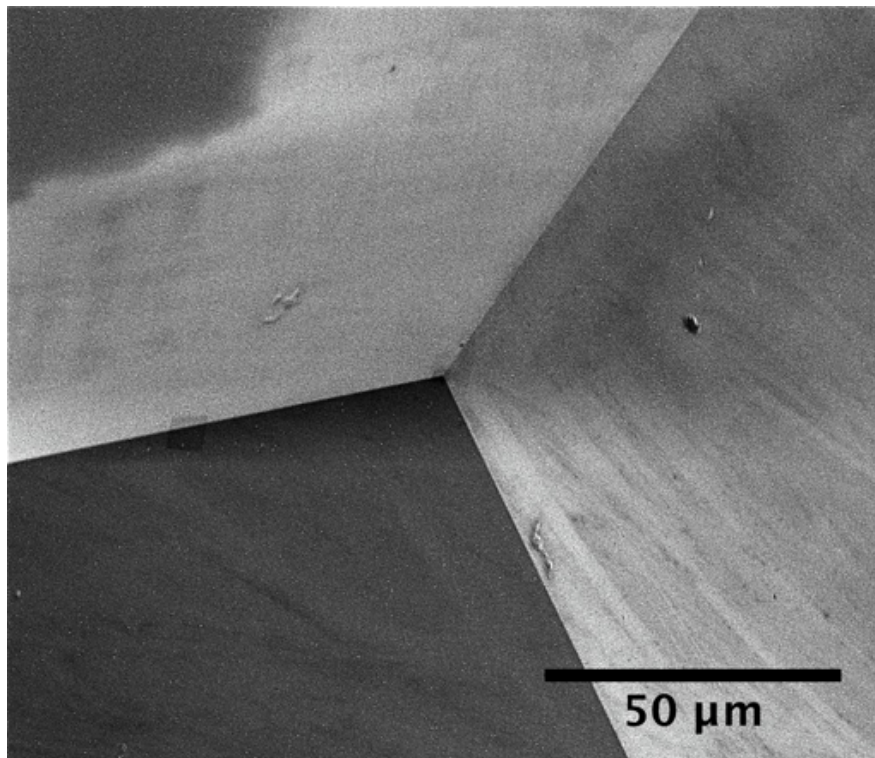


Abbildung 88: Die Vergrößerung der für diese Arbeit genutzten Berkovich-Typ Indentspitze (siehe auch Abbildung 12) zeigt eine scharf zulaufende Spitze. Die REM-Aufnahme wurde nach Durchführung aller Indentationen angefertigt.

4.5.6 Rasterelektronenmikroskopie

Es wurde ein FEI Quanta 3D FEG für Rasterelektronenmikroskopie genutzt. Ein Viertel eines beschichteten und mit Goldelektroden bedampften Glassubstrats wurde mit einem leitfähigen Klebeband am Probenhalter fixiert. Die Indentspitze wurde gleichermaßen untersucht. Die Messungen an freistehenden Schichtsystemen wurden an einem Zeiss LEO 1550 Ultra durchgeführt.

4.5.7 Röntgen-Diffraktometrie (XRD)

Es wurde ein X'PERT Pro MRD Röntgendiffraktometer mit einem Detektor vom Typ X'Celerator der Firma PANalytical verwendet wobei als Röntgenquelle ein Kupferanode mit Nickel-Filter ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$) bei 45 kV und 40 mA zum Einsatz kam. Zur Basislinienkorrektur wurde ein gereinigtes Glassubstrat einzeln vermessen.

4.5.8 Röntgen-Kleinwinkel-Streuung (SAXS)

Es wurde eine Röntgenapparatur der Firma Seifert mit einer rotierenden Anode des Modells DRF-Cu 3.0 ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$) der Firma MacScience für die Röntgen-Kleinwinkel-Streuung genutzt. Bei diesem Aufbau bilden zwei gekreuzte Göbelspiegel mit einem Blendensystem die Kollimatoren. Als Detektor dienten Bildplatten von FujiFilm die mit einem FujiFilm-Scanner BAS-1800 II ausgelesen wurden. Jeweils ein Viertel eines zuvor beschichteten Glassubstrats wurde im Probenhalter des Geräts fixiert und für eine Stunde vermessen. Ein Hintergrund des Glassubstrats wurde auf gleiche Weise vermessen und von der Probenmessung subtrahiert. Die Streukurven wurden mithilfe des Programms Scatter, Version 2.5, ausgewertet.

4.5.9 Sauerstoffplasma

Es wurde ein SPI Plasma-Prep II bei einer Stromstärke von 50 mA und einem Sauerstoffdruck von 400 Pa genutzt.

4.5.10 Chemiresistormessungen

Um den Einfluss von Analytgas messen zu können, wurde die Probe in eine Glaszelle eingebaut und diese Sensorzelle an einen Dampfdrucksättiger mit Flussregler MK 5 von MCZ Umwelttechnik angeschlossen. Für die Messungen wurde ein Fluss von 400 mLn/min (Normmilliliter pro Minute) eingestellt. Der Dampfdrucksättiger wurde mit drei Stickstoffströmen versorgt.

Ein Stickstoffstrom wurde über eine Mass-Flow-Kaskade in das Lösungsmittel geleitet. Dieses wurde auf Temperaturen zwischen 28 °C und 32 °C (28 °C am Thermostaten) erwärmt. Das gasförmige Stickstoff-Lösungsmittel-Gemisch wurde auf 24 °C abgekühlt und in die Mischkammer geleitet. In der Mischkammer wurde das Gemisch in unterschiedlichen Verhältnissen mit einem zweiten Stickstoffstrom vereinigt, um gezielt Analytkonzentrationen im Bereich von 50 bis 500 ppm (in den Schritten 50, 100, 200, 300, 400, 500 und zurück) erhalten zu können. Als Referenz bzw. Nullgas diente der dritte Stickstoffstrom.

Über ein Ventil kann die Zufuhr zur Sensorzelle von Nullgas und Analytgas umgestellt werden. Eine Pumpe an der Sensorzelle sorgt für einen gleichmäßigen Strom des Analyt- oder Nullgases über die Probe.

Für die Messungen wurden die mit Gold-Elektroden bedampften Proben verwendet und direkt mit Miniatur-Krokodilklemmen mit dem Sourcemeter vom Typ Keithley 2601A und einem Digitalen Multimeter vom Typ Keithley 2002 verbunden. Die Stromstärke des Sourcemeters wurde so gewählt, dass die resultierende Spannung im Messbereich des Multimeters lag. Die Messdaten wurden mithilfe eines Computers ausgelesen.



5 Zusammenfassung & Ausblick

In dieser Arbeit wurden Gold-Nanopartikel zu Schichtsystemen mithilfe von Dithiol-Verbindungen verknüpft und erfolgreich auf ihre spektroskopischen, elektrischen, strukturellen und mechanischen Eigenschaften hin untersucht.

Gold-Nanopartikel wurden in unterschiedlichen Größen mit einer Ligandenhülle, angebunden über eine Amin-Gruppe, synthetisiert. Durch einen Ligandenaustausch mit Dithiolen (EDT, HDT, NDT, DDT, BDT) wurden die Nanopartikel untereinander zu einem Netzwerk verbunden. Die Herstellung der Netzwerke erfolgte einerseits nach dem Layer-by-Layer Self-Assembly Verfahren (LbL-SA) und andererseits mit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Layer-by-Layer Spin-Coating Technik (LbL-SC).

