# Wechselwirkung und Reichweite von lokalisierten Oberflächenplasmonen

## DIPLOMARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Physikerin

vorgelegt von

Madlen Klötzer

Betreuer: Prof. Dr. Matias Bargheer Zweitgutachter: Prof. Dr. Svetlana Santer

Datum der Abgabe: 20.01.2012

Universität Potsdam Institut für Physik und Astronomie Professur Ultraschnelle Dynamik kondensierter Materie

# Inhaltsverzeichnis

1	Ein	leitung	1
<b>2</b>	Gru	ındlagen	4
	2.1	Nanostrukturen und Nanopartikel	4
	2.2	Theorie des effektiven Mediums	6
	2.3	Maxwell-Garnett Theorie	$\overline{7}$
	2.4	Herstellung von Nanostrukturen	8
	2.5	Layer-by-Layer-Verfahren:	8
	2.6	Rotationsbeschichtung (Spincoating) und Dipcoating	10
3	Her	stellung der Proben, verwendete Materialien und Chemikalien	13
	3.1	Substrate	13
	3.2	Verwendete Polyelektrolyte	13
	3.3	Nano-Partikel aus kolloidalem Gold	15
	3.4	Synthese von Gold-Nanopartikeln	15
	3.5	Vorbehandlung des Substrates	16
	3.6	Herstellung der Polyelektrolytschichten	16
	3.7	Herstellung der Goldschichten	17
4	Exp	perimentelle Messmethoden	18
	4.1	Rasterkraftmikroskop	18
	4.2	Spektrometer	19
<b>5</b>	Exp	perimente und Diskussion	<b>21</b>
	5.1	Eigenschaften von einer Schicht Gold-Nanopartikel	21
		5.1.1 Auswirkung der Einwirkzeit bei 10 nm Goldpartikeln - einfache Auswertung	21
	5.2	Einfluss des Polymers auf das Plasmonenspektrum von Gold-Nanopartikel mit	
		10, 20 und 150 nm Durchmesser bei Messung mit der Ulbricht-Kugel $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	32
		5.2.1 10 nm Goldpartikel $\ldots$	32
		5.2.2 20 nm Goldpartikel $\ldots$	35
		5.2.3 150 nm Goldpartikel $\ldots$	38
		5.2.4 Integrale Absorption und Peakshift von 10, 20 und 150 nm Goldpartikeln	41
		5.2.5 Imaginärteil $\kappa_{eff}$ und Realteil $n_{eff}$ des Brechungsindex des effektiven	
		Mediums für 10 nm Goldpartikel	45
	5.3	Wechselwirkung zwischen zwei Goldschichten mit 10 nm Goldpartikeln $\ldots$ .	49
		5.3.1 Polarisationsabhängige Messung der Wechselwirkung der Gold-Nanopartikel	
		in einer Schicht und zwischen zwei Goldschichten	49
		5.3.2 Messung von Proben mit unterschiedlichen Schichtdicken PAH/PSS zwi-	
		schen zwei Goldschichten mit der Ulbricht-Kugel im Uv-Vis-Spektrometer	57

6	Zusammenfassung und Ausblick	63
7	Anhang 7.1 Probenverzeichnis	<b>64</b> 64
8	Quellverzeichnis	65

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Kirchenfenster von Notre-Dame-de-Chartres	1
2.1	Schematische Darstellung einer Plasmonenoszillation	5
2.2	Modell für lokalisierte Oberflächenplasmonen	5
2.3	Definition des effektiven Mediums	7
2.4	schematische Darstellung des Layer-by-Layer-Verfahrens	9
2.5	schematische Darstellung der Langmuir-Blodgett-Technik	10
2.6	Rotationsbeschichtungstechnik	11
3.1	Strukturformel von Polyethylenimin	14
3.2	Strukturformel von Polyallylamin-Hydrochlorid	14
3.3	Strukturformel von Polysterolsulfonat	15
4.1	schematischer Aufbau eines Raterkraftmikrokops	18
4.2	schematischer Aufbau zur Messung mit einer Ulbrichtkugel im Spektrometer	20
5.1	Transmissionsspektren der Proben mit unterschiedlichen Einwirkzeiten $\ \ldots \ \ldots$	21
5.2	Absorptionsspektren der Proben mit unterschiedlichen Einwirkzeiten $\ldots$ .	23
5.3	Transmissions- und Reflexionsspektren der Proben mit unterschiedlichen Ein-	
	wirkzeiten	25
5.4	diffuse Reflexion und diffuse Transmission verschiedener Proben $\ .\ .\ .\ .$ .	26
5.5	Transmissions-, Reflexions und Absorptionsspektren der Probe QE2 mit einer	
	Einwirkzeit von 60 min.	27
5.6	Absorptionsspektren der Proben mit unterschiedlichen Einwirkzeiten $\ldots$	28
5.7	Integrale Absorption der Proben im Vergleich	29
5.8	Höhen- und Phasendiagramm von $10\mathrm{nm}$ Goldpartikeln gemessen mit dem AFM	30
5.9	Peakposition über der Einwirkzeit für Proben mit unterschiedlichen Einwirkzeiten	31
5.10	Transmissions-und Reflexionsspektren der Probe mit 10 nm Goldpartikel n $.$ . $.$	33
5.11	Absorptionsspektren der Probe mit 10 nm Goldpartikel n $\ \ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots$	34
5.12	Transmissions-und Reflexionsspektren der Probe mit 20 nm Goldpartikel n $.$ . $.$	35
5.13	Absorptionsspektren der Probe mit 20 nm Goldpartikel n $\ \ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots$	37
5.14	Transmissions-und Reflexionsspektren der Probe mit 150 nm Goldpartikel n $\ .$ .	38
5.15	Transmissions-und Reflexionsspektren der Probe mit $150\mathrm{nm}$ Goldpartikeln - neu	
	skaliert	39
5.16	Absorptionsspektren der Probe mit 150 nm Goldpartikeln	40
5.17	integrale Absorption $A_I$ der Proben mit 10, 20 und 150 nm Goldpartikeln	42
5.18	relativer Peakshift $\Delta\lambda$ der Proben mit 10, 20 und 150 nm Goldpartikeln	43
5.19	Reflexion der Probe mit 10 nm Goldpartikeln	45
5.20	Imaginärteil $k_{eff}$ des Brechungsindex des effektiven Mediums	46
5.21	Realteil $n_{eff}$ des Brechungsindes des effektiven Mediums $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	47
5.22	schematischer Aufbau zur Messung mit p-polarisiertem Licht am Spektrometer .	50

5.23	schematischer Aufbau zur Messung mit Glen-Taylor-Polarisator und Depolarisa-	
	tor am Spektrometer	51
5.24	Transmissionsspektren der Proben gemessen mit Polarisator bei $0^\circ$ $\ldots$	52
5.25	Transmissionsspektren der Proben gemessen mit Polarisator bei 90 $^\circ$	53
5.26	Frensel-Relexionskoeffizienten für die Grenzfläche von zwei idealen Dielektrika $% f(x)=f(x)$ .	54
5.27	Transmissionsspektren der Proben gemessen mit Polarisator bei $0^\circ$ und bei $90^\circ$	55
5.28	Transmissionsspektren der Proben gemessen mit Polarisator bei $0^\circ$ im Vergleich	56
5.29	Absorptionsspektren der Probe WW10	58
5.30	Absorptionsspektren der Proben WW10 und WW11 im Vergleich $\ .\ .\ .\ .$ .	59
5.31	Absorptionsspektrum der Probe mit 8 DL+Au: Logistikpeak-Fit, Simulation des	
	Interband-Anteils des Imaginärteil des Brechungsindex von Gold, Bestimmung	
	der Peakposition mittels Gauß-Fit	60
5.32	Peakshift für die unterschiedlichen Schichtdicken zwischen den Goldschichten	61
5.33	schematische Darstellung zweier Proben mit PSS/PAH und Gold-Nanopartikeln	62

## 1 Einleitung

Metall-Nanopartikel, wie zum Beispiel Ag und Au, besitzen eine Absorptionsbande im sichtbaren Bereich des Lichts, welche durch die Resonanz der lokalisierten Oberflächenplasmonen (surface plasmon resonance, SPR) der Metall-Nanopartiekel bestimmt wird.

Die Plasmonenanregung dieser Metallpartikeln ist seit langem von Interesse für viele technische Anwendungen. Bereits seit hunderten von Jahren wurden kolloidale Goldpartikel in Kirchenfenstern genutzt, um diesen ihre typische Rotfärbung zu verleihen(siehe Abb. 1.1).



Abbildung 1.1: Fotographie des Kirchenfensters der Kathedrale Notre-Dame-de-Chartres(ⓒ Guillaume Piolle): Zu sehen ist die Rosette des nördlichen Querschiffs mit fünf darunterliegenden Spitzbogenfenstern, die um 1230 entstanden sind[26]. Die rubinrote Färbung wird durch im Fensterglas eingeschlossene Gold-Nanopartikel hervorgerufen.

So finden sie heute auch in hoch-technisierten Bauelementen wie Nano-Sensoren für organische Moleküle Anwendung.[1, 2, 3, 4, 5]

Es finden sich weite Anwendungsbereiche für diese Nanopartikel in optoelektronischen und pho-

tonischen Bauteilen, wie beispielsweise optischen Nano-Bauteilen[6, 7], chemischen und biologischen Sensoren[8, 9, 10, 11] und Oberflächenverbesserter Spektroskopie[12, 13].

Weitere physikalische Anwendungen von Oberflächenplasmonen sind kosteneffiziente Techniken zur Fabrikation von Metall-Nanostruktur-Anordnungen mit unterschiedlichen Geometrien auf festen Substraten, wie optisch-plasmonische Schalter bzw. Modulatoren, welche auf weitreichenden geordneten Gold-Nanodisks basieren.[67]

Nanogoldpartikel und deren Wechselwirkung der Oberflächenplasmonen mit einem elektrischen Feld können einerseits genutzt werden um Gewebe durch lokales Erhitzen zu zerstören.[68] Andererseits können dadurch auch Moleküle mit therapeutisch wichtiger Beladung freigesetzt werden, wodurch sie zu Trägern von Medikamenten werden.[68, 69]

Außerdem ist es möglich mit biokompatiblen Nanopartikeln, basierend auf Goldnanopartikeln und oberflächenverbesserter Raman-Streuung(SERS), Tumore in lebenden Organismen zu erfassen und als Ziel zu markieren.[70]

Somit finden Nanogoldpartikel und deren durch Wechselwirkung mit Strahlung erzeugte Oberflächenplasmonen sowohl in physikalisch-technischen als auch biologischen Experimenten und Applikationen Anwendung.

Auch in der theoretischen Physik ist die Plasmonenanregung von Interesse bei der Modellierung der Wechselwirkung von Licht und Materie.[14, 15] Desweiteren gibt es viele sowohl experimentelle als auch theoretische Untersuchungen wie sich Oberflächenveränderung und umgebendes Medium auf die optischen Eigenschaften auswirken.[16, 17, 18, 19, 20] Die dabei am häufigsten angewendete Methode ist die effektive Medium-Theorie, welche versucht, die optischen Eigenschaften von Kompositmaterialien mit nur einer komplexen dielektrischen Funktion  $\epsilon_{eff}(w)$  zu beschreiben. Das Kompositmaterial besteht dabei aus Nano-Partikeln, welche kleiner als die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts sind, und einem umgebenden Medium.[21, 22, 23]

Weiterhin ist die Fragestellung von Interesse, in welcher Reichweite ein Nanopartikel mit dem umgebenden Medium wechselwirkt.[24, 25]

Sowohl diese Wechselwirkung der Gold-Nanopartikel mit dem umgebenden Medium als auch die Wechselwirkung der Partikel untereinander soll in dieser Arbeit untersucht werden.

In einer vorhergehenden Arbeit in unserer Arbeitsgruppe[49] wurden bereits Proben mit Gold-Nanopartikeln in einfacher Weise mittels spin-assisted layer-by-layer-Verfahren hergestellt und mit Hilfe von UV-Vis-Spektroskopie unter anderem die Wechselwirkung von Goldpartikeln mit der umgebenden Polymermatrix untersucht. Auch in dieser Arbeit wird in Abschnitt 5.2 der Einfluss des Polymers auf die Gold-Nanopartikel weitergehend und für verschiedene Partikelgrößen betrachtet.

Da die Reflexion einen großen Anteil an der Transmission hat, wie im Abschnitt 5.1.1 gezeigt wird, kann als geeignetere Messmethode die Messung mit Hilfe der Ulbricht-Kugel(Abb. 4.2) am UV-Vis-Spektrometer eingeführt werden. Mit Hilfe der U-Kugel können nun sowohl die gesamte Reflexion bzw. Transmission als auch die diffuse Reflexion bzw. Transmission gemessen werden, was es ermöglicht nach A=1-R-T direkt die Absorption zu erhalten.

Aus der Absorption kann somit in Abschnitt 5.2.5 ebenfalls direkt und ohne Fit der Imaginärteil  $\kappa_{eff}$  des Brechungsindex bestimmt werden(siehe Abb. 5.20). Weiterhin wird in dieser Arbeit in Kapitel 5.2.5 gezeigt, dass aufgrund der Schichtung der Proben die Interpretation des Konzepts eines effektiven Mediums nur sinnvoll ist, solange die Größe des effektiven Mediums nicht die Reichweite der Plasmonenwechselwirkung überschreitet(siehe Abb. 5.21).

Abschließend wird in Kapitel 5.3 die Wechselwirkung von zwei Schichten mit Gold-Nanopartikeln untersucht.

## 2 Grundlagen

## 2.1 Nanostrukturen und Nanopartikel

Der Begriff "Nanopartikel" setzt sich aus den Wörtern "nanos" (griechisch: der Zwerg) und "particulum" (lateinisch: Teilchen) zusammen, wobei "nano" in der Wissenschaft zunächst nur eine Größenordnung, nämlich 10<sup>-9</sup>, bezeichnet.[27]

Es gibt unterschiedliche Definitionen für den Begriff Nano-Partikel. Oftmals gelten nur solche Objekte als Nano-Partikel, deren Ausdehnung in allen drei Dimensionen zwischen 1 und 100 nm liegen. Da aber vorallem grundlegende Änderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Nano-Partikeln gegenüber größeren Verbänden von Atomen oder Molekülen ein ausschlaggebendes Kriterium für die Definition von Nano-Partikeln sind, können diese eine Größe bis zu einigen 100 nm besitzen. Im Vergleich zu größeren Partikeln gleicher chemischer Zusammensetzung weisen Nanoteilchen eine höhere chemische Reaktivität, eine größere biologische Aktivität und ein stärkeres katalytisches Verhalten auf. Ursache dafür ist die bei gleichbleibendem Gesamtvolumen stark vergrößerte Oberfläche von Nano-Stoffen.[28]

Ein Nanopartikel setzt sich aus wenigen bis mehreren tausend Atomen zusammen. Das bedeutet, dass sich ein bedeutender Anteil der Atome an der Oberfläche der Partikel befindet. Bei einem Partikeldurchmesser von 10 nm sind 20 % der ca. 30.000 Atome des gesamten Partikels an dessen Oberfläche; bei einem Partikel mit 5 nm Durchmesser sind es bereits 40 % der ca. 4.000 Atome und bei einem Partikel von 1 nm Durchmesser sind nahezu alle der ca. 30 Atome an der Oberfläche zu finden. Die Atome an der Oberfläche haben gegenüber den Atomen aus dem Inneren des Materials eine geringere Zahl nächster Nachbarn und verfügen daher über so genannte ungesättigte Bindungen. Diese sind wiederum Ursache für die erhöhte Reaktivität der Partikeloberfläche.[27]

Zudem zeigen Goldnanopartikel, sowie auch Alkalimetall-, Kupfer-, Silbernanopartikel, andere optische Eigenschaften als die gleichen Metalle in größeren Anordnungen. In Lösung zeigen metallische Nanopartikel eine breite Absorptionsbande im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums, wodurch sie somit eine intensive Farbe besitzen. Lösungen von Gold-Kolloid-Partikel besitzen eine charakteristische Farbe im Bereich von rot bis purpurrot. Diese veränderte optische Eigenschaft von metallischen Nano-Partikeln wird durch lokalisierte Oberflächenplasmonen hervorgerufen, welche auch als Partikelplasmonen bezeichnet werden.

Kollektive Anregungen von freien Elektronen in Metallen zu Plasmaschwingungen gegen die Ionenrümpfe werden in der Festkörperphysik als Plasmonen bezeichnet. Oberflächenplasmonen sind longitudinale elektronische Schwingungen von Metallelektronen.

Die resultierende Feldstärke ist im Raum über der metallischen Oberfläche verstärkt. [22]

Die optische Eigenschaften von Metall-Nanopartikeln lassen sich anhand eines einfachen Modells für die Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit einem metallischen Nanopartikel verstehen. Da die Eindringtiefe einer elektromagnetischen Welle im sichtbaren Spektralbereich in derselben Größenordnung wie der Partikeldurchmesser liegt, kann die Welle das Nanopartikel annähernd komplett durchdringen. Das externe elektrische Feld, welches die Metall-Nanopartikel durchdringt, lenkt die freien Leitungsbandelektronen des Metalls relativ zu den positiv geladenen Atomrümpfen kollektiv aus. Dadurch entstehen Oberflächenladungen mit unterschiedlichen Vorzeichen auf den entgegenliegenden Seiten der Partikeloberfläche. Die Coulomb-Anziehung zwischen den entgegengesetzten Ladungen bildet eine Rückstellkraft in den Metall-Nanopartikeln.

Das System aus kollektiv verschobenen Elektronen des Metall-Nanopartikels zusammen mit der Rückstellkraft läßt sich also als getriebener harmonischer Oszillator verstehen, bei dem die Elektronen mit der Frequenz des anregenden Lichts oszillieren. Dieses Quasi-Teilchen wird als lokalisiertes Oberflächenplasmon bezeichnet.



Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer Plasmonenoszillation für eine Kugel sowie der Verschiebung der Ladungsträgerwolke der Elektronen relativ zum Kern[18]



Abbildung 2.2: Modell für die Entstehung von lokalisierten Oberflächenplasmonen. Eine einfallende elektromagnetische Welle durchdringt das Metall-Nanopartikel vollständig, wobei die Leitungsbandelektronen des Metalls zu einer kollektiven Schwingung angeregt werden.[30]

Die spektrale Lage der Resonanz der lokalisierten Oberflächenplasmonen hängt von den Eigenschaften des Nanopartikels ab. So beeinflussen sowohl die geometrische Form, die Größe und das Material des Metall-Nanopartikels die spektrale Lage der Resonanz. Desweiteren hängt die Rückstellkraft und somit die spektrale Lage der Resonanz auch von der Polarisierbarkeit des den Partikel umgebenden Mediums ab.[29, 30, 31]

Es fanden in dieser Arbeit nur sphärische Gold-Nanopartikel mit Durchmesser von 10, 20 und 150 nm Verwendung, welche in ein aus Polyelektrolyten bestehendes Medium eingebettet wurden.

### 2.2 Theorie des effektiven Mediums

Die optischen Eigenschaften von Medien können durch die komplexe Dielektrizitätskonstante und die komplexe magnetische Permeabilität beschrieben werden. In einem inhomogenen Material, welches z.B. aus einer Mischung aus metallischen Partikeln in einem Isolator besteht, kann die dielektrische Funktion lokal zwei mögliche Werte annehmen, die des Metalls nach Drude, oder die des Isolators.

Diese Charakterisierung des inhomogenen Mediums durch die beiden einzelnen dielektrischen Funktionen ist allerdings nicht ausreichend, da dadurch nur die optischen Eigenschaften des Mediums in einem mikroskopisch kleinen Volumen beschrieben werden können und zudem die Geometrie des inhomogenen Mediums exakt bekannt sein müsste. Wenn jedoch die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung viel größer als die Partikelgröße ist, können inhomogene Materialien mittels klassischer Theorien, welche die effektive dielektrische Funktion und die effektive magnetische Permeabilität benutzen, beschrieben werden. Dabei hängen die effektive dielektrische Funktion sowohl von den Eigenschaften der einzelnen Komponenten als auch vom geometrischen Aufbau des Mediums ab.[32]

Die am häufigsten verwendetete Effective Medium Theorie (EMT) ist die Maxwell-Garnett Theorie (MGT), die auch als Clausius-Mosotti Beziehung bekannt ist. Der MGT liegt prinzipiell die Lorentz-Lorenz Relation für kleine Partikel zu Grunde, und sie berücksichtigt als erste EMT das lokale Feld. Das lokale Feld definiert man als ein Mittelwert der elektrischen Felder und Polarisationen induziert durch das angelegte Feld im Medium.

