Herstellung und Charakterisierung von Nanoschichtsystemen aus Polyelektrolyten und Goldpartikeln

Diplomarbeit

vorgelegt von

Steffen Mitzscherling

Universität Potsdam Fakultät für Physik und Astronomie

im April, 2010

Themensteller: 2. Gutachter: Prof. Dr. Matias Bargheer Prof. Dr. Svetlana Santer

Inhaltsverzeichnis

1	Einl	Einleitung 3								
2	Gru	Grundlagen 5								
	2.1	Definit	tion von Nanostrukturen	5						
	2.2	Herstel	llung von Nanostrukturen	5						
		2.2.1	Chemische Verfahren	5						
		2.2.2	Physikalische Verfahren	6						
3	Experimentelle Methoden 9									
	3.1	Herstel	llungsgeräte	9						
	3.2	Chemi	kalien	10						
	3.3	Arbeits	sschritte	12						
	3.4	Proben	charakterisierung	13						
		3.4.1	Atomic Force Microscope	14						
		3.4.2	Ellipsometer	14						
		3.4.3	Spektrometer	15						
		3.4.4	Röntgenreflektivität	15						
4	Präp	1 und Charakterisierung von Nanostrukturen	19							
	4.1	Grundl	lagen	19						
		4.1.1	Substrate	19						
	4.2	Herstel	llung stratifizierter Nanoschichten	22						
		4.2.1	Vergleich gedippter und gespinnter Polymerschichten	22						
		4.2.2	Vergleich der Multischichtproben mit Gold-Nanopartikeln	25						
		4.2.3	Zusammenfassung	27						
	4.3	Versuc	hsreihen	29						
		4.3.1	Schichtdicke von Multilagen	29						
		4.3.2	Stabilität der Polymerschichten	36						
		4.3.3	Ultraschallbehandlung der Polymerlösungen	38						
		4.3.4	Arbeitsschritte und -zeiten	39						
		4.3.5	Glättung der Oberfläche	41						

6	Zusa	ammenf	assung und Ausblick	69
	5.3	Diskus	sion	65
	5.2	Resulta	ate	64
	5.1	Experi	menteller Aufbau	63
5	Pum	p-Prob	e-Spektroskopie	63
		4.4.3	Einfluss der Polymermatrix auf die Gold-Nanopartikel	58
		4.4.2	Absorptionsverhalten von PSS und PAH	55
		4.4.1	Optische Eigenschaften der Polymerschichten	50
	4.4	Optiscl	he Eigenschaften	50
		4.3.6	Konzentration der Goldlösung	45

Danksagung

Ich möchte mich bei allen Personen bedanken, die diese Arbeit möglich gemacht haben haben. Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Arbeitsgruppe, allen voran Prof. Dr. Matias Bargheer, Mareike Kiel und Marc Herzog. Für die Einarbeitung und Messzeiten am AFM danke ich Burkhard Stiller sowie den anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppen um Prof. Dr. Svetlana Santer und Prof. Dr. Dieter Neher. Ich danke meinen Eltern für die Unterstützung während meines Studiums. Abschließend möchte ich meinem Freundeskreis und meiner Schwester Anne für all die Stunden danken, in denen die Physik nur eine Nebenrolle spielte.

Kapitel 1

Einleitung

Seit ein paar Jahren erobert die Nanotechnologie den Alltag wie kaum eine andere Technologie zuvor. Oberflächen werden robuster, Farben brillanter und Wirkstoffe effektiver. Ob in Nahrungsmitteln, Kosmetika oder Medizin - die Nanotechnologie ist allgegenwärtig und dennoch unsichtbar. Bei Strukturen, deren Größe im Bereich vom Durchmesser eines Atoms bis zu einhundert Nanometern liegt, werden Eigenschaften zunehmend von der Oberfläche und weniger vom Volumen bestimmt.[1] Neben der Grenzflächenforschung ist die Untersuchung von Kolloiden ein wesentlicher Bestandteil der Nanotechnologie. Kolloide aus Gold werden seit Jahrhunderten genutzt, um beispielsweise Kirchenfenstern eine rötliche Tönung zu geben. Welche physikalischen Phänomene hinter diesen Effekten stecken, wurde erst im Laufe des 20. Jahrhunderts verstanden. Noch heute werden diese Metall-Nanopartikel intensiv untersucht, da sie als Träger freier Elektronen besondere optische Eigenschaften haben.

Die Nanopartikel verstärken das elektromagnetische Feld des eingestrahlten Lichts. Diese Eigenschaft ermöglicht es, einzelne in der Nähe der Oberflächen befindliche Moleküle zu untersuchen oder damit hochempfindliche Sensoren zu entwickeln.[1, 2] Da Gold auf Grund seiner Reaktionsträgheit biologisch unbedenklich ist, kann es auch in der Medizin Anwendung finden. Es gibt Überlegungen, Nanopartikel an Medikamente zu koppeln, die erst nach einer gezielten Anregung mit Licht ihre Wirkstoffe freisetzen. Auch die Verwendung in der Krebstherapie wird erforscht. Hier sollen die Partikel im erkrankten Gewebe deponiert und mit Laserstrahlung erhitzt werden.[3] In beiden Fällen können die Partikel genau auf den anregenden Laser abgestimmt werden, da diese abhängig von ihrem Durchmesser bei nur einer Wellenlänge besonders stark absorbieren. Vor ihrem Einsatz müssen die Eigenschaften und Potentiale der Nanopartikel sehr genau bekannt sein. Da Forschungen an freien Partikeln nur schwer zu realisieren sind, ist es einfacher, die Goldpartikel an einer Oberfläche abzulagern und dort zu untersuchen. Allerdings besteht zwischen den Partikeln und den umgebenden Molekülen eine starke Wechselwirkung. Für eine einfachere Auswertung ist es daher besser, die Partikel vollständig in eine Matrix einzubetten. Diese Matrix sollte die Messungen möglichst wenig behindern. Beispielsweise ist eine hohe Lichtdurchlässigkeit nötig, um optische Untersuchungen durchführen zu können. Die Einbettung der Partikel sollte ohne großen Aufwand unter einfachen Laborbedingungen möglich sein. Eine hohe Reproduzierbarkeit ist genauso wünschenswert wie eine möglichst geringe Veränderung der Partikel beim Einbettungsvorgang. Diese Grundvoraussetzungen werden von einigen Polymeren erfüllt. Besonders geeignet sind Polyelektrolyte¹, da mit ihnen Schicht für Schicht ein Kompositmaterial erschaffen werden kann, dessen Dicke sehr gut bestimmbar ist.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Erstellung von Multischichtproben aus Gold-Nanopartikeln und Polyelektrolyten zu optimieren. Dabei kommt das sogenannte Spincoating-Verfahren² zur Anwendung. In Abschnitt 4.2 werden die Vorteile dieser Technologie im Vergleich zum herkömmlichen Dipcoating-Verfahren herausgearbeitet. Durch Variation der Herstellungsparameter wird in Abschnitt 4.3 untersucht, wie sich die Eigenschaften Rauheit und Dicke einer Polymerschicht möglichst genau beeinflussen lassen. Mit Hilfe von Messungen, die parallel zur Probenherstellung erfolgten, konnte der Entstehungsprozesses der Schichten detailliert untersucht und verstanden werden. Auch die in Abschnitt 4.4 gezeigten optischen Messungen wurden teilweise parallel zur Probenherstellung durchgeführt. Dadurch konnte der Einfluss einzelner Molekülschichten auf das optische Verhalten der Probe nachgewiesen werden. Den Abschluss der Arbeit bildet ein Pump-Probe-Experiment in Kapitel 5, bei dem die Gold-Nanopartikel zeitaufgelöst spektroskopiert werden.

¹ Polyelektrolyte sind Polymere, die nach Dissoziation in Wasser auf der Polymerkette Ladungen tragen

² siehe Abschnitt 3.1

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Definition von Nanostrukturen

Nanostrukturen sind Anordnungen aus Teilchen, deren Abmessungen im Bereich von unter 100 Nanometern liegen. Schichtsysteme, die in dieser Arbeit betrachtet werden, sind in nur einer Dimension im Nanobereich. Partikel wie Kohlenstoff-Nanoröhrchen oder DNA-Moleküle verlassen nur mit ihrer Länge die Nanoskala und Kolloide aus Metallatomen oder Partikel aus Kohlenstoff können mit allen drei Dimensionen im Nanometerbereich liegen. Aus dem großen Verhältnis von Oberflächen zu Volumen resultiert eine besonders starke chemische Reaktivität. Aus diesem Grund werden meist Gold-Nanopartikel untersucht, da diese im Gegensatz zu den meisten anderen Metallen chemisch stabil sind.[4]

2.2 Herstellung von Nanostrukturen

Nanostrukturen können auf unterschiedlichen Wegen entstehen. Während Nanopartikel aus Kohlenstoff teilweise natürlichen Ursprungs sind, müssen Kolloide aus Gold nasschemisch durch Reduktion von Goldsalzen hergestellt werden.[5]

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Präparation von Nanoschichten. Bei der Schichtherstellung kann im Wesentlichen zwischen den chemischen und den physikalischen Verfahren unterschieden werden (vgl. Abb. 2.1).

2.2.1 Chemische Verfahren

Es ist möglich, chemische Reaktionen zur Schichtbildung zu nutzen. Die dafür nötige Aktivierungsenergie kann jedoch zu einer Temperaturbelastung der Probe führen.

Chemische Gasphasenabscheidung Die chemische Gasphasenabscheidung ist ein Verfahren, bei dem die gasförmigen Ausgangsstoffe über dem Substrat miteinander reagieren. Das Reaktionsprodukt ist ein Feststoff, der sich auf der Oberfläche ablagert. Dieses



Abbildung 2.1: Übersicht der Herstellungsverfahren für Nanostrukturen

Verfahren eignet sich jedoch nur für Schichten, für die gasförmige Ausgangsstoffe existieren.

Chemisorption Ein anderes Verfahren ist die so genannte Chemiesorption, bei der die chemische Reaktion an der Substratoberfläche stattfindet. Der aufgebrachte Stoff, das Substrat oder beide werden chemisch verändert und gehen eine Bindung ein. Eines der bekanntesten Beispiele ist das so genannte Self-Assembling von Thiolen¹ auf einer Goldoberfläche. Da die Bindung chemischer Natur ist, handelt es sich hierbei um ein irreversibles Beschichtungsverfahren.

2.2.2 Physikalische Verfahren

Besonders für Metalle sind die physikalische Verfahren Aufdampfen, Sputtern oder galvanische Abscheidung geeignet. Polymere, die auf Grund ihrer geringen Temperaturbeständigkeit bei diesen Verfahren zerstört werden können, lassen sich durch Spincoating, mit dem Langmuir-Blodgett- oder nach dem Layer-by-Layer-Verfahren aufbringen. Im

¹ Thiole sind organische Verbindungen, die über eine funktionelle Gruppe - bestehend aus Schwefel und Wasserstoff (-SH) - verfügen.

Vergleich zu einer chemischen Bindung sind die hier auftretenden Wechselwirkungskräfte zwischen der Schicht und dem Substrat geringer.

Physikalische Gasphasenabscheidung Zu den bekanntesten Verfahren zählt die physikalische Gasphasenabscheidung. Die Schicht wird durch Kondensation eines gasförmigen Stoffes auf der Substratoberfläche gebildet. Dabei muss die Prozesskammer evakuiert, also frei von anderen Gasen sein. Um den abzulagernden Stoff in die Gasphase zu überführen, gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten. Beim Aufdampf-Verfahren wird der Stoff über Heizelemente bis an den Siedepunkt erwärmt. Beim Sputtern (dt. Kathodenzerstäubung) werden Atome durch den Beschuss mit Edelgasionen aus einem Festkörper gelöst und beim Laserstrahlverdampfen (engl. Pulsed Laser Deposition - PLD) verdampft ein Laserstrahl den Feststoff. Das PLD-Verfahren ist für Nanostrukturen besonders gut geeignet, da über die Pulsanzahl eine sehr genau definierte Menge an Material freigesetzt wird. Nanostrukturen wie Übergitter² werden auf diese Weise hergestellt.[6] Für Polymere ist die physikalische Gasphasenabscheidung jedoch ungeeignet, da sie sich meist schon bei Temperaturen unterhalb ihres Siedepunktes zersetzen.

Spincoating Beim Spincoating (dt. Rotationsbeschichtung) wird eine Polymerlösung oder -schmelze auf ein flaches Substrat aufgebracht und mittels Rotation glatt geschleudert. Wenn das Lösungsmittel verdampft oder die Schmelze erstarrt ist, bleibt eine sehr glatte Polymerschicht zurück. Die Dicke der Schicht ist dabei abhängig von den verwendeten Lösungsmitteln und Polymeren, der Drehzahl und -zeit. Auch äußere Einflüsse wie Feuchtigkeit und Temperatur spielen eine Rolle.[7, 8, 9, 10, 11] Ist ein Polymer nicht geeignet, direkt Schichtendicken im Nanometerbereich zu erzielen, ist es möglich, zunächst eine dickere Schicht herzustellen. Bei anschließenden Waschvorgängen wird diese Schicht soweit abgetragen, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist.