Mit dem zeitintensiven und aufgrund sorgsamer Probenhandhabung anspruchsvollen LbL-SA Verfahren lassen sich nur Schichtdicken bis 200 nm erfolgreich herstellen. Mit dem LbL-SC Verfahren hingegen lassen sich in einem fünftel der Zeit Schichtsysteme mit einer Dicke von 500 nm erzeugen. Bei dem Verfahren werden die Gold-Nanopartikel und die Dithiol-Linker alternierend auf ein gereinigtes Glassubstrat auf einem Spin-Coater aufgebracht. Abschließend werden die Schichtsysteme für mehrere Stunden in eine Dithiol-Linker-Lösung eingelegt, was die Reproduzierbarkeit und Belastbarkeit verbessert. Die Analyse der elektrischen Eigenschaften zeigte übereinstimmende Ergebnisse mit den Ergebnissen von Membranen nach dem LbL-SA Verfahren.

Die Verbindung der Gold-Nanopartikel durch die Dithiol-Linker bewirkt eine Verringerung des Abstandes der Partikel zueinander was nach der Mie-Theorie eine Rot-Verschiebung des Maximums der Plasmonenresonanz bewirkt. Der Beschichtungsprozess lässt sich daher effektiv durch UV/Vis-Spektroskopie verfolgen: Beim Auftragen von Gold-Nanopartikeln steigt die Extinktion und bei Auftragung von Dithiol-Linker-Lösung wird das SPR-Maximum zu größeren Wellenlängen verschoben.

Durch Röntgen-Kleinwinkelstreuung konnte der Abstand der Partikel innerhalb der Schichtsysteme in Abhängigkeit des verwendeten Linkers nachgewiesen werden, wobei die Abstände mit der Länge des verwendeten Linkers direkt korrelieren.

Die Nanoindentation an den unterschiedlichen Schichtsystemen hat ergeben, dass die Länge des Linkers die Härte und Elastizität der Schichtsysteme beeinflusst. Im direkten Vergleich der Alkandithiole verursacht ein längeres eine geringere Härte und eine größere Elastizität. Die Struktur des Linkers nimmt ebenfalls Einfluss: Im Vergleich ruft Benzol-1,4-dimethanthiol gegenüber Hexan-1,6-dithiol den gleichen Partikelabstand, aber eine größere Härte und geringere Elastizität hervor. Damit konnte klar gezeigt werden, dass die Linker eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften bewirken. Die makroskopische Nanoindentation stößt bei Schichtdicken unter 200 nm an die Grenzen der Messgenauigkeit. In weiterführenden Arbeiten wird das Bulging-Verfahren verwendet werden, um die Ergebnisse bei sehr dünnen Schichtsystemen zu bestätigen.

Die durch das LbL-SC Verfahren hergestellten Schichtsysteme lassen sich durch alkalisches Unterätzen vom Glassubstrat lösen und auf andere Substrate transferieren. Es war hier möglich wenige Nanometer dünne Multilagen abzulösen und auf beispielsweise TEM-Netzchen zur Analyse zu übertragen. Auf diese Weise ist es möglich, freistehende, leitfähige Membranen herzustellen, deren mögliche Anwendung in der Sensorik, in inversen Solar-Zellen oder Transistoren liegen könnte.^[167]

Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse bilden die Grundlage für vielfältige weitere Forschungsarbeiten, wie sie derzeit bereits durchgeführt werden.^[28,134,140,166]

6 Summary

In this work gold-nanoparticles have been crosslinked by organic dithiols to form films. The spectroscopical, electrical, structural and mechanical properties of these films have been investigated.

Gold-nanoparticles with a ligand-shell attached via an amine-group have been synthesized in different sizes. Films of these nanoparticles were comprised using organic dithiols (EDT, HDT, NDT, DDT, BDT) by ligand-exchange to form crosslinked networks. Two different methods were used to form these networks, on the one hand layer-by-layer self-assembly (LbL-SA) and on the other hand layer-by-layer spin-coating (LbL-SC), which has been developed within the scope of this thesis.

The LbL-SA approach is very time-consuming and needs sophisticated handling of the substrates. With these reservations the achievable thickness of the films is limited to 200 nm. To reach the same film thickness only one fifth of the time is needed while using the LbL-SC approach. Furthermore, a film thickness of 500 nm can be attained. Gold-nanoparticles and a linker-solution is alternately dropped into the center of a cleaned glass substrate on a spin-coater. After the final deposition cycle the films are immersed into the corresponding linker-solution overnight. This step enhances reproducibility and toughness of the films. The characterization of the electrical properties of the films achieved by both approaches revealed the same results.

The crosslinking of the gold-nanoparticles by dithiols results in a shorter inter-particle distance. Accordingly, a red-shift of the surface plasmon resonance band following the Mie-theory appears. With this the successful application of the film on the glass substrate can be effectively traced by UV/Vis-spectroscopy: With the application of gold-nanoparticles the absorption increases, while with the application of the linker-solution the wavelength of the SPR is shifted to higher values.

The inter-particle distances in the crosslinked films could be proven using small angle X-ray scattering. The inter-particle distance raises proportional with the length of the linker molecules.

Additionally, the mechanical properties of these films were studied using nanoindentation testing. The length of the linker affects the hardness and e-modulus of the films. In direct comparison of the alkylenedithiol linkers a longer molecule results in a lower hardness a higher elasticity. The structure of the linker has an additional influence: 1,4-benzenedimethanethiol induces the same inter-particle distance as 1,6-hexanedithiol but results in a greater hardness and lower elasticity. This clearly reveals the influence of the linker on the mechanical properties of the crosslinked gold-nanoparticle films. The macroscopic nanoindentation testing is not suitable for film thicknesses below 200 nm. Therefore, the bulging-method will be used in continuative works to reconfirm these results with the results of thinner films.

One benefit of the new LbL-SC approach is the ability to produce freestanding films by lifting-off the films by alkaline underetching und transferring onto other substrates. Films of a few nm thickness could be transferred onto TEM-substrates for other investigation. Electrically addressable, freely suspended films can be assembled, which could be use in sensor-systems, solar cells or transistors.^[167]

The results of this work are the basis of multifaceted further research studies, as some are already in progress.^[28,134,140,166]

Verzeichnis verwendeter Chemikalien

Tabelle 12: Gefahrenhinweise zu den verwendeten Chemikalien

Substanz	Symbole	H-Sätze	P-Sätze
Aceton	Gefahr  	225, 319, 336, EUH066	210, 233, 261, 305+351+338,
Benzol-1,4-dimethanthiol	Achtung 	315, 319, 335	261, 305+351+338
Bipheynl-4,4'-dithiol	Achtung 	302, 413	
Chloroform	Achtung Kat. 1B  	302, 315, 350, 373	281, 302+352, 308+313
Cyanoacrylat	Achtung 	319, 335, 315, EUH202	261, 305+351+338
Dodecan-1,12-dithiol	Achtung 	nicht bekannt	nicht bekannt
1-Dodecanthiol	Gefahr  	314, 315, 319, 335, 410	273, 280, 310, 501, 302+352, 304+340, 305+351+338
1-Dodecylamin	Gefahr  	290, 302, 314, 400	273, 280, 301+330+331, 305+351+338, 309+310