Eine zweite bedeutende EMT ist als sogenannte Effective Medium Approximation (EMA) oder Bruggeman Theorie bekannt, die einen symmetrischen Ansatz für beide Komponenten benutzt. Bei niedrigen Fülldichten liefern MGT und EMA sehr ähnliche Resultate für die dielektrischen Konstanten, aber EMA bleibt auch bei höheren Fülldichten gültig, da es beide Komponenten gleichwertig betrachtet.[34]



Abbildung 2.3: schematische Darstellung zur Definition des effektiven Mediums: a) Mikrostruktur für ein heterogenes Medium b) dazugehörige Einheitszelle, welche zur Berechnung der effektiven dielektrischen Funktion des effektiven Mediums nach der Maxwell-Garnett-Theorie dient[33]

## 2.3 Maxwell-Garnett Theorie

Bei Längenskalen weit unterhalb der Wellenlänge des Lichts können zwei Medien nicht mehr getrennt betrachtet werden und es muss die Theorie des effektiven Mediums angewendet werden. Die in dieser Arbeit verwendete Anordnung von Schichten, bestehend aus Polymer und Nanogoldpartikeln, kann als Polymermatrix mit darin verteilten Nanogoldpartikeln modelliert werden. Für Goldpartikel in einer Polymermatrix berechnet sich die effektive dielektrische Funktion  $\epsilon_{eff}$  aus den dielektrischen Funktionen der Polymere  $\epsilon_P$  und den Goldpartikel  $\epsilon_{Au}$ .[22, 33]

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_P + 3f\epsilon_P \frac{\epsilon_{Au} - \epsilon_P}{\epsilon_{Au} + 2\epsilon_P - f(\epsilon_{Au} - \epsilon_P)} \tag{1}$$

Der Füllfaktor beschreibt den Volumenanteil von Goldpartikeln in der Polymermatrix. Jede nach der Goldschicht aufgebrachte Polymerschicht senkt diesen Füllfaktor und verändert somit auch die effektive dielektrische Funktion. Auch weitere aufgebrachte Goldschichten beeinflussen die effektive dielektrische Funktion, da der Volumenanteil von Goldpartikeln in der Polymermatrix wieder erhöht wird. Die Absorption wird über die dielektrische Funktion bestimmt und ändert sich somit auch bei Vorliegen unterschiedlicher Anzahlen von Polymer- und Goldschichten.[22]

#### 2.4 Herstellung von Nanostrukturen

Zur Herstellung von Nanostrukturen können sowohl chemische Herstellungsverfahren, wie chemische Gasphasenabscheidung und Chemisorption, als auch physikalische Herstellungsverfahren, wie physikalische Gasphasenabscheidung, Langmuir-Blodgett-Technik, Layer-by-layer- Verfahren und Spincoating, verwendet werden. In dieser Arbeit wurden nur physikalische Herstellungsverfahren verwendet, welche im nachfolgenden Abschnitt näher erläutert werden.

#### 2.5 Layer-by-Layer-Verfahren:

Die Layer-by-Layer-Herstellung von organisierten molekularen Schichten ist seit der Einführung der Langmuir-Blodgett-Technik, bei der der Transfer von Doppellagen von der Wasseroberfläche auf feste Substrate übertragen wurden, von Interesse.[35]

Beim Layer-by-Layer-Verfahren (deutsch: Lage-für-Lage) handelt es sich um ein Verfahren zur Aufbringung monomolekularer Schichten aus Polyelektrolyten auf ein Substrat, welches eine Oberflächenladung tragen muss, damit sich ein geladenes Polyelektrolyt auf dieser Oberfläche anlagern kann. Es kann durch abwechselndes Aufbringen von kationischer bzw. anionischer Polyelektrolyt-Lösung ein, aufgrund von Coulomb-Wechselwirkung, stabiles Schichtsystem hergestellt werden. Zwischen den einzelnen Polyelektrolytschichten ist jeweils ein Waschvorgang nötig, wobei restliche nicht an der Oberfläche haftende Polyelektrolyte abgespült werden, damit diese die nachfolgende Schicht nicht neutralisieren. Die Lösungen können mit Hilfe von Aufsprühen oder Rotationsbeschichtung (Spincoaten) auf das Substrat aufgebracht werden, oder das Substrat wird in die Polyelektrolyt-Lösung getaucht (Dippen), wobei sich die Polyelektrolyte an der Oberfläche anlagern.[36, 37]

Alle für diese Arbeit hergestellten Proben wurden mittels dem "spinassisted layer-by-layer"-Verfahren hergestellt, bei der die Polyelektrolyt-Schichten mit Hilfe eines Rotationsbeschichters auf die Substrate aufgebracht wurden. Diese Technik ist in der Abb. 2.4 schematisch dargestellt.



Abbildung 2.4: schematische Darstellung des Layer-by-Layer-Verfahrens mittels Rotationsbeschichtung[38]

Langmuir-Blodgett-Schicht: Eine weitere Möglichkeit eine definierte Anzahl von Schichten auf ein Substrat zu übertragen ist die Langmuir-Blodgett-Technik. Obwohl diese Technik in dieser Arbeit keine Verwendung findet, soll sie im nachfolgenden trotzdem kurz vorgestellt werden. Die Langmuir-Blodgett-Schicht (LB-Schicht, auch LB-Film genannt) besteht aus einer oder mehreren Doppellagen organischer amphiphiler Moleküle. Diese wurden beim Eintauchen und/oder Herausziehen aus einer Flüssigkeit von der Oberfläche der Flüssigkeit auf ein festes Substrat übertragen.

Bei jedem Eintauchen und Herausziehen wird eine Doppellage auf das Substrat übertragen, wodurch eine genau definierte Anzahl von Doppellagen aufgebracht werden kann(siehe Abb. 2.5). [39, 40] Die Schichten werden dabei durch die van-der-Waals-Wechselwirkung der einzelnen Moleküle zusammengehalten, welche deutlich kleiner ist als die Coulomb-Wechselwirkung, welche beim Layer-by-Layer-Verfahren die Schichten zusammenhält. Auch deswegen wird in dieser Arbeit mit dem "spinassisted layer-by-layer"-Verfahren gearbeitet, um stabile Schichtsysteme herstellen zu können.



Abbildung 2.5: schematische Darstellung der Langmuir-Blodgett-Technik: a) Amphiphile Moleküle werden an der Luft-Wasser-Grenzfläche gespreitet und formen eine Langmuir-Monolage b) Um eine LB-Schicht auf ein Substrat zu übertragen, wird dieses durch die Luft-Wasser-Grenzfläche bewegt. c) und d) Mit jedem erneuten Ein- und Austauchen wird eine weitere Doppellage auf das Substrat übertragen.[41]

## 2.6 Rotationsbeschichtung (Spincoating) und Dipcoating

Die Rotationsbeschichtung (engl. spin coating) ist ein Verfahren zum Aufbringen dünner, gleichmäßiger Schichten auf einem Substrat. Zum Aufschleudern auf ein Substrat eignen sich alle in Lösung vorliegenden Materialien, wie z.B. Polyelektrolyte.

Bei dem Substrat kann es sich sich um einen Wafer, Quarzglas, normales Kalk-Natron-Glas oder auch Glimmer handeln. Es wird auf einem Drehteller, dem Chuck, durch Vakuumansaugung fixiert und mittels einer Dosiereinrichtung über dem Zentrum des bereits rotierenden Substrats die geeignete Menge an Lösung aufgebracht. Beim Aufschleudern wird die Lösung gleichmäßig über die Substratoberfläche verteilt und überschüssiges Material vom Substrat geschleudert, welches schematisch in Abb. 2.6 b) dargestellt ist.

Um eine feste Schicht zu erhalten, muss das Lösungsmittel entfernt werden. Schon beim Aufschleudern verflüchtigt sich ein Teil des Lösungsmittels. Um das gesamte Lösungsmittel zu entfernen können die Substrate solange geschleudert werden, bis das Lösungsmittel restlos verschwunden und das Substrat getrocknet ist. Alternativ können die Schichten auch durch anschließendes Ausheizen(engl.: Tempern) getrocknet und somit das Lösungsmittel entfernt werden. Dadurch entstehen stabile Schichten mit einer gleichmäßigen Schichtdicke.

Dabei haben Parameter wie Drehzahl, -beschleunigung und -zeit, welche über ein Bedienelement eingestellt werden können, Einfluss auf die entstehenden Schichten. [42, 43, 44, 45, 46] Das zur



Abbildung 2.6: Rotationsbeschichtung:
a) Foto des verwendeten Rotationsbeschichters von Laurrell[47]
b) schematische Darstellung der Rotationsbeschichtungstechnik[48]

Probenherstellung verwendete Gerät stammt von der Firma Laurell und in der Abb. 2.6 a) sind sowohl Drehteller, Chuck, Dosiereinrichtung und Bedienelement zusehen. Um während des Prozesses des Aufschleuderns Staubfreiheit zu gewährleisten, ist die Probenkammer während des Vorgangs geschlossen und wird, ausgehend vom Drehteller, ständig mit Stickstoff durchflutet. Dadurch wird außerdem verhindert, dass reaktive Gase, wie Sauerstoff, an die Probenoberfläche gelangen.

Eine weitere Möglichkeit Proben nach dem Layer-by-Layer-Verfahren herzustellen ist der Dip-Roboter. Dabei wird die Probe an einem Arm befestigt, der mit Hilfe eines Computers in allen drei Raumrichtungen gesteuert werden kann. Somit kann das daran befestigte Substrat nacheinander in verschiedene feststehende Lösungen getaucht werden, um so Schichten am Substrat anzulagern. Bei diesem Vorgang können die Parameter wie Eintauchzeiten, -geschwindigkeiten, die Reihenfolge der verwendeten Lösungen und die Anzahl der Wiederholungen der Eintauchvorgänge Einfluss auf die entstehenden Schichten haben. Der Vorteil des Dip-Roboters liegt im automatisierten Ablauf, da nach dem Einstellen aller Parameter und dem Herstellen des Substrates und der Lösung der gesamte Beschichtungsvorgang automatisch abläuft. Allerdings sind im Vergleich zum Spincoating wesentlich größere Mengen an verwendeten Lösungen nötig und der gesamte Herstellungsprozess der Proben ist deutlich zeitintensiver.[49]

# 3 Herstellung der Proben, verwendete Materialien und Chemikalien

### 3.1 Substrate

Bei der Präparation von Nanoschichten muss besonderes Augenmerk auf die zu verwendenden Substrate gelegt werden. Um Schichten im Nanometerberich auf Oberflächenrauigkeit untersuchen zu können, müssen die verwendeten Substrate sehr glatt sein und eine geringe Rauigkeit besitzen. Um besonders dünne Schichten mit einer geringen Rauigkeit im Nanometerbereich auf die Substrate aufbringen zu können, müssen die Substrate selbst eine geringe Oberflächenrauigkeit besitzen. Desweiteren sollten die verwendeten Substrate über eine hohe Transparenz vom ultravioletten bis zum infraroten Spektralbereich verfügen[50], da die hergestellten Schichten mit einem UV-Vis-IR-Spektrometer untersucht werden sollen über einen Wellenlängenbereich von 200-1100 nm. Dafür kommen verschiedene Substrate in Frage, wobei sich Quarzglas am besten eignet.

**Quarzglas:** Quarzglas besteht aus reinem Siliziumdioxid  $SiO_2$  und wird auch als fused Silica bezeichnet. Es ist für das gesamte optische Spektrum durchlässig (ca. 3–3,5  $\mu$ m sowie 200–2500 nm Wellenlänge) und besitzt eine sehr glatte Oberfläche.[50]

Deren Rauheit liegt unterhalb eines Nanometers(RMS-root mean square)[49]. Es kann durch Aufschmelzung und Wiedererstarrung von Quarz gewonnen werden, daher auch die englische Bezeichnung fused quartz oder fused silica. Durch anschließendes Polieren kann eine sehr glatte Oberfläche erreicht werden.

Im Gegensatz dazu besitzt Kalk-Natron-Glas keine einheitlich glatte Oberfläche und wird umgangssprachlich auch als Glas bezeichnet. Nur Glas das mit dem Float-Verfahren hergestellt wurde besitzt eine glatte Oberfläche. Ein weiterer Nachteil von Kalk-Natron-Glas ist, dass es Strahlung unterhalb von 300 nm vollständig absorbiert[50] und somit in diesem Bereich keine optischen Messungen an den Proben vorgennommen werden können. Allerdings ist Kalk-Natron-Glas deutlich preiswerter.

## 3.2 Verwendete Polyelektrolyte

**Polyethylenimin** (Abk.: PEI) ist das Polymerisierungsprodukt seines Monomers Ethylenimin. Es handelt sich um ein stark verzweigtes Molekül, dessen Aminogruppen bei Zugabe von Wasser protoniert werden. Somit liegt es in wässriger Lösung als Polykation vor. Durch die starke Verzweigung des Moleküls kann es sehr gut an Oberflächen haften und dient somit zur Verbindung von Substrat und anderen verwendeten Polyelektrolyten. Das in dieser Arbeit verwendete PEI, bestehend aus ca. 60.000 Wiederholeinheiten, stammt von Sigma-Aldrich und liegt als 50 %ige wässrige Lösung vor.[51]



Abbildung 3.1: Strukturformel von Polyethylenimin[51]

**Polyallylamin-Hydrochlorid** (Abk.: PAH,  $M_W = 56000 \ g/mol$ ) ist ein wasserlösliches kationisches Polymer des Allylamins und wurde durch Polymerisierung von Allylamine hergestellt. In wässriger Lösung ist es positiv geladen und liegt somit als Polykation vor. Das in dieser Arbeit verwendete PAH, welches ca. 56.000 Wiederholeinheiten hat, wurde ebenfalls von Sigma-Aldrich bezogen und liegt als Feststoff vor.[51]



Abbildung 3.2: Strukturformel von Polyallylamin-Hydrochlorid [51]

**Polystyrolsulfonat** (Abk.: PSS,  $M_W = 70000 g/mol$ ) ist das Salz von Polysterene-Schwefelsäure (polystyrene sulfonic acid). PSS dissoziiert unter Abgabe eines Natrium-Kations in Wasser und ist somit sehr gut wasserlöslich. In wässriger Lösung ist es negativ geladen und enthält ca. 70.000 Wiederholeinheiten. Dieses Polyelektrolyt stammt von Sigma-Aldrich[51], allerdings wurde es am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Golm dialysiert.[49]



Abbildung 3.3: Strukturformel von Polysterolsulfonat [51]

Alle drei Polyelektrolyte stammen von Sigma-Aldrich. [51] Sie liegen entweder als Feststoff oder als wässrige Lösung vor. Zur Herstellung von verwendbaren Polyelektrolytlösungen wurden diese mit Reinstwasser gemischt und Natriumchlorid zugefügt. Die Konzentration an Natriumchlorid beeinflusst die Schichtdicke, da die Ionen des Salzes die Oberflächenladungen der Polyelektrolyte abschirmen. Je höher die Salzkonzentration, desto dicker die Schichten. [52] Vor der Beschichtung bedarf es einer Behandlung der Polyelektrolyt-Lösungen im Ultraschallbad um mögliche gebildete Aggregate der Polymerketten, welche bei PSS schon innerhalb kürzester Zeit in Lösung entstehen [53], zu zertsören und möglichst glatte Oberflächen mit einer geringen Rauheit zu erhalten. [49, 54]

## 3.3 Nano-Partikel aus kolloidalem Gold

Diese existieren in Größen von 2 nm - 150 nm Durchmesser[55] und können sowohl eine ellipsoide Form besitzen als auch kugelförmig sein. Die verwendete Lösung stammt von Sigma-Aldrich[51] und wurde durch Zugabe von Reinstwasser(MilliQ-Wasser,  $0.05 \,\mu S/cm$ ) zu geringeren Konzentrationen verdünnt oder durch Entnahme von Reinstwasser, nach Absetzen der Kolloidpartikel in der Lösung, zu höheren Konzentrationen angereichert. Die Goldpartikel sind von anionischem Nitrat umgeben und müssen daher in positiv geladene PAH-Schichten eingebettet werden.

### 3.4 Synthese von Gold-Nanopartikeln

Die meist genutzte Methode(Standardmethode) zur Synthese von Gold-Kolloidpartikeln ist die Citrat-Methode. Diese besteht aus der Reduktion von  $HAuCl_4$  bei 100 °C unter Benutzung von Trisodium Citrat als Reduktionsmittel und als stabilisierender Ligand. Die Goldlösung wird dabei bis zum Siedepunkt erhitzt, wobei die Anwesenheit von Temperaturgradienten in der Lösung durch ständiges Rühren zu vermeiden ist. Sobald die Lösung(95 ml) zu sieden beginnt, werden 5ml der vorgeheizten Citrat-Lösung hinzugegeben. Dadurch werden Au<sup>3+</sup>-Ionen zu neutralen Goldatomen reduziert. Je mehr von diesen Goldatomen entstehen, desto mehr wird die Lösung übersättigt und das Gold beginnt zu Sub-Nanometer-Partikeln zu kondensieren. Der Rest der entstandenen Goldatome haftet sich an die bereits existierenden Sub-Nanopartikel an. Dies führt zu Gold-Nanopartikeln von etwa 20 nm nach einer bestimmten Zeit von meist 15 Minuten. Um die Aggregation der Partikel zu verhindern, wird ein stabilisierender Ligand hinzugefügt. Bei der Citrat-Methode dient Trisodium Citrat sowohl als Reduktionsmittel sowie auch als stabilisierender Ligand. Dieser haftet an der Nanopartikeloberfläche und ummantelt diese vollständig, wodurch die Nanopartikel durch die geladenen Ligandenhülle abstoßende Kräfte erfahren und somit nicht aggregieren können. Danach wird die Lösung extrahiert und auf Raumtemperatur herunter gekühlt. Die Partikelgröße kann über das Gold-zu-Citrat-Verhältnis gesteuert werden.[56]

Die in dieser Arbeit verwendeten Goldlösungen stammen von Sigma-Aldrich und haben eine Goldkonzentration von 0,01 Masseprozent.[51]

### 3.5 Vorbehandlung des Substrates

Die Substrate wurden in Aceton gelegt und etwa 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Dadurch konnten eventuell vorhandene organische Ablagerungen an der Oberfläche entfernt werden. Anschließend wurden sie unter Reinstwasser gespült und mit Stickstoff getrocknet. Um die Oberfläche mit Ladungen zu versehen, wurde das Substrat im Spincoater mit PEI beschichtet und somit für das sich anschließende Aufbringen von PSS/PAH vorbereitet.

#### 3.6 Herstellung der Polyelektrolytschichten

Die Proben wurden nach dem Layer-by-Layer-Verfahren im Spincoater beschichtet. Dabei wurden die Polyelektrolyt-Lösungen abwechselnd mittig auf das sich bei 3000 rpm drehende, gereinigte und mit PEI präparierte Substrat aufgetropft. Durch die Zentrifugalkraft verteilt sich die Lösung und benetzt das gesamte Substrat gleichmäßig. Nach etwa 10 s und somit bevor die Polyelektrolytlösungen getrocknet waren, wird die übriggebliebene Lösung mittels 3 Tropfen Reinstwasser vom Subtrat gewaschen. Gleichzeitig verhindert dies das Eintrocknen der Lösung und somit das Auskristallisieren des Natriumchlorids. Nachdem die Probenoberfläche getrocknet ist, kann der Vorgang mit der anderen Polyelektrolytlösung wiederholt werden, bis eine bestimmte Anzahl von Schichten aufgebracht worden ist.