Langmuir-Blodgett Die Langmuir-Blodgett-Technik eignet sich sehr gut, um definierte Schichtdicken zu erreichen. Dabei werden amphiphile Moleküle³ auf eine Wasseroberfläche gegeben. Die Oberfläche wird anschließend durch eine verschiebbare Schranke soweit verringert, bis die Moleküle eine Monolage bilden, in der sie gleich ausgerichtet sind. Durch Eintauchen und Herausziehen des Substrats setzen sich die Moleküle an der Substratoberfläche fest. Jede Bewegung schafft genau eine Schicht, deren Dicke der Länge der Moleküle entspricht. Problematisch ist jedoch die Stabilität der so entstandenen Nanostruktur, da zwischen den Molekülen nur schwache Dipol-Dipol-Wechselwirkungen bestehen.

² Übergitter sind künstlich hergestellte Kristalle mit periodisch alternierenden Schichtabfolgen.

³ Moleküle mit hydrophilem und hydrophobem Teil



Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des LbL-Verfahrens: Auf ein über positive Oberflächenladungen verfügendes Substrat wird anionische Polyelektrolytlösung aufgebracht. Zwischen den Ladungen bestehen attraktive Kräfte, welche einen Teil der Polyelektrolyte an das Substrat binden. Die überschüssige Lösung wird heruntergewaschen. Diese Schritte werden abwechselnd mit kationischer und anionischer Lösung wiederholt, um eine Multischicht zu erzeugen.

Layer-by-Layer Das Layer-by-Layer-Verfahren (LbL, dt. Lage-für-Lage) basiert auf der Anlagerung einer Polyelektrolytschicht an einer geladenen Oberfläche.[12] Durch abwechselndes Eintauchen (Dipping) und Verweilen des Substrates in kationischer beziehungsweise anionischer Polyelektrolyt-Lösung entsteht ein Schichtsystem, das auf Grund starker Coulomb-Wechselwirkungen sehr stabil ist. Da die verschiedenen Lösungen nicht direkt miteinander in Kontakt kommen dürfen, ist nach jeder Einzelschicht ein Waschvorgang nötig (vgl. Abb. 2.2). Alternativ können die Lösungen aufgesprüht [13] oder nach dem in dieser Arbeit verwendeten Spincoating-Verfahren aufgebracht werden (siehe Abschnitt 3.3).

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1 Herstellungsgeräte

Spincoater Ein Spincoater ist ein Gerät zur Beschichtung von Substraten. Mit einer Vakuumpumpe wird ein Unterdruck erzeugt, der die Probe auf dem horizontal gelagerten Drehteller festhält. Parameter wie Drehzeit, -zahl und -beschleunigung werden über ein Bedienelement eingegeben und können dort als Programm eingespeichert werden. Das in den Versuchen verwendete Modell der Firma Laurell (vgl. Abb. 3.1a) ist auf maximal 8000 Umdrehungen pro Minute begrenzt. Über dem Drehteller befinden sich Halterungen für bis zu drei Spritzen, mit denen die gewünschten Lösungen mittig auf die Probe getropft werden. Abgeschleuderte Lösung läuft über Rinnen in ein Auffangbehältnis, das außen an den Spincoater angeschlossen ist. Um Staubfreiheit zu gewährleisten, ist die Prozesskammer während des Betriebs geschlossen und wird vom Drehteller ausgehend mit trockenem Stickstoff gespült. Der Stickstoff verhindert außerdem, dass Sauerstoff oder andere reaktive Gase an die Oberfläche der Probe gelangen können. Für die Beschichtung gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder wird die Oberfläche zunächst vollständig mit der Lösung benetzt und dann geschleudert, oder aber die Lösung wird auf das rotierende Substrat getropft. Die zweite Variante benötigt weniger Lösung, kann aber besonders bei geringer Drehzahl zu unvollständiger Benetzung führen.

Dip-Roboter Ein Dip-Roboter (vgl. Abb. 3.1b) ist für die Probenherstellung nach dem Layer-by-Layer-Verfahren geeignet. Die Probe wird an einem Arm befestigt, der über Motoren in alle drei Raumrichtungen beweglich ist. Die Lösungen müssen in offenen Gefäßen bereitgestellt und deren Position in einem Computerprogramm eingespeichert werden. Der Computer steuert den Arm und taucht die Probe in die unterschiedlichen Lösungen. Die Anzahl der Wiederholungen, die Eintauchzeiten und -geschwindigkeiten sowie die Reihenfolge der Lösungen sind einstellbare Parameter. Für die Herstellung von komplexen Multischichtproben kann der Roboter auch über mehrere Tage laufen. Limitierend ist lediglich, dass die Lösungen eintrocknen können.



(a) Spincoater

(b) Dip Roboter

Abbildung 3.1: Herstellungsgeräte für das Layer-by-Layer-Verfahren: a) 1 Stromversorgung, 2 Bedienelement, 3 Drehteller mit Probe, 4 Halterung mit eingesetzter Spritze zum Auftropfen der Lösungen b) 1 dreidimensional beweglicher Arm, 2 Halterung mit eingespannter Probe, 3 Gefäße für Polymer- oder Goldlösungen, 4 Waschgefäße, 5 Stickstoffgebläse zur Probentrocknung



Abbildung 3.2: Strukturformel von PEI

3.2 Chemikalien

PEI Polyethylenimin ist ein verzweigter Polyelektrolyt. Es ist unter Abgabe von Anionen sehr gut in Wasser löslich und ist in Lösung ist positiv geladen. Die starke Verzweigung der Polymerketten sorgt für eine gute Haftung an Oberflächen. Aus diesem Grund wird es zur Verbindung von Substrat und Schichtsystem aus anderen Polyelektrolyten genutzt. Das in den Versuchen verwendete PEI stammt von Sigma-Aldrich¹ und hat durchschnittlich 60.000 Wiederholeinheiten. Es liegt als 50%-ige wässrige Lösung vor.

PSS Polystyrensulfonat ist ein linearer Polyelektrolyt. Es ist sehr gut wasserlöslich und dissoziiert unter Abgabe eines Natrium-Kations. Das gelöste Polymer ist negativ geladen. Das in den Versuchen verwendete PSS stammt von Sigma-Aldrich und wurde am Max-

¹ Sigma-Aldrich Corporation, St. Louis, USA



Abbildung 3.3: Strukturformel von PSS



Abbildung 3.4: Strukturformel von PAH

Planck-Institut Golm von Frau Zastrow dialysiert.² Die Polymerketten enthalten mindestens 70.000 Wiederholeinheiten.

PAH Polyallylaminhydrochlorid ist ein linearer Polyelektrolyt. Unter Bildung von Kationen ist es sehr gut in Wasser löslich. Es wurde von Sigma-Aldrich bezogen und hat im Mittel 56.000 Wiederholeinheiten.

Gold-Nanopartikel Nanopartikel aus kolloidalem Gold gibt es in unterschiedlichen Formen und Größen. Neben Ellipsoiden existieren kugelförmige Partikel, die auch hier verwendet werden. Die Größen reichen von etwa 2 bis 150 Nanometer Durchmesser.[14] Die Herstellung erfolgt durch chemische Reduktion von Tetrachloridogoldsäure HAuCl₄ mit Natriumcitrat. Der kochenden, 0.01%-igen HAuCl₄-Lösung wird unter Rühren etwas 1% ige Natriumcitrat-Lösung zugegeben. Je nach Zugabemenge des Natriumcitrats variiert die Partikelgröße, wobei mehr Natriumcitrat zu einem kleineren Partikeldurchmesser führt. Nachdem sich die Nanopartikel gebildet haben, lagern sich anionische Citratmoleküle an der positiv geladenen Goldoberfläche an und verhindern so ein Aggregieren der Partikel untereinander.[15] Die in den Experimenten verwendete Lösung wurden von Sigma-Aldrich bezogen und haben eine Goldkonzentration von 0.01 Masseprozent.



Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Schichtherstellung: In den Schritten 1 und 3 werden anionisches PSS bzw. kationisches PAH adsorbiert. In den Zwischenschritten 2 und 4 wird die überschüssige Lösung mit Reinstwasser abgespült. Zum Aufbau von Multischichten wird diese Schrittabfolge wiederholt.

3.3 Arbeitsschritte

Das für die Probenherstellung am besten geeignete Verfahren ist eine Kombination aus der Layer-by-Layer-Technik und dem Spincoating (siehe 2.2.2). Eine Alternative zum zeitintensiven Eintauchen der Probe (Dip-Verfahren) ist die Beschichtung am Spincoater, da die jeweilige Polymerlösung in diesem Fall nur wenige Sekunden und nicht über mehrere Minuten an der Oberfläche verweilen muss.

Vorbehandlung des Substrates Organische Ablagerungen an der Substratoberfläche können durch ein zehnminütiges Bad in Aceton oder Peroxomonoschwefelsäure - auch Piranha-Lösung genannt - entfernt werden. Die Piranha-Lösung wird aus konzentrierter Schwefelsäure und 30% igem Wasserstoffperoxid im Verhältnis 1:1 hergestellt. Gelegentlich sind jedoch Rückstände zu beobachten, die durch Spülen in Reinstwasser nicht entfernt werden können. Erst die Nachbehandlung mit Aceton im Ultraschallbad führt zu einer saubereren Oberfläche. Wie Versuche zeigten, sind bei neuen Substraten die Ergebnisse einer kombinierten Reinigung von denen einer ausschließlichen Acetonbehandlung nicht zu unterscheiden. Daher wird nur bei alten Substraten auf die Piranha-Lösung zurückgegriffen. Nach abschließendem Spülen in Reinstwasser wird das Substrat mit Stickstoff trocken geblasen. Vor Anwendung des Layer-by-Layer-Verfahrens muss die Oberfläche mit Ladungen versehen werden. Dies wird durch Aufspinnen oder -dippen von PEI erreicht.

Herstellung der Polyelektrolyt- und Goldlösungen Die Polyelektrolyte liegen als Feststoff oder wässriges Konzentrat vor. Zur Herstellung einer verwendbaren Lösung werden sie mit Reinstwasser gemischt, dem Natriumchlorid hinzugegeben wird. Die Ionen des Salzes schirmen die Oberflächenladung auf den Polymerketten ab und haben damit Einfluss auf das Schichtwachstum.[16] Unmittelbar vor der Probenherstellung werden die Lösungen mit Ultraschall behandelt. Die Goldlösung bedarf keiner Vorbehandlung und

² Dialyse ist ein Trennverfahren, welches mit Hilfe von Membranen unterschiedliche Moleküle nach Art und Größe separieren kann.

kann sofort verwendet werden.

Beschichten Die Beschichtung erfolgt nach dem Layer-by-Layer-Verfahren. Dazu wird das gereinigte und mit PEI vorbehandelte Substrat bei konstanter Drehzahl im Spincoater geschleudert. Die Polyelektrolyt-Lösung wird mittig auf das Substrat getropft und benetzt es auf Grund der wirkenden Zentrifugalkraft sofort. Der entstehende Flüssigkeitsfilm wird nach zehn Sekunden durch drei aufeinander folgende Tropfen Reinstwasser abgespült. Das verhindert ein Eintrocknen der Lösung und damit das Auskristallisieren des enthaltenen Natriumchlorids. Außerdem wird überschüssiges, nicht adsorbiertes Material heruntergewaschen. Ist die Probenoberfläche nach etwa einer halben Minute trocken, wird der Vorgang mit der jeweils anderen Polyelektrolyt-Lösung wiederholt, bis die gewünschte Anzahl von Schichten erreicht ist (vgl. Abb. 3.5).

Zum Aufbringen der Goldschichten erwies sich das Spincoating als ungeeignet, da die Goldlösung von zu geringer Konzentration ist. Die besten Ergebnisse zeigten sich bei einer dem Dipping ähnlichen Vorgehensweise. Dazu wird die Probe mit der Lösung betropft, bis sich eine geschlossene Flüssigkeitsdecke bildet. Nach 30 Minuten, in denen die Probe nicht rotiert, wird die Lösung bei 1000 Umdrehungen pro Minute heruntergeschleudert. Der verbleibende Lösungsfilm muss vor dem Eintrocknen mit einigen Tropfen Reinstwasser abgespült werden, da die Nanopartikel sonst aggregieren können und für weitere Untersuchungen unbrauchbar werden. Ist die Probenoberfläche trocken, kann die Goldschicht untersucht oder weiter mit Polyelektrolyten beschichtet werden. Da die Goldpartikel von anionischem Citrat umgeben sind, müssen die benachbarten Polyelektrolytschichten positiv geladen sein.