Substanz	Symbole	H-Sätze	P-Sätze
Ethan-1,2-dithiol	Gefahr  	226, 301, 310, 319, 330	210, 260, 271, 280, 284, 301+310, 302+350, 302+352, 304+340, 305+351+338
Ethanol	Gefahr 	225	210
Goldsäure (Tetrachlorido- goldsäure- Trihydrat)	Gefahr  	302, 314, 317	280, 310, 301+330+331, 302+352, 305+351+338
Gold(III)-chlorid	Achtung 	315, 319, 335	261, 305+351+338
<i>n</i> -Heptan	Gefahr    	225, 315, 304, 336, 410	210, 261, 273, 331, 501, 301+310, 302+352, 304+340, 403+235
<i>n</i> -Hexan	Gefahr    	225, 304, 315, 336, 361f, 373, 411	210, 240, 261, 273, 281, 331, 301+310, 302+352, 403+235
Hexan-1,6-dithiol	Gefahr 	331, 301+311	261, 273, 501

Substanz	Symbole	H-Sätze	P-Sätze
Methanol	Gefahr   	225, 370, 301+311, 331	210, 260, 311, 280, 301+310, 302+352, 403+235,
Natriumborhydrid	Gefahr   	260, 314, 301+311	223, 280, 422, 231+232, 301+310, 301+330+331, 302+352, 305+351+338, 370+378, 402+404
Natriumhydroxid	Gefahr 	290, 314	280, 310, 301+330+331, 305+351+338,
Nonan-1,9-dithiol	Achtung 	315, 319, 335	261, 305+351+338
1-Nonanthiol	Achtung 	315, 319, 335	261, 305+351+338
2-Propanol	Gefahr  	225, 319, 336	210, 233, 261, 305+351+338
Oleylamin (1-Amino-9-octadecen)	Gefahr  	314, 335, 373, 400, 302+312+332	260, 264, 270, 271, 273, 280, 310, 363, 391, 405, 501, 301+330+331, 303+361+353, 304+340+312, 305+351+338,

Substanz	Symbole	H-Sätze	P-Sätze
Schwefelsäure 95-97%	Gefahr 	290, 314	280, 310, 301+330+331, 305+351+338
<i>p</i> -Terphenyl-4,4''- dithiol	Achtung  	302, 319, 410	273, 305+351+338, 501
Tetrahydrofuran (THF)	Gefahr   	225, 229, 319, 335, 351, EUH019	210, 233, 241, 243, 261, 264, 280, 312, 405, 501, 303+361+353, 304+340, 305+351+338, 337+313, 403+233
Tetraoctyl- ammoniumbromid	Achtung 	315, 319, 335	261, 305+351+338
Toluol	Gefahr   	225, 304, 315, 336, 361d, 373	210, 261, 281, 331, 301+310, 302+352
Wasserstoff- peroxid-Lösung 30%	Gefahr  	271, 302, 314, 318, 332, 335	280, 313, 305+351+338

GHS-Gefahrstoffhinweise

Gefahrenhinweise (H-Sätze)

H200-Reihe: Physikalische Gefahren

- H200 Instabil, explosiv.
- H201 Explosiv, Gefahr der Massenexplosion.
- H202 Explosiv; große Gefahr durch Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
- H203 Explosiv; Gefahr durch Feuer, Luftdruck oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
- H204 Gefahr durch Feuer oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
- H205 Gefahr der Massenexplosion bei Feuer.
- H220 Extrem entzündbares Gas.
- H221 Entzündbares Gas.
- H222 Extrem entzündbares Aerosol.
- H223 Entzündbares Aerosol.
- H224 Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar.
- H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
- H226 Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
- H228 Entzündbarer Feststoff.
- H240 Erwärmung kann Explosion verursachen.
- H241 Erwärmung kann Brand oder Explosion verursachen.
- H242 Erwärmung kann Brand verursachen.
- H250 Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst.
- H251 Selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
- H252 In großen Mengen selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
- H260 In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können.
- H261 In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase.
- H270 Kann Brand verursachen oder verstärken; Oxidationsmittel.
- H271 Kann Brand oder Explosion verursachen; starkes Oxidationsmittel.
- H272 Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.
- H280 Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.
- H281 Enthält tiefgekühltes Gas; kann Kälteverbrennungen oder –Verletzungen verursachen.
- H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.

H300-Reihe: Gesundheitsgefahren

- H300 Lebensgefahr bei Verschlucken.
- H301 Giftig bei Verschlucken.
- H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
- H304 Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
- H310 Lebensgefahr bei Hautkontakt.
- H311 Giftig bei Hautkontakt.
- H312 Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
- H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
- H315 Verursacht Hautreizungen.
- H317 Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
- H318 Verursacht schwere Augenschäden.
- H319 Verursacht schwere Augenreizung.
- H330 Lebensgefahr bei Einatmen.
- H331 Giftig bei Einatmen.
- H332 Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
- H334 Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen.
- H335 Kann die Atemwege reizen.
- H336 Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
- H340 Kann genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H341 Kann vermutlich genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H350 Kann Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H350i Kann bei Einatmen Krebs erzeugen.
- H351 Kann vermutlich Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H360 Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H360F Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
- H360D Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
- H360FD Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann das Kind im Mutterleib schädigen.

- H360Fd Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
- H360Df Kann das Kind im Mutterleib schädigen. Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
- H361 Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H361f Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
- H361d Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
- H361fd Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
- H362 Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
- H370 Schädigt die Organe (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H371 Kann die Organe schädigen (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H372 Schädigt die Organe (alle betroffenen Organe nennen) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H373 Kann die Organe schädigen (alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H300+H310 Lebensgefahr bei Verschlucken oder Hautkontakt.
- H300+H310+H330 Lebensgefahr bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.
- H300+H330 Lebensgefahr bei Verschlucken oder Einatmen.
- H301+H311 Giftig bei Verschlucken oder Hautkontakt.
- H301+H311+H331 Giftig bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.
- H301+H331 Giftig bei Verschlucken oder Einatmen.
- H302+H312 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Hautkontakt.
- H302+H312+H332 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.
- H302+H332 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Einatmen.
- H310+H330 Lebensgefahr bei Hautkontakt oder Einatmen.
- H311+H331 Giftig bei Hautkontakt oder Einatmen.
- H312+H332 Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt oder Einatmen.

H400-Reihe: Umweltgefahren

- H400 Sehr giftig für Wasserorganismen.
- H410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.
- H411 Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
- H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
- H413 Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung.