## 3.7 Herstellung der Goldschichten

Das Aufbringen der Goldschichten erfolgte nach einer dem Dipping ähnlichen Methode. Dabei wurde zunächst die ruhende Probenoberfläche vollständig mit der Goldlösung benetzt, sodass sich eine geschlossene Flüssigkeitsdecke bildet. Nach ca. 30 min Einwirkzeit wurde die überschüssige Goldlösung bei 500 bzw. 1000 rpm heruntergeschleudert. Vor dem Eintrocknen wurde der Flüssigkeitsfilm mit einigen Tropfen Reinstwasser heruntergewaschen. Dies soll die Bildung von Aggregaten verhindern.

## 4 Experimentelle Messmethoden

Um die hergestellten Proben untersuchen zu können, wurden folgende Messmethoden verwendet. Für die Charakterisierung der Oberfläche sowie der Schichtdicken der Proben eignet sich das AFM. Um die optischen Eigenschaften der Proben zu analysieren wurde ein UV-Vis-Photospektrometer verwendet.

#### 4.1 Rasterkraftmikroskop

Das Rasterkraftmikroskop (engl.: atomic force microscope, Abk.: AFM) dient der mechanischen Abtastung von Oberflächen. Bei der Messung wird eine nur aus wenigen Atomen bestehende Messspitze in einem bestimmten Raster über die Probenoberfläche geführt. Die Messspitze ist dabei an einer Blattfeder, dem sogenannten Cantilever befestigt. Die Verbiegung des Cantilevers, hervorgerufen durch die wirkenden Kräfte zwischen Probe und Spitze, werden hochaufgelöst gemessen, indem ein Laserstrahl auf die Spitze gerichtet wird und der reflektierte Strahl mittels Photodetektor erfasst wird. Dadurch kann die Höhe der Spitze über der Probe und somit auch die Oberflächenstruktur ermittelt werden. Bei den hier durchgeführten Messungen befand sich das AFM im Tapping-Mode. Dabei wird der Cantilever samt Spitze nahe seiner Resonanzfrequenz zur Schwingung angeregt. Ein Regelkreis sorgt stets dafür, dass die Spitze in Oberflächennähe bleibt. Im Tapping-Mode ändert sich nun je nach Höhe der Probenoberfläche die Amplitude der Schwingung. Desweiteren können aus der Phasenverschiebung zwischen Anregungsfrequenz und Schwingung der Spitze Rückschlüsse auf die Materialeigenschaften der Probe gezogen werden. Durch Einritzen der Probenoberfläche kann mit dem AFM auch die Schichtdicke ermittelt werden.[57]



Abbildung 4.1: schematischer Aufbau eines Raterkraftmikrokops(AFM)[58]

## 4.2 Spektrometer

Ein UV-Vis-Spektrometer dient der optischen Analyse von Proben. Mehrere Lichtquellen emittieren ein Spektrum im Bereich von UV bis nahes IR, welches an einem drehbaren Gitter gebeugt wird. Dadurch erfolgt die Aufspaltung des Spektrums in einzelne Wellenlängen, die dann nach einander auf die Proben gestrahlt werden. Das transmittierte Licht kann somit wellenlängenabhängig als Transmissionsspektrum aufgenommen werden.[59]

Reflexions- und Transmissionsmessungen wurden in dieser Arbeit mit dem Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrophotometer von Agilent Technologies durchgeführt. Dieses war mit einer Ulbricht-Kugel(engl.: integrating sphere) ausgestattet.

Die ideale Ulbrichtkugel (U-Kugel) ist eine geschlossene Hohlkugel, deren Innenwand an allen Stellen im geforderten Spektralbereich die Strahlung a-selektiv, d.h. für alle Wellenlängen gleichartig, ebenso für alle Lichtstärken gleichmäßig und hinsichtlich der Winkelverteilung des reflektierten Lichts diffus reflektiert. Im Inneren der Kugel dürfen sich keine Gegenstände befinden. In der Praxis ist es jedoch nicht möglich, unter diesen idealen Bedingungen Messungen durchzuführen. Durch die jeweils gegebenen Meßanforderungen wird der Kugelaufbau verändert, wodurch sich Systemfehler ergeben. Diese Fehler sollen so gering wie möglich gehalten werden. Mit Hilfe der Ulbricht-Kugel lassen sich sich sowohl die gesamte Transmission/Reflexion, als auch die diffuse Transmission/Reflexion einer Probe messen. Es sind für die Messung insgesamt drei Öffnungen notwendig. Davon ist eine für den Eintrittsspalt des Lichts bzw. die Halterung der Probe bei Transmissionsmessung und eine weitere für die Halterung der Probe bei Reflexionsmessung bzw. Austrittsspalt des Lichts nötig. An der dritten Öffnung wird das in der Ulbricht-Kugel gestreute Licht mittels Detektor gemessen. Des Weiteren ist innerhalb der Kugel ein sogenannter Shutter angebracht, welcher verhindert, dass von der Probe reflektierte Strahlung direkt den Detektor erreicht.[59]

Die gemessenen Transmissions- und Reflexionsspektren enthalten sowohl diffusen als auch die gerichteten Anteile. Somit kann die Absorption A=1-R-T direkt gemessen werden. Die diffuse Rückwärtsstreuung  $R_d$  und Vorwärtsstreuung  $T_d$  können seperat gemessen werden. Die gesamte Transmission T setzt sich nach  $T = T_s - T_d$  aus der gerichteten Transmission  $T_s$  und der diffusen Transmission  $T_d$  zusammen. Ebenso besteht die gesamte Reflexion R nach  $R = R_s - R_d$ aus der gerichteten Reflexion  $R_s$  und der diffusen Reflexion  $R_d$ . In der Abb. 4.2 ist der schematische Aufbau zur Messung der diffusiven und gerichteten Transmission bzw. Reflexion mit einer Ulbricht-Kugel im Spektrometer dargestellt.



Abbildung 4.2: schematischer Aufbau zur Messung mit einer Ulbrichtkugel im Spektrometer: a) Die U-Kugel ist am Reflexionsport mit einer nahezu ideal reflektierenden Referenzplatte abgedeckt, welche um 3°20' verkippt ist. Dadurch verbleibt der direkt reflektierte Strahl in der U-Kugel und es kann somit die gesamte Transmission, welche sich aus diffuser und gerichteter Transmission zusammensetzt, gemessen werden. b) Da der direkt transmittierte Strahl wieder aus der U-Kugel austritt und dahinter vollständig absorbiert wird, kann dadurch nur die diffuse Transmission gemessen werden. c) Die Probe ist am Reflexionsport um 3°20' verkippt, wodurch der direkt reflektierte Strahl innerhalb der U-Kugel verbleibt. Somit kann die gesamte Reflexion gemessen werden. d) Die Probe liegt parallel am Reflexionsport an, wodurch der direkt reflektierte Strahl die U-Kugel am Transmissionsport wieder verlässt. Es wird nur die diffuse Reflexion detektiert.

## 5 Experimente und Diskussion

### 5.1 Eigenschaften von einer Schicht Gold-Nanopartikel

#### 5.1.1 Auswirkung der Einwirkzeit bei 10 nm Goldpartikeln - einfache Auswertung

Um den Einfluss der Packungsdichte der Goldpartikel auf das Absorptionsverhalten zu untersuchen, wurden mehrere Proben mit unterschiedlichen Einwirkzeiten der Goldlösung hergestellt. Dabei wurden alle Proben jeweils zunächst wie folgt präpariert. Auf mit PEI vorbereitete Quarzgläser wurden 8 DL PSS/PAH aufgebracht. Danach wurden an drei auf den Quarzgläsern markierten Stellen jeweils mit zeitlichem Abstand Goldlösung aufgebracht, welche dann für eine bestimmte Zeit einwirkte. Dabei hatte die Goldlösung immer die gleiche Konzentration, welche bei 50 % der Ausgangslösung der Goldpartikel von Sigma Aldrich lag.[51]

Nach dem Abspülen der verbleibenden Goldlösung und dem Trocknen der Proben mit Stickstoff wurden alle Proben noch mit 4 DL PSS/PAH abgedeckt.

Somit konnten Proben mit Einwirkzeiten der Goldlösung zwischen 10 und 220 min hergestellt werden. Von den einzelnen Spots der Proben wurden mit dem UV-Vis-Spektrometer die Transmissionsspektren, wie in Abb. 5.1 dargestellt, im Bereich von 300 bis 800 nm aufgenommen.



Abbildung 5.1: Transmissionsspektren der Proben Q5, Q6, Q7, Q8 und Q9(alle: 8 DL+Au<sub>10</sub>+4 DL) mit jeweils drei verschiedenen Probenstellen mit unterschiedlichen Einwirkzeiten der Goldlösungen. Außerdem dargestellt ist die Simulation der Streuung(gestrichelte Linie) und das Transmissionsspektrum von 8 DL PSS/PAH auf Quarzglas(gepunktete Linie). Zu erkennen ist die Abnahme der Transmission, sowie die Verschiebung des Peakminimums zu größeren Wellenlängen bei länger werdenden Einwirkzeiten.

Zu erkennen ist die Abnahme der Transmission bei Zunahme der Einwirkzeit, welche durch eine stärkere Absorption verursacht wird. Durch die längeren Einwirkzeiten der Goldlösung können sich mehr Goldpartikel an der Oberfläche anlagern, wodurch die Packungsdichte der Goldpartikel erhöht wird. Somit kommt es zur vermehrten Streuung und Reflexion, sowie im Peak auftretende Absorption, welche eine Verringerung der Transmission zur Folge hat.

Weder PSS noch PAH absorbieren in diesem Wellenlängenbereich. Deswegen muss der zusätzliche Transmissionsverlust durch den Einfluss der Goldschicht oder Reflexionen an den Grenzflächen hervorgerufen worden sein. Um die Absorption der Nanopartikel seperat betrachten zu können, wurde nun die Transmission einer einzelnen Polymerschicht nach der Formel 2 berechnet.

Zunächst werden die Spektren vereinfacht beschrieben und diese einfachere Art der Auswertung betrachtet, wie es auch schon in vorhergehenden Arbeiten getan wurde.[49]

$$T(\lambda) = \exp\left(-\frac{\alpha d}{\lambda^4}\right) - c \tag{2}$$

Hierbei entspricht T der Transmission,  $\lambda$  der Wellenlänge, d der Schichtdicke,  $\alpha$  dem Streuquerschnitt und c einem vereinfachend als konstant angenommenen Verlustfaktor, welcher an den Grenzflächen durch Reflexion entsteht. Durch Variieren des Streuquerschnitts konnte die Simulation jeweils einzeln an die gemessenen Daten angepasst werden, sodass die simulierten Streuspektren im Wellenlängenbereich unter 450 nm einen ähnlichen Verlauf nahmen, wie die gemessenen Transmissionsspektren.

Aus den Differenzen der Streusimulationen zu den gemessenen Daten ergaben sich dann die Absorptionsspektren der unterschiedlichen Probenstellen.[49]

Oberflächennahe Partikel lagern sich entropisch an. Dieser Prozess wird sowohl durch eine höhere Partikelkonzentration in der Lösung als auch durch längere Einwirkzeiten begünstigt.

Wie bereits Liu et al. nachweisen konnten, ist die Dauer der Lösungseinwirkung von entscheidender Bedeutung, da mehrfaches Dippen einer Probe zu einer höheren Packungsdichte von Goldpartikeln führte.[61]



Abbildung 5.2: Berechnete Absorptionsspektren der Proben Q5, Q6, Q7, Q8 und Q9(alle: 8 DL+Au<sub>10</sub>+4 DL) mit drei verschiedenen Probenstellen mit unterschiedlichen Einwirkzeiten der Goldlösungen. Die Absorptionspektren wurden erhalten durch Differenzbildung zur Simulation der Streuung der einzelnen Polymerschicht. Das Peakmaximum liegt bei einer Einwirkzeit der Goldlösung von 30 min bei 535 nm und verschiebt sich mit Zunahme der Einwirkzeit zu größeren Wellenlängen. Die Peaks entstehen durch Resonanz der Oberflächenplasmonen auf den Nanopartikeln, während das Absorptionsplateau für Wellenlängen unterhalb der Plasmonenresonanz auf einen Interbandübergang im Gold zurück zuführen ist.[46, 60]

Da die Einwirkzeiten mittels unterschiedlicher Stellen auf einer Probe variiert wurden, kann ein Einfluss der Polymere auf den Prozess der Anlagerung der Goldpartikel bei unterschiedlichen Einwirkzeiten ausgeschlossen werden.

Höhere Einwirkzeiten der Goldlösung vor dem Spincoaten führen auch zu höheren Packungsdichten der Goldpartikel.

Die Peaks sind auf die Resonanz der Oberflächenplasmonen auf den Nanopartikeln zurückzuführen.[46]

Neben der höheren Absorption durch die längeren Einwirkzeiten treten noch weitere Effekte auf. Eine höhere Teilchendichte bewirkt nicht nur eine höhere Absorption sondern auch eine Verschiebung des Plasmonenpeaks. Es ist erkennbar, dass das Peakmaximum bei höheren Einwirkzeiten zu größeren Wellenlängen verschoben ist. Bei einer Einwirkzeit von 30 min liegt das Peakmaximum bei 535 nm, bei 100 min bei 541 nm und bei 200 min bei 543 nm. Somit ist eine Verschiebung von 8 nm bei einer Änderung der Einwirkzeit von 30 min auf 200 min vorhanden. Diese entsteht wenn Goldpartikel während der Anlagerung aggregieren, wodurch die Plasmonenfrequenz der Oberflächenplasmonen sinkt und der Plasmonenpeak im Spektrum zu größeren Wellenlängen verschoben wird. Je länger die Einwirkzeit der Goldlösung, desto mehr Goldpartikel konnten in der Lösung zu größeren Goldpartikeln aggregieren und sich dann anlagern.[46, 56, 61, 62, 63]

Des Weiteren ist eine Verbreiterung des Peaks bei höheren Einwirkzeiten erkennbar. Auch dies ist auf die Bildung von Aggregaten zurückzuführen, da ein verbreiterter Peak aus der Überlagerung von Plasmonenpeaks von separierten und aggregierten Teilchen entsteht.

Das Absorptionsplateau für Wellenlängen unterhalb der Plasmonenresonanz ist auf einen Interbandübergang im Gold zurückzuführen, wobei Elektronen aus dem Valenz- ins Leitungsband angeregt werden.[60]

Es ist zu erkennen, dass ab sehr langen Einwirkzeiten von 170 min langsam eine Sättigung einsetzt, welche aber vermutlich eher durch ein Eintrocknen der Lösung bedingt ist und nicht durch ein Sättigungsverhalten der Goldpartikel bei der Anlagerung. Um dieses Sättigungsverhalten weitergehend zu untersuchen, müssten Proben mit noch wesentlich höheren Einwirkzeiten präpariert werden. Dies ist jedoch mit der Methode des Spincoatings nicht möglich, da die Goldlösung ab einer Einwirkzeit von 250 min vollständig eintrocknet und somit der entropische Anlagerungsprozess der Goldpartikel gestoppt wird. Eine weitere Präparation der Proben wäre folglich nur mit Hilfe des Dipcoatings zu realisieren, da hier ein Eintrocknen des Films durch ausreichend Goldlösung verhindert werden kann.

Durch Nutzung von geringeren Einwirkzeiten kann die Aggregation von Teilchen vermieden werden, allerdings ist dann auch die Teilchendichte auf der Probe geringer.

Allerdings ist unklar, ob die Simulation der Streuspektren, welche in der vorangegangenen Arbeit[49] verwendet wurde, mit der tatsächlich vorhandenen Streuung der Proben übereinstimmt. Um die Anwendbarkeit der Streusimulation auf die Spektren zu überprüfen, wurde im nachfolgenden Abschnitt die Messung mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel wiederholt.

#### Auswirkung der Einwirkzeit bei Messung mit der Ulbricht-Kugel

Die bereits hergestellten Proben wurden nun erneut mit Hilfe der Ulbricht-Kugel(U-Kugel) im Photospektrometer vermessen. Die 3 Proben, bestehend aus Quarzglas mit PEI und 8 DL PSS/PAH, besaßen jeweils 3 Spots mit unterschiedlichen Einwirkzeiten der Goldlösung und waren alle mit 4 DL PSS/PAH abgedeckt. Da sowohl Transmissions- als auch Reflexionsport der Ulbrichtkugel einen Durchmesser von etwa 1,5 cm besitzen und die einzelnen Spots auf den Proben nur einen Durchmesser von ca. 5 mm besitzen, musste die Ulbricht-Kugel mit 2 Blenden aus Aluminiumfolie so präpariert werden, dass Transmission und Reflexion von jeweils nur einem Spot der Proben erfasst werden konnten. In den nachfolgenden Abb. 5.3 a) und b) sind die Transmission und 1-Reflexion der jeweiligen Proben mit den unterschiedlichen Einwirkzeiten der Goldlösungen dargestellt. Es wurden 4 neue Proben mit den Einwirkzeiten 30, 60, 100, 200 min der Goldlösung präpariert, welche ohne Aluminiumblenden an der U-Kugel vermessen werden konnten, wodurch die Richtigkeit der Messung mit den selbstpräparierten Aluminiumblenden überprüft werden konnte. Auch für die neuen Proben sind die Transmissionen T und Reflexionen (als 1-R) in der nachfolgenden Abb. 5.3b) dargestellt.

Auch bei den mit Hilfe der U-Kugel gemessenen Spektren ist die Abnahme der Transmission





a) Transmissions- und Reflexionsspektren der alten bereits hergestellten Proben Q7, Q8 und Q9(alle:  $8 DL+Au_{10}+4 DL$ ). Die Proben besaßen jeweils 3 Spots(jeweils ca. 0,5 mm im Durchmesser) mit unterschiedlichen Einwirkzeiten der Goldlösung zwischen 60-220 min und wurden mit Hilfe der U-Kugel und 2 Blenden aus Aluminiumfolie auf dem Transmissions- und Reflexionsport der U-Kugel vermessen.

b) Transmissions- und Reflexionsspektren der 4 neu hergestellten Proben QE1, QE2, QE3 und QE4(alle:  $8 DL + Au_{10} + 4 DL$ ). Die Proben besaßen unterschiedliche Einwirkzeiten der Goldlösung von 30, 60, 100 und 200 min und wurden mit Hilfe der U-Kugel vermessen.

bei Zunahme der Einwirkzeit zu erkennen, welche durch eine stärkere Absorption verursacht wird. Durch die längeren Einwirkzeiten der Goldlösung können sich mehr Goldpartikel an der Oberfläche anlagern, wodurch die Packungsdichte der Goldpartikel erhöht wird. Die Änderung der Reflexion ist aus den Abb. 5.3 a) und b) ersichtlich. Die gemessenen Reflexionspektren enthalten sowohl die gerichtete als auch die diffuse Reflexion, wodurch die gesamte gemessene Reflexion also auch die Rückwärtsstreuung beinhaltet.

Die dargestellten Reflexionsspektren können jedoch nicht durch die einfache Simulation aus dem vorherigen Abschnitt beschrieben werden, da die Spektren Maxima und Minima aufweisen, während Gleichung 2 nur ein konstantes Verhalten zeigt. In Abb. 5.5b) ist ein Vergleich der mit der U-Kugel gemessenen Streuspektren zu den im vorherigen Abschnitt verwendeten Streusimulation dargestellt. Daraus ist deutlich zuerkennen, dass die simulierten Streudaten im Bereich von 200-650 nm stark von den gemessenen Streuspektren abweichen und im besonderen im Bereich des Plasmonenpeaks kein lokales Maximum und Minimum aufweisen. Außerdem können mit der Ulbrichtkugel auch die diffusen Anteile der Streuung und Reflexion, welche in Abb. 5.4 dargestellt sind, seperat betrachtet werden. Diese sind allerdings eher gering und liegen über den gesamten in der Messung betrachteten Wellenlängenbereich bei etwa 0,2-0,7 %.



Abbildung 5.4: Die diffuse Reflexion und die diffuse Transmission der verschiedenen Proben ist eher gering und liegt über den gemessenen Wellenlängenbereich von 300 bis 800 nm bei 0,2-0,7%.