3.4 Probencharakterisierung

Die Charakterisierung der Proben beinhaltet die Analysen der Oberfläche, der Schichtdicke sowie eine Untersuchung der Zusammensetzung der inneren Struktur. Das AFM ist optimal für die Untersuchung von Oberflächen geeignet. Es ist neben dem Ellipsometer aber auch in der Lage, Schichtdicken zu bestimmen. Mit dem Spektrometer lässt sich sehr leicht die chemische Zusammensetzung analysieren. Über das Gesetz von Lambert-Beer kann es aber auch zur Ermittlung der Probendicke benutzt werden. Zuletzt bleibt die Röntgenbeugung, mit der zuverlässig die Schichtdicke bestimmt werden kann. Mit Hilfe von Modellierungen können Aussagen über alle vier Probeneigenschaften gemacht werden. Beim Spincoating kann zunächst nicht davon ausgegangen werden, dass die Schichtbildung im Drehzentrum genauso abläuft wie am Rand des Substrates. Um mögliche Unterschiede zu vermeiden, werden die Messungen bei etwa zwei Dritteln des Innenkreisradius durchgeführt.



Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops

3.4.1 Atomic Force Microscope

Das Rasterkraftmikroskop, englisch Atomic Force Microscope oder kurz AFM, ist ein Gerät, das für Oberflächenanalysen verwendet wird. Das Abbildungsverfahren ist mechanisch, bei dem eine sehr feine Nadel die Oberfläche einer Probe abtastet. Mit Hilfe von Piezoelementen wird die Nadel, deren Spitze aus nur wenigen Atomen besteht, über die Probe bewegt und erfasst dabei einen Bereich von einigen hundert Quadratmikrometern. Sie ist an einer Blattfeder, dem so genannten Cantilever, befestigt. An diesem wird ein Laserstrahl reflektiert, dessen Reflexion von einem Photodetektor erfasst wird (vgl. Abb. 3.6). Dadurch können die Position der Nadelspitze und indirekt die Oberflächenstruktur ermittelt werden. Bei den hier gezeigten Messungen wird das AFM im Tapping-Mode betrieben, d.h. der Cantilever wird nahe seiner Resonanzfrequenz zur Schwingung angeregt. Je nach Topographie der Oberfläche ändert sich die Amplitude der Schwingung. Anhand der Phasenverschiebung zwischen Anregungsfrequenz und Nadelschwingung lassen sich außerdem Rückschlüsse auf die Materialeigenschaften ziehen. Ein Regelkreis sorgt dafür, dass die Nadel stets in Oberflächennähe bleibt.

Für Messungen der Schichtdicke wird die Probe mit einer Nadel oder einem Skalpell geritzt. Aus dem Höhenprofil der Schnittkante lässt sich die Dicke ablesen.

3.4.2 Ellipsometer

Ein Ellipsometer analysiert die Polarisationsänderung eines Lichtstrahls, der an einer Grenzfläche reflektiert wird. Das zur Analyse der Proben verwendete Gerät bedient sich der so genannten Null-Ellipsometrie. Dafür muss das Ellipsometer an einem unbeschichteten Substrat kalibriert werden. Polarisator und Analysator werden so eingestellt, dass von der Reflexion eines linear polarisierten Einfallsstrahls ein möglichst geringer Anteil den Detektor erreicht (vgl. Abb. 3.7). Durchläuft das Licht nun eine zusätzliche Schicht



Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau eines Ellipsometers

auf dem Substrat, weicht die Polarisation von der zuvor bestimmten ab. Das reflektierte Licht ist elliptisch polarisiert, da sich senkrechte und parallele Polarisierung überlagern. Aus dem Intensitätsverhältnis dieser beiden Anteile können die ellipsometrischen Parameter Ψ und Δ bestimmt werden (vgl. Gl. 3.4.2.1). Ψ entspricht dem Betrag des Verhältnisses der Reflexionskoeffizienten³ R_{\parallel} und R_{\perp} und Δ der Phasendifferenz der beiden Polarisationsrichtungen.

$$\frac{R_{\parallel}}{R_{\perp}} = \tan \Psi \cdot \exp(i\Delta) \tag{3.4.2.1}$$

Aus diesen Parametern können der Brechungsindex und die Schichtdicke bestimmt werden. Dazu muss ein Schichtmodell vorgegeben werden, von dem die Schichtenabfolge und die Größenordnung der Schichtdicken bekannt sind. Die Probeneigenschaften ergeben sich durch Annäherung des Modells an die experimentellen Daten.

3.4.3 Spektrometer

Ein Spektrometer ist ein weit verbreitetes Gerät, wenn es um die optische Analyse von Proben geht. Eine oder mehrere Lichtquellen strahlen ein Spektrum vom UV- bis in den nahen Infrarotbereich ab. Dieses wird an einem drehbar gelagerten Gitter gebeugt und nach Wellenlängen separiert auf die Probe gestrahlt. Das transmittierte Licht wird wellenlängenabhängig aufgenommen und als Transmissionspektrum ausgegeben.

3.4.4 Röntgenreflektivität

Strukturen, die kleiner als einige hundert Nanometer sind, können mit sichtbarem Licht nicht mehr abgebildet werden. Für die Analyse von Nanoschichten kommt daher nur höherenergetische Strahlung in Frage. Die Reflexionen an den einzelnen Polymer- oder

³ Der Reflexionskoeffizient ist das Amplitudenverhältnis des E-Feldes von reflektierter zu einfallender Welle.



Abbildung 3.8: Die Probenanalyse mittels Röntgenreflektivität kann auf zwei Wegen erfolgen. a) Die energiedispersive Röntgenreflektivität verwendet ein breites Spektrum, das unter einem festen Einfallswinkel θ auf die Probe trifft. Der Detektor registriert energieaufgelöst die Anzahl der reflektierten Photonen. b) Der Theta-2Theta-Scan verwendet nur eine feste Photonenenergie. Da die Strahlenquelle für gewöhnlich fest ist, wird die Probe um den Winkel θ gedreht. Der Detektor muss um den Winkel 2 θ gedreht werden, um die Intensität der reflektierte Strahlung zu ermitteln.

Goldschichten interferieren miteinander und erzeugen ein charakteristisches Reflexionsbild. Je nach verfügbarer Strahlquelle gibt es zwei Möglichkeiten. Die eine verwendet ein breites Röntgenspektrum und ermittelt so die Wellenlängen, die für einen festen Einfallswinkel die Interferenzbedingung erfüllen (vgl. Abb. 3.8a). Alternativ wird eine diskrete Wellenlänge genutzt und der Einfallswinkel variiert (vgl. Abb. 3.8b). Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden mit Synchrotronstrahlung durchgeführt, die vom Speicherring BESSY II des Helmholtz-Zentrums Berlin bereitgestellt wurde. Unter Verwendung eines Monochromators⁴ sind beide Messmethoden möglich. Vor der Auswertung müssen die Messdaten korrigiert werden. Bei festem Einfallswinkel wird ein energieauflösender Detektor mit 4000 Kanälen verwendet, denen die entsprechenden Energien zugeordnet werden können. Diese Eichung wird über die Röntgenfluoreszensspektren einiger bekannter Stoffe realisiert. Bei variablem Einfallswinkel, dem sogenannten Theta-2Theta-Scan, kommt ein Szintillationszähler⁵ zum Einsatz. Um eine mögliche Beschädigung dieses Detektors zu vermeiden, werden verschiedene Absorber verwendet. Dennoch wird der Detektor besonders bei hohen Zählraten gesättigt (vgl. Abb. 3.9). Bei sehr flachen Einfallswinkeln tritt zusätzlich der Effekt auf, dass ein Teil des Strahls die Probenoberfläche verfehlt. Beides muss in einer Intensitätskorrektur berücksichtigt werden.

⁴ Ein Monochromator isoliert eine diskrete Wellenlänge aus einem Spektrum. Hier wird der Bragg-Reflex eines Siliziumwafers bei einer Photonenenergie von 8774 eV verwendet.

⁵ Im Szintillationszähler absorbiert lichtdurchlässiges Material ionisierende Strahlung und emittiert ein Photon. Dieses wird über einen Photomultiplier verstärkt oder direkt von einer Photodiode registriert.



Abbildung 3.9: Sättigungsverhalten des Szintillationsdetektors: Ein Spalt begrenzt den homogenen Primärstrahl und definiert damit die Anzahl der Photonen pro Sekunde. Beim Öffnen des Spaltes zeigt der Detektor unter Verwendung der Absorber 1 oder 2 (Abs1 bzw. Abs2) einen linearen Anstieg der Zählrate. Ohne Absorber (Abs0) ist der Anstieg nur für kleine Spaltbreiten konstant und fällt dann ab. Die Gerade (Abs0lin) durch die ersten Werte entspricht dem erwarteten Verlauf. Aus dem Verhältnis der beiden Graphen ergibt sich die Korrekturfunktion.

Kapitel 4

Präparation und Charakterisierung von Nanostrukturen

4.1 Grundlagen

Ein Ziel dieser Arbeit ist, Nanostrukturen mit reproduzierbaren Eigenschaften herzustellen. Die Proben sollen möglichst glatte und parallele Schichten aus Goldpartikeln enthalten. Mit Hilfe geeigneter Zwischenschichten aus Polyelektrolyten sollen die Goldschichten auf bekanntem Abstand gehalten werden. Die wesentliche Herausforderung dabei ist die Herstellung von Schichten mit geringer Rauheit und bekannter Dicke.

4.1.1 Substrate

Die Präparation von Nanostrukturen stellt besondere Anforderungen an das Substrat. Soll eine wenige Nanometer starke Schicht auf Oberflächenrauheit untersucht werden, muss die Oberfläche des Substrates entsprechend glatt sein. Als Grundlage für die Beschichtung kommen mehrere Materialien in Frage.

Kalk-Natron-Glas Kalk-Natron-Glas ist ein umgangssprachlich einfach als *Glas* bezeichneter amorpher Feststoff. Es wird durch eine nichtkristalline Struktur aus Siliziumdioxid gebildet, in die Moleküle von Natrium- und Kalziumoxid eingebunden sind. Mit dem Float-Verfahren¹ hergestelltes Glas ist sehr glatt. Untersuchte Objektträger der Firma Marienfeld zeigten jedoch keine einheitliche Oberflächenbeschaffenheit. Oft ist die Oberfläche von kleinen Objekten übersät, bei denen es sich wahrscheinlich um Kristallite handelt. Diese überragen die Oberfläche um einige Nanometer (vgl. Abb. 4.2a). Da das Glas Strahlung unterhalb von 300 nm Wellenlänge vollständig absorbiert, sind optische

¹ Beim Float-Verfahren kühlt die zähflüssige Glasschmelze auf flüssigem Zinn ab und erhält dadurch eine sehr glatte Oberfläche.



Abbildung 4.1: Transmission der Substrate im UV-vis: Quarzglas zeigt nur durch Reflexion bedingte Transmissionsverluste. Normales Glas wird bei etwa 300 nm undurchlässig. Die Transmission von Glimmer fällt mit sinkender Wellenlänge über das gesamte Spektrum kontinuierlich ab.

Untersuchungen von Schichten auf Glas im UV-nahen Bereich nicht möglich (vgl. Abb. 4.1).

Quarzglas Quarzglas wird auch als Silica bezeichnet, da es aus reinem Siliziumdioxid aufgebaut ist. Hergestellt wird es, indem natürlich vorkommender Quarz aufgeschmolzen wird. Bei der Erstarrung bildet sich wie bei normalem Glas eine amorphe Struktur. Durch Polieren lässt sich eine sehr glatte Oberfläche erzielen, deren quadratische Rauheit (engl. root mean square - kurz RMS) unterhalb eines Nanometers liegt (vgl. Abb. 4.2b). Quarz-glas hat außerdem den Vorteil, dass es für das gesamte optische Spektrum durchlässig ist (vgl. Abb. 4.1).

Silizium Siliziumwafer werden aus einem gezüchteten Silizium-Monokristall herausgesägt, geschliffen und poliert. Die Oberflächenrauheit ist mit gutem Quarzglas vergleichbar oder übertrifft dieses noch (vgl. Abb. 4.2c). Für die Herstellung polyelektrolytischer Schichtsysteme ist dotiertes Silizium besonders geeignet, da die erste Polymerschicht auf Grund elektrostatischer Anziehung besser an der Oberfläche haftet. Nachteilig ist, dass Silizium kein Licht transmittiert und optische Messungen demnach auf Reflexionsmessungen beschränkt sind.