Ergänzenden Gefahrenmerkmale (EUH-Sätze)

- EUH001 In trockenem Zustand explosiv.
- EUH006 Mit und ohne Luft explosionsfähig.
- EUH014 Reagiert heftig mit Wasser.
- EUH018 Kann bei Verwendung explosionsfähige / entzündbare Dampf /Luft-Gemische bilden.
- EUH019 Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
- EUH044 Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.
- EUH029 Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
- EUH031 Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
- EUH032 Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
- EUH066 Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
- EUH070 Giftig bei Berührung mit den Augen.
- EUH071 Wirkt ätzend auf die Atemwege.
- EUH059 Die Ozonschicht schädigend.
- EUH201 Enthält Blei. Nicht für den Anstrich von Gegenständen verwenden, die von Kindern gekaut oder gelutscht werden könnten.
- EUH201A Achtung! Enthält Blei.
- EUH202 Cyanacrylat. Gefahr. Klebt innerhalb von Sekunden Haut und Augenlider zusammen. Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
- EUH203 Enthält Chrom(VI). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
- EUH204 Enthält Isocyanate. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
- EUH205 Enthält epoxidhaltige Verbindungen. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
- EUH206 Achtung! Nicht zusammen mit anderen Produkten verwenden, da gefährliche Gase (Chlor) freigesetzt werden können.
- EUH207 Achtung! Enthält Cadmium. Bei der Verwendung entstehen gefährliche Dämpfe. Hinweise des Herstellers beachten. Sicherheitsanweisungen einhalten.
- EUH208 Enthält (*Name des Stoffes*). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
- EUH209 Kann bei Verwendung leicht entzündbar werden.
- EUH209A Kann bei Verwendung entzündbar werden.
- EUH210 Sicherheitsdatenblatt auf Anfrage erhältlich.

- EUH401 Zur Vermeidung von Risiken für Mensch und Umwelt die Gebrauchsanleitung einhalten.

Sicherheitshinweise (P-Sätze)

P 100-Reihe: Allgemeines

- P101 Ist ärztlicher Rat erforderlich, Verpackung oder Kennzeichnungsetikett bereithalten.
- P102 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
- P103 Vor Gebrauch Kennzeichnungsetikett lesen.

P 200-Reihe: Prävention

- P201 Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
- P202 Vor Gebrauch alle Sicherheitshinweise lesen und verstehen.
- P210 Von Hitze / Funken / offener Flamme / heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.
- P211 Nicht gegen offene Flamme oder andere Zündquelle sprühen.
- P220 Von Kleidung /.../ brennbaren Materialien fernhalten/entfernt aufbewahren.
- P221 Mischen mit brennbaren Stoffen /... unbedingt verhindern.
- P222 Kontakt mit Luft nicht zulassen.
- P223 Kontakt mit Wasser wegen heftiger Reaktion und möglichem Aufflammen unbedingt verhindern.
- P230 Feucht halten mit
- P231 Unter inertem Gas handhaben.
- P232 Vor Feuchtigkeit schützen.
- P233 Behälter dicht verschlossen halten.
- P234 Nur im Originalbehälter aufbewahren.
- P235 Kühl halten.
- P240 Behälter und zu befüllende Anlage erden.
- P241 Explosionsgeschützte elektrische Betriebsmittel / Lüftungsanlagen / Beleuchtung /... verwenden.
- P242 Nur funkenfreies Werkzeug verwenden.
- P243 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
- P244 Druckminderer frei von Fett und Öl halten.
- P250 Nicht schleifen / stoßen /.../ reiben.
- P251 Behälter steht unter Druck: Nicht durchstechen oder verbrennen, auch nicht nach der Verwendung.
- P260 Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol nicht einatmen.
- P261 Einatmen von Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol vermeiden.
- P262 Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen.

-
- P263 Kontakt während der Schwangerschaft / und der Stillzeit vermeiden.
 - P264 Nach Gebrauch ... gründlich waschen.
 - P270 Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen.
 - P271 Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden.
 - P272 Kontaminierte Arbeitskleidung nicht außerhalb des Arbeitsplatzes tragen.
 - P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
 - P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.
 - P281 Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden.
 - P282 Schutzhandschuhe / Gesichtsschild / Augenschutz mit Kälteisolierung tragen.
 - P283 Schwer entflammbar / flammhemmende Kleidung tragen.
 - P284 Atemschutz tragen.
 - P285 Bei unzureichender Belüftung Atemschutz tragen.
 - P231+P232 Unter inertem Gas handhaben. Vor Feuchtigkeit schützen.
 - P235+P410 Kühl halten. Vor Sonnenbestrahlung schützen.

P 300-Reihe: Reaktion

- P301 Bei Verschlucken:
- P302 Bei Berührung mit der Haut:
- P303 Bei Berührung mit der Haut (oder dem Haar):
- P304 Bei Einatmen:
- P305 Bei Kontakt mit den Augen:
- P306 Bei kontaminierter Kleidung:
- P307 Bei Exposition:
- P308 Bei Exposition oder falls betroffen:
- P309 Bei Exposition oder Unwohlsein:
- P310 Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P311 Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P312 Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P313 Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P314 Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P315 Sofort ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P320 Besondere Behandlung dringend erforderlich (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P321 Besondere Behandlung (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P322 Gezielte Maßnahmen (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P330 Mund ausspülen.
- P331 Kein Erbrechen herbeiführen.
- P332 Bei Hautreizung:
- P333 Bei Hautreizung oder -ausschlag:

- P334 In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen.
- P335 Lose Partikel von der Haut abbürsten.
- P336 Vereiste Bereiche mit lauwarmem Wasser auftauen. Betroffenen Bereich nicht reiben.
- P337 Bei anhaltender Augenreizung:
- P338 Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.
- P340 Die betroffene Person an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P341 Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P342 Bei Symptomen der Atemwege:
- P350 Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.
- P351 Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen.
- P352 Mit viel Wasser und Seife waschen.
- P353 Haut mit Wasser abwaschen / duschen.
- P360 Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
- P361 Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen.
- P362 Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen.
- P363 Kontaminierte Kleidung vor erneutem Tragen waschen.
- P370 Bei Brand:
- P371 Bei Großbrand und großen Mengen:
- P372 Explosionsgefahr bei Brand.
- P373 Keine Brandbekämpfung, wenn das Feuer explosive Stoffe / Gemische / Erzeugnisse erreicht.
- P374 Brandbekämpfung mit üblichen Vorsichtsmaßnahmen aus angemessener Entfernung.
- P375 Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
- P376 Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
- P377 Brand von ausströmendem Gas: Nicht löschen, bis Undichtigkeit gefahrlos beseitigt werden kann.
- P378 ... zum Löschen verwenden.
- P380 Umgebung räumen.
- P381 Alle Zündquellen entfernen, wenn gefahrlos möglich.
- P390 Verschüttete Mengen aufnehmen, um Materialschäden zu vermeiden.
- P391 Verschüttete Mengen aufnehmen.
- P301+P310 Bei Verschlucken: Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P301+P312 Bei Verschlucken: Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.