Für alle weiteren Messungen wurde nun die Ulbricht-Kugel verwendet, um die Absorption korrekt ermitteln zu können. Dafür wurde nach der Formel A=1-R-T die Absorption direkt aus den gemessenen Spektren bestimmt, was in der Abb. 5.5 a) nachvollzogen werden kann.

Wie schon im vorherigen Abschnitt bei der Messung ohne U-Kugel ist auch in Abb. 5.5 a) die Zunahme der Absorption bei größeren Einwirkzeiten der Goldlösung erkennbar. Dieser Prozess wird sowohl durch höhere Partikelkonzentration in der Lösung als auch durch längere Einwirkzeiten begünstigt. Höhere Einwirkzeiten der Goldlösung vor dem Spincoaten führen somit zu höheren Packungsdichten der Goldpartikel.

Eine höhere Teilchendichte bewirkt nicht nur eine höhere Absorption sondern auch eine Verschiebung des Plasmonenpeaks. Eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen lässt auf eine geringere Plasmonenfrequenz und somit auf Clusterbildung schließen.[63] Da alle Lösungen aus der gleichen Grundlösung hergestellt und auf 50 % verdünnt worden sind, müssen die Nanopartikel während der Ablagerung aggregiert sein.[46, 56, 61, 62, 63] Die Bildung von Aggregaten spiegelt sich auch in der Breite der Peaks wieder. Es entsteht ein breiterer Peak, wenn sich die Plasmonenpeaks separierter und aggregierter Nanopartikel überlagern.

Sowohl bei den bereits hergestellten, erneut vermessenen Proben als auch bei den neupräparierten Proben sind die gleichen Eigenschaften zuerkennen. Bei beiden Abb. 5.6 a) und b) nimmt die Absorption im Plasmonenpeak mit steigender Einwirkzeit der Goldlösung deutlich zu und das



Abbildung 5.5: a) Transmissions-, Reflexions und Absorptionsspektren der Probe QE2 mit einer Einwirkzeit von 60 min. Aus der Differenz von (1-R) und T kann über A=1-R-T direkt das Absorptionsspektrum bestimmt werden. b) Vergleich der verwendeten Streusimulation mit dem durch Verwendung der U-Kugel gemessenen Reflexionspektrum der Probe QE2 mit einer Einwirkzeit von 60 min. Die simulierten Streudaten(gestrichelte Linie) weichen im Bereich von 200-650 nm stark von den gemessen Streuspektren ab und besitzen im besonderen im Bereich des Plasmonenpeaks kein lokales Maximum und Minimum.

Maximum des Plasmonenpeaks wird mit zunehmender Einwirkzeit der Goldlösung zu größeren Wellenlängen hin verschoben. Außerdem besitzen sowohl die Spektren der alten als auch der neuen Proben ein Absorptionsplateau für Wellenlängen unterhalb der Plasmonenresonanz, welches auf einen Interbandübergang im Gold zurück zuführen ist. Hierbei werden die Elektronen aus dem Valenz- ins Leitungsband angeregt.[60]

Weiterhin ist beim Vergleich der beiden Abb. 5.6 a) und b) zu sehen, dass die Spektren der alten Proben deutlich verrauschter sind, als die Spektren der neuen Proben. Dies ist auf den Einfluss der verwendeten Aluminiumblenden bei der Vermessung der alten Proben zurückzuführen. Einen Einfluss auf den Verlauf der Spektren hatten die Blenden allerdings nicht, was durch die Messung einer neuen Probe mit Blenden bestätigt werden konnte.

Dabei wurde die Probe QE1 mit einer Einwirkzeit der Goldlösung von 30 min sowohl mit Blenden(siehe Abb. 5.6 a)) als auch ohne Blenden(siehe Abb. 5.6b)) an der U-Kugel am Spektrometer vermessen.

Wobei der qualitative Verlauf für beide Messungen derselbe war, was im Vergleich der beiden Abb. 5.6 a) und b) deutlich wird.

Durch aufintegrieren der Absorptionspektren im Bereich von 450 bis 650 nm nach der Formel

$$A_I(n) = \int A(\lambda, n) d\lambda \tag{3}$$

konnte die integrale Absorption  $\Delta A_I/A_I$  über der Einwirkzeit dargestellt werden, welche in Abb. 5.7 zu sehen ist.



Abbildung 5.6: Absorptionsspektren: Aus den gemessenen Transmissions- und Reflexionsspektren konnten direkt nach A=1-R-T die Absorptionsspektren bestimmt werden.

a) Absorptionsspektren der alten bereits hergestellten Proben Q7, Q8 und Q9(alle:  $8 DL+Au_{10}+4 DL$ ). Die Proben besaßen jeweils 3 Spots mit unterschiedlichen Einwirkzeiten der Goldlösung zwischen 60-220 min und wurden mit Hilfe der U-Kugel und 2 Blenden aus Aluminiumfolie auf dem Transmissions- und Reflexionsport der U-Kugel vermessen. Des Weiteren ist zum Vergleich das Absorptionsspektrum der Probe QE1 mit einer Einwirkzeit der Goldlösung von 30 min dargestellt.

b) Absorptionsspektren der 4 neu hergestellten Proben QE1, QE2, QE3 und QE4(alle:  $8 DL + Au_{10} + 4 DL$ ). Die Proben besaßen unterschiedliche Einwirkzeiten der Goldlösung von 30, 60, 100 und 200 min und wurden mit Hilfe der U-Kugel vermessen.

Dabei ist  $A_I$  die Absorption, die an Quarz + 8 DL PSS/PAH gemessen wird.

Ab sehr langen Einwirkzeiten von 170 min setzt langsam eine Sättigung ein, welche aber vermutlich eher durch ein Eintrocknen der Lösung bedingt ist und nicht durch ein Sättigungsverhalten der Goldpartikel bei der Anlagerung.

Um dieses Sättigungsverhalten weitergehend zu untersuchen, müssten Proben mit noch wesentlich höheren Einwirkzeiten präpariert werden. Dieses ist jedoch mit der Methode des Spincoatings nicht möglich, da die Goldlösung ab einer Einwirkzeit von 250 min vollständig eintrocknet und somit der entropische Anlagerungsprozess der Goldpartikel gestoppt wird.

Eine weitere Präparation der Proben wäre folglich nur mit Hilfe des Dipcoatings zu realisieren, da hier ein Eintrocknen des Films durch ausreichend Goldlösung verhindert werden kann.

Weiterhin erkennbar ist, dass die aufintegrierten Absorptionsspektren für die neu hergestellten Proben deutlich von denen der alten Proben abweicht.



Abbildung 5.7: Zum Vergleich sind die aufintegrierten Absorptionsspektren der alten Proben Q7, Q8 und Q9(alle: 8 DL+Au<sub>10</sub>+4 DL) und der neuen Proben QE1, QE2, QE3 und QE4(alle: 8 DL+Au+4 DL) über der Einwirkzeit aufgetragen.

Dieses ist wahrscheinlich auf die abweichende Konzentration der verwendeten Goldlösung zurückzuführen. Für die neu hergestellten Proben musste eine neue Goldlösung hergestellt werden. Bei jeder Herstellung der Goldlösung wurde die Ausgangslösung um 50 % verdünnt, was mittels einer 5 ml Spritze umgesetzt wurde. Bei der kleinsten Menge an hergestellter Goldlösung von 4 ml kann somit ein Fehler von ungefähr 0,2 ml pro 2 ml Ausgangslösung bzw. Reinstwasser abgeschätzt werden. Somit kann die Konzentration jeder neu hergestellten Goldlösung um etwa 10% variieren. Allerdings kann in der Abb. 5.7 eine Abweichung von 20% bei 200 min Einwirkzeit erkannt werden. Die aufintegrierte Absorptionsspektren wurden jeweils für die neuen und die alten Proben mit einem exponentiellen Fit 1. Ordnung gefittet, woraus ersichtlich ist, dass für noch wesentlich höhere Einwirkzeiten bei der Absorptionsänderung und somit der Anlagerung der Goldpartikel eine Sättigung eintritt. Ab einer vollständig geschlossenen Lage der Goldpartikel können sich keine weiteren Goldpartikel anlagern. Für die in der Abb. 5.7 dargestellten aufintegrierten Absorptionsspektren bis 100 min Einwirkzeit der Goldlösung zeigt sich jedoch eher ein linearer Zuwachs, was auf ein verdünntes System von Goldpartikeln in einer Schicht zurückzuführen ist. Dies wurde mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopie überprüft. Dafür wurde ein Mica-Substrat mit einer Lage PEI und 8 DL PSS/PAH beschichtet. Anschließend wurde die Probe mit 10 nm Goldpartikel mit einer Einwirkzeit der Goldlösung von 60 min beschichtet und unter dem AFM betrachtet.



Abbildung 5.8: AFM-Bilder: Dargestellt sind das Höhen- und Phasendiagramm von 10 nm Goldpartikeln auf Mica-Substrat(8 DL+Au<sub>10</sub>), welche mittels Rasterkraftmikroskopie aufgenommen wurden. Die Farbskala entspricht einer Höhenauflösung von 12 nm.

In der Abb. 5.8 sind sowohl das Höhen- als auch das dazugehörige Phasendiagramm dargestellt, welche beide mit dem AFM aufgenommen worden sind. Für die Messungen mit dem AFM wurde die Probe auf Mica-Substrat hergestellt. Das Mica-Substrat wurde zunächst mit PEI vorbehandelt und anschließend mit 8 DL PSS/PAH beschichtet, worauf dann eine Schicht Gold-Nanopartikel mit 5 nm Radius mit einer Einwirkzeit von 60 min aufgebracht wurde. Die Konzentration x wird durch Abzählen der im AFM-Bild vorhandenen Partikel bestimmt. Für diese präparierte Probe wurden 475 Partikel pro  $(500 \text{ nm})^2$  gefunden, somit ist der mittlere Abstand(vom Zentrum der Partikel aus gemessen) zwischen den Partikeln in der Ebene 23 nm. Daraus ergibt sich für den Volumen-Füllfaktor für diese Anzahl von Gold-Nanopartikeln, welche in einem dünnen Film von 40 nm (8 DL Untergrund + 8 DL Deckel PSS/PAH) eingebettet sind, ein Wert von

$$f = \frac{V_{Au}}{V_{Au+PAH+PSS}} = 0,025.$$
 (4)

Neben der höheren Absorption durch die längeren Einwirkzeiten treten noch weitere Effekte auf. In Abb. 5.9 wurde die Position des Peakmaximums über der Einwirkzeit aufgetragen. Dafür wurde von den einzelnen Absorptionsspektren mit Hilfe einer Logistikpeak-Funktion der Untergrund der Absorptionsspektren subtrahiert und die verbleibenden Absorptionspeaks mit einer Gauß-Funktion gefittet. Aus diesen Gaußfits konnten nun die Positionen der Peakmaxima genauer bestimmt werden. Diese Vorgehensweise ist in Kapitel 5.3.2 näher erläutert.



Abbildung 5.9: Dargestellt ist die Peakposition über der Einwirkzeit für die alten Proben Q7, Q8 und Q9(alle: 8 DL+Au<sub>10</sub>+4 DL). Mit zunehmender Einwirkzeit der Goldlösung verschiebt sich das Peakmaximum von ca. 540 nm auf 549 nm. Weiterhin sind die Fehlerbalken angegeben, welche aus den Standardabweichungen der Peakposition des Gaußfits stammen. Dazu wurde in den einzelnen Absorptionsspektren ein Untergrund abgezogen und die verbleibenden Kurven im Bereich von 50 nm um das Peakmaximum herum mittels eines Gaußpeaks gefittet. Diese Prozedur wird in Kapitel 5.3.2 näher erläutert.

Es ist erkennbar, dass das Peakmaximum bei höheren Einwirkzeiten zu größeren Wellenlängen verschoben ist. Bei einer Einwirkzeit von 30 min liegt das Peakmaximum bei ca. 540 nm, bei 100 min bei 544 nm und bei 200 min bei 549 nm. Somit ist ein Shift von 9 nm von 30 min auf 200 min Einwirkzeit vorhanden. Dieser entsteht wenn Goldpartikel während der Anlagerung aggregieren, wodurch die Plasmonenfrequenz der Oberflächenplasmonen sinkt und der Plasmonenpeak im Spektrum zu größeren Wellenlängen verschoben wird. Je länger die Einwirkzeit der Goldlösung, desto mehr Goldpartikel konnten in der Lösung zu größeren Goldpartikeln aggregieren und sich dann anlagern. Außerdem ist eine Verbreiterung des Peaks bei höheren Einwirkzeiten erkennbar. Auch das ist auf die Bildung von Aggregaten zurückzuführen, da ein verbreiterter Peak aus der Überlagerung von Plasmonenpeaks von separierten und aggregierten Teilchen entsteht. Durch Nutzung von geringeren Einwirkzeiten kann die Aggregation von Teilchen vermieden werden, allerdings ist dann auch die Teilchendichte auf der Probe geringer. Um für die nachfolgenden Versuche eine ausreichende Absorption messen zu können und trotzdem die Aggregatbildung der Teilchen so gering wie möglich zu gestalten, wurden im weitern Verlauf für die Pröpen eine Einwirkzeit von 60 min genutzt.
# 5.2 Einfluss des Polymers auf das Plasmonenspektrum von Gold-Nanopartikel mit 10, 20 und 150 nm Durchmesser bei Messung mit der Ulbricht-Kugel

In unserer Arbeitsgruppe wurde bereits in früheren Arbeiten[49] beschrieben, dass das Verhalten der Nanopartikel durch die umgebenden Partikel beeinflusst wird. Wie sich die umgebende Polymermatrix auf die optischen Eigenschaften der Goldpartikel auswirkt, wurde bereits an 10 nm Goldpartikel untersucht.[49] Um dies weitergehend zu betrachten, wurden Proben mit 10, 20 und 150 nm Gold-Nanopartikel hergestellt und unter Verwendung der Ulbricht-Kugel im Spektrometer im nachfolgenden Experiment untersucht.

Dabei wird betrachtet, wie ein Abdecken der Gold-Nanopartikel mit Polyelektrolyten die Oberflächenplasmonenresonanz ändert.

#### 5.2.1 10 nm Goldpartikel

Für die zu untersuchende Probe Q18 wurde ein Quarzsubstrat mit PEI und 8 DL PSS/PAH beschichtet. Anschließend wurde eine 50 %ige Goldlösung mit Gold-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 10 nm auf die ruhende Probe aufgebracht.

Nach einer Einwirkzeit von 60 min wurde die restliche nicht adsorbierte Lösung mittels ein paar Tropfen Reinstwasser heruntergewaschen und die Probe bei einer geringen Rotationsgeschwindigkeit des Spincoaters getrocknet.

Danach wurde im mit einer U-Kugel ausgestatteten Spektrometer R, T,  $R_d$ ,  $T_d$  gemessen und anschließend mit weiteren Doppellagen PAH/PSS beschichtet. Zwischen den jeweiligen Schichten PAH/PSS von 0,5 bis 14,5 DL erfolgten weitere Messungen, wobei jeweils die Transmissionsund Reflexionsspektren aufgenommen wurden.

Diese sind in Abb. 5.10 zusehen, wobei die Reflexionsspektren hier als (1-R) aufgetragen sind. Sowohl die Transmissions- als auch die Reflexionsspektren beinhalten die diffusen und gerichteten Komponenten.

Die diffusen Komponenten der Transmission  $T_d$  und Reflexion  $R_d$  wurden ebenfalls seperat gemessen und lagen über den Wellenlängenabschnitt von 400 bis 800 nm im Bereich von 0,2-0,5 %, weswegen sie in der nachfolgenden Abbildung nicht dargestellt sind.



Abbildung 5.10:Transmissions-und Reflexionsspektren der Probe  $Q18(8DL+Au_{10}+n\cdot DL)$ : Auf eine Probe mit 8DL PSS/PAH und einer Schicht Goldpartikel mit einem Durchmesser von 10 nm wurde zunächst eine Schicht PAH und dann weitere Schichten PSS/PAH aufgetragen. Bereits die erste PAH-Schicht bewirkt eine deutliche Abnahme der Transmission. Mit jeder zusätzlichen DL PSS/PAH nimmt die Transmission weiterhin ab, allerdings ist die Abnahme zunehmend weniger stark. Das Transmissionsmimimum verschiebt sich von 520 nm bei unbedeckter Goldschicht zu 540 nm bei 14,5 DL PSS/PAH nach der Goldschicht. In den Reflexionspektren ist die Veränderung des rückwärtsgestreuten Lichts bei unterschiedlichen Anzahlen von DL deutlich zu erkennen.

Es wird aus Abb. 5.10 ersichtlich, dass sich das Transmissionsspektrum der Goldpartikel in einer Polymermatrix nicht durch einfaches Aufaddieren der einzelnen Komponenten beschreiben lässt.[49] Durch Abdecken der Goldschicht durch eine PAH-Schicht sinkt die Transmission im Peakminimum absolut um 1,5 % und das Peakminimum verschiebt sich von 520 nm der unbedeckten Goldschicht auf 530 nm bei 0,5 DL. Das Peakminimum verschiebt sich weiterhin zu größeren Wellenlängen und ist bei 14 DL PSS/PAH zu 540 nm verschoben. Diese Effekte treten auf, obwohl weder PSS noch PAH in diesem Spektralbereich absorbieren[49].

Um die Daten besser auswerten zu können und um nur die Absorptionsänderung im Peakmaximum betrachten zu können, wurden nach A=1-R-T die Transmissionsspektren von den (1-R)-Spektren subtrahiert, um somit direkt die Absorptionsspektren zu erhalten. Diese sind in Abb. 5.11 dargestellt.



Abbildung 5.11: Absorptionsspektren der Probe Q18(8 DL+Au<sub>10</sub>+n·DL): Nachdem die Transmissionsspektren von den (1-R)-Spektren abgezogen wurden, erkennt man die Konvergenz der reinen Absorptionsspektren. Bereits ab 4,5 DL PAH/PSS ist die Zunahme der Absorption nur noch geringfügig vorhanden. Weiterhin ist die Verschiebung des Peakmaximums zu größeren Wellenlängen mit zunehmender Anzahl der DL erkennbar. Allerdings ist dieser Shift bei den ersten aufgebrachten Polymerschichten deutlich größer und nimmt ab der 2. DL PSS/PAH nur noch geringfügig zu.

Zu erkennen ist eine Konvergenz der Spektren, da ab 3,5 DL nur noch eine geringe Änderung erkennbar ist, während für 0,5 DL nach der Goldschicht die Absorption im Peakmaximum absolut um 1,5 % zunimmt. Die Absorption nimmt für 0,5 DL nach der Goldschicht relativ um 80 % zu, während die Zunahme der Absorption von 3,5 DL zu 14,5 DL bei relativ nur 5 % liegt. Die Adsorption von zusätzlichen transparenten PAH/PSS DL erhöht das Plasmonenabsorptionsband und verschiebt es zu größeren Wellenlängen. Auch in den Reflektionsspektren in Abb. 5.10 zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Allerdings verschieben sich die Reflektionsspektren weiter, während der Zuwachs und Shift der Absorption sättigen.

Da das charakteristische Absorptionspeakmaximum der Goldpartikel zwischen 520 nm bei unbedeckten Goldpartikeln und 537 nm bei 14,5 DL PAH/PSS nach der Goldschicht liegt, wurden die Absorptionsspektren im Bereich von 450 bis 650 nm aufintegriert, um die gesamte Absorption erfassen zu können. Von Interesse ist nun die Absorptionsänderung, wenn nach der Goldschicht weitere selbst nicht absorbierende Lagen PSS/PAH folgen. Diese Auswertung wurde im Kapitel 5.2.4. durchgeführt, um sie direkt mit den gemessenen Proben von 20 und 150 nm Goldpartikeln vergleichen zukönnen. In den beiden nachfolgenden Abschnitten wurden die gleichen Messungen für 20 und 150 nm Goldpartikel beschrieben, um diese mit 10 nm Goldpartikel zu vergleichen.