(c) Siliziumwafer

(**d**) Glimmer

Abbildung 4.2: AFM-Aufnahmen der Substrate auf $10 \times 10 \mu m^2$: a) Kalk-Natron-Glas enthält viele Einschlüsse, die die restliche Oberfläche um bis zu 25 nm überragen. Die Rauheit steigt dadurch auf 0.6 nm. b) Die Oberfläche von Quarzglas ist mit einer Rauheit von 0.2 nm sehr glatt. Die feine Wellenstruktur ist auf störende Einflüsse während der Messung zurückzuführen. c) Siliziumwafer sind auf Grund ihrer Herstellung sehr glatt. Die Rauheit beträgt 0.5 nm. d) Das Auflösungsvermögen des verwendeten AFMs beträgt 0.05 nm. Da die Rauheit einer Glimmeroberfläche unterhalb dieses Wertes liegt, zeigt die Aufnahme fast nur Rauschen.

Glimmer Das natürlich vorkommende Mineral Glimmer (engl. Mica) ist ein Schichtsilikat. Es setzt sich im Wesentlichen aus Silizium, Sauerstoff und Aluminium zusammen und bildet eine geschichtete Kristallstruktur. Der als Substrat verwendbare Glimmer ist durchsichtig, aber von grau-brauner Färbung. Licht wird stärker absorbiert als es bei normalem Glas der Fall ist (vgl. Abb. 4.1). Weitere Merkmale von Glimmer sind die geringe Härte – es lässt sich mit dem Fingernagel einritzen – und seine Elastizität. Bei starker Biegung lösen sich die einzelnen Schichten voneinander, es kommt jedoch nicht zum Bruch. Durch Abziehen der oberen Schicht mit Hilfe von Klebeband wird im Idealfall eine einzige Kristallebene freigelegt, deren Rauheit im Subnanometerbereich liegt (vgl. Abb. 4.2d). Nach dieser Vorbehandlung ist keine weitere Reinigung nötig.

4.2 Herstellung stratifizierter Nanoschichten

Das Layer-by-Layer-Verfahren eignet sich sehr gut, um Multischichtsysteme aus Polyelektrolyten und Gold-Nanopartikeln herzustellen. Die einzelnen Schichten können mittels Dip- oder Spincoating auf die Probenoberfläche aufgebracht werden. Obwohl auf der Molekülebene dieselben Prozesse ablaufen, zeigen sich zwischen den Verfahren zum Teil deutliche Unterschiede. Ein Vergleich der beiden Verfahren soll hier aufgestellt werden.

4.2.1 Vergleich gedippter und gespinnter Polymerschichten

Vorversuche haben gezeigt, dass die Gold-Nanopartikel für das Spincoating ungeeignet sind. Sie werden daher bei gedippten und gespinnten Proben in ähnlicher Weise aufgebracht (siehe Abschnitt 3.3). Der wesentliche Unterschied besteht also in der Aufbringung der Polymere. In diesem Versuch wurden die Parameter Rauheit, Oberflächenstruktur und Schichtdicke betrachtet.

Experiment Zwei gereinigte, mit PEI vorbehandelte Siliziumsubstrate wurden mit acht Doppellagen PSS/PAH beschichtet. Die Beschichtung erfolgte bei der ersten Probe mit Hilfe eines Dip-Roboters und bei der zweiten mittels Spincoating. Die Konzentrationen der verwendeten Lösungen wurden dem jeweiligen Verfahren angepasst (siehe Tab. 4.1).

	Dipcoating	Spincoating
PSS	0.02%	0.1%
PAH	0.01%	0.1%

Tabelle 4.1: Konzentration der Polymerlösungen (Angaben in Massenprozent)

Resultate Zunächst wurde die Probendicken mit dem AFM bestimmt. Die Werte schwankten geringfügig, zeigten jedoch keine Abhängigkeit von der Messposition. Die acht Dop-



Abbildung 4.3: AFM-Aufnahmen von acht Doppellagen auf Silizium auf $10 \times 10 \mu m^2$: (a) zeigt die Oberfläche einer achtlagigen Polymerschicht, die mittels Dipcoating hergestellt wurde. Die Farbskalierung entspricht einer Höhendifferenz von 10 nm. Die Maximalhöhe beträgt 35 nm und die Rauheit 1.12 nm. (b) zeigt die Oberfläche einer identischen aufgebauten Probe, die am Spincoater hergestellt wurde. Die Skalierung entspricht 5 nm und das Maximum liegt bei 10 nm. Die Rauheit beträgt 0.44 nm.

pellagen PSS/PAH waren durchschnittlich 17.5 nm (Dipcoating) bzw. 17.2 nm (Spincoating) stark. Deutlicher unterscheiden sich die Oberflächen der beiden Proben (vgl. Abb. 4.3). Die Höhenunterschiede der Polymeroberfläche sind bei der am Spincoater hergestellten Probe etwa halb so groß wie die der gedippten. Die Rauheiten betragen 0.44 nm bzw. 1.12 nm. Die Anzahl der lokalen Erhebungen ist bei der gedippten Probe größer. Weiter sind diese Erhebungen mit bis zu 35 nm etwa dreimal höher als die auf der gespinnten Probe. Ein ähnliches Bild zeigt sich in den Detailaufnahmen. Die Rauheiten von 0.47 nm (Spincoating) und 0.94 nm (Dipcoating) unterscheiden sich nach wie vor um den Faktor 2. Gleiches gilt für die Höhenunterschiede der Oberflächen. Da auf den hier untersuchten Flächen keine großen lokalen Erhebungen vorliegen, sind die maximalen Höhen mit 10 nm bzw. 12 nm etwa gleich. Der Unterschied beider Proben wird auch in der Struktur deutlich. Während die gedippte Probe eine recht gleichmäßige Oberfläche zeigt, sind im Phasenbild der gespinnten Probe sehr viele kleine Aggregate zu erkennen (vgl. 4.4).

Diskussion Sowohl Dip- als auch Spincoating ermöglichen es, Polymerschichten mit zuverlässig reproduzierbarer Schichtdicke herzustellen. Limitierend für die Schichtdicke sind die freien Oberflächenladungen, an die sich die gelösten Polymere anlagern können. Die Dicke hängt demnach nicht der Art der Aufbringung ab. Beiden Verfahren zeigen jedoch deutliche Unterschiede in der Rauheit. Die beim Dipcoating auftretende höhere Anzahl von lokalen Erhebungen kann zwei Ursachen haben. Die eine ist die Dauer der Probenherstellung von etwa acht Stunden. In diesem Zeitraum kann das PSS große Aggregate bilden, die sich auf der Oberfläche absetzen.[17] Um diesem Effekt entgegen-



(c) Spincoating

(d) Phasenbild

Abbildung 4.4: AFM-Aufnahmen und Phasenbilder von 8 DL auf Silizium auf $1 \times 1 \mu m^2$: (a) zeigt die Oberfläche einer achtlagigen Polymerschicht, die mittels Dipcoating hergestellt wurde. Die Farbskalierung entspricht einer Höhendifferenz von 10 nm. Die Maximalhöhe beträgt 12 nm und die Rauheit 0.94 nm. (b) ist das zugehörige Phasenbild. Die homogene Farbe lässt auf eine gleichmäßige Oberflächenbeschaffenheit schließen, die frei von scharfen Konturen ist. (c) zeigt die Oberfläche einer identischen Probe, die am Spincoater hergestellt wurde. Die Skalierung entspricht 5 nm und das Maximum liegt bei 10 nm. Die Rauheit beträgt 0.47 nm. (d) Im Phasenbild zeichnen sich die Ränder von eng beieinander liegenden Aggregaten ab. zuwirken, werden beim Dipcoating geringere Polymerkonzentrationen verwendet. Die zweite Theorie geht davon aus, dass die PSS-Aggregate immer vorhanden sind. Rotiert die Probe, könnte ein Großteil von ihnen heruntergeschleudert werden, bevor sie sich an der Oberfläche festsetzen. Da die Reibungskraft der umströmenden Flüssigkeit proportional zum Radius des betreffenden Partikels ist, die elektrostatischen Bindungskräfte jedoch als konstant angenommen werden, erklärt das eine bevorzugte Aussonderung der großen Aggregate beim Spincoating. Dass die Rauheit beim Dipcoating auch ohne die lokalen Erhebungen deutlich höher ist, lässt sich mit den unterschiedlichen Konzentrationen der verwendeten Polymerlösungen begründen. Eine hohe Konzentration begünstigt die Bildung von Aggregaten. Aus den AFM- und Phasenbildern (vgl. Abb. 4.4) geht hervor, dass auf der gedippten Probe Polymerflocken zu erkennen sind, während beim Spincoating die Oberfläche aus kleinen Aggregaten gebildet wird. Die Aggregate können auf Grund ihrer kompakten Form die vorhandenen Zwischenräume besser füllen und somit die Rauheit senken.

4.2.2 Vergleich der Multischichtproben mit Gold-Nanopartikeln

Wie sich die Wahl des Herstellungsverfahrens auf die Polymerschichten auswirkt, ist nun bekannt. Im folgenden Versuch wurden zwei Multischichtproben verglichen, die am Dip-Roboter bzw. Spincoater hergestellt wurden.

Experiment Am Spincoater wurde auf einem Glimmer-Substrat eine Goldprobe hergestellt, deren Schichtabfolge mit einer bereits bestehenden gedippten Probe vergleichbar ist. Bei beiden folgten nach der Grundierung mit PEI vier Wiederholeinheiten, die sich aus jeweils acht (Spin) bzw. zehn (Dip) Doppelschichten PSS/PAH und einer Gold/PAH-Schicht zusammensetzen. Für die Doppelschichten der gedippten Probe wurden verschiedene Salzkonzentrationen verwendet. Zwischen jeweils drei Schichten mit einer normalen Salzkonzentration von 0.5 M wurden vier Doppelschichten PSS/PAH gedippt, deren Lösungen 0.5 mM Natriumchlorid enthielten.

Resultate Die Probenanalyse erfolgte mit Hilfe der Röntgenreflektivität (vgl. Abb. 4.5). Das Beugungsbild der am Spincoater erstellten Probe M5 zeigt Bragg-Peaks bis zur sechsten Ordnung und die eng beieinander liegenden Kiessig-Fringes. Aus den Abständen der Peaks lassen sich die Distanzen der Reflexionsebenen bestimmen. Diese betragen rund 19.4 nm und beschreiben den Abstand der Goldschichten. Mit Hilfe der Kiessig-Fringes lässt sich eine Probendicke von etwa 130 nm ermitteln. Während die gespinnte Probe vergleichsweise scharfe Bragg-Peaks erzeugt, sind die Peaks der gedippten Probe VIII eher breit und liegen weiter auseinander. Für die Abstände der Goldschichten errechnet sich in diesem Fall ein Wert von 13.2 nm. Die deutlich ausgeprägten Kiessig-Fringes lassen auf



Abbildung 4.5: Röntgenreflexionsbilder der Proben M5 und VIII bei einer Energie von 8774.6 eV: a) Die mittels Spincoating hergestellte Probe zeigt klar definierte Bragg-Peaks bis zur sechsten Ordnung, die auf Interferenzen der Reflexe an den regelmäßig angeordneten Goldschichten zurückzuführen sind. Aus den kleineren Oszillationen, den sogenannte Kiessig-Fringes, lassen sich Informationen über die Gesamtdicke der Probe sowie deren Rauheit gewinnen. Der Fit beschreibt die theoretischen Röntgenbeugung an einem idealisierten Schichtmodell. b) Die mit Hilfe des Dipcoatings hergestellte Probe zeigt vier Bragg-Reflexe und sehr gut ausgeprägte Kiessig-Fringes. Die größeren Abstände der Peaks lassen auf einen geringeren Abstand der Goldschichten schließen.

eine Gesamtschichtdicke von 108 nm schließen.

Diskussion Beide Proben zeigen ähnliche Reflexionsdaten, die sich jedoch qualitativ unterscheiden. Dass die gedippte Probe trotz der zehn Zwischenschichten dünner ist, als die gespinnte Probe, liegt an den verwendeten Salzkonzentrationen der Polymerlösungen. Während die Dicke der jeweils drei Doppelschichten mit den bisher ermittelten Werten übereinstimmen sollte, sind die vier mit nahezu salzfreien Lösungen hergestellten Doppellagen von sehr geringer Dicke. Die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Salzkonzentration wurde bereits von Lvov und Decher nachgewiesen.[18] Die Ionen des gelösten Salzes schirmen die Oberflächenladungen der gelösten Polyelektrolyte ab. Dadurch nehmen die Abstoßungskräfte entlang der Polymerkette ab und die zuvor gestreckten Ketten liegen nun verknäuelt vor. Wenn sich diese Polymere ablagern, entstehen dicke Schichten von geringer Dichte, während die gestreckten Ketten dünne Schichten hoher Dichte bilden.[19, 20] Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Dicke der zehn gemischten Doppellagen einer Dicke von sechs bis acht normalen Doppelschichten gleichkommt.