-
- P301+P330 + P331 Bei Verschlucken: Mund ausspülen. Kein Erbrechen herbeiführen.
 - P302+P334 Bei Kontakt mit der Haut: In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen.
 - P302+P350 Bei Kontakt mit der Haut: Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.
 - P302+P352 Bei Kontakt mit der Haut: Mit viel Wasser und Seife waschen.
 - P303+P361+P353 Bei Kontakt mit der Haut (oder dem Haar): Alle beschmutzten, getränkten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen.
 - P304+P340 Bei Einatmen: An die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
 - P304+P341 Bei Einatmen: Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
 - P305+P351+P338 Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
 - P306+P360 Bei Kontakt mit der Kleidung: Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
 - P307+P310 Bei Exposition: Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
 - P307+P311 Bei Exposition: Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
 - P308+P313 Bei Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat Einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
 - P309+P310 Bei Exposition oder Unwohlsein: Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
 - P309+P311 Bei Exposition oder Unwohlsein: Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
 - P332+P313 Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
 - P333+P313 Bei Hautreizung oder -ausschlag: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
 - P335+P334 Lose Partikel von der Haut abbürsten. In kaltes Wasser tauchen /nassen Verband anlegen.
 - P337+P313 Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
 - P342+P311 Bei Symptomen der Atemwege: Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
 - P370+P376 Bei Brand: Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
 - P370+P378 Bei Brand: ... zum Löschen verwenden.
 - P370+P380 Bei Brand: Umgebung räumen.
 - P370+P380 + P375 Bei Brand: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.

- P371+P380 + P375 Bei Großbrand und großen Mengen: Umgebung räumen.
Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.

P 400-Reihe: Aufbewahrung

- P401 ... aufbewahren.
- P402 An einem trockenen Ort aufbewahren.
- P403 An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P404 In einem geschlossenen Behälter aufbewahren.
- P405 Unter Verschluss aufbewahren.
- P406 In korrosionsbeständigem /... Behälter mit korrosionsbeständiger Auskleidung aufbewahren.
- P407 Luftspalt zwischen Stapeln / Paletten lassen.
- P410 Vor Sonnenbestrahlung schützen.
- P411 Bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C / ... aufbewahren.
- P412 Nicht Temperaturen von mehr als 50 °C aussetzen.
- P413 Schüttgut in Mengen von mehr als ... kg bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren.
- P420 Von anderen Materialien entfernt aufbewahren.
- P422 Inhalt in / unter ... aufbewahren
- P402+P404 In einem geschlossenen Behälter an einem trockenen Ort aufbewahren.
- P403+P233 Behälter dicht verschlossen an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P403+P235 Kühl an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P410+P403 Vor Sonnenbestrahlung geschützt an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P410+P412 Vor Sonnenbestrahlung schützen und nicht Temperaturen von mehr als 50 °C aussetzen.
- P411+P235 Kühl und bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren.

P 500-Reihe: Entsorgung

- P501 Inhalt / Behälter ... zuführen.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc. London* **1857**, 147, 145–181.
- [2] E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 583–592.
- [3] D. Thompson, *Gold Bull.* **2007**.
- [4] K. Koga, T. Ikeshoji, K.-I. Sugawara, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 115507.
- [5] F. Michael, C. Gonzalez, V. Mujica, M. Marquez, M. Ratner, *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 224409.
- [6] C. W. W. Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, Steinkopff, Dresden, **1916**.
- [7] H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 41–53.
- [8] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. Bawendi, *Science* **1995**, 270, 1335.
- [9] S. K. Ghosh, T. Pal, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4797–4862.
- [10] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 293–346.
- [11] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**.
- [12] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *Chem. Commun.* **1994**, 801.
- [13] S. D. Perrault, W. C. W. Chan, *JACS* **2009**, 131, 17042–17043.
- [14] N. G. Bastús, J. Comenge, V. Puentes, *LANGMUIR* **2011**, 27, 11098–11105.
- [15] J. R. Blackborow, D. Young, *Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry*, Springer, New York, **1979**.
- [16] R. Sardar, A. M. Funston, P. Mulvaney, R. W. Murray, *LANGMUIR* **2009**, 25, 13840–13851.
- [17] Wang, X. Shi, N. N. Kariuki, M. J. Schadt, G. R. Wang, Q. Rendeng, J. Choi, J. Luo, S. Lu, C.-J. Zhong, *JACS* **2007**, 129, 2161–2170.
- [18] F. P. Zamborini, M. C. Leopold, J. F. Hicks, P. J. Kulesza, M. A. Malik, R. W. Murray, *JACS* **2002**, 124, 8958–8964.
- [19] Y. Joseph, A. Peić, X. Chen, J. Michl, T. Vossmeier, A. Yasuda, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 12855–12859.
- [20] Y. Joseph, B. Guse, A. Yasuda, T. Vossmeier, *Sensor. Actuat. B-Chem.* **2004**, 98, 188–195.

-
- [21] A. N. Shipway, E. Katz, I. Willner, *chemphyschem* **2000**, 2000, 18–52.
- [22] A. N. Shipway, M. Lahav, R. Blonder, I. Willner, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 13–15.
- [23] T. Vossmeier, C. Stolte, M. Ijeh, A. Kornowski, H. Weller, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 1611–1616.
- [24] J. Herrmann, K.-H. Müller, T. Reda, G. Baxter, B. Raguse, G. de Groot, R. Chai, M. Roberts, L. Wieczorek, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 183105.
- [25] M. D. Musick, C. D. Keating, L. Lyon, S. Botsko, D. Pena, W. Holliway, T. McEvoy, J. Richardson, M. J. Natan, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2869–2881.
- [26] B. Kowalczyk, M. M. Apodaca, H. Nakanishi, S. K. Smoukov, B. A. Grzybowski, *Small* **2009**, 5, 1970–1973.
- [27] Y. Joseph, I. Besnard, M. Rosenberger, B. Guse, H.-G. Nothofer, J. M. Wessels, U. Wild, A. Knop-Gericke, D. Su, R. Schlögl, et al., *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 7406–7413.
- [28] H. Schlicke, *Bachelorarbeit: Herstellung und Charakterisierung von substratgestützten sowie freistehenden Membranen aus dithiolvernetzten Gold-Nanopartikeln*, Universität Hamburg, Hamburg, **2010**.
- [29] H. Schlicke, J. H. Schröder, M. Trebbin, A. Petrov, M. Ijeh, H. Weller, T. Vossmeier, *Nanotechnology* **2011**, 22, 305303 (9pp).
- [30] R. W. Siegel, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1991**, 21, 559–578.
- [31] P. Tangyonyong, R. C. Thomas, J. E. Houston, T. A. Michalske, R. M. Crooks, A. J. Howard, *J. Adhesion Sci. Technol.* **1994**, 8, 897–912.
- [32] D. Krüger, H. Fuchs, R. Rousseau, D. Marx, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 186402.
- [33] M. Hu, X. Wang, G. V. Hartland, P. Mulvaney, J. P. Juste, J. E. Sader, *JACS* **2003**, 125, 14925–14933.
- [34] K. Mueggenburg, X. Lin, R. Goldsmith, H. M. Jaeger, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 656–660.
- [35] S. Markutsya, C. Jiang, Y. Pikus, V. V. Tsukruk, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 771–780.
- [36] H. Qin, J. Jin, X. Peng, I. Ichinose, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 858–861.
- [37] J. L. Loubet, J. M. Georges, O. Marchesini, G. Meille, *J. Tribol.* **1984**, 106, 43–48.