#### 5.2.2 20 nm Goldpartikel

Um eine weitere Probe mit 20 nm Goldpartikeln zu präparieren, wurde wiederum ein Quarzsubstrat mit PEI und 8 DL PSS/PAH beschichtet. Anschließend wurde die von Sigma-Aldrich bezogene Goldlösung mit einer Goldkonzentration von 0,01 Masseprozent durch Zugabe von Reinstwasser um 50 % verdünnt. Diese 50 % ige Goldlösung mit Gold-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 20 nm wurde auf die ruhende Probe aufgebracht. Alle weiteren Präperationsschritte erfolgten analog zu den Proben mit 10 nm Goldpartikeln. Die gemessenen Transmissions- und Reflexionsspektren sind in Abb. 5.12 dargestellt.



Abbildung 5.12:Transmissions-und Reflexionsspektren Probe der  $Q17(8DL+Au_{20}+n\cdot DL)$ : Auf eine Probe mit 8DL PSS/PAH und Schicht Gold-Nanopartikel mit 20 nm Durchmesser einer wurde zunächst eine Schicht PAH und dann weitere Schichten PSS/PAH aufgetragen. Bereits die erste PAH-Schicht bewirkt eine deutliche Abnahme der Transmission. Mit zusätzlichen DL PSS/PAH nimmt die Transmission weiterhin ab, allerdings ist die Abnahme zunehmend weniger stark. Das Transmissionsmimimum verschiebt sich von 516 nm bei unbedeckter Goldschicht zu 538 nm bei 14 DL PSS/PAH nach der Goldschicht. In den Reflexionspektren ist wiederum, wie schon bei Probe Q18 mit 10 nm Goldpartikeln, die Veränderung des rückwärtsgestreuten Lichts bei unterschiedlichen Anzahlen von DL deutlich zu erkennen.

Auch bei 20 nm Goldpartikeln zeichnet sich ein ähnliches Verhalten wie bei 10 nm Goldpartikeln ab. Das Transmissionsspektrum der Gold-Nanopartikel in einer Polymermatrix lässt sich auch hier nicht durch einfaches Aufaddieren der einzelnen Komponenten beschreiben.

Durch Abdecken der Goldschicht durch eine PAH-Schicht sinkt die Transmission im Peakminimum um ca. 1% und das Peakminimum verschiebt sich von 516 nm der unbedeckten Goldschicht auf 530 nm bei 0,5 DL PAH/PSS nach der Goldschicht.

Bei Aufbringen weiterer DL PSS/PAH sinkt die Transmission weiter und die Transmissionsabnahme wird mit steigender Anzahl an aufgebrachten Doppellagen geringer.

Allerdings ist bei den Transmissionsspektren der Probe Q17 mit 20 nm Goldpartikeln noch kein Eintreten einer Sättigung zuerkennen. Dies ist aber eher mit einer steten Änderung der Reflexion mit steigender Anzahl der DL zu erklären. Da sich die Reflexion im gleichen Maße ändert wie die Transmission, heben sich diese bei der direkten Berechnung der Absorption aus den Transmissions- und Reflexionsspektren auf.

Das Peakminimum verschiebt sich weiterhin zu größeren Wellenlängen und ist bei 14,5 DL PAH/PSS zu 540 nm verschoben. Auch bei 20 nm Goldpartikeln treten diese Effekte auf, obwohl weder PSS noch PAH in diesem Spektralbereich absorbieren[49].

Um die Daten besser auswerten zu können und um nur die Absorptionsänderung im Peakmaximum betrachten zu können, wurden nach A=1-R-T die Transmissionsspektren von den 1-Reflexions-Spektren subtrahiert, um somit direkt die Absorptionsspektren zu erhalten. Diese sind in Abb. 5.13 dargestellt.

Die Absorptionsspektren konvergieren ab 6,5 DL und es ist nur noch eine geringe Änderung der Absorption erkennbar. Während die Zunahme des Absorptionsmaximums von undebeckter Goldschicht zu einer DL PAH/PSS absolut bei ca. 2 % liegt, kann man den Zuwachs der Absorption im Peakmaximum von 6,5 DL zu 14,5 DL absolut mit gerade 0,5 % angeben.

Betrachtet man die relativen Größen, dann liegt die Zunahme des Absorptionsmaximums von undebeckter Goldschicht zu einer DL PAH/PSS bei 120 %, während der Zuwachs der Absorption im Peakmaximum von 6,5 DL zu 14,5 DL bei 30 % liegt.



Abbildung 5.13: Absorptionsspektren der Probe Q17(8 DL+Au<sub>20</sub>+n·DL): Nachdem die Transmissionsspektren von den Reflexionsspektren (100-R) abgezogen wurden, erkennt man die Konvergenz der reinen Absorptionsspektren. Bereits ab 6,5 DL PSS/PAH ist die Zunahme der Absorptions nur noch geringfügig vorhanden. Weiterhin vorhanden ist der Shift des Peakmaximums zu größeren Wellenlängen mit zunehmender Anzahl der DL. Allerdings ist dieser Shift bei den ersten aufgebrachten Polymerschichten deutlich größer und nimmt ab 3,5 DL PSS/PAH nur noch geringfügig zu.

Die Adsorption von zusätzlichen transparenten PAH/PSS DL erhöht das Plasmonenabsorptionsband und verschiebt es zu größeren Wellenlängen. In den Reflektionsspektren in Abb. 5.12 zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Allerdings verschieben sich auch hier die Reflektionsspektren weiter, während der Zuwachs und Shift der Absorption sättigen.

Da das charakteristische Absorptionspeakmaximum der Goldpartikel zwischen 520 nm bei undebeckten Goldpartikeln und 540 nm bei 14,5 DL PAH/PSS liegt, wurden die Absorptionsspektren im Bereich von 450 bis 650 nm aufintegriert, um die gesamte Absorption erfassen zu können. Von Interesse ist nun die Absorptionsänderung, wenn nach der Goldschicht weitere selbst nicht absorbierende Lagen PSS/PAH folgen. Diese Auswertung wurde im Kapitel 5.2.4. durchgeführt, um sie direkt mit den gemessenen Proben von 10 und 150 nm Goldpartikeln vergleichen zukönnen.

Im nachfolgenden Abschnitt wurde die gleiche Messung für 150 nm Goldpartikel beschrieben, um diese mit 10 und 20 nm Goldpartikel vergleichen zu können.

#### 5.2.3 150 nm Goldpartikel

In diesem Abschnitt wurden die gleichen Messungen, wie in den beiden vorherigen Abschnitten beschrieben, anhand einer Probe mit 150 nm Goldpartikel durchgeführt. Da die Goldpartikel einen wesentlich größeren Durchmesser besaßen, musste der Herstellungsprozess der Probe Au150 etwas angepasst werden. Dazu wurde zunächst ein Quarzsubstrat mit PEI beschichtet und anschließend eine 100%ige Goldlösung mit Gold-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 150 nm auf die ruhende Probe aufgebracht. Nach einer Einwirkzeit von mehreren Stunden, in denen die Probe immer wieder neu mit Goldlösung benetzt wurde, damit sie nicht eintrocknet, wurde die restliche nicht adsorbierte Lösung mittels ein paar Tropfen Reinstwasser von der Probe heruntergewaschen. Danach musste die Probe von Hand mit Stickstoff trocken geblasen werden, da ein langsames Trockenschleudern im Spincoater die schwereren Goldpartikel aufgrund der Zentrifugalkraft wieder von der Probenoberfläche geschleudert hätte. Durch die höhere Konzentration und längere Einwirkzeit ist eine Probe mit wesentlich höherer Massendichte entstanden. Abschließend wurde diese mit einer Schicht PAH und schrittweise weiteren 20 DL PSS/PAH abgedeckt.



Abbildung 5.14: Transmissions-und Reflexionsspektren der Probe mit 150 nm Au: Auf einer Probe mit einer Schicht PEI und einer Schicht Gold-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 150 nm wurde zunächst eine Schicht PAH und dann weitere Schichten PSS/PAH aufgetragen. Bereits die erste PAH-Schicht bewirkt eine deutliche Abnahme der Transmission(durchgezogene Linien). Mit zusätzlich aufgebrachten DL PSS/PAH nimmt die Transmission weiterhin ab. Sowohl die gesamte Reflexion(gestrichelte Linien) als auch die diffuse Transmission(gestrichelt-gepunktete Linien) und die diffuse Reflexion(gepunktete Linien) sind dargestellt und deutlich größer als bei Goldpartikeln mit 10 und 20 nm.

Zwischen den jeweiligen Schichten erfolgte die Messung der Transmissions- und Reflexionsspektren, welche in Abb. 5.14 zusehen sind. Sowohl die Transmissions- als auch die Reflexionsspektren beinhalten die diffusen und gerichteten Komponenten. Die diffusen Komponenten der Transmission  $T_d$  und der Reflexion  $R_d$  konnten ebenfalls seperat gemessen werden und sind ebenfalls in der nachfolgenden Abb. 5.14 dargestellt.

Aus Abb. 5.14 ist deutlich ersichtlich, dass aufgrund der höheren Goldpartikeldichte auf der Probe die Transmission deutlich geringer ist als bei 10 und 20 nm Goldpartikeln. Des Weiteren zu erkennen sind die diffuse Reflexion(gestrichelt-gepunktete Linien) und die diffuse Transmission(gepunktete Linien), welche bei Werten zwischen 2 und 15 % liegen und somit deutlich größer als bei 10 und 20 nm Goldpartikeln ausfallen. Dies lässt sich durch die Größe der Partikel erklären, da diese mit 150 nm Durchmesser im Bereich der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts liegt.

In Abb. 5.15 sind die Transmissionsspektren und Reflexionsspektren erneut aufgetragen, wobei die Reflexionsspektren als (1-R)-Spektren dargestellt sind.



Abbildung 5.15: Transmissions-und Reflexionsspektren der Probe Au150 mit 150 nm Goldpartikeln, wie schon in Abb. 5.14 zusehen, wurden erneut aufgetragen: Dabei wurde die Reflexion als (1-R) dargestellt. Bereits die erste PAH-Schicht bewirkt eine deutliche Abnahme der Transmission. Mit zusätzlich aufgebrachten DL PSS/PAH nimmt die Transmission weiterhin ab. Das Transmissionsmimimum verschiebt sich von 510 nm bei unbedeckter Goldschicht zu 558 nm bei 20,5 DL PAH/PSS nach der Goldschicht. In den Reflexionspektren ist wiederum, wie schon bei Probe Q18 und Q17 mit 10 und 20 nm Goldpartikeln, die Veränderung des rückwärtsgestreuten Lichts bei unterschiedlichen Anzahlen von DL deutlich zu erkennen.

Auch bei  $150 \,\mathrm{nm}$  Goldpartikeln zeichnet sich ein ähnliches Verhalten wie bei 10 und  $20 \,\mathrm{nm}$  Goldpartikeln ab.

Um die Daten besser auswerten zu können und um nur die Absorptionsänderung im Peakmaximum betrachten zu können, wurden nach A=1-R-T die Transmissionsspektren von den (1-R)-Spektren subtrahiert, um somit direkt die Absorptionsspektren zu erhalten. Die Absorptionsspektren sind in Abb. 5.16 dargestellt.



Abbildung 5.16: Absorptionsspektren der Probe mit 150 nm Au: Nachdem die Transmissionsspektren von den Reflexionsspektren (100-R) abgezogen wurden, kann man eine Konvergenz der reinen Absorptionsspektren erkennen, welche bei 20 DL allerdings noch nicht abgeschlossen ist. Weiterhin vorhanden ist der Shift des Peakmaximums zu größeren Wellenlängen mit zunehmender Anzahl der DL.

Im Vergleich zu 10, 20 nm Goldpartikeln ist bei 150 nm Goldpartikeln noch keine Konvergenz der Spektren zu erkennen, da diese erst bei größeren Schichtdicken PAH/PSS einsetzen würde. Die Zunahme des Absorptionsmaximums von undebeckter Goldschicht zu 20,5 DL PAH/PSS liegt absolut bei ca. 10%. Relativ liegt die Zunahme der Absorption von undebeckter Goldschicht zu 20,5 DL PAH/PSS bei etwa 25%. Allerdings führt auch bei 150 nm Goldpartikeln die Adsorption von zusätzlichen transparenten PAH/PSS DL zu einer Erhöhung des Plasmonenabsorptionsbands und zu einer Verschiebung desselben zu größeren Wellenlängen. Auch in den Reflektionsspektren der 150 nm Goldpartikel in Abb. 5.15 zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Da das charakteristische Absorptionspeakmaximum der Goldpartikel zwischen 518 und 547 nm liegt, wurden die Absorptionsspektren im Bereich von ca. 500 bis 650 nm aufintegriert, um die gesamte Absorption erfassen zu können. Von Interesse ist nun die Absorptionsänderung, wenn nach der Goldschicht weitere selbst nicht absorbierende Lagen PSS/PAH folgen. Diese Auswertung wurde im nachfolgenden Kapitel 5.2.4. durchgeführt, um sie direkt mit den gemessenen Proben von 10 und 20 nm Goldpartikeln vergleichen zu können.

#### 5.2.4 Integrale Absorption und Peakshift von 10, 20 und 150 nm Goldpartikeln

Für die bereits in den vorherigen Abschnitten dargestellte Absorption der Proben Q17, Q18 und Au150 sollen nun die integrale Absorption und der Peakshift in Abhängigkeit von den nach der Goldschicht aufgebrachten Schichten für die unterschiedlichen Goldpartikelgrößen verglichen werden.

Aus den Abschnitten 5.2.1 bis 5.2.3 war ersichtlich, dass die Adsorption von zusätzlichen, transparenten PAH/PSS DL das Plasmonenabsorptionsband vergrößert und zu größeren Wellenlängen verschiebt. Ein ähnliches Verhalten war auch für die Reflexion zu erkennen, bei dem mit zusätzlichen, transparenten PAH/PSS DL die dispersiven spektralen Eigenschaften zu größeren Wellenlängen verschoben wurden.

Allerdings war die Verschiebung bei der Reflexion auch noch bei größeren Schichtdicken PAH/PSS nach der Goldschicht vorhanden, während die Absorptionszunahme und der Peakshift bei der Absorption sättigen.

Um nun diese Sättigung bestimmen zu können, wurde die integrale Absorption  $\Delta A_I/A_{I0}$  der Spektren berechnet.

$$A_I(n) = \int A(\lambda, n) d\lambda \tag{5}$$

Dazu wurde über die einzelnen Spektren im Bereich von 450 bis 650 nm integriert und anschließend jeweils zur integralen Absorption des Spetrums der unbedeckten Goldschicht  $A_{I0}$  ins Verhältnis gesetzt.

Die integrale Absorption ist in der nachfolgenden Abb. 5.17 für die 10, 20 und 150 nm Goldpartikel im Vergleich über der Schichtdicke nach der Goldschicht dargestellt.

Die Absorptionsänderung für Goldpartikel mit einem Durchmesser von 10 nm sättigt etwa bei 3,5 DL PAH/PSS, was einer Schichtdicke von 8,75 nm entspricht und für Goldpartikel mit einem Durchmesser von 20 nm sättigt etwa bei 8,5 DL PAH/PSS, was einer Schichtdicke von 21,25 nm entspricht.

Somit scheint die Reichweite der Oberflächenplasmonen in etwa dem Partikeldurchmesser zu entsprechen, da ab etwa 10 bzw. 20 nm Polymer nach der Goldschicht keine Absorptionsänderung mehr auftritt. Für die Probe mit 150 nm Goldpartikeln ist noch keine Sättigung zu erkennen, da die Schichtdicke nach der Goldschicht nur etwa 1/3 des Partikeldurchmessers beträgt.



Abbildung 5.17: integrale Absorption  $A_I$  der Probe Q17, Q18 und Au150 aufgetragen über der Schichtdicke nach der Goldschicht(dabei entspricht eine DL ca. 2,5 nm): Über die einzelnen Spektren wurde im Bereich von 450 bis 650 nm integriert und anschließend jeweils zur integralen Absorption des Spetrums der unbedeckten Goldschicht  $A_{I0}$  ins Verhältnis gesetzt. Die Absorption nimmt mit Aufbringen der PAH/PSS-Schichten zu. Die erste Lage PAH verursacht mit 80 % für 10 nm Goldpartikel die größte Absorpionsänderung, während bei 20 nm Goldpartikeln die größete Absorptionsänderung bei einer DL PAH/PSS mit zu erkennen ist. Die Absorptionsänderung aller drei Probe wurde mit exponentieller Funktion 1. Ordnung gefittet. Während für die Goldaprtikel mit 10 und 20 nm eine Sättigung bei etwa 10 bzw. 20 nm einsetzt ist für die Probe 150 nm noch keine Sättigung erkennbar.

Die integrale Absorption über der Schichtdicke wurde für alle drei Goldpartikelgrößen durch eine Exponentialfunktion 1. Ordnung(siehe Gleichung 6) gefittet, dessen Parameter in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgelistet sind.

$$y = y_0 + A_1 \cdot \exp\left(-\frac{x}{t_1}\right) \tag{6}$$

Es ist aus der Tabelle1 ersichtlich, dass mit zunehmender Partikelgröße auch die Zeitkonstante der exponentiellen Fits zunimmt.

Um die Reichweite der lokalisierten Oberflächenplasmonen zu überprüfen, wurde auch die Verschiebung der Peakmaxima der Absorptionsspektren ausgewertet. Dafür wurde von den einzelnen Absorptionsspektren mit Hilfe einer Funktion(Logistikpeak-Funktion), die der Interband-Absorption ähnelt(siehe Abb. 5.31), der Untergrund der Absorptionsspektren subtrahiert und

le $A_1$

Tabelle 1: exponentieller Fit der integralen Absorption der Goldpartikel mit 10, 20 und 150 nm Durchmesser

die verbleibenden Plasmonen-Absorptionspeaks mit einer Gauß-Funktion gefittet. Aus diesen Gaußfits konnten nun die Positionen der Peakmaxima genauer bestimmt werden. Die Verschiebung der Position der Absorptionsmaxima wurde jeweils zur Position des Absorptionsmaxima der unbedeckten Goldschicht bestimmt und über der Schichtdicke von PAH/PSS aufgetragen. Diese Prozedur zur Bestimmung der Verschiebung der Peakmaxima ist in Abschnitt 5.3.2 an einem Beispiel näher erläutert. Dieser relative Peakshift  $\Delta \lambda$  ist in Abb. 5.18 dargestellt.



Abbildung 5.18: relativer Peakshift  $\Delta\lambda$  der Probe Q17, Q18 und Au150 aufgetragen über der Schichtdicke nach der Goldschicht(dabei entspricht eine DL ca. 2,5 nm): Die Peakshifts aus den Abb. 5.11, 5.13, 5.16 für 10, 20 und 150 nm Goldpartikel wurden zusammengefasst aufgetragen. Für 10 nm Goldpartikel ist die größte Verschiebung der Absorptionsmaximas von etwa 10 nm nach dem Aufbringen der ersten PAH-Schicht zu erkennen. Dabei ist schon nach wenigen nm Schichtdicke eine Sättigung des Peakshifts erkennbar, während bei 20 nm Goldpartikeln auch bei größeren Schichtdicken über 20 nm noch ein geringer Shift vorhanden ist. Für 150 nm Partikel ist keine Sättigung des relativen Peakshifts zu erkennen, da die aufgebrachte Schichtdicke nur etwa 1/3 der Partikelgröße ausmacht. Der relative Peakshift wurde für alle drei Partikelgrößen mit einer exponentiellem Funktion zweiter Ordnung gefittet.