Die Breite der Bragg-Peaks nimmt zu, je mehr die Lage der Nanopartikel aus der Idealebene abweicht. Dieses Verhalten wird maßgeblich durch die darunterliegenden Polymerschichen bestimmt. Die bereits nachgewiesene größere Rauheit der gedippten Polymerfilme wird hier durch die breiteren Bragg-Peaks bestätigt. Die Grenzflächen am Substrat-



Abbildung 4.6: Die linke Abbildung zeigt die Elektronendichten der Probe M5 und VIII im Schnitt durch die Probenhöhe. Die Peaks entsprechen den Schichten der elektronenreichen Gold-Nanopartikel, die Minima den Zwischenschichten aus Polyelektrolyten. Im rechten Bild ist der schematische Aufbau einer Multischichtprobe dargestellt. Die sich abwechselnden Schichten aus PSS/PAH bzw. Goldpartikeln stimmen mit dem Modell der Elektronendichte überein.

übergang und zur Luft müssen jedoch vergleichsweise glatt sein, da die Kiessig-Fringes bei dieser Probe sehr gut zu erkennen sind. Deren starke Ausprägung kann allerdings auch aus den unterschiedlichen Materialien resultieren. Während die gespinnte Probe ein Glimmersubstrat verwendete, war es bei der gedippten ein Glassubstrat.

Aus Breite und Intensität der Bragg-Peaks kann die Elektronendichte einer Reflexionsebene ermittelt werden. Da die Goldatome deutlich schwerer als die Atome der Polymere sind, ist die Elektronendichte mit der Verteilung der Gold-Nanopartikel äquivalent (vgl. Abb. 4.6). Die Intensität der Peaks gibt Auskunft über den Goldanteil pro Schicht. Der Füllfaktor der Multischichten beträgt bei der gespinnten Probe M5 3.5 Prozent und bei der gedippten Probe VIII 4.3 Prozent. Diese Werte geben den Volumenanteil von Goldpartikeln im Gesamtvolumen an. Da die Goldpartikel nicht über das gesamte Volumen verteilt, sondern in Ebenen angeordnet sind, kann eine zweidimensionale Packungsdichte bestimmt werden. Für die gedippte Probe beträgt diese 20 Prozent und für die gespinnte 16 Prozent. Das heißt, etwa jeder fünfte mögliche Platz im idealen, zweidimensionalen Gitter ist besetzt (vgl. Abb. 4.7). Diese Belegungsdichte ließ sich auch auf einer anderen, mit dem AFM untersuchten Vergleichsprobe nachweisen (vgl. Abb. 4.8).

4.2.3 Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass sowohl Dip- als auch Spincoating geeignet sind, Nanostrukturen mit reproduzierbaren Eigenschaften herzustellen. Jedoch erwies sich das Spincoating als das bessere der beiden Verfahren, da die auf diesem Weg hergestellten Polymerschichten deutlich glatter sind. Dadurch sind in Multischichtsystemen diskretere Schichten aus



Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der Packungsdichte: Aus den Röntgendaten geht hervor, dass nur etwa jeder fünfte Platz einer ideal dichten Packungsebene mit einem Gold-Nanopartikel besetzt ist.



(a) AFM-Aufnahme

(b) Phasenbild

Abbildung 4.8: AFM-Aufnahme von Gold-Nanopartikeln auf 410×410 nm²: a) Die Oberfläche ist nur teilweise von den runden Nanopartikeln bedeckt. Die Markierung im linken unteren Bildrand entspricht einer Länge von 20 nm. Die Partikel haben einen Durchmesser von 10 nm, werden jedoch durch die ebenfalls 10 nm breite AFM-Spitze doppelt so groß abgebildet. b) Im Phasenbild treten die unterschiedlichen Materialeigenschaften deutlich hervor. Die sehr hellen Bereiche sind auf Fehlfunktionen des Gerätes zurückzuführen. Nanopartikeln möglich. Die Herstellungszeit einer Doppelschicht PSS/PAH beträgt am Spincoater je nach Luftfeuchtigkeit anderthalb bis zwei Minuten. Durch die rasche Verarbeitung der Polymerlösungen wird die Bildung großer PSS-Aggregate verhindert oder die existierenden Aggregate werden durch die Rotation der Probe von der Oberfläche geschleudert. Das selbe gilt jedoch auch für die Nanopartikel. Der beim Spincoating entstehende Lösungsfilm enthält weitaus weniger Nanopartikel, als für eine ausreichend gute Beschichtung nötig wäre. Die Goldschichten müssen also immer durch lange Einwirkzeiten mittels Dipping oder Auftropfen aufgebracht werden. Der Verbrauch an Polymeren ist bei beiden Verfahren etwa gleich. Das Spincoating kommt mit einem Lösungstropfen pro Polymerschicht aus, benötigt aber eine etwa zehnmal höhere Konzentration. Eine Gegenüberstellung beider Verfahren ist in Tabelle 4.2) zu finden.

	Dipcoating	Spincoating
Herstellungszeit 8 DL	8 h	16 min
Polymerkonzentrationen	0.01 %	0.1 %
PSS-Aggregate	häufig	selten
Schichtdicke 8 DL (AFM)	17.5 nm	17.2 nm
Rauheit von 8 DL PSS/PAH	1.0 nm	0.5 nm
Verarbeitung von Goldlösung	möglich	nicht möglich

 Tabelle 4.2: Vergleich des Dip- und Spin-Verfahrens anhand der Proben- und Herstellungsparameter

4.3 Versuchsreihen

Mit Hilfe des Spincoating-Verfahrens können viele Proben in kurzer Zeit hergestellt werden. Da die äußeren Einflüsse über den Herstellungszeitraum als konstant angesehen werden können, ist die Erstellung mehrerer Versuchsreihen möglich. Neben der Rauheit ist die Schichtdicke einer Probe ein entscheidendes Merkmal. Um die Schichten der Nanopartikeln auf wohldefiniertem Abstand zu halten, muss die Schichtbildung mit Polymeren genau bekannt sein. Die Parameter Konzentration und Salzgehalt der Polymerlösungen wurden bereits in hier nicht aufgezeigten Vorversuchen optimiert. Untersucht wurde der Einfluss geänderter Arbeitsschritte- bzw. -zeiten sowie die Auswirkung einer variierten Konzentration der Goldlösungen.

4.3.1 Schichtdicke von Multilagen

Bei dem Layer-by-Layer-Verfahren werden abwechselnd positiv und negativ geladene Polyelektrolyt-Schichten abgelagert. Die resultierende Gesamtschichtdicke wird demnach sowohl von der Dicke jeder Einzelschicht als auch deren Anzahl bestimmt. Um nicht auf wechselnde Oberflächenladungen Rücksicht nehmen zu müssen, werden je eine PSS- und



(a) 1 Doppellage

(**b**) 2 Doppellagen

(c) 8 Doppellagen

Abbildung 4.9: AFM-Aufnahmen der Proben S1, S2 und S8 auf $10 \times 10 \mu m^2$: Die Oberflächenstruktur und -rauheit ist bei allen Proben nahezu identisch. Unter Ausschluss der in a) weiß dargestellten lokalen Erhebungen liegt die Rauheit jeweils unter 0,5 nm. Die Farbskala in c) gilt für alle Abbildungen.

PAH-Schicht zu einer Doppellage (DL) zusammengefasst. Im folgenden Experiment wurde untersucht, wie die Gesamtdicke von der Anzahl der Doppelschichten abhängt.

Experiment Acht gereinigte Siliziumsubstrate wurden mit 1% iger PEI-Lösung im Spincoater bei 3000 Umdrehungen pro Minute vorbehandelt. Anschließend wurden bei gleicher Drehzahl abwechselnd 0.1% ige PSS- und PAH-Lösungen aufgeschleudert. Der NaCl-Gehalt beider Lösungen lag bei je einem Mol pro Liter. Die acht Proben wurden unmittelbar nacheinander hergestellt, beginnend mit einer bis hin zu acht Doppelschichten.

Resultate Als erstes wurden alle acht Proben mit dem AFM untersucht. Zum einen wurde damit nachgewiesen, dass es tatsächlich zur Schichtbildung kam. Zum anderen ließ sich die Oberfläche so auf Rauheit und Homogenität analysieren. Eine Probe wird als homogen angesehen, wenn deren Oberfläche an allen gemessenen Stellen etwa gleiche Struktur und Rauheit aufweist. Starke Schwankungen dieser Parameter hätten eine inhomogene Schichtdicke zur Folge, die zu abweichenden Messwerten führen könnte. Dieser Fall konnte jedoch bei allen Proben ausgeschlossen werden. Wie Abbildung 4.9 zu entnehmen ist, waren die Probenoberflächen sehr glatt. Anschließend wurden die Proben geritzt und das Höhenprofil aufgenommen (vgl. Abb. 4.10). Dabei zeigte der Vergleich einer Messung vom Randbereich der Probe und einer aus der Nähe des Drehzentrums keinen signifikanten Unterschied. Die Höhendifferenzen mehrerer Stellen wurde gemittelt und über die Anzahl der Doppellagen aufgetragen. Erwartungsgemäß zeigte sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Schichtanzahl und der Gesamtdicke der Probe (vgl. Abb. 4.11). Bei wenigen Doppellagen streuen die AFM-Werte auf Grund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses relativ stark.

Deshalb wurden die Proben in einer zweiten Messreihe mit Hilfe der Ellipsometrie untersucht. Die Daten basieren auf einem Probenmodell, das sich aus dem Siliziumsubstrat,


Abbildung 4.10: AFM-Aufnahme der Probe S8 (8 DL) auf $30 \times 13 \mu m^2$ und deren Höhenprofil entlang einer Linie. Die roten Markierungen in b) entsprechen einem Abstand von 17.5 nm.



Abbildung 4.11: Verlauf der Schichtdicke abhängig von der Anzahl der Doppellagen: Je nach Messmethode ergeben sich für eine Doppellage Dicken von 1.99±0.08 nm (AFM), 2.54±0.24 nm (Ellipsometer) bzw. 2.74±0.10 nm (Röntgenbeugung). Da die Anfangsschichtdicke durch die PEI-Schicht bestimmt ist, verlaufen die Ausgleichsgeraden nicht durch den Ursprung.



Abbildung 4.12: Energiedispersive Röntgenmessung der Probe S8 (8 DL): Je flacher der Einfallswinkel ist, desto größer wird der Abstand der Energien, bei denen destruktive Interferenz auftritt. Aus dem Mittelwert der Abstände ergibt sich nach Gl. 4.3.1.3 für beide Winkel eine Schichtdicke von rund 25.0 nm. Die Einhüllende des Interferenzspektrums zeigt den Verlauf eines Bremsspektrums, wie es für Röntgenstrahlen typisch ist. Der Bereich geringerer Energien wurde jedoch von den Absorbern herausgefiltert. Der Peak bei 0 eV ist ein vom Detektor generiertes Signal und hat hier keine Relevanz.

einer Schicht Siliziumdioxid und den Polymerschichten zusammensetzte. Die Dicke der Oxidschicht wurde zuvor ellipsometrisch bestimmt und beträgt 3.8 nm. Der zu erwartende lineare Verlauf ist erst ab der vierten Doppellage deutlich zu erkennen (vgl. Abb. 4.11). Aus den Anstiegen der Regressionsgeraden ergeben sich bei der AFM-Messung rund 2.0 nm und mit der Ellipsometrie 2.5 nm Dicke pro Doppelschicht. Da die Werte stark voneinander abweichen, soll eine Referenzmessung mittels Röntgenbeugung die Zuverlässigkeit beider Verfahren klären.