- [38] M. F. Doerner, W. D. Nix, *J. Mater. Res.* **1986**, 1, 601–609.
- [39] G. M. Pharr, W. C. Oliver, F. R. Brotzen, *J. Mater. Res.* **1992**, 7, 613–617.
- [40] M. R. VanLandingham, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2003**, 108, 249–265.
- [41] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [42] G. Schmid, B. Corain, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003, 3081–3098.
- [43] A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, 271, 933–937.
- [44] G. Schmid, *Nanoparticles*, Wiley-VCH, **2010**.
- [45] M. Brust, C. J. Kiely, *Colloids Surf., A* **2002**, 202, 175–186.
- [46] A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 2209–2216.
- [47] J. Kiwi, M. Graetzel, *JACS* **1979**, 101, 7214–7217.
- [48] M. Brust, D. Bethell, C. J. Kiely, D. J. Schiffrin, *LANGMUIR* **1998**, 14, 5425–5429.
- [49] Z. Nie, A. Petukhova, E. Kumacheva, *Nature Nanotech.* **2009**, 5, 15–25.
- [50] Y. C. Cao, R. Jin, C. A. Mirkin, *Science* **2002**, 297, 1536–1540.
- [51] E. Larios-Rodriguez, C. Rangel-Ayon, S. J. Castillo, G. Zavala, R. Herrera-Urbina, *Nanotechnology* **2011**, 22, 355601.
- [52] R. M. Torres Sanchez, A. Ueda, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catal.* **1997**, 168, 125–127.
- [53] A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7896–7936.
- [54] P. Baptista, E. Pereira, P. Eaton, G. Doria, A. Miranda, I. Gomes, P. Quaresma, R. Franco, *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, 391, 943–950.
- [55] M. Stobiecka, M. Hepel, *Biomaterials* **2011**, 32, 3312–3321.
- [56] J. J. Storhoff, R. Elghanian, R. C. Mucic, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, *JACS* **1998**, 120, 1959–1964.
- [57] M. S. Bakshi, *LANGMUIR* **2009**, 25, 12697–12705.
- [58] R. J. Nichols, D. I. Gittins, D. Bethell, D. J. Schiffrin, *Nature* **2000**, 408, 67–69.
- [59] P. T. Bishop, L. J. Ashfield, A. Berzins, A. Boardman, V. Buche, J. Cookson, R. J. Gordon, C. Salcianu, P. A. Sutton, *Gold Bull.* **2010**, 43, 181–188.
- [60] J. Sasai, K. Hirao, *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 4548.
- [61] C. Jiang, M. E. McConney, S. Singamaneni, E. Merrick, Y. Chen, J. Zhao, L. Zhang, V. V. Tsukruk, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2632–2634.

-
- [62] H. Wohltjen, A. W. Snow, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 2856–2859.
- [63] M. Ito, F. Nakamura, A. Baba, K. Tamada, H. Ushijima, K. H. A. Lau, A. Manna, W. Knoll, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11653–11662.
- [64] C. J. Murphy, A. M. Gole, J. W. Stone, P. N. Sisco, A. M. Alkilany, E. C. Goldsmith, S. C. Baxter, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1721–1730.
- [65] C. Kojima, Y. Watanabe, H. Hattori, T. Iida, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 110823172315016.
- [66] D. M. Kuncicky, S. D. Christesen, O. D. Velev, *Appl. Spectrosc.* **2005**, *59*, 401–409.
- [67] E. Seker, M. L. Reed, M. R. Begley, *Materials* **2009**, *2*, 2188–2215.
- [68] T. V. Choudhary, D. W. Goodman, *Top. Catal.* **2002**, *21*, 25–34.
- [69] A. A. Ismail, D. W. Bahnemann, I. Bannat, M. Wark, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7429–7435.
- [70] N. Krasteva, I. Besnard, B. Guse, R. E. Bauer, K. Müllen, A. Yasuda, T. Vossmeier, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 551–555.
- [71] Y. Joseph, B. Guse, T. Vossmeier, A. Yasuda, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12507–12514.
- [72] W. Cheng, M. J. Campolongo, J. J. Cha, S. J. Tan, C. C. Umbach, D. A. Muller, D. Luo, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 519–525.
- [73] H. Endo, Y. Kado, M. Mitsuishi, T. Miyashita, *Macromolecules* **2006**, *39*, 5559–5563.
- [74] C. Jiang, S. Markutsya, V. V. Tsukruk, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 157–161.
- [75] C. Jiang, S. Markutsya, Y. Pikus, V. V. Tsukruk, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 721–728.
- [76] J. He, X.-M. Lin, H. Chan, L. Vukovic, P. Kral, H. M. Jaeger, *Nano Lett.* **2011**, 2430–2435.
- [77] G. Frens, *Nature* **1973**, *241*, 20–22.
- [78] D. V. Leff, L. Brandt, J. R. Heath, *LANGMUIR* **1996**, *12*, 4723–4730.
- [79] M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. J. Kiely, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 795–797.
- [80] C. Shen, C. Hui, T. Yang, C. Xiao, J. Tian, L. Bao, S. Chen, H. Ding, H. J. Gao, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6939–6944.
- [81] T. Shahbazyan, I. Perakis, J. Y. Bigot, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 3120–3123.
- [82] S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4212–4217.

- [83] C. Debus, *Dissertation: Elastische und inelastische Lichtstreuung an Edelmetall-Nanopartikeln und scharfen Goldspitzen*, Universität Siegen, Siegen, **2004**.
- [84] G. Raschke, *Dissertation: Molekulare Erkennung Mit Einzelnen Gold-Nanopartikeln*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2005**.
- [85] R. Haglund Jr, L. Yang, R. H. Magruder III, C. W. White, R. A. Zuhr, L. Yang, R. Dorsinville, R. R. Alfano, *Nucl. Instrum. Meth. B* **1994**, 91, 493–504.
- [86] L. J. E. Anderson, C. M. Payne, Y.-R. Zhen, P. Nordlander, J. H. Hafner, *Nano Lett.* **2011**, 111011150549004.
- [87] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Verlag, **1995**.
- [88] C. Sönnichsen, *Dissertation: Plasmons in Metal Nanostructures*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2001**.
- [89] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 668–677.
- [90] P. K. L. Drude, *Ann. Phys.* **1900**, 306, 566–613.
- [91] P. K. L. Drude, *Ann. Phys.* **1900**, 308, 369–402.
- [92] A. Sommerfeld, *Z. Phys. A-Hadron Nucl.* **1928**, 47, 1–32.
- [93] A. Sommerfeld, *Z. Phys. A-Hadron Nucl.* **1928**, 47, 43–60.
- [94] L. Genzel, U. Kreibig, *Z. Physik B* **1980**, 37, 93–101.
- [95] C. Yannouleas, R. A. Broglia, *Ann. Phys.* **1992**, 217, 105–141.
- [96] G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, 330, 377–445.
- [97] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles John Wiley & Sons, Wiley*, **1983**.
- [98] M. M. Giangregorio, M. Losurdo, G. V. Bianco, A. Operamolla, E. Dilonardo, A. Sacchetti, P. Capezzuto, F. Babudri, G. Bruno, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 110830154433010.
- [99] J. C. Maxwell Garnett, *Phil. Trans. R. Soc. London A* **1904**, 203, 385–420.
- [100] J. C. Maxwell Garnett, *Phil. Trans. R. Soc. London A* **1905**, 205, 237–288.
- [101] T. Ung, L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 3441–3452.
- [102] I. Hussain, Z. Wang, A. I. Cooper, M. Brust, *LANGMUIR* **2006**, 22, 2938–2941.