Für 10 nm Goldpartikel ist nach dem Aufbringen der ersten PAH-Schicht die größte Verschiebung der Absorptionsmaximas von etwa 10 nm zuerkennen. Schon nach wenigen nm Schichtdicke scheint der Peakshift bei 10 nm Goldpartikeln gesättigt zu sein, während bei 20 nm Goldpartikeln auch bei größeren Schichtdicken über 20 nm noch ein geringer Shift vorhanden ist. Für 150 nm Partikel ist keine Sättigung des relativen Peakshifts zu erkennen, da die aufgebrachte Schichtdicke PAH/PSS nur etwa 1/3 des Partikeldurchmessers ausmacht. Auch hier liegt die Reichweite der Wechselwirkung des lokalisierten Oberflächenplasmons mit dem umgebenden Medium im Bereich des Partikeldurchmessers, allerdings ist die Sättigung des relativen Peakshifts nicht so deutlich wie die Sättigung der integralen Absorption. Der relative Peakshift wurde für alle drei Partikelgrößen mit einer exponentiellem Funktion zweiter Ordnung(siehe Gleichung 7) gefittet, dessen Parameter in der Tabelle 2 zusehen sind.

$$y = y_0 + A_1 \cdot \exp\left(-\frac{x}{t_1}\right) + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{x}{t_2}\right) \tag{7}$$

Tabelle 2: exponentieller Fit des Peakshifts der Goldpartikel mit 10, 20 und 150 nm Durchmesser

Goldpartikel	Zeitkonstante $t_1$	Amplitude $A_1$	Zeitkonstante $t_2$	Amplitude $A_2$
10 nm	0,86	12,50	9,14	1,21
20 nm	1,76	14,84	13,60	6,55
150 nm	24,93	17,34	24,93	17,34

Während bei 150 nm Goldpartikeln beide Zeitkonstanten und Gewichtungen(Amplituden) die gleichen Werte annehmen, sind bei 10 und 20 nm Goldpartikeln jeweils zwei unterschiedliche Werte für die Zeitkonstanten und Gewichtungen vorhanden. Dabei wird ersichtlich, dass sowohl bei 10 nm Goldpartikeln die geringere Zeitkonstante stärker gewichtet ist(die größere Amplitude besitzt) als auch bei 20 nm Goldpartikeln. Allerdings beträgt die Gewichtung bei 20 nm Goldpartikeln nur 70 % für die geringere Zeitkonstante, wodurch der Term mit der größeren Zeitkonstante einen größeren Beitrag zum exponentiellen Fit hat. Somit ist bei 20 nm Goldpartikeln bei dem relativen Peakshift keine richtige Sättigung zuerkennen, da eine zweite größere Zeitkonstante einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag liefert.

Sowohl die integrale Absorption als auch der relative Peakshift sättigen also für Schichten nach der Goldschicht mit einer Schichtdicke, welche den Partikeldurchmesser übertrifft. Dadurch kann man schlussfolgern, dass die Reichweite der Wechselwirkung der lokalisierten Oberflächenplasmonen des Partikels mit dem umgebenden Medium durch die Größe des Partikels bestimmt wird.

Die Auswertung der dispersiven spektralen Eigenschaften, welche im nachfolgenden Kapitel 5.2.5 betrachtet werden, ist deutlich aufwendiger, da auch Faktoren, wie die Interferenz an dünnen Schichten, die Reflexion der Probe beeinflussen.

#### 5.2.5 Imaginärteil $\kappa_{eff}$ und Realteil $n_{eff}$ des Brechungsindex des effektiven Mediums für 10 nm Goldpartikel

Um die Beeinflussung von Faktoren auf die Reflexion der Probe, wie der Interferenz an dünnen Schichten, in die Auswertung der dispersiven spektralen Eigenschaften mit einbeziehen zu können, wurde die Probe als ein Substrat mit einer dünnen Schicht mit einem effektiven Medium betrachtet, wobei der komplexe Brechungsindex  $\tilde{n}_{eff} = n_{eff} + i \cdot \kappa_{eff}$ [64] ist.

Diese Auswertung wird nur exemplarisch für 10nm gezeigt. Allerdings ist für 20 nm Goldpartikel ein ähnliches Verhalten erkennbar, während für 150 nm Goldpartikel die Streuung nicht mehr vernachlässigt werden kann, da sie in einer Größenordnung von 10 % liegt. Somit wäre für 150 nm Goldpartikel eine wesentlich komplexere Analyse notwendig. Für die Auswertung mit 10nm Goldpartikeln wurde zunächst die Probe Q18 mit zusätzlichen Doppellagen im Bereich von 20,5 bis 35,5 beschichtet und im Spektrometer mit eingebauter U-Kugel vermessen. Die Reflexion der Probe Q18 ist in Abb. 5.19 dargestellt.



Abbildung 5.19: Reflexion der Probe Q18(8 DL+Au<sub>10</sub>+n·DL) mit 10 nm Goldpartikeln: Für verschiedene Anzahlen n an DL PAH/PSS nach der Goldschicht, wobei eine DL einer Schichtdicke von 2,5 nm entspricht, wurden die Reflexionspektren über der Wellenlänge aufgetragen. Dabei ist ersichtlich, dass sich die Reflexion auch bei größeren Schichten PAH/PSS nach der Goldschicht noch ändert im Gegensatz zur Absorption, welche schon nach etwa 4,5 DL sättigt.

Aus der Abb. 5.19 ist zu erkennen, dass sich die Reflexion auch mit größeren Schichtdicken nach der Goldschicht noch ändert, während die Absorption schon längst bei 4,5 DL(also etwa

10 nm) nach der Goldschicht gesättigt ist, wie in Abb. 5.11 zusehen ist. Der Imaginärteil des Brechungsindex  $\kappa_{eff}$  kann nun nach Gleichung 8 berechnet werden.[64]

$$\kappa = -\frac{\lambda}{4 \cdot \pi} \cdot \frac{\ln(1-A)}{D_b + D_n} \tag{8}$$

Dabei wird durch die gesamte Schichtdicke der Probe  $D_b + D_n$  dividiert. Diese setzt sich aus den 8 DL PSS/PAH unter der Goldschicht  $D_b$  und den n DL PAH/PSS nach der Goldschicht  $D_n$ zusammen. Der Imaginärteil kann somit direkt aus den Absortionsspektren berechnet werden und ist in Abb. 5.20 zu sehen.



Abbildung 5.20: Imaginärteil  $k_{eff}$  des Brechungsindex des effektiven Mediums aufgetragen über der Wellenlänge für verschiedene Schichtdicken PAH/PSS nach der Goldschicht  $D_n$ , wobei eine DL einer Schichtdicke von 2,5 nm entspricht. 10 nm Goldpartikel wurden auf 8DL PSS/PAH aufgebracht und mit n DL PAH/PSS abgedeckt. Es ist erkennbar, dass der Imaginärteil  $k_{eff}$  nur für die ersten beiden abdeckenden Schichten ansteigt und für alle weiteren Schichten langsam abfällt, während die Rotverschiebung des Peakmaximums nach etwa 10nm Schichtdicke PAH/PSS sättigt.

Es ist aus der Abbildung ersichtlich, dass der Imaginärteil des Brechungsindex des effektiven Mediums für größere Schichtdicken PAH/PSS nach der Goldschicht abnimmt. Für die ersten wenigen Nanometer transparenten umgebenden Medium PAH/PSS nach der Goldschicht wächst der Imaginärteil des Brechungsindexes  $k_{eff}$  stetig an, bevor  $k_{eff}$  wieder abfällt, da die absorbierenden Goldpartikel in dem effektiven Medium verdünnt werden. Der Realteil des Brechungsindex  $n_{eff}$  kann nun so gefittet werden, dass er mit der Reflexion  $R(\lambda)$ , welche nach der Gleichung 9 berechnet werden kann[64], bzw. der Transmission  $T(\lambda)$ übereinstimmt.

$$R = -\frac{(1 - n_{eff})^2 + \kappa_{eff}^2}{(1 + n_{eff})^2 + \kappa_{eff}^2}$$
(9)

Dabei stimmen die Ergebnisse der beiden Fits nicht für alle Wellenlängen überein. Somit wurde aus den beiden Fits ein Mittelwert errechnet und die Abweichung der beiden Fits vom Mittelwert als Messunsicherheit für  $n_{eff}$  betrachtet. Dieser Mittelwert für  $n_{eff}$  ist in Abb. 5.21 für 10 nm Goldpartikel dargestellt.



Abbildung 5.21: Realteil  $n_{eff}$  des Brechungsindes des effektiven Mediums aufgetragen über der Wellenlänge für verschiedene Schichtdicken PAH/PSS nach der Goldschicht  $D_n$ , wobei eine DL einer Schichtdicke von 2,5 nm entspricht. 10 nm Goldpartikel wurden auf 8 DL PSS/PAH aufgebracht und mit n DL PAH/PSS abgedeckt. Es ist auch hier erkennbar, dass sich der Realteil des Brechungsindexes  $n_{eff}$  auch mit höheren Schichtdicken PAH/PSS noch ändert.

Ahnlich wie bei der Reflexion ist auch hier zuerkennen, dass sich der Realteil des Brechungsindexes  $n_{eff}$  auch mit höheren Schichtdicken PAH/PSS noch ändert. Nimmt man die steilste positive Steigung von  $n_{eff}(\lambda)$  als spektrale Position der dispersiven Eigenschaften, welche die Position der Resonanz angibt, dann ist deutlich zuerkennen, dass der Shift auch über die Sättigung der dissipativen Eigenschaften hinausgeht. Daraus wird ersichtlich, dass die Interpretation des Konzepts eines effektiven Mediums nur sinnvoll ist, wenn die Größe des effektiven Mediums nicht die Reichweite der Plasmonenwechselwirkung überschreitet.

Da in den bereits vorhergehenden Abschnitten gezeigt wurde, dass für 10 nm Goldpartikel bereits nach Abdecken mit 4,5 DL PAH/PSS sowohl Peakshift als auch Anstieg der Plasmonenabsorption gesättigt sind, soll nun in den nachfolgenden Abschnitten die Wechselwirkung zwischen zwei Goldschichten mit verschiedenen Schichtdicken PAH/PSS dazwischen, welche größer als 4,5 DL sind, untersucht werden.

## 5.3 Wechselwirkung zwischen zwei Goldschichten mit 10 nm Goldpartikeln

In diesem Abschnitt werden die Gold-Gold-Wechselwirkungen durch die Polymerschichten hindurch untersucht. Dabei wurden Proben mit zwei Goldschichten und unterschiedlichen Anzahlen von Doppellagen zwischen den beiden Goldschichten hergestellt. Durch die verschiedenen Anzahlen von Doppellagen konnte die Schichtdicke des Polymers zwischen den beiden Goldschichten und somit der Abstand der beiden Goldschichten eingestellt werden. Zunächst wurden dafür drei bereits hergestellte Proben QU7, QU8 und QU5 mit Abständen von 8,75 nm(3,5 DL), 18,75 nm(7,5 DL) und 26,25 nm(10,5 DL) zwischen den Goldschichten im UV-Vis-Photospektrometer polarisationsabhängig vermessen, dessen Auswertung in Kapitel 5.3.1 zusehen ist. Um die Ergebnisse zu überprüfen, wurden weitere 8 Proben WW2 und WW5 bis WW11 mit Abständen von 16,25 nm(6,5 DL) bis 76,25 nm(30,5 DL) zwischen den beiden Goldschichten hergestellt, welche mittels UV-Vis-Photospektrometer und integrierter U-Kugel aufgenommen und in Kapitel 5.3.2 ausgewertet wurden.

## 5.3.1 Polarisationsabhängige Messung der Wechselwirkung der Gold-Nanopartikel in einer Schicht und zwischen zwei Goldschichten

Um nun genauer bestimmen zu können welche Wechselwirkungen zwischen den Goldpartikeln und den Goldschichten auftreten, wurden drei bereits hergestellte Proben im Absorptionspektrometer vermessen. Diese Proben bestanden aus 8 DL PSS/PAH, jeweils 2 Goldschichten mit einer bestimmten Anzahl an DL PAH/PSS dazwischen und abschließend 4,5 DL PAH/PSS. Die drei Proben unterschieden sich somit nur in der Anzahl der DL PAH/PSS zwischen den beiden Goldschichten, welche 3,5, 7,5 und 10,5 DL betrug. Allerdings wurden die Proben mit 0°, 15°, 30°, 45°-Winkel zum Strahl und Polarisator im Strahl vermessen. Durch Auswahl der waagerechten Polarisationsrichtung und der Proben mit Winkel zum einfallenden Strahl, konnte somit auch eine senkrechte Komponente der Polarisation zur Golddoppelschicht auf der Probe betrachtet werden, was schematisch in Abb. 5.22 zusehen ist. Um die Probe mit unterschiedlichen Winkeln im Strahl positionieren zu können, wurde ein drehbarer Halter für die Probe in den Strahlengang im UV-Vis-Photospektrometer gesetzt. Vor den drehbaren Halter war der Polarisator positioniert mit dem nur die s-polalisierte bzw. die p-polarisierte Komponente der Polarisationsrichtung selektiert werden konnte. Somit können bei p-polarisiertem Licht nun auch Komponenten des Dipolmoments senkrecht zu den Goldschichten angeregt werden, wodurch sich mit steigendem Winkel bis 90° eine stärkere Wechselwirkung zwischen den beiden Goldschichten zeigen sollte. Für das verwendete Cary 5000 UV-Vis-NIR Spektrometer [59] ist jedoch anzunehmen, dass Zubehörteile die Polarisationsebene des Lichtstrahls in einem Spektrometer kontrollieren.



Abbildung 5.22: schematischer Aufbau zur Messung mit p-polarisiertem Licht am Spektrometer: a) Die Probe ist um 0° zur Senkrechten des einfallenden Lichts verdreht, wodurch in der Probe nur Dipolmomente entlang der Goldschicht angeregt werden.

b) Die Probe besitzt einen Winkel $\alpha$ zur Senkrechten des einfallenden
Lichts. Dadurch existieren nun auch Komponenten des Dipolmoments
senkrecht zu den Goldschichten. Die Wechselwirkung zwischen den bei-
den Goldschichten sollte nun mit zunehmendem Winkel bis 90 $^{\circ}$ stärker
werden.

Das bedeutet, dass unpolarisiertes Licht, welches von einer Lampe des Spektrometers emittiert wird, teilweise durch die optischen Elemente des Geräts polarisiert ist, wenn es auf die Probe trifft. Sowohl die Ausrichtungselemente als auch die selektierte spektrale Bandbreite und der benutzte Photomultiplier haben alle einen Effekt auf die Polarisationseigenschaften des Spektrometers. Somit muss auch ein Depolarisator nach der Probe im Strahl im Aufbau eingebaut werden.[59]

Für den Versuch wird ein Glan-Taylor-Polarisator verwendet, welcher in einer Schiene mit Zeigerplatte und Feineinstellung befestigt ist. Ein Polarisator transmittiert nur eine Komponente des eingestrahlten Lichts.[59]

Der Depolarisator besteht aus zwei kristallinen Quartz-Keilen, wobei eines die doppelte Dicke des anderen besitzt. Beide Keile sind so montiert, dass die Kristallachse bei 45° liegt. Ein Depolarisator transmittiert die polarisierte Komponente des eingestrahlten Lichts mit einem Mindestgrad an Polarisationsebenen und wandelt jede Polarisationsebene zu einer Mischung an Polarisationen um. Die Depolarisation entsteht aus der örtlichen Überlagerung verschieden gedrehter Polarisationen. Der zweite Keil kompensiert die prismatische Ablenkung bestmöglich.[59] Der schematische Aufbau zur Messung mit Glen-Taylor-Polarisator und Depolarisator im Spektrometer ist in der Abb. 5.23 schematisch dargestellt.



Abbildung 5.23: schematischer Aufbau zur Messung mit Glen-Taylor-Polarisator und Depolarisator am Spektrometer: Der Depolarisator besteht aus zwei kristallinen Quartz-Keilen, die so angeordnet sind, dass die Kristallachse bei 45° liegt. Er befindet sich im Aufbau vor dem Detektor. Des Weiteren ist das für den Versuch verwendete Glan-Taylor polarisierendes Prisma dargestellt. Dieser Polarisator transmittiert nur eine polarisierte Komponente des eingestrahlten Lichts und ist im Aufbau direkt vor der Probe positioniert.[59]

Mit diesem Aufbau wurden nun die drei Proben QU7, QU8 und QU5 mit Abständen von 8,75 nm(3,5 DL), 18,75 nm(7,5 DL) und 26,25 nm(10,5 DL) zwischen den Goldschichten vermessen. In den nachfolgenden Abbildungen sind die Transmissionsspektren der drei Proben mit unterschiedlichen Polymerschichtdicken zwischen den Goldschichten mit verschiedenen Winkeln im Strahl und unterschiedlichen Polarisationen(s-, und p-polarisiert) dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass sich das Transmissionsminimum aller drei Proben für größere Winkel zu kleineren Wellenlängen verschiebt. Für einen Winkel der Probe QU7 mit 3 DL Polymer zwischen den beiden Au-Schichten von 0° zum eingestrahlten Licht befindet sich das Transmissionsminimum bei 540 nm, während es bei einem Winkel der Probe von 45° zum eingestrahlten Licht einen Wert von 536 nm annimmt.

Dies kann nur auf eine Wechselwirkung der Gold-Nanopartikel innerhalb einer Schicht zurückzuführen sein, da die Polarisationkomponente senkrecht zur Schicht mit zunehmendem Winkel auch zunimmt und damit die Polarisationkomponente waagerecht zur Schicht geringer werden muss.



Abbildung 5.24: Transmissionsspektren der Proben QU5(8 DL+Au+10,5 DL+Au+ QU7(8DL+Au+3,5DL+Au+4,5DL),4,5 DL), QU8(8DL+Au+7,5 DL+Au+4,5 DL) gemessen mit Polarisator bei 0°(p-polarisiert) vor der Probe und Depolarisator hinter der Probe und verschiedenen Winkeln 0°, 15°, 30°, 45° der Probe senkrecht zum Strahl: Alle Proben bestanden dabei aus 8DL PSS/PAH und jeweils zwei Goldschichten mit 10 nm Goldpartikeln. Zwischen den Goldschichten befanden sich unterschiedliche Schichtdicken von 3,5, 7,5 und 10,5 DL PAH/PSS. Alle drei Proben waren mit 4,5 DL PAH/PSS nach der zweiten Goldschicht abgedeckt. Für alle drei Proben verschiebt sich das Transmissionsminimum für größere Winkel zu kleineren Wellenlängen, was sowohl auf eine Wechselwirkung innerhalb einer Schicht als auch auf eine Wechselwirkung zwischen den beiden Goldschichten zurückzuführen sein kann.

Für senkrecht eingestrahltes Licht, wie es in diesem Experiment benutzt wurde, ist das elektrische Feld in Richtung der Goldlagen polarisiert. Dabei sind die Plasmonendipole der Goldpartikel entlang der Goldlagen ausgerichtet, wodurch die Elektronenwolke nicht nur Rückstellkräfte von den Ladungen im Partikel sondern auch zusätzlich eine entgegengesetzte Kraft von den benachbarten Partikeln spürt. Für größere Winkel wird somit die Komponente entlang der Goldlagen geringer, was zu einer geringeren entgegengesetzten Kraft führt, welche von den benachbarten Goldpartikeln ausgeht. Dies führt zu einer Verstärkung der Rückstellkraft im einzelnen Goldpartikel mit größeren Winkeln und somit zu einer höheren Frequenz(kleinere Wellenlänge) der Plasmonenresonanz.

Es sollten auch Wechselwirkungen zwischen den Partikeln der beiden verschiedenen Goldschichten auftreten, allerdings ist die Wechselwirkung in einer Schicht vermutlich stärker als die Wechselwirkung zwischen den Schichten, wodurch diese überlagert wird und in den gemessenen Spektren nicht zuerkennen ist. Bei Wechselwirkungen zwischen den Partikeln der beiden verschiedenen Goldschichten verstärkt sich die Rückstellkraft, wenn zwei Partikel übereinander liegen, da die positiven bzw. negativen Ladungen auf der gleichen Seite der Partikel liegen. Diese verstärkte Rückstellkraft verursacht dann eine größere Frequenz(kleinere Wellenlänge) der Plasmonenresonanz, was zu einer Blauverschiebung bei größeren Winkeln führen müsste. Für einen Winkel der Probe QU5 mit 10,5 DL Polymer zwischen den beiden Goldschichten von 0° zum eingestrahlten Licht befindet sich das Transmissionsminimum bei 543 nm, während es bei einem Winkel der Probe von 45° zum eingestrahlten Licht einen Wert von 536 nm annimmt.