Zunächst wurden die Proben mit weißem Röntgenlicht untersucht und das entstehende Reflexionsspektrum aufgenommen. Je nach Einfallswinkel θ ergibt sich ein charakteristisches, energieabhängiges Beugungsbild (vgl. Abb. 4.12). Es entsteht aus der Interferenz



Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der Röntgenreflektivität: Der Wellenvektor k eines einfallenden Röntgenphotons wird an einer Ebene des reziproken Gitters reflektiert. Die Änderung von k zu k' wird als Übertrag des Wellenvektors Δq bezeichnet. Stimmt Δq mit dem reziproken Gittervektor überein, kommt es zu konstruktiver Interferenz (Laue-Bedingung).

zweier Teilstrahlen, die von der Probenoberfläche bzw. der Substratoberfläche reflektiert werden (vgl. Abb. 4.13). Der Abstand d beider Grenzflächen berechnet sich nach der Formel

$$d = \frac{2\pi}{\Delta q} \tag{4.3.1.1}$$

 Δq ist der Übertrag des Wellenvektors. Er ist direkt proportional zur Energie E

$$q = \frac{2\pi E \sin \theta}{hc} \tag{4.3.1.2}$$

h ist das Planck'sche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit. Damit gilt

$$d = \frac{hc}{\Delta E \sin \theta} \tag{4.3.1.3}$$

Aus den in Abb. 4.12 dargestellten Daten lassen sich die Energien ablesen. ΔE ist die Differenz zweier benachbarter Minima. Es ist zweckmäßig, die Abstände der Minima zu betrachten, da die Maxima breiter und daher stärker verschoben sind. Diese Verschiebung resultiert aus der Überlagerung der Interferenzen mit der spektralen Intensitätsverteilung der Strahlungsquelle. Über ΔE wurde gemittelt und nach Gl. 4.3.1.3 die Schichtdicke *d* bestimmt. Bei den Proben mit bis zu drei Doppelschichten war nur ein Minimum zu erkennen. Um dennoch die Dicke bestimmen zu können, wurde mit monochromatischem Röntgenlicht ein Theta-2Theta-Scan durchgeführt. Die in Abb. 4.14 gezeigten Daten setzen sich aus drei Teilmessungen zusammen. Um den Detektor optimal auszunutzen, wurden diese Messungen mit unterschiedlich starken Absorbern angefertigt, anschließend skaliert und normiert. Nun wird ein Schichtmodell angenommen und dessen Röntgenbeugung theoretisch berechnet. Die Modellparameter werden solange variiert, bis die Rechnung mit den Messdaten möglichst gut übereinstimmt. Für die drei Proben S1, S2 und S3 wurden so Schichtdicken von $d_{S1} = 5.0$ nm, $d_{S2} = 8.6$ nm und $d_{S3} = 10.1$ nm ermittelt. Die Genauigkeit beträgt jeweils ± 0.1 nm.

Diskussion Der zu erwartende lineare Zusammenhang zwischen Anzahl der Doppelschichten und Gesamtschichtdicke ließ sich sehr gut nachweisen. Es zeigte sich außerdem, dass die Polymerschicht auf der gesamten Substratfläche homogen war und der Abstand zum Drehzentrum keinen Einfluss hatte. Mit Ausnahme der winkelaufgelösten Röntgenbeugung erwiesen sich jedoch alle Analyseverfahren als ungeeignet, wenn es um die Bestimmung sehr geringer Schichtdicken ging. Zum einen ist das darauf zurückzuführen, dass das Höhenprofil der Proben selbst im Idealfall um zwei bis drei Nanometer um den Mittelwert schwankt (vgl. Abb. 4.9). Das Verhältnis von Rauheit zu Schichtdicke ist also sehr groß, da beide in derselben Größenordnung liegen. Dadurch streuen die AFM-Werte bei kleinen Schichtdicken sehr stark. Dass mit dem AFM bestimmten Schichtdicken generell dünner ausfallen als die der Referenzmessungen kann auf die Messmetho-



Abbildung 4.14: Theta-2Theta-Scan der Probe S2 (2 DL) bei 8774 eV: Die Daten setzen sich aus drei Teilmessungen zusammen, die aneinander angepasst und normiert wurden. Der Fit zeigt die berechnete Reflektivität eines Schichtmodells, für das eine Schichtdicke von 8.6 nm angenommen wurden.

de zurückzuführen sein. Wenn beim Ritzen Rückstände der Polymere auf dem Substrat bleiben, führt das zu geringeren Dicken, als tatsächlich vorhanden sind. Im Fall der Ellipsometrie ist das Auflösungsvermögen des Messgerätes von entscheidender Bedeutung. Da die zu messende Schichtdicke etwa 100 mal kleiner als die Wellenlänge des Lichts ist, ändert sich die Polarisation nur minimal. Im Falle der Ellipsometrie liegt hier also eine weitere mögliche Fehlerquelle. Die energiedispersive Röntgenbeugung stößt erst mit der spektralen Breite der Röntgenquelle an ihre Grenzen. Der verwendete Detektor lässt Intensitätsminima zwischen 8 keV und 20 keV erkennen. Aus Gl. 4.3.1.3 folgt, dass die Dicke *d* antiproportional zur Energiedifferenz ΔE ist. Schichtdicken unterhalb von etwa 6 nm führen zu Abständen der Energieminima, die außerhalb des detektierbaren Bereichs liegen. Diese Dicken sind daher nicht mehr nachweisbar.

Der Nachteil der Röntgenbeugung ist eine mögliche Beeinflussung der Probe durch sehr lange Belichtungszeiten. Nach einer energiedispersiven Messung an der Probe S8 zeigten sich Veränderungen an der Oberfläche, die mit bloßem Auge zu erkennen waren. Auf dem AFM-Bild dieses Bereiches sind tropfenförmige Objekte zu erkennen, bei denen es sich wahrscheinlich um Polymer handelt, das durch thermische Einwirkung geschmolzen und anschließend wieder erstarrt ist (vgl. Abb. 4.15). Die Tropfen bedecken etwa die Hälfte der Oberfläche und sind mit 30 bis 40 Nanometern doppelt so hoch, wie die ursprüngliche Schicht dick war. Da das Polymervolumen offensichtlich konstant blieb, hat sich auch die mittlere Schichtdicke nicht verändern können. Diese Messwerte müssen also nicht verworfen werden. Lediglich die Rauheit nahm im hier betrachteten Bereich drastisch zu. Da



Abbildung 4.15: AFM-Aufnahme der Probe S8 nach den Röntgenmessungen auf $10 \times 10 \mu m^2$: Die in Abb. 4.9 erkennbare geschlossene Polymerschicht wurde im Messbereich vollständig zerstört. Auf dem teilweise wieder sichtbaren Substrat befinden sich tropfenförmige Polymeransammlungen mit einer Höhe von 30 bis 40 Nanometern. Die Herkunft der bis zu 100 Nanometer hohen, hell dargestellten Erhebungen ist unklar. Möglicherweise handelt es sich um aufgefaltete Polymerschichten oder einen Abbildungsfehler des AFMs.

die anderen Proben keine Beeinflussungen durch die Röntgenmessung zeigten, kann hier von einer Ausnahme ausgegangen werden, die aus der ungewöhnlich langen Belichtungszeit resultierte.

Nun bleibt zu klären, warum die winkelaufgelöste Röntgenbeugung trotz der offensichtlich unscharfen Reflexionsebenen derart klare Ergebnisse liefert. Im Gegensatz zu optischen Verfahren wird die Röntgenstrahlung nicht an Grenzflächen, sondern an den Elektronen gestreut. Da die Strahlung eine Fläche ausleuchtet, ergibt sich so eine mittlere Elektronendichte. Eine ideal glatte Probe unterscheidet sich von einer rauhen nur insofern, dass die Elektronendichte einen Gradienten senkrecht zur Oberfläche aufweist. Für die Reflektivität *R* folgt daraus ein exponentieller Abfall, dessen Stärke mit der Rauheit σ verknüpft ist [21]:

$$R(q) = R_F(q)e^{-q^2\sigma^2}$$
(4.3.1.4)

Die Fresnel-Reflektivität R_F gibt die Rückstreuung einer perfekt glatten Oberfläche an und ist proportional zu q^4 . Der Vektor q ist in Gl. 4.3.1.2 definiert. Die Rauheit der Probenoberfläche beeinflusst demnach nur den Abfall der Intensität, nicht jedoch die Lage und Breite der Minima.

Das Schichtmodell, mit dem die Reflexionsdaten der Proben S1, S2 und S3 simuliert wurden, verwendete neben den oben genannten Schichtdicken Rauheiten zwischen $\sigma_{S1,xray} = 0.5$ nm und $\sigma_{S2,xray} = 1.0$ nm. Die Werte der AFM-Messungen liegen zwischen $\sigma_{S1,afm} = 1.0$ nm und $\sigma_{S2,afm} = 0.5$ nm. Dass eine Probe scheinbar zwei verschiedene Rauheiten besitzt, kann an den gemessenen Stellen liegen. Während die Röntgenbeugung die Oberfläche großflächig analysiert, sind es beim AFM nur $100 \,\mu m^2$. Da beide Verfahren Werte derselben Größenordnung ermittelten, kann ein Aufschmelzen der Polymerschichten hier ausgeschlossen werden.

Die unterschiedlichen Werte aller Messungen können neben den Gerätefehlern auch aus der Probe selbst resultieren. Die Probenherstellung erfolgte unter Verwendung wässriger Lösungen. Es ist also möglich, dass die Polymerschichten bei hoher Luftfeuchtigkeit Wasser aufnahmen und dadurch quollen bzw. bei trockener Umgebung wieder schrumpften. Es kann mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass der Wassergehalt unmittelbar nach der Herstellung am größten war. Die AFM-Messung wurde am Folgetag durchgeführt, die Ellipsometrie wenige Tage und die Röntgenbeugung einen Monat später. Ob es zu diesen Trocknungs- und Quellprozessen kommt und wie stark deren Auswirkung ist, soll der folgende Versuch zeigen.

4.3.2 Stabilität der Polymerschichten

Der vorherige Versuch zur Bestimmung der Schichtdicke von Multilagen warf die Frage auf, ob äußere Einflüsse die Probe verändern. Von zentraler Bedeutung sind die drei Größen Luftfeuchtigkeit, Temperatur und Dauer der Lagerung. Untersucht wurde, ob die Schichtdicke und die Oberflächenbeschaffenheit von diesen Faktoren beeinflusst wurden.

Experiment Es wurde eine zwei Monate alte Polymerprobe mit 20 Doppellagen auf Quarzglas ausgewählt. Die Probe lagerte vor der ersten Messung eine Woche bei etwa 20 Prozent Luftfeuchtigkeit und rund 20 °C Raumtemperatur. Schichtdicke und Oberflächenbeschaffenheit wurden mit dem AFM zunächst entlang eines Ritzes analysiert. Um sicherzugehen, dass die Folgemessungen an derselben Stelle durchgeführt werden können, wurde eine Markierung angebracht. Die so vorbereitete Probe wurde für die zweite Messung 30 Minuten bei 50 °C in Stickstoffatmosphäre getrocknet und anschließend untersucht. Danach wurde sie für die dritte Messung über denselben Zeitraum in 50 °C warmem Wasserdampf aufbewahrt. Der Zeitraum zwischen der Probenbehandlung und der Messung betrug maximal fünf Minuten.

Resultate Das AFM-Bild der gealterten Probe unterscheidet sich nicht von dem der neuen. Alterungsprozesse laufen demnach über einen größeren Zeitraum ab oder sind



Abbildung 4.16: AFM-Aufnahmen der Probe Q1 auf $1 \times 1 \mu m^2$: a) Die Rauheit Polymeroberfläche beträgt kurz nach der Herstellung 0.6 nm. Die flockenartige Anordnung der Polymere ist zu erkennen. b) Nach zwei Monaten Lagerung, sowie je halbstündiger Aufbewahrung bei 50 °C in trockener Stickstoff- bzw. gesättigter Wasserdampfatmophäre beträgt die Rauheit 1.1 nm. Gegenüber a) hat die Oberfläche an Struktur verloren, es zeigen sich jedoch keine deutlichen Unterschiede. Die Zunahme der Unschärfe und Rauheit kann an der Verwendung einer anderen AFM-Spitze liegen.

nicht an der Oberfläche erkennbar. Die Schichtdicke entlang eines Ritzes vom Rand zur Probenmitte zeigte außer den üblichen Schwankungen um zwei bis drei Nanometer keine Tendenz. Die Feststellung, dass die Dicke unabhängig vom Abstand zum Drehzentrum ist, bestätigt sich auch hier. An der Markierung betrug die Schichtdicke im Mittel 44.9 nm. An derselben Stelle wurden nach der Trocknung rund 45.6 nm und nach dem Dampfbad 45.1 nm gemessen. Die Werte weichen um weniger als zwei Prozent voneinander ab und liegen damit innerhalb der normalen Streuung. Falls es zum Quellen oder Schrumpfen der Probe kam, war die Änderung der Schichtdicke mit dem hier verwendeten Analyseverfahren nicht detektierbar. Anders verhält es sich mit der Oberfläche. Nach der Trocknung und Lagerung in Wasserdampfatmosphäre zeigen sich teils deutliche Unterschiede gegenüber den alten AFM-Bildern (vgl. Abb. 4.16). Die Verdopplung der maximalen Höhenunterschiede führte zu einem Anstieg der Rauheit von 0.6 nm auf 1.1 nm.