-
- [103] J. Gérardy, M. Ausloos, *Phys. Rev. B* **1982**, 25, 4204–4229.
- [104] M. Quinten, U. Kreibig, *Appl. Opt.* **1993**, 32, 6173–6182.
- [105] F. L. Leibowitz, W. Zheng, M. M. Maye, C.-J. Zhong, *Anal. Chem.* **1999**, 71, 5076–5083.
- [106] N. Fishelson, I. Shkrob, O. Lev, J. Gun, A. D. Modestov, *LANGMUIR* **2001**, 17, 403–412.
- [107] D. Bethell, M. Brust, D. J. Schiffrin, C. J. Kiely, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 137–143.
- [108] A. Zabet-Khosousi, A.-A. Dhirani, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 4072–4124.
- [109] R. H. Terrill, T. A. Postlethwaite, C.-H. Chen, C.-D. Poon, A. Terzis, A. Chen, J. E. Hutchison, M. R. Clark, G. Wignall, J. D. Londono, et al., *JACS* **1995**, 117, 12537–12548.
- [110] J. M. Wessels, H.-G. Nothofer, W. E. Ford, F. von Wrochem, F. Scholz, T. Vossmeier, A. Schroedter, H. Weller, A. Yasuda, *JACS* **2004**, 126, 3349–3356.
- [111] T. Vossmeier, Y. Joseph, I. Besnard, O. Harnack, N. Krasteva, B. Guse, H.-G. Nothofer, A. Yasuda, in *Proc. SPIE: Physical Chemistry of Interfaces and Nanomaterials III*, 5513 (202), **2004**.
- [112] B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, Y. Arie, *Adv. Phys.* **1975**, 24, 407–461.
- [113] R. A. Marcus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1111–1121.
- [114] R. A. Marcus, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, 65, 599–610.
- [115] W. P. Wuelfing, S. J. Green, J. J. Pietron, D. E. Cliffl, R. W. Murray, *JACS* **2000**, 122, 11465–11472.
- [116] T. Vossmeier, B. Guse, I. Besnard, R. E. Bauer, K. Müllen, A. Yasuda, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 238–242.
- [117] N. Krasteva, Y. Fogel, R. E. Bauer, K. Müllen, Y. Joseph, N. Matsuzawa, A. Yasuda, T. Vossmeier, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 881–888.
- [118] F. Mohs, *Grund-Riß Der Mineralogie*, Arnoldische Buchhandlung, **1822**.
- [119] E. S. Berkovich, *Zavodsk. Lab.* **1950**, 13, 345–347.
- [120] S. P. Baker, *Thin Solid Films* **1997**, 308-309, 289–296.
- [121] A. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, Springer, New York, **2004**.
- [122] C. Shin, I. Jeon, S. Jeon, Z. G. Khim, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 163107.

- [123] G. Kaupp, *Nanoindentation*, Springer, **2006**.
- [124] B. V. Derjaguin, V. M. Muller, Y. P. Toporov, *J. Colloid Interface Sci.* **1975**, 53, 314–326.
- [125] K. L. Johnson, K. Kendall, A. D. Roberts, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1971**, 324, 301–313.
- [126] K. N. G. Fuller, D. Tabor, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1975**, 345, 327–342.
- [127] G. Binning, C. Quate, C. Gerber, *Atomic Force Microscope*, Phys. Rev. Lett., **1986**.
- [128] W. A. Hofer, A. S. Foster, A. L. Shluger, *Rev. Mod. Phys.* **2003**, 75, 1287–1331.
- [129] J. E. Lennard-Jones, in *Proceedings of the Physical Society*, **1931**.
- [130] J. E. Lennard-Jones, B. M. Dent, *Trans. Faraday Soc.* **1928**, 24, 92–108.
- [131] E. P. DeGarmo, J. T. Black, R. A. Kohser, *DeGarmo's Materials and Processes in Manufacturing*, John Wiley & Sons, **2007**.
- [132] O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press Inc., London, **1982**.
- [133] C. Schellbach, *Dissertation: Synthese und Charakterisierung mesoporöser Materialien und Oberflächen aus Lyotropen Blockcopolymerphasen*, Universität Hamburg, Hamburg, **2008**.
- [134] A. Petrov, *Diplomarbeit: Konstruktion und Charakterisierung von substratgestützten sowie freischwebenden mit Alkandithiolen vernetzten Goldnanopartikel-Membranen*, Universität Hamburg, Hamburg, **2011**.
- [135] A. D. Daigle, J. J. BelBruno, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 111027111452007.
- [136] W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard, D. G. Fernig, *Anal. Chem.* **2007**, 79, 4215–4221.
- [137] Y. Lin, A. Böker, H. Skaff, D. Cookson, A. D. Dinsmore, T. Emrick, T. P. Russell, *LANGMUIR* **2005**, 21, 191–194.
- [138] Y. Lin, H. Skaff, T. Emrick, A. Disnmore, T. Russel, *Science* **2003**, 299, 226–229.
- [139] L. Blackman, R. Harrop, *J. Appl. Chem.* **1968**, 18, 43–47.
- [140] O. Frank, *Bachelorarbeit: Membranen aus organisch vernetzten Gold-Nanopartikeln*, Universität Hamburg, Hamburg, **2010**.

-
- [141] D. E. Bornside, C. W. Macosko, L. E. Scriven, *J. Appl. Phys.* **1989**, 66, 5185–5193.
- [142] T. J. Rehg, G. Higgins, *AIChE journal* **1992**, 38, 489–501.
- [143] C. W. Extrand, *Polym. Eng. Sci.* **1994**, 34, 390–394.
- [144] K.-I. Saitou, R. Nishiyabu, M. Iyoda, Y. Kubo, *Tetrahedron* **2011**, 67, 9685–9689.
- [145] Y.-S. Shon, M. Aquino, T. V. Pham, D. Rave, M. Ramirez, K. Lin, P. Vaccarello, G. Lopez, T. Gredig, C. Kwon, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 10597–10605.
- [146] F. Basarir, T.-H. Yoon, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 352, 11–18.
- [147] Z. Liu, Y. Li, K. Kowk, *Polymer* **2001**, 42, 2701–2706.
- [148] C. Jiang, S. Markutsya, V. V. Tsukruk, *LANGMUIR* **2004**, 20, 882–890.
- [149] Y. Joseph, N. Krasteva, I. Besnard, B. Guse, M. Rosenberger, U. Wild, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, R. Krustev, A. Yasuda, et al., *Faraday Discuss.* **2004**, 125 IS -, 77–97.
- [150] A. Guinier, *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, Dover Publications Inc., **1994**.
- [151] M. Ijeh, *Diplomarbeit: Goldnanopartikelschichten auf flexiblen Polyethylensubstraten und ihre Ladungstransporteigenschaften*, Universität Hamburg, Hamburg, **2008**.
- [152] Y. Wu, Y. Li, P. Liu, S. Gardner, B. S. Ong, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4627–4632.
- [153] M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, G. E. Jabbour, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 673–685.
- [154] S. B. Fuller, E. J. Wilhelm, J. M. Jacobson, *J. Microelectromech. S.* **2002**, 11, 54–60.
- [155] N. R. Bieri, J. Chung, S. E. Haferl, D. Poulikakos, C. P. Grigoropoulos, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 3529.
- [156] D. Huang, F. Liao, S. Moles, D. Redinger, V. Subramanian, *JES* **2003**, 150, 412–417.
- [157] M. J. Coutts, M. B. Cortie, M. J. Ford, A. M. McDonagh, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 1325–1328.