Abbildung 5.25: Transmissionsspektren der Proben QU5(8 DL+Au+10,5 DL+Au+10,4,5 DL), QU7(8DL+Au+3,5DL+Au+4,5DL),QU8(8DL+Au+7,5 DL+Au+4,5 DL) gemessen mit Polarisator bei 90°(s-polarisiert) vor der Probe und Depolarisator hinter der Probe und verschiedenen Winkeln 0°, 15°, 30°, 45° der Probe senkrecht zum Strahl: Alle Proben bestanden dabei aus 8DL PSS/PAH und jeweils zwei Goldschichten mit 10 nm Goldpartikeln. Zwischen den Goldschichten befanden sich unterschiedliche Schichtdicken von 3,5, 7,5 und 10,5 DL PAH/PSS. Alle drei Proben waren mit 4,5 DL PAH/PSS nach der zweiten Goldschicht abgedeckt. Bei s-polarisiertem Licht ist keine Verschiebung des Transmissionsminimums zusehen, da bei s-polarisiertem Licht nur Komponenten in der Ebene einer Schicht der Goldschicht vorhanden sind. Somit verändert sich die Wechselwirkung der Gold-Nanopartikel in einer Schicht nicht.

Somit ist die Blauverschiebung mit 7 nm etwas größer als die Blauverschiebung der Probe QU7 mit 3,5 DL Polymer zwischen den Goldschichten. Dieser zusätzliche Blaushift kann eventuell

der Wechselwirkung zwischen den beiden Goldschichten zugeordnet werden.

Des Weiteren ist erkennbar, dass die Transmission für größer werdende Winkel der Proben im Strahl zunimmt, was auf den Brewster-Winkel(siehe Abb. 5.26) zurückzuführen ist, welcher nur bei p-polarisiertem Licht auftritt. Für p-polarisiertes Licht nimmt der Reflexionskoeffizient bis zum Brewster-Winkel ab, wodurch die Transmision größer werden muss. Dahingegen nimmt der Reflexionskoeffizient für s-polarisiertes Licht kontinuierlich zu, wodurch die Transmission mit größeren Winkeln geringer wird. Bei den Transmissionsspektren der Proben, welche mit s-polarisiertem Licht gemessen wurden(siehe Abb. 5.25), gibt es keine Verschiebung des Minimums zu geringeren Wellenlängen für größere Winkel im Strahl. Da bei s-polarisiertem Licht nur Komponenten in der Ebene einer Schicht der Gold-Nanopartikel vorhanden sind, verändert sich die Wechselwirkung der Gold-Nanopartikel in einer Schicht nicht und die Überlagerung der Plasmonenpeaks einzelner Partikel bleibt konstant, wodurch sich keine Verschiebung des Plasmonenpeaks zu kleineren Wellenlängen zeigt. Allerdings kann es zu Interferenzen der Plasmonenpeaks der unterschiedlichen Partikel kommen, welche zunehmen je größer der Winkel ist. Diese Interferenzen spiegeln sich vermutlich in den zusätzlichen kleineren Peaks bei größeren Wellenlängen wieder.



Abbildung 5.26: Frensel-Relexionskoeffizienten für die Grenzfläche von zwei idealen Dielektrika gegen den Winkel aufgetragen: Es ist deutlich zuerkennen, dass der Reflexionskoeffiezient für s-polarisiertes Licht zu größeren Winkeln zunimmt. Währenddessen der Reflexionskoeffiezient für p-polarisiertes Licht zunächst mit steigenden Winkeln abnimmt bis er bei einem bestimmten Winkel den Wert Null erreicht(Brewster-Winkel) um dann mit höheren Winkeln anzusteigen.[66]

Des Weiteren nimmt die Transmission mit größer werdenden Winkeln der Probe im Strahl ab, da durch die schräge Position der Probe im Strahl die Schichtdicke der Probe zunimmt und dadurch mehr Licht von der Probe absorbiert werden kann.

Um herauszufinden, ob es sich bei diesem Effekt tatsächlich nur um eine Wechselwirkung der Goldpartikel innerhalb einer Goldschicht handelt, wurde nochmals eine Probe mit nur einer Schicht Gold-Nanopartikel hergestellt, mit 3,5 DL PAH/PSS beschichtet und polarisationsabhängig vermessen. Polarisationsabhängige Messungen an einer Schicht mit Gold-Nanopartikeln wurden schon von früher durchgeführt, wobei für größere Winkel ebenfalls ein Blaushift auftrat. [65] In der nachfolgenden Abb. 5.27 sind die Transmissionsspektren dieser Probe bei Messung mit s- und p-polarisiertem Licht und unterschiedlichen Winkeln der Probe im Strahl dargestellt.



Abbildung 5.27: Transmissionsspektren der Proben QU9(8 DL+Au+3,5 DL) gemessen mit Polarisator bei 0° und bei 90° vor der Probe und Depolarisator hinter der Probe und verschiedenen Winkeln 0°, 15°, 30°, 45° der Probe senkrecht zum Strahl: Bei s-polarisiertem Licht ist keine Verschiebung des Transmissionsminimums zusehen, da bei s-polarisiertem Licht nur Komponenten in der Ebene der Goldschicht vorhanden sind. Somit verändert sich die Wechselwirkung der Gold-Nanopartikel in einer Schicht nicht. Dahingegen verschiebt sich das Transmissionsminimum bei p-polarisiertem Licht für größere Winkel zu kleineren Wellenlängen, was auf eine Wechselwirkung der Plasmondipole der einzelnen Goldpartikel innerhalb einer Schicht zurückzuführen ist.

Auch hier ist wieder zusehen, dass es nur bei Messung mit p-polarisiertem Licht zu einem Shift des Plasmonenpeaks zu geringeren Wellenlängen kommt, während bei s-polarisiertem Licht keine Verschiebung des Transmissionsminimums zusehen ist, da bei s-polarisiertem Licht nur Komponenten in der Ebene der Goldschicht vorhanden sind. Weiterhin ist erkennbar, dass die Transmissionspektren für Messungen bei s- und p-polarisiertem Licht mit 0°-Winkel der Probe zum Strahl nahezu identisch sind. In der Abb. 5.28 sind die Transmissionsspektren der Proben QU9(nur eine Goldschicht mit 3,5 DL PAH/PSS) und QU7(zwei Goldschichten mit 3,5 DL PAH/PSS dazwischen) im Vergleich dargestellt.



Abbildung 5.28: Transmissionsspektren der Proben QU9(8DL+Au+3,5DL) und QU7(8DL+Au+3,5DL+Au+4,5DL) gemessen mit Polarisator bei 0° vor der Probe und Depolarisator hinter der Probe und verschiedenen Winkeln 0°, 15°, 30°, 45° der Probe senkrecht zum Strahl. Wobei die Transmissionsspektren der Probe QU7 zum besseren Vergleich auf die der Probe QU9 normiert wurden. Das Transmissionsminimum verschiebt sich sowohl bei einer als auch bei zwei Goldschichten bei p-polarisiertem Licht für größere Winkel zu kleineren Wellenlängen, was auf eine Wechselwirkung der Plasmondipole der einzelnen Goldpartikel innerhalb einer Schicht zurückzuführen ist.

Zu erkennen ist ein bei beiden Proben ähnlich stark ausgeprägter Shift, auch wenn für die Probe QU9 die Peakposition für die Messung bei 0°-Winkel der Probe im Strahl geringfügig zu kleineren Wellenlängen verschoben ist. Dadurch fällt der Shift zu kleineren Wellenlängen bei größeren Winkel bei der Probe QU9 etwas geringer aus als bei der Probe QU7. Diese zusätzliche Blauverschiebung bei der Probe QU7 könnte auf eine Wechselwirkung der Plasmondipole zwischen den beiden Goldschichten zurückzuführen sein. Allerdings ist dieser Effekt mit der polarisationsabhängigen Messmethode nicht genau genug zu bestimmen. Deswegen wird die Wechselwirkung von zwei Goldschichten im nachfolgenden Kapitel mit Hilfe der Ulbricht-Kugel im Spektrometer gemessen.

### 5.3.2 Messung von Proben mit unterschiedlichen Schichtdicken PAH/PSS zwischen zwei Goldschichten mit der Ulbricht-Kugel im Uv-Vis-Spektrometer

Um im Nachfolgenden die Wechselwirkung zwischen zwei Schichten aus Goldnanopartikeln untersuchen zu können, wurden die Proben WW2 und WW5 bis WW11 mit unterschiedlichen Schichtdicken zwischen den Goldschichten hergestellt.

Die Proben wurden folgendermaßen präpariert: Auf mit PEI vorbehandeltes Quarz wurden zunächst 8 DL PSS/PAH aufgetragen und mit einer Goldschicht von 10 nm Goldpartikeln bedeckt. Die dabei verwendete Goldlösung war um 50 % im Vergleich zur Ausgangslösung von 0,1 Masseprozent von Sigma-Aldrich[51] verdünnt und wurde für 60 min auf die Probe aufgebracht. Während dieser Einwirkzeit wurden die Goldpartikel auf der Oberfläche des PAH adsorbiert. Danach wurden die Proben mit Reinstwasser gespült, im Spincoater bei 1000 rpm getrocknet und im Spektrometer mit Ulbricht-Kugel die Spektren der Transmission und Reflexion aufgenommen.

Anschließend wurde die Probe weiter präpariert mit 6,5 bis 30,5 DL PSS/PAH, einer weiteren Goldschicht von 10 nm Partikeln und wiederum abschließend 8,5 DL PSS/PAH. Zwischen jedem Präparationsschritt wurden wiederum die Transmissions- und Reflexionsspektren gemessen.

Aus den Reflexions- und Transmissionsmessungen wurden nun nach A=1-R-T die Absorptionsspektren der Proben bestimmt. Für die Probe WW10 mit 24,5 DL PAH/PSS zwischen den Goldschichten sind die Absorptionsspektren exemplarisch in der Abb. 5.29 dargestellt.

Es ist deutlich zusehen, dass zunächst sowohl das Substrat, wie auch 8 DL PSS/PAH im Bereich von 300 bis 800 nm nicht absorbieren. Erst mit Aufbringen einer Goldschicht, bestehend aus Gold-Nanopartikeln mit Durchmesser 10 nm, ist ein Absorptionsmaximum bei etwa 518 nm erkennbar, welches durch lokalisierte Oberflächenplasmonen der Goldnanopartikel hervorgerufen wird. Folgen nun weitere Polymerschichten nach der ersten Goldschicht, so verschiebt sich der Plasmonenpeak zu höheren Wellenlängen, wie schon im vorherigen Kapitel 5.2 ausführlich erklärt wurde.

Die Spektren der Proben mit einer zweiten Au-Schicht sind wieder deutlich zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben, was sich durch die effektive Mediumstheorie von Maxwell-Garnett (siehe Kapitel 2.1.3) und den damit zusammenhängenden verschiedenen Füllfaktoren erklären lässt. Da nach dem Aufbringen der zweiten Goldschicht die Goldpartikel nicht durch PAH/PSS abgedeckt sind, entspricht diese Situation einer Mischung aus mit 8,5 DL PAH/PSS abgedeckten Goldpartikeln und unbedeckten Goldpartikeln an der Probe-Luft-Grenzfläche. Für dünne abdeckende Schichten hat das Material, das die Goldpartikel effektiv umgibt, nicht einfach die dielektrische Funktion  $\epsilon_m$ , sondern entspricht Werten näher zu dem Vakuum-Wert von 1. Somit kann dieses System aus teilweise mit PAH/PSS abgedeckten Goldpartikeln mit der Maxwell-Garnett-Formel mit einem reduziertem  $\epsilon_m(D_n)$  genähert werden, welches von der Schichtdicke  $D_n$  der abdeckenden Schichten PAH/PSS abhängt.



Abbildung 5.29: Absorptionsspektren der Probe WW10(8 DL+Au+24,5 DL+Au +8,5 DL): Die Probe bestehend aus 2 Schichten Goldnanopartikeln mit 10 nm Partikeldurchmesser und 24,5 DL PAH/PSS zwischen den Goldlagen wurde mit dem UV/Vis-Spektrometer mit integrierter Ulbricht-Kugel vermessen. Die aus diesen Messungen erhaltenen Transmissions- und Reflexionsspektren wurden von einander subtrahiert und ergaben die dargestellten Absorptionsspektren.

Nach abschließendem Aufbringen von 8 DL auf die zweite Goldschicht verschiebt sich der Plasmonenpeak wieder zurück zu größeren Wellenlängen. Für 24,5 DL PAH/PSS zwischen den Goldschichten sind die Maxima der Absorptionsspektren mit 24,5 DL nach der ersten Goldschicht und 8,5 DL nach der zweiten Goldschicht bei etwa der gleichen Wellenlänge. Somit ist für 24,5 DL PAH/PSS zwischen den Goldschichten kein Peakshift vorhanden. Für geringere Schichtdicken zwischen den Goldschichten sind allerdings die Maxima der Absorptionsspektren mit 8,5 DL PAH/PSS nach der zweiten Goldschicht zu kleineren Wellenlängen verschoben als nach der ersten mit Polymer bedeckten Goldschicht. Es ist also ein Blaushift von der ersten mit Polymer bedeckten Goldschicht zur zweiten mit Polymer bedeckten Goldschicht vorhanden. Dieser Blaushift ist allerdings für die verschiedenen Schichtdicken des Polymers zwischen den beiden Goldschichten unterschiedlich stark ausgeprägt. Um den Blaushift für die unterschiedlichen Schichtdicken zwischen den Goldschichten in den Spektren besser erkennen zu können, sind exemplarisch die Spektren für 11 und 24 DL ausgewählt und in der nachfolgenden Abb. 5.30 dargestellt. In der Abb. 5.30 ist für 11,5 DL PAH/PSS eine Verschiebung zu kleineren Wel-



Abbildung 5.30: Absorptionsspektren der Proben WW10(8 DL+Au+24,5 DL+Au+8,5 DL) und WW11(8 DL+Au+11,5 DL+Au+8,5 DL): Die Proben bestehend aus 2 Schichten Goldpartikeln mit 10 nm Partikeldurchmesser und verschiedenen Schichtdicken Polymer zwischen den Goldlagen wurden mit dem UV/Vis-Spektrometer und integrierter Ulbricht-Kugel vermessen. Die aus diesen Messungen erhaltenen Transmissionsund Reflexionsspektren wurden von einander subtrahiert und ergaben die dargestellten Absorptionsspektren für die unterschiedlichen Proben. Die Anzahl der Doppellagen zwischen den Goldschichten betrug für a) 11,5 und für b) 24,5 DL PAH/PSS, wobei 1 DL etwa 2,5 nm entsprechen. Für 11,5 DL PAH/PSS ist deutlich der Blaushift nach der zweiten Goldschicht zuerkennen.

lenlängen nach der zweiten mit 8,5 DL PAH/PSS bedeckten Goldschicht zu erkennen, während bei 24,5 DL PAH/PSS zwischen den Goldschichten kein Shift vorhanden ist.

Um dies nun weiter zu untersuchen, wurden von allen Absorptionsspektren mit Hilfe einer Fit-Funktion der Untergrund subtrahiert, um den reinen Plasmonen-Absorptionspeak zu erhalten. Dabei wurde ein Logistikpeak-Fit verwendet, da dieser im Verlauf in etwa der Simulation des Interband-Anteils des Imaginärteil des Brechungsindex von Gold entspricht. Für diese Simulation wurde der Imaginärteil des Brechungsindex von Gold berechnet ohne den Drude-Beitrag einzubeziehen.

Die Logistikpeak-Funktion wurde einmalig von Hand an eine Kurve angepasst. Um die Fit-Funktion an alle weiteren Absorptionsspektren anzupassen, wurde nur noch die Amplitude der Fit-Funktion variiert. Die erhaltenen Plasmonen-Absorptionspeaks konnten nun mit jeweils verschiedenen Gaußkurven gefittet werden, wodurch es möglich war, das Peakmaximum der einzelnen Kurven möglichst exakt zu bestimmen. In der Abb. 5.31 ist diese Vorgehensweise exemplarisch für eine Probe mit 8 DL+Au dargestellt.



Abbildung 5.31: Absorptionsspektrum der Probe mit 8 DL+Au: Mit Hilfe eines Logistikpeak-Fits, welcher in etwa den Verlauf der Simulation des Interband-Anteils des Imaginärteil des Brechungsindex von Gold entspricht, konnte der Untergrund des Absorptionspeak abgezogen und dann mit Hilfe eines Gauß-Fit die Peakposition bestimmt werden. Das vom Untergrund bereignigte Absorptionsspektrum und der dazugehörige Gauß-Fit sind im Inset dargestellt.

Dabei wurde der Logistikpeak(siehe Gleichung 10) mit den Parametern  $y_0 = 1, 9, x_c = 750, w = 150, A = 2$  einmalig von Hand an das Absorptionsspektrum der Probe mit 8 DL+Au im Bereich von 400-800 nm angepasst. Bei allen weiteren Absorptionsspektren wurde nur noch die Amplitude verändert um die Logistikpeak-Funktion an die Kurven anzupassen.

$$y = y_0 + 4 \cdot A \cdot \exp\left(\frac{-z}{(1 + \exp(-z))}\right)^2 \operatorname{mit} z = \left(\frac{x - x_c}{w}\right)$$
(10)

Nach Abziehen der Kurve des Logistikpeaks von der Kurve des Absorptionsspektrums erhält man den reinen Plasmonen-Absorptionspeak, um diesen dann mit einer Gauß-Funktion(siehe Gleichung 11) mit den Parametern  $y_0 = 0,48 \pm 0,01$ ,  $x_c = 523,72 \pm 0,22$ ,  $w = 60,48 \pm 0,97$ ,  $A = 90,35 \pm 2,24$  zu fitten.

$$y = y_0 + \left(\frac{A}{w \cdot \sqrt{\pi/2}}\right) \cdot \exp\left(-2 \cdot \left(\frac{x - x_c}{w}\right)^2\right)$$
(11)

Das Peakmaximum liegt somit bei  $x_c = 523, 72 nm$  und hat eine Standardabweichung von

0,22 nm. Proben mit zwei mit Polymerabgedeckten Goldschichten war die Vorgehensweise gleich, wodurch für diese Spektren das jeweilige Peakmaximum bestimmt werden konnte. Aus den ermittelten Peakmaxima konnte nun der Peakshift von der mit einer bestimmten Anzahl an DL PAH/PSS bedeckten ersten Goldschicht zur der mit 8,5 DL PAH/PSS bedeckten zweiten Goldschicht bestimmt werden. Dieser Blaushift ist für die unterschiedlichen Schichtdicken zwischen den Goldschichten in der nachfolgenden Abb. 5.32 dargestellt.



Abbildung 5.32: Peakshift für die unterschiedlichen Schichtdicken zwischen den Goldschichten. Dieser wurden aus den einzelnen Peakmaxima der Gauß-Fits für die Absorptionsspektren ermittelt. Dabei wurde dieser von der ersten bedeckten Goldschicht zur zweiten bedeckten Goldschicht ermittelt, woraus ein Blaushift aus den Absorptionsspektren resultiert. Dieser Blaushift hat sein Maximum bei 12,5 DL zwischen den Goldschichten und wird mit zunehmender Schichtdicke geringer. Auch für geringere Schichtdicken nimmt der Peakshift ab. Hierbei setzt dann ein Rotshift ein, wie dieser für höhere Einwirkzeiten und somit geringere Abstände zwischen den Goldpartikeln in einer Schicht beobachtet wurde.

Der Verlauf im Peakshift lässt sich mit der Wechselwirkung der beiden Goldschichten erklären. Während ein geringerer Partikelabstand der Gold-Nanopartikel in einer Goldschicht zu einem Rotshift führt, sind die Spektren für geringere Partikelabstände zwischen den beiden Goldschichten zu geringeren Wellenlängen ins Blaue verschoben bis hin zu einem Maximum bei einem Partikelabstand von 12,5 DL. Eine ähnliche Situation wurde schon von Rechberger et. al. beschrieben, wobei mit Elektronenstrahl-Lithographie hergestellte Partikelanordnungen untersucht wurden.[62]

Für senkrecht eingestrahltes Licht, wie es in diesem Experiment benutzt wurde, ist das elektri-

sche Feld in Richtung der Goldlagen polarisiert. Dabei sind die Plasmonendipole der Goldpartikel entlang der Goldlagen ausgerichtet, wodurch die Elektronenwolke nicht nur Rückstellkräfte von den Ladungen im Partikel sondern auch zusätzlich eine entgegengesetzte Kraft von den benachbarten Partikeln spürt. Dies führt zu einer Abschwächung der Rückstellkraft und somit zu einer niedrigeren Frequenz(größeren Wellenlänge) der Plasmonenresonanz. Anderenfalls verstärkt sich die Rückstellkraft, wenn zwei Partikel übereinander liegen, da die positiven bzw. negativen Ladungen auf der gleichen Seite der Partikel liegen, wie es bei zwei Goldschichten der Fall ist. Diese verstärkte Rückstellkraft verursacht dann eine größere Frequenz der Plasmonenresonanz, was den in der Abb. 5.32 beobachteten Blaushift erklärt.