Diskussion Die Polyelektrolytschichten zeigten eine gute Langzeitstabilität. Die Resistenz gegenüber klimatischen Einflüssen ist insofern gegeben, dass die Schichtdicke konstant blieb. Für die Einbettung von Gold-Nanopartikeln ist das von Vorteil. Da Polymere als hochviskose Flüssigkeiten betrachtet werden können, müssten sie ihre Oberfläche und damit die Rauheit minimieren. Dass das hier nicht der Fall ist, kann zwei Ursachen haben. Ein möglicher Grund die Konfiguration des AFMs. Gegenüber der ersten Messung wurde eine andere Spitze und eine größere Schwingungsamplitude des Cantilevers verwendet worden. Ebenfalls denkbar ist die Ausdehnung von Wassereinschlüssen in der



Abbildung 4.17: AFM-Aufnahmen von 8 Doppellagen PSS/PAH auf Glimmer $(10 \times 10 \mu m^2)$: Die Probe im linken Bild wurde aus abgestandenen Polymerlösungen hergestellt. Das rechte Bild zeigt eine identisch aufgebaute Probe aus derselben Lösung, die zuvor mit Ultraschall behandelt wurden. Die an den Bildrändern dargestellten Farbskalen entsprechen einer Höhe von 0 nm bis 5 nm. Die weiß dargestellten Bereiche liegen in Höhen von bis zu a) 18 nm bzw. b) 20 nm. Deutlich ist die Abnahme dieser lokalen Erhebungen durch die Ultraschallbehandlung.

Schicht. Dadurch könnte die Oberfläche verändert werden. Jedoch ist dieser Fall eher unwahrscheinlich, da die damit verbundene Änderung der Schichtdicke nicht nachgewiesen werden konnte.

4.3.3 Ultraschallbehandlung der Polymerlösungen

Auf den Polymerproben sind meist lokal begrenzte Erhebungen zu finden, die ihren Ursprung in den Polymerlösungen haben. Gelöstes PSS neigt innerhalb von Minuten zur Aggregation.[17] Da die Verwendung von frischer bzw. alter Lösung keinen Unterschied zeigte, wurde der Einfluss einer vorherigen Ultraschallbehandlung untersucht.

Experiment Zwei Glimmersubstrate wurden mit PEI grundiert und anschließend mit acht Doppellagen PSS/PAH beschichtet. Für die erste Probe wurden alte Polymerlösungen verwendet, die etwa 24 Stunden ruhig lagerten. Vor Herstellung der zweiten Probe wurden dieselben Lösungen erst 20 Minuten im Ultraschallbad behandelt und danach aufgespinnt.

Resultate Die Untersuchungen am AFM zeigten zwei sehr ähnliche Proben (vgl. Abb. 4.17). Bei beiden setzte sich die Oberfläche aus drei Bestandteilen zusammen. Zu erkennen ist eine homogene, glatte Grundschicht. Darauf liegen fleckige, auf bis zu $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ausgedehnte Strukturen von 2 nm Höhe sowie wenige, lokal begrenzte Erhebungen von maximal 150 nm Durchmesser, die die restliche Oberfläche um bis zu 20 nm überragen. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Proben war die deutliche Abnahme dieser Erhebungen durch die Ultraschallbehandlung der Lösungen. Während sich deren Anzahl mindestens drittelte, blieb die Höhe nahezu konstant. Die Gesamtfläche und Anzahl der ausgedehnten Strukturen nahm ebenfalls ab, allerdings stiegt die Fläche jeder einzelnen an. Die Rauheit fiel von rund 0.60 nm auf etwa 0.45 nm ab.

Diskussion Der positive Einfluss der Ultraschallbehandlung war sehr gut nachzuweisen. Die Anzahl der lokalen Erhebungen nahm deutlich ab und mit ihr die gesamte Rauheit der Oberfläche. Zurückzuführen ist das auf die Zerstörung der in der PSS-Lösung vorhandenen Aggregate. Die Aggregatbildung von PSS ist seit langem bekannt.[17] Warum Polyelektrolyte trotz gleicher Ladungen aggregieren können, wird von Ise erklärt:

Die Polyelektrolyt-Lösung enthält neben den negativ geladenen Polyanionen eine entsprechende Anzahl von Gegenionen (hier Na⁺). Bei stark geladene Partikeln ist die Wechselwirkung so groß, dass sich die Gegenionen nicht frei in der Lösung bewegen können und auf einen kleinen Raumbereich um das Polyanion gezwungen werden. Dadurch bildet sich eine positiv geladene Hülle, die auf weitere Polyanionen anziehend wirkt. Die Energie des Systems wird minimiert, indem sich Aggregate aus vielen Polyanionen bilden, die durch ihre Gegenionen zusammengehalten werden.[22]

Die Ultraschallbehandlung wirkt sich in doppelter Hinsicht auf die Lösungen aus. Offensichtlich ist der rein mechanische Einfluss, der möglicherweise überkreuzte und verknäulte Polymerstränge voneinander löst und somit gebildete Aggregate zerstört. Neben dieser beabsichtigten Behandlung wurde stets eine Erhöhung der Lösungstemperatur um bis zu 30 °C festgestellt. Die dadurch begünstigte Diffusion schwächt die Bindung zwischen Polyanionen und Gegenionen. Damit wird die Stabilität der gesamten Aggregate herabgesetzt und deren Auflösen begünstigt.

Nicht vollständig geklärt ist der Ursprung der fleckigen Strukturen. Denkbar ist, dass sich bereits abgelagertes Polymer beim Aufbringen der Folgelösung teilweise von der Oberfläche löst. Das Gegenpolymer könnte sich dann von mehreren Seiten anlagern, was lokal zu einer höheren Schichtdicke führen würde. Für die Rauheit sind diese Strukturen nur von geringer Bedeutung, da sie mit einer Höhe von 2 nm innerhalb der normalen Höhenschwankung der Oberfläche liegen. Wesentlich stärker wirken sich die bis zu zehn Mal höheren PSS-Aggregate aus, die rein rechnerisch aus etwa zehn Polymerketten gebildet werden.

4.3.4 Arbeitsschritte und -zeiten

Vorversuche gezeigten, dass die Konzentrationen der Lösungen bei der Probenherstellung von entscheidender Bedeutung sind. Ein weiterer variabler Parameter ist die Zeit. Da die Trocknung der Probe nach dem Waschvorgang am längsten dauert, wurde der Einfluss



Abbildung 4.18: AFM-Aufnahmen der Probe S9 (6 DL auf Silizium): a) Die Probenoberfläche ist homogen, jedoch mit einer Rauheit von 3.05 nm sehr stark strukturiert. b) Die Detailaufnahme zeigt gleichmäßig über die Oberfläche verteilte Aggregate mit etwa 80 nm Durchmesser. Die Höhe dieser Objekte beträgt mehr als 10 nm. c) Im Phasenbild treten die Strukturen noch deutlicher hervor.

einer kürzeren Trocknungszeit untersucht.

Experiment Ein mit PEI vorbehandeltes Siliziumsubstrat wurde mit sechs Doppellagen PSS/PAH beschichtet. Zehn Sekunden nach dem Auftropfen der jeweiligen Polymerlösung wurde die Probe mit drei Tropfen Reinstwasser gespült. Nach weiteren zehn anstatt der sonst üblichen 30 Sekunden wurde das Folgepolymer aufgebracht. Ein vollständiges Trocknen der Probenoberfläche wurde damit ausgeschlossen.

Resultate Die Untersuchungen mit dem AFM zeigten eine homogene, aber sehr rauhe Oberfläche (vgl. Abb. 4.18). Es bildeten sich körnige Strukturen von etwa 80 nm Durchmesser und circa 10 nm Höhe, die in allen drei Raumrichtungen zueinander versetzt sind. Der maximale Höhenunterschied in Abb. 4.18b beträgt daher 24 nm. Das Phasenbild wird durch die Viskosität der Oberfläche bestimmt. Es zeigt, dass die Körner gleich viskos sind, also alle dieselbe Zusammensetzung haben. Da die AFM-Spitze an den Rändern dieser Objekte entlang gleitet und deren Schwingung dadurch verzögert wird, ist das Phasenbild an diesen Stellen dunkler(vgl. Abb. 4.18c). Die Schichtdicke der Probe wurde ellipsometrisch bestimmt, da die Oberfläche für eine Dickenmessung mit dem AFM zu rauh ist. Sie beträgt mit 27 nm das etwa 1.7-fache einer normal hergestellten Vergleichsprobe.

Diskussion Die Verringerung der Trocknungszeit wirkte sich drastisch auf die Probenbeschaffenheit aus. Anstelle eines gleichmäßigen Polymergeflechtes bildeten sich voneinander separierte Aggregate. Die Adsorption der gelösten Polymere wird so verstanden, dass die geladenen Polymerketten zufällig die Oberfläche berühren und dort elektrostatisch gebunden werden. In Lösung wird sich der noch ungebundene Polymerteil durch Diffusion nach und nach ablagern. Dieser Prozess benötigt wahrscheinlich mehr Zeit, als beim Spincoating vorhanden ist. Trocknet die umgebende Lösung ein, müssen die Polymerketten auf die Oberfläche absinken und werden dort gebunden. Ohne Eintrocknen ist dies jedoch nicht der Fall. Die freien Kettenteile bleiben beim Spülen in Lösung und binden die Polymere der Folgelösung. Die so entstehenden Objekte wachsen in alle drei Raumrichtungen und bilden dadurch Strukturen, die die Rauheit der Oberfläche deutlich erhöhen. Das nicht-eindimensionale Wachstum ist auch die Ursache für die größere Schichtdicke. Aus demselben Grund wird der in Abschnitt 4.3.1 nachgewiesene lineare Zusammenhang zwischen Gesamtschichtdicke und Anzahl der Polymerschichten hier nicht gelten.

Warum sich recht wenige, dafür aber sehr große Strukturen bilden, muss noch endgültig geklärt werden. Die runde Form der Objekte legt die Vermutung nahe, dass sie um einen Keim herum wachsen. Bei diesen Keimen kann es sich jedoch nicht um die freien Polymerketten handeln, da bei jedem Arbeitsschritt neue entstehen. Denkbar ist, dass sich ohne den Trocknungsschritt zunächst gar keine Schichten bilden. Vielmehr läuft der Layer-by-Layer-Prozess an minimal oberflächengebundenen Polymeren ab. Es bilden sich quasi-freie Aggregate, die erst beim Trocknen auf die Oberfläche absinken und dort elektrostatisch gebunden werden.

4.3.5 Glättung der Oberfläche

Die Polymerschichten sind im Idealfall sehr glatt. Wie in auf Siliziumsubstraten gezeigt wurde, liegt die Rauheit der Oberfläche selbst mit einigen Störstellen noch unterhalb von 0.5 Nanometern (vgl. Abb. 4.9). Wie sich der Untergrund auswirkt und ob eine Glättung von Unebenheiten erfolgte, wurde im folgenden Experiment untersucht.

Experiment Als Substrat wurde ein hochwertiges Quarzglas gewählt, dessen Rauheit bei 0.2 Nanometern liegt (vgl. Abb. 4.2b). Dieses wurde an der Unterseite markiert und anschließend mit PEI beschichtet. Nach fünf normalen Doppellagen PSS/PAH wurden Polymeraggregate aufgebracht. Diese wurden nach dem in Abschnitt 4.3.4 beschriebenen Verfahren hergestellt und basieren auf je fünf Schichten der beiden Polymere. Den Abschluss bilden zehn normale Doppelschichten PSS/PAH.

Resultate Die Analyse der Oberfläche wurde mit dem AFM durchgeführt. Das unbeschichtete Substrat war sehr glatt. Mit den fünf Doppellagen Polymer stieg die Rauheit zunächst leicht und nach dem Aufbringen der Aggregate sehr stark an. Die erste Folgeschicht führte bereits zu einer Glättung der Oberfläche (siehe Tab. 4.3). Da die Polymerlösung beim Beschichten kurz eintrocknete, konnten sich kurzzeitig Salzkristalle bilden, die wahrscheinlich Ursache für die inselartigen Strukturen sind. Die nächste Abbildungen zeigt sehr deutlich, dass auch diese großflächigen Strukturen geglättet wurden. Die Erhebung in der Mitte der Abb. 4.19d überragt ihre Umgebung um etwa 7 nm. Durch das



(g) Agg. + 10 DL

Abbildung 4.19: AFM-Aufnahmen der Probe Q0 auf $14 \times 14 \mu m^2$: Bis auf b) zeigen alle Abbildungen dieselbe Stelle im Verlauf der Beschichtung. Die Farbskala in a) entspricht einer Höhenauflösung von 10 nm und ist für alle Abbildungen gültig. Nach dem Aufbringen der Aggregate in c) ist die Rauheit maximal. Die danach einsetzende Glättung ist an der Abnahme des Farbkontrastes zu erkennen. Die Inseln in d) sind wahrscheinlich auf Salzkristalle zurückzuführen, da die Polymerlösung während der Beschichtung kurzzeitig eintrocknete.



Abbildung 4.20: Oberflächenprofil der Probe Q0 auf $1 \times 1 \mu m^2$: Alle Darstellungen verwenden dieselbe Höhenskala, deren Maximum bei 25 nm liegt. a) zeigt eine normale Polymeroberfläche, die in b) durch Aggregate künstlich aufgerauht wurde. In c) bis f) ist die Glättung dieser Unebenheiten durch Aufbringen zusätzlicher Polymerschichten dargestellt.