-
- [158] V. Švorčík, O. Kvítek, O. Lyutakov, J. Siegel, Z. Kolská, *Appl. Phys. A* **2010**, 102, 747–751.
- [159] G. Chen, P. Hui, K. Pita, P. Hing, L. Kong, *Appl. Phys. A* **2003**, 80, 659–665.
- [160] C. L. Liu, T. H. Fang, J. F. Lin, *Mater. Sci. Eng., A* **2007**, 452, 135–141.
- [161] A. Verdyan, Y. M. Soifer, J. Azoulay, M. Martino, A. Caricato, T. Tunno, F. Romano, D. Valerini, *J. Syst. Cybern. Inf* **2006**, 5, 75–80.
- [162] N. Goubet, H. Portalès, C. Yan, I. Arfaoui, P.-A. Albouy, A. Mermet, M.-P. Pileni, *JACS* **2012**, 134, 3714–3719.
- [163] S. K. Smoukov, K. J. M. Bishop, B. Kowalczyk, A. M. Kalsin, B. A. Grzybowski, *JACS* **2007**, 129, 15623–15630.
- [164] H. Watanabe, R. Vendamme, T. Kunitake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, 80, 433–440.
- [165] C. Poilane, P. Delobelle, L. Bornier, P. Mounaix, X. Melique, D. Lippens, *Mater. Sci. Eng., A* **1999**, 262, 101–106.
- [166] N. Olichwer, *Masterarbeit: Organisch vernetzte Gold-Nanopartikelfilme auf Polyethylensubstraten: Chemiresistoren und Dehnungsmessstreifen*, Universität Hamburg, Hamburg, **2012**.
- [167] R. K. Gupta, G. Ying, M. P. Srinivasan, P. S. Lee, *J. Phys. Chem. B* **2012**, 120802103611004.

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Raster-Kraft-Mikroskop (<i>atomic-force-microscopy</i>)
AuNP	Gold-Nanopartikel
BDT	Benzol-1,4-dimethanthiol
DDT	Dodecan-1,12dithiol
DNA	Desoxyribonukleinsäure (<i>Deoxyribonucleic acid</i>)
EDT	Ethan-1,2-dithiol
Ext	Extinktion
FWHM	Halbwertsbreite (full width at half maximum)
HDT	Hexan-1,6-dithiol
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
IR	Infrarotbereich des elektromagnetischen Spektrums
LbL-SA	Layer-by-Layer Self-Assembly
LbL-SC	Layer-by-Layer Spin-Coating
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
MeOH	Methanol
NDT	Nonan-1,9-dithiol
NIR	Naher Infrarotbereich des elektromagnetischen Spektrums
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung (<i>physical vapor deposition</i>)
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
SAXS	Röntgen-Kleinwinkelstreuung (<i>small-angle X-ray spectroscopy</i>)
SERS	<i>Surface-enhanced-Raman-spectroscopy</i>
SPR	Oberflächenplasmonen-Resonanz
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskop
THF	Tetrahydrofuran
UV/Vis	Ultravioletter/Sichtbarer Spektralbereich
XRD	Röntgendiffraktometrie (<i>X-ray diffraction</i>)

Lebenslauf

Name Jan Helmut Schröder
entfällt aus datenschutzrechtlichen Gründen

Schulbildung und Wehrdienst

entfällt aus datenschutzrechtlichen Gründen

Hochschulstudium

2003 – 2008	Diplomstudiengang Nanostrukturwissenschaften, CINSaT, Universität Kassel
Nov. 2007 – Jul. 2008	Diplomarbeit in Metallorganischer Chemie unter Betreuung von Prof. Dr. U. Siemeling: „Subphthalocyaninderivate für selbstassemblierende Monolagen mit stacheliger Struktur“
8. September 2008	Verteidigung der Diplomarbeit, 1. Absolvent mit Abschluss als Diplom Nanostrukturwissenschaftler
Nov. 2008 – Dez. 2011	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Weller zur Promotion in Physikalischer Chemie
26. Oktober 2012	Verteidigung der Doktorarbeit
seit 2012	PostDoc in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. S. Förster an der Universität Bayreuth



Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Dissertation unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt ...

... Prof. Dr. Horst Weller und Dr. Tobias Vossmeier für die Bereitstellung des interessanten Themas und die Aufnahme in den Arbeitskreis und die erfolgreiche(n) Veröffentlichung(en).

... Prof. Dr. Christian Klink für das freundliche Willkommen und die vielen interessanten Diskussionen, die Unterstützung und die Aufmunterung.

... Prof. Dr. Alf Mews für die Übernahme des Zweitgutachtens.

... Dr. Christoph Gimmler und der can GmbH für die nette Aufnahme und die Bereitstellung des Nanoindenters von Micro Materials Ltd.

... Beate Kreutzer, Sigrid Zeckert und Rosemarie Pakula für die Hilfe bei vielfältigen organisatorischen und sämtlichen bürokratischen Dingen; ohne diese Hilfe wäre ich wohl nie nach Hamburg gekommen.

... Alexey Petrov, Natalia Olichwer und meinen Bachelor-Studenten Hendrik Schlicke und Oliver Frank sowie meinen Praktikanten Ken Hölscher, Tobias Grünzel, Mazlum Yesilmen, Andreas Hensel und Baldur Schroeter für ihre weiterbringende Forschung.

... Sara Mehdizadeh Taheri für die SAXS-Messungen und –Auswertung, die Blender-Abbildungen, die Unterstützung und vieles mehr.

... Martin Trebbin für die erfolgreiche Zusammenarbeit auch über den Arbeitskreis hinaus und ebenso Sebastian With für die Blender-Abbildungen.

... den gesamten Arbeitskreisen Weller und Klink für die schöne Zeit in Hamburg, insbesondere Sören Becker, Klaus Boldt, Cornelia Bothe, Yuxue Cai, Alina Chanaewa, Sedat Dogan, Michael Ijeh, Jannika Lauth, Jan Michels, Beate Ritz, Sunhild Salmen, Florian Schulz, Christian Schmidtke, Marc Thiry, Van-Huong Tran und Constanze Vaupel

... Ferdinand Messow und Anna Tschackert für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ich möchte mich abschließend bei meiner großen Familie und ganz besonders bei meinen Eltern, Renate und Hartmut Schröder, bedanken: Ohne ihre Hilfe, Unterstützung und Zuversicht wäre mein Studium und die Promotion so sicher nicht möglich gewesen.

Vielen Dank!

Erklärung

Hiermit erkläre ich, Jan Helmut Schröder, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und alle verwendeten Quellen und Hilfsmittel als solche gekennzeichnet habe.

Hiermit erkläre ich, dass vorher weder weitere Promotionsversuche unternommen worden sind noch diese Arbeit zuvor in gleicher oder ähnlicher Form an einer anderen Stelle zur Erlangung des Doktorgrades vorgelegt worden ist.

(Jan Helmut Schröder)