Für geringere Abstände zwischen den Schichten tritt ein Rotshift auf, da sich die Partikel der zweiten Goldschicht zusätzlich in der Ebene der ersten Goldschicht anordnen, wie in Abb. 5.33 schematisch dargestellt, und somit einen Rotshift wie bei der Erhöhung der Einwirkzeit hervorrufen.



Abbildung 5.33: schematische Darstellung zweier Proben mit Polyelektrolyten und Gold-Nanopartikeln: Auf eine Probe mit 8 DL PSS/PAH, einer Goldschicht mit Goldpartikeln und einer abdeckenden Lage PAH/PSS(links) wird eine zusätzliche Schicht Gold-Nanopartikel aufgebracht(rechts). Diese lagern sich in der Ebene der ersten Goldschicht zwischen den schon vorhandenen Goldpartikeln an.

Dieser Rotshift ist in der Abb. 5.32 anhand des Punktes bei 0 nm Schichtdicke zwischen den Goldschichten zusehen. Dieser Punkt entpricht dem Spektrum von 120 min Einwirkzeit der Goldlösung bei 10 nm Goldpartikeln und kann somit als zwei Goldschichten mit einer Einwirkzeit von 60 min ohne PAH/PSS zwischen den Goldschichten verstanden werden.

Des Weiteren kann der Blaushift auch durch das veränderte effektive Medium entstanden sein. Da der Realteil der dielektrischen Funktion der Partikel negativ ist, führt eine hohe Partikeldichte zu einem umgebenden Medium, dessen dielektrische Funktion das gewichtete Mittel der Polyelektrolyte und anderer umgebender, in der Reichweite der Wechselwirkung liegende Partikel ist. Somit wird  $\epsilon_p$ (siehe Gleichung 1) kleiner, was zu einem Blaushift führt.

# 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Diplomarbeit wurden Proben mit Goldnanopartikeln in einfacher Weise mittels spinassisted layer-by-layer-Verfahren hergestellt.

Die Messungen mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel(Abb. 4.2) im UV-Vis-Spektrometer führten zu einer exakten Darstellung der Absorptionsspektren der Proben und ermöglichten dadurch eine einfache Betrachtung der Plasmonenresonanz der Goldpartikel. Bei den Messungen mit der Ulbricht-Kugel war erkennbar, dass es einen starken Beitrag von der Reflexion zur Transmission gibt.

Da mit Hilfe der Ulbricht-Kugel sowhl die gesamte Reflexion als auch die gesamte Transmission gemessen werden konnte, war es somit möglich nach A=1-R-T direkt die Absorption zu erhalten. Aus der Absorption konnte ebenfalls direkt und ohne Fit  $\kappa$  bestimmt werden(siehe Abb. 5.20). Die dafür benötigte Schichtdicke der Proben wurde aus Röntgenreflektometrie-Messungen ermittelt.

Es konnte gezeigt werden, dass aufgrund der Schichtung der Proben die Interpretation des Konzepts eines effektiven Mediums nur sinnvoll ist, solange die Größe des effektiven Mediums(Schichtdicke der Probe) nicht die Reichweite der Plasmonenwechselwirkung überschreitet (siehe Abb. 5.21).

Für zukünftige Arbeiten wäre es von Interesse, die zusätzlich auftretenden Peaks in Abb. 5.25 der unterschiedlichen Partikel noch weitergehend zu untersuchen, welche in dieser Arbeit bei den polarisationsabhängigen Messungen beobachtet werden konnten.

Weiterhin ist die Bestimmung der dielektrischen Funktion der Partikel selbst  $\epsilon_{Au} = \epsilon_{Au}^r + i \cdot \epsilon_{Au}^i$ durch invertieren der Maxwell-Garnett-Formel in dieser sehr gut kontrollierbaren Umgebung zukünftig von Interesse.

Ein weiteres Gebiet für zukünftige Arbeiten wären optische Rasternahfeldmikroskop-Messungen von Reflexion und Transmission in der Nähe von 150 nm Goldpartikeln.

# 7 Anhang

# 7.1 Probenverzeichnis

Probe	Substrat	Beschichtung	Bemerkung
Q5	Quarz+PEI	$(PSS/PAH)_8Au_{10nm}(PAH/PSS)_{4,5}$	10,20,30min
Q6	Quarz+PEI	$(PSS/PAH)_8Au_{10nm}(PAH/PSS)_{4,5}$	30,40,50min
Q7	Quarz+PEI	$(PSS/PAH)_8Au_{10nm}(PAH/PSS)_{4,5}$	60,80,100min
Q8	Quarz+PEI	$(PSS/PAH)_8Au_{10nm}(PAH/PSS)_{4,5}$	120,170,220min
Q9	Quarz+PEI	$(PSS/PAH)_8Au_{10nm}(PAH/PSS))_{4,5}$	$100, 150, 200 \min$
QE1	Quarz+PEI	$(PSS/PAH)_8Au_{10nm}(PAH/PSS)_{4,5}$	30min
QE2	Quarz+PEI	$(PSS/PAH)_8Au_{10nm}(PAH/PSS)_{4,5}$	60min
QE3	Quarz+PEI	$(PSS/PAH)_8Au_{10nm}(PAH/PSS)_{4,5}$	100min
QE4	Quarz+PEI	$(PSS/PAH)_8Au_{10nm}(PAH/PSS)_{4,5}$	200min
QU5	Quarz+PEI	$(PSS/PAH)_{8}Au_{10nm}(PAH/PSS)_{10,5}Au_{10nm}(PAH/PSS)_{4,5}$	
QU7	Quarz+PEI	$(PSS/PAH)_{8}Au_{10nm}(PAH/PSS)_{3,5}Au_{10nm}(PAH/PSS)_{4,5}$	
QU8	Quarz+PEI	$(PSS/PAH)_{8}Au_{10nm}(PAH/PSS)_{7,5}Au_{10nm}(PAH/PSS)_{4,5}$	
QU9	Quarz+PEI	$(PSS/PAH)_8Au_{10nm}(PAH/PSS)_n$	(n=3,5;7,5;10,5)
Q17	Quarz+PEI	$(PSS/PAH)_8Au_{20nm}/(PAH/PSS)_n$	(n=0,5-14,5)
Q18	Quarz+PEI	$(PSS/PAH)_8Au_{10nm}/(PAH/PSS)_n$	(n=0,5-14,5)
M10	Mica+PEI	$(PSS/PAH)_8Au_{10nm}$	
WW2	Quarz+PEI	$(PSS/PAH)_{8}Au_{10nm}(PAH/PSS)_{8,5}Au_{10nm}(PAH/PSS)_{8,5}$	
WW5	Quarz+PEI	$(PSS/PAH)_{8}Au_{10nm}(PAH/PSS)_{12,5}Au_{10nm}(PAH/PSS)_{8,5}$	
WW6	Quarz+PEI	$(PSS/PAH)_{8}Au_{10nm}(PAH/PSS)_{16,5}Au_{10nm}(PAH/PSS)_{8,5}$	
WW7	Quarz+PEI	$(PSS/PAH)_{8}Au_{10nm}(PAH/PSS)_{6,5}Au_{10nm}(PAH/PSS)_{8,5}$	
WW8	Quarz+PEI	$(PSS/PAH)_{8}Au_{10nm}(PAH/PSS)_{10,5}Au_{10nm}(PAH/PSS)_{8,5}$	
WW9	Quarz+PEI	$(PSS/PAH)_{8}Au_{10nm}(PAH/PSS)_{30,5}Au_{10nm}(PAH/PSS)_{8,5}$	
WW10	Quarz+PEI	$\left(\mathrm{PSS/PAH}\right)_{8}\mathrm{Au}_{10nm}(\mathrm{PAH}/\mathrm{PSS})_{24,5}\mathrm{Au}_{10nm}(\mathrm{PAH}/\mathrm{PSS})_{8,5}\right]$	
WW11	Quarz+PEI	$(PSS/PAH)_{8}Au_{10nm}(PAH/PSS)_{11,5}Au_{10nm}(PAH/PSS)_{8,5}$	

## 8 Quellverzeichnis

## Literatur

- [1] L. Olofsson, T. Rindzevicius, I. Pfeiffer, M. Käll, F. Höök, Langmuir, 19, 10414–10419, 2003
- [2] C. Hanisch, A. Kulkarni, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, Journal of Physics: Conference Series, 100, 052043, 2008
- [3] N. Nath, A. Chilkoti, Analytical Chemistry, 74, 504–509, 2002
- [4] S.-F. Cheng, L.-K. Chau, Analytical Chemistry, 75, 16–21, 2003
- [5] T. Okamoto, I. Yamaguchi, T. Kobayashi, Opt. Lett., 25, 372–374, 2000
- [6] Y. Dirix, C. Bastiaansen, W. Caseri, P. Smith, Adv.Mater.Weinheim, Ger.11, 223, 1999
- [7] W. Gotschy, K. Vonmetz, A. Leitner, F.R. Aussenegg, Opt.Lett. 21, 1099, 1996
- [8] A.J. Haes, R.P. Van Duyne, J.Am.Chem.Soc. 124, 10596, 2002
- [9] C.L. Haynes, R.P. Van Duyne, J. Phys. Chem. B 105, 5599, 2001
- [10] R. Elghanian, J.J. Storhoff, R.C. Mucic, R.L. Letsinger, C.A. Mirkin, Science 277, 1078, 1997
- [11] A. Henglein and D. Meisel, J. Phys. Chem. B 102, 8364, 1998
- [12] M. Moskovits, Rev. Mod. Phys. 57, 783, 1985
- [13] T.R. Jensen, R.P. Van Duyne, S.A. Johnson, V.A. Maroni, Appl. Spectrosc. 54, 371, 2000
- [14] A.E. Neeves, M.H. Birnboim, J. Opt. Soc. Am. B, 6, 787–796, 1989
- [15] E. Prodan, A. Lee, P. Nordlander, Chemical Physics Letters, 360, 325–332, 2002
- [16] G. Xu, Y. Chen, M. Tazawa, P. Jin, Applied Physics Letters, 88, 043114, 2006
- [17] S. Underwood, P. Mulvaney, Langmuir, 10, 3427–3430, 1994
- [18] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, The Journal of Physical Chemistry B, 107, 668–677, 2003
- [19] A.V. Whitney, J.W. Elam, S. Zou, A.V. Zinovev, P.C. Stair, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, The Journal of Physical Chemistry B, 109, 20522–20528, 2005
- [20] P. Rooney, A. Rezaee, S. Xu, T. Manifar, A. Hassanzadeh, G. Podoprygorina, V. Böhmer, C. Rangan, S. Mittler, Phys. Rev. B, 77, 235446, 2008

- [21] T. Ung, L.M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 202, 119–126, 2002
- [22] U. Kreibig, M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters, Springer Series in Material Science, Springer Verlag, Vol. 25, 1995
- [23] D.E. Aspnes, American Journal of Physics, 50, 704–709, 1982
- [24] M.L. Protopapa, Appl. Opt., 49, 3014–3024, 2010
- [25] J. Toudert, L. Simonot, S. Camelio, D. Babonneau, Appl. Opt., 49, 3630–3633, 2010
- [26] M. Miller, Chartres Cathedral, Riverside Book Co, 2 Revised edition, S.49, 1997
- [27] C. Raab, M. Simko, A. Gazso, U. Fiedeler, M. Nentwich, Was sind synthetische Nanopartikel, nanotrust-dossiers, Institut fuer Technikfolgen-Abschaetzung (ITA), Oesterreichische Akademie der Wissenschaften, Nr.002, Mai 2008
- [28]  $http://www.bund.net/bundnet/themen_und_projekte/nanotechnologie/nanomaterialien/$
- [29] A. Hohenau, A. Leitner, F.R. Aussenegg, Near field and far field properties of nano-particle arrays, Chapter 2, Surface plasmon Nanophotonics, 11-25, 2007
- [30] G. Raschke, Molekulare Erkennung mit einzelnen Gold-Nanopartikeln, Dissertation, Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München, 2005
- [31] W.L. Barnes, A. Dereux, T.W. Ebbesen, Surface plasmon subwavelength optics, Nature 424, 824-830, 2003
- [32] T.C. Choy, Effective Medium Theory, Principles and Applications, Oxford University Press, 1999
- [33] G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, 0. Hunderi, Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials, Applied Optics, 20, No. 1, 1981
- [34] B. Wendling, Preparation and Optical Properties of Mixed Dimensional Gold-Nanostructures, Masters Thesis, UMI, 2001
- [35] G. Decher, M. Eckle, J. Schmitt, B. Struth, Layer-by-Iayer assembled multicomposite films, Colloid and Interface Science, 3, 32-39, 1998
- [36] G. Decher, Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites, Science, 277, 1997
- [37] G. Decher, J.D. Hong, J. Schmitt, Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces, Thin Solid Films, 210/211, 831-835, 1992

- [38] E. Garbers, Polyelektrolytbeschichtung von Mikrokapseln (PEMC)- Adsorption und Aktivität von Trypsin, Dissertation, Medizinischen Fakultät der Charité-Universitätsmedizin Berlin, 2006
- [39] K.B. Blodgett, Monomolecular films of fatty acids on glass, Journal of the American Chemical Society, 56, S. 495, 1934
- [40] K.B. Blodgett, Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface, Journal of the American Chemical Society, 57, S. 1007–1022, 1935
- [41] J.A. Zasadzinski, R. Viswanathan, L. Madsen, L. Garnaes, D.K. Schwartz, Langmuir-Blodgett Films, Science, Vol. 263, 1994
- [42] C.J. Lawrence, The mechanics of spin coating of polymer films, Phys. Fluids 31(10), 1988
- [43] P.A. Chiarelli, M.S. Johal, J.L. Casson, J.B. Roberts, J.M. Robinson, H.-L. Wang, Controlled Fabrication of Polyelectrolyte Multilayer Thin Films Using Spin-Assembly, Adv. Mater., 13, No. 15, 2001
- [44] D. Meyerhofer, Characteristics of resist films produced by spinning, J. Appl. Phys. 49, 3993, 1978
- [45] D.W. Schubert, T. Dunkel, Spin coating from a molecular point of view: Its concentration regimes, influence of molar mass and distribution, Mat Res Innovat, 7, 314-321, 2003
- [46] C. Jiang, S. Markutsya, V. V. Tsukruk, Collective and Individual Plasmon Resonances in Nanoparticle Films Obtained by Spin-Assisted Layer-by-Layer Assembly, Langmuir, 20, 882-890, 2004
- [47] Laurell Technologies Corporation, Produktbeschreibung
- [48] www.brewerscience.com, Research, Processing Theory, Spin Coater Theory
- [49] S. Mitzscherling, Herstellung und Charakterisierung von Multischichtsysteme mit Gold-Nanopartikeln, Diplomarbeit, Institut f
  ür Astronomie und Physik, Universit
  ät Potsdam, 2010
- [50] www.heraeus-quarzglas.de, Produktinformationsseite des Herstellers Heraeus-Quarzglas
- [51] www.sigmaaldrich.com, Produktdatenblatt, G1527 Gold colloid
- [52] Decher G, Schmitt J, Progr Colloid Polym Sci, 89, 160-164, 1992
- [53] J.J. Tanahatoe and M.E. Kuil, Polyelectrolyte Aggregates in Solutions of Sodium Poly(styrenesulfonate), Journal of Physical Chemistry, 101(31), 5905, 1997
- [54] M. Kiel, S. Mitzscherling, W. Leitenberger, S. Santer, B. Tiersch, T. K. Sievers, H. Möhwald, M. Bargheer, Structural Characterization of a Spin-Assisted Colloid-Polyelectrolyte Assembly: Stratified Multilayer Thin Films, Langmuir, 26(23), 18499-18502, 2010
- [55] K.C. Grabar, K.J. Allison, B.E. Baker, R.M. Bright, K.R. Brown, R. Griffith Freeman, A.P. Fox, C.D. Keating, M.D. Musick, M.J. Natan, Two-Dimensional Arrays of Colloidal Gold Particles: A Flexible Approach to Macroscopic Metal Surfaces, Langmuir, 12 (10), 2353-2361, 1996
- [56] K.C. Grabar, R. Griffith Freeman, M.B. Hommer, M.J. Natan, Preparation and Characterization of Au Colloid Monolayers, Anal. Chem., 67 (4), 735-743, 1995
- [57] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic force microscope, Physical Review Letters. 56, 930–933, 1986
- [58] R. Schmitz, AFM, Atomic Force Microscopy, Rasterkraftmikroskopie, Uni Bonn, 2005, www.uni-bonn.de/ schmitzr/AFM.pdf
- [59] www.chem.agilent.com, Agilent Technologies, Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrophotometer
- [60] G.V. Hartland, Coherent Excitation of Vibrational Modes in Metallic Nanoparticles, Annual Review of Physical Chemistry, 57, 403, 2006
- [61] F.-K. Liu, Y.-C. Chang, F.-H. Ko, T.-C. Chu, B.-T. Dai, Rapid fabrication of high quality self-assembled nanometer gold particles by spin coating method, Microelectronic Engineering, 67, 702, 2003
- [62] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J.R. Krenn, B. Lamprecht, F.R. Aussenegg, Optical properties of two interacting gold nanoparticles, Optics Communications 220, 137, 2003
- [63] B. Khlebtsov, V. Zharov, A. Melnikov, V. Tuchin and N. Khlebtsov, Optical amplification of photothermal therapy with gold nanoparticles and nanoclusters, Nanotechnology 17, 5167, 2006
- [64] H. Kuzmany, Solid-State Spectroscopy, An Introduction, Second Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009
- [65] J. Schmitt, P. Mächtle, D. Eck, H. Möhwald, C.A. Helm, Preparation and Optical Properties of Colloidal Gold Monolayers, Langmuir, 15, 3256-3266, 1999

- [66] M. Prior, S. Kiehlmann ,H. Hoffmann, J. Kerch, E. Lüdecke, Physik III: Optik und Wellenlehre; Totalreflexion, Brechung, Linsen; Reflexion und Brechung von Wellen an Grenzflächen; Uni Göttingen, 2006-2011
- [67] Y.B. Zheng, T.J. Huang, Surface Plasmons of Metal Nanostructure Arrays: From Nanoengineering to Active Plasmonics, The Association for Laboratory Automation, 13, 215–26, 2008
- [68] D. Pissuwan, S. M. Valenzuela, M. B. Cortie, Therapeutic possibilities of plasmonically heated gold nanoparticles, Trends Biotechnol., 24(2), 62-7, 2006
- [69] J.D. Gibson, B.P. Khanal, E.R. Zubarev, Paclitaxel-Functionalized Gold Nanoparticles, J. Am. Chem. Soc., 129 (37), pp 11653–11661, 2007
- [70] X. Qian, X.-H. Peng, D. O Ansari, Q. Yin-Goen, G. Z Chen, D. M Shin, L. Yang, A. N Young, M. D Wang, S. Nie, In vivo tumor targeting and spectroscopic detection with surface-enhanced Raman nanoparticle tags, Nature Biotechnology 26, 83-90, 2008

## Eidesstattliche Erklärung zur Diplomarbeit

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig und ohne Hilfe Dritter verfasst habe. Andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel wurden nicht verwendet. Die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Abschnitte sind als solche kenntlich gemacht. Diese Diplomarbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen und wurde auch nicht veröffentlicht.

Potsdam, den 20.01.2012

Madlen Klötzer