Aufbringen von zwei Doppellagen PSS/PAH wurde diese Höhendifferenz auf knapp zwei Nanometer gesenkt (vgl. Abb. 4.19e). Die nachfolgenden Schichten führten zwar zu keiner weiteren Glättung der Struktur, senkten jedoch die Rauheit der gesamten Oberfläche. In den dreidimensional dargestellten Detailaufnahmen wird der Glättungseffekt besonders deutlich (vgl. Abb. 4.20).

Schicht	Rauheit [nm]	Abbildungen
Substrat	0.21	4.19a
5 DL	0.43	4.19b, 4.20a
5 DL + Agg.	2.19	4.19c, 4.20b
5 DL + Agg. + 1 DL	1.56	4.19d, 4.20c
5 DL + Agg. + 3 DL	0.97	4.19e, 4.20d
5 DL + Agg. + 5 DL	1.00	4.19f, 4.20e
5 DL + Agg. + 10 DL	0.79	4.19g, 4.20f

Tabelle 4.3: Verlauf der Rauheit in Abhängigkeit der aufgebrachten Schichten

Diskussion Die Polymerschichten sind sehr gut in der Lage, bestehende Unebenheiten auszugleichen. Der Glättungseffekt lässt sich bei ausgedehnten Strukturen genauso beobachten, wie bei kleinen, im Nanometerbereich liegenden. Die Oberflächenrauheit kann



Abbildung 4.21: Darstellung des Glättungseffektes: Bei null Doppellagen bilden künstlich erzeugte Aggregate eine unebene Oberfläche. Bereits die erste Doppelschicht PSS/PAH senkt die Rauheit um über 0.6 nm ab. Die folgenden Polymerschichten setzen diese Glättung fort, bis sich die Rauheit nur noch geringfügig ändert. Der exponentielle Fit der Daten konvergieren gegen einen Wert von 0.8 nm. Die Rauheit einer auf glattem Untergrund mittels Spincoating hergestellte Polymerschicht liegt bei etwa 0.5 nm. Dieser Wert ist als ideales Ergebnis einer erfolgten Glättung zu sehen.

auf drei Wegen abgesenkt werden. Die erste Möglichkeit ist, dass sich die Polymere ähnlich einer hochviskosen Flüssigkeit verhalten und durch langsame Fließbewegungen ihre Oberfläche minimieren. Die anderen beiden Möglichkeiten beinhalten, dass entweder die Erhebungen abgetragen oder die Zwischenräume aufgefüllt werden. Die Versuchsreihe in Abschnitt 4.3.2 legt nahe, dass einmal adsorbiertes Polymer fest an die darunterliegenden Schichten gebunden ist. Ein Abtragen der Polymere kann daher nahezu vollständig ausgeschlossen werden. Ein Auffüllen kann nur erfolgen, wenn sich die Polymere bevorzugt in den Zwischenräumen ablagern. Da sich die Aggregate wahrscheinlich in der Lösung bilden, haben sie eine homogene Oberfläche. Nach der Ablagerung bilden diese Aggregate die neue Probenoberfläche, welche eine homogene Ladungsverteilung aufweist. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Ladung gebunden wird, ist also überall gleich. Bei den Aggregaten muss jedoch beachtet werden, dass das Verhältnis von Höhe zu Durchmesser etwa eins zu fünf beträgt. Ein im Zwischenraum befindliches Polymer hat demnach mehr potentielle Bindungsmöglichkeiten in seiner Umgebung als es auf einer Erhebung hätte (vgl. Abb. 4.22). Diese Tatsache gilt für freie Polymere genauso wie für noch ungebundene Kettenteile. Es erklärt auch, warum der Glättungseffekt bei den ersten Schichten am stärksten ist und dann rasch abnimmt (siehe Tab. 4.21). Für eine Begünstigung des Glättungseffektes spricht, dass sich auf den Erhebungen weniger Polymer ablagert und somit für das Folgepolymer weniger Bindungsmöglichkeiten vorhanden sind. Da die Schichten nicht ausschließlich in die Höhe wachsen, werden solche Defektstellen mit jeder weiteren Lage Polymer etwas kleiner, bis sie schließlich vollständig überdeckt sind. Anders verhält es sich, wenn die Unebenheiten auf Gold-Nanopartikel zurückzuführen sind. Diese bedecken die Oberfläche nur teilweise und verursachen so eine inhomogene Verteilung der Oberflächenladung. Während die Partikelhüllen selbst negative Ladungen tragen, ist die unbedeckte PAH-Schicht positiv geladen. Nach einer Goldschicht folgt stets eine Schicht PAH. Dieses wird ausschließlich an den Nanopartikeln gebunden und führt somit zu einer Erhöhung der Unebenheiten. Erst ab der folgenden PSS-Schicht setzt die eigentliche Glättung ein.

4.3.6 Konzentration der Goldlösung

Für spätere laser-optische Untersuchungen ist die Anordnung der Gold-Nanopartikel sowie deren Packungsdichte von zentraler Bedeutung. Die Lage in vertikaler Richtung wird durch die darunterliegenden Polymerschichten bestimmt. Wenn zwei Partikel sehr eng bei einander liegen ähnelt das Absorptionsspektrum dem eines großen Partikels.[23] Für eine erfolgreiche Modellierung des Messdaten sind daher separierte Nanopartikel von Vorteil. Ob sich die Konzentration der verwendeten Goldlösung auf die Packungsdichte auswirkt, wurde hier analysiert.



Abbildung 4.22: Schematische Darstellung der Polymerbindungen: Eine vollständig oder teilweise in Lösung befindliche Polymerkette hat je nach Stelle an der Probenoberfläche unterschiedliche Bindungsmöglichkeiten. Während es auf Erhebungen nur eine Möglichkeit gibt, können sie sich in den Senken selbst, als auch an deren Rändern ablagern. Die höhere Bindungswahrscheinlichkeit in den Zwischenräumen führt zu deren Auffüllung und damit zu einer Glättung der Oberfläche.

Experiment Ein mit PEI vorbehandeltes Quarzglas wurde mit acht Doppellagen PSS/PAH beschichtet. Anschließend wurden an drei voneinander getrennten Stellen unterschiedliche Goldlösungen aufgetropft. Die verwendeten Konzentrationen betrugen 100, 50 bzw. 25 Prozent der Ausgangslösung und wurden durch Verdünnung mit Reinstwasser hergestellt wurden. Nach 30 Minuten Einwirkzeit wurde die Probe gespült, getrocknet und mit drei weiteren Doppellagen PAH/PSS beschichtet.

Resultate Die Untersuchung der Probe wurde spektroskopisch durchgeführt. In Abb. 4.23 sind die Transmissionsspektren der drei Probenstellen dargestellt. Bei steigender Konzentration der Goldlösung zeigte sich eine deutliche Abnahme der Transmission. Die Ursachen dafür sind Streuung und Reflexion (vgl. Gl. 4.3.6.1), sowie die im Peak besonders hervortretende Absorption. Zum Vergleich sind in der Abbildung die Spektren einer acht- sowie zwölflagigen Probe dargestellt, die keine Nanopartikel enthält. Da weder PAH noch PSS in diesem Wellenlängenbereich absorbieren (vgl. Abb. 4.26), kann es sich nur um reine Streuung handeln. Der zusätzliche Transmissionsverlust ist auf den Einfluss der Goldschicht zurückzuführen. Um die Absorption der Nanopartikel separat betrachten zu können, wurden nach der Formel

$$T(\lambda) = exp(-\frac{\alpha d}{\lambda^4}) - c \tag{4.3.6.1}$$

die Transmissionen T einer Polymerschicht berechnet. Dieser Fall berücksichtigt ausschließlich Streuung und den als konstant angenommenen Verlust c, der durch Reflexion an den Grenzflächen entsteht. d entspricht der ebenfalls konstanten Probendicke. Durch Variation des Streuquerschnitts α wurden die Berechnungen den Daten so angepasst, dass die simulierten Streuspektren im Bereich von 300 nm bis 450 nm äquidistant zu den gemessenen Transmissionsspektren verliefen (vgl. Abb. 4.23). Die Differenzen aus diesen



Abbildung 4.23: Transmissionsspektren der Probe Q3 (8 DL + Au + 3 DL) mit drei verschiedenen Konzentrationen der Goldlösungen. Außerdem dargestellt sind die Transmissionsspektren für Polymerschichten aus acht bzw. zwölf Doppellagen PSS/PAH, sowie zwei Simulationen der Streuung. Besonders deutlich ist die Abnahme der Transmission bei größer werdenden Konzentrationen. Ferner ist das Peak-Minimum der höchsten Konzentration geringfügig zu hohen Wellenlängen verschoben.



Abbildung 4.24: Zwischen der Konzentration der verwendeten Goldlösung und der sich auf der Probe einstellenden Packungsdichte besteht ein linearer Zusammenhang. Der Maximalwert einer 20%-igen Packungsdichte wurde an Hand von Röntgendaten und AFM-Messungen ermittelt. Für steigende Konzentrationen ist ein Sättigungsverhalten zu erwarten, dass sich hier jedoch noch nicht abzeichnet.

Streusimulationen und den Daten der Proben ergeben die Absorptionsspektren der drei Probenstellen (vgl. Abb. 4.25). Die Plateaus links der Peaks beschreiben eine wellenlängenunabhängige Absorption. Das lässt auf eine Anregung schließen, für die eine Mindestenergie nötig ist. Die Peaks, die bei 541 nm bzw. 534 nm Wellenlänge ihre Maxima haben, sind auf lokalisierte Oberflächenplasmonen² zurückzuführen.[10] Werden die Spektren aufintegriert und die erhaltenen Absorptionen zueinander ins Verhältnis gesetzt ergeben sich folgende Werte:

relative Konzentration [%]	Absorption [%]
100	100
50	52
25	29
0	0

Tabelle 4.4

Die Absorption lässt sich mathematisch ähnlich der Streuung nach dem Gesetz von Lambert-Beer beschreiben:

$$T = exp(-\alpha d) \tag{4.3.6.2}$$

² Oberflächenplasmonen sind Quasi-Teilchen, die eine kohärente Schwingungen der Elektronen an der Partikeloberfläche beschreiben. Die Frequenz der durch optische Anregung verursachten stehenden Welle hängt von der Größe der Partikel ab.



Abbildung 4.25: Berechnetes Absorptionsspektrum der Probe Q3 (8 DL + Au + 3 DL) mit drei verschiedenen Konzentrationen der Goldlösungen. Das Peakmaximum der unverdünnten Lösung liegt bei 541 nm, das der beiden anderen bei 534 nm. Die Breite der Peaks nimmt mit steigender Konzentration zu. Diese Merkmale werden besonders deutlich, wenn das Spektrum der 25%igen Lösung auf das der 100%igen normiert wird. Die Peaks sind auf die Resonanz der Oberflächenplasmonen auf den Nanopartikel zurückzuführen. Das Plateau bei geringeren Wellenlängen entsteht durch den elektronischen Übergang vom Valenz- ins Leitungsband. Blau dargestellt ist das nach den Modellen von Etchegoin und Maxwell-Garnett berechnete Absorptionsspektrum von Goldpartikeln in einer Polymermatrix. Der für diese Berechnung angenommene Füllfaktor beträgt 0.85 Prozent.

Der Absorptionskoeffizient α ist mit dem Streuquerschnitt in Gl. 4.3.6.1 vergleichbar. Er ist direkt mit der Packungsdichte der Nanopartikel verknüpft. Für die hier vorliegende geringe Absorption von maximal zwölf Prozent ist eine lineare Näherung der Gl. 4.3.6.2 möglich. Dieser lineare Zusammenhang zwischen Absorption und Packungsdichte ist in Abb. 4.24 ebenfalls offensichtlich. Die Verdünnung der Goldlösungen führt also in gleichem Maße zu einer Verdünnung der Teilchendichte auf der Probe.

Diskussion Würden sich die einzelnen Nanopartikel elektrostatisch anlagern, müsste die Packungsdichte an der Oberfläche immer gleich sein. Der nachgewiesene lineare Zusammenhang zwischen Packungsdichte und Konzentration der Goldlösung widerspricht jedoch dieser Vermutung. Das kann zwei Ursachen haben. Die eine ist eine schlichte Erschöpfung des Partikelvorkommen in der Lösung. Da jedoch rein rechnerisch mit einem Tropfen unverdünnter Grundlösung eine etwa 5 cm² umfassende geschlossene Goldschicht herstellbar wäre, kann diese Möglichkeit mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Wahrscheinlicher ist, dass sich oberflächennahe Partikel entropisch anlagern. Dieser Prozess wird durch eine erhöhte Konzentration der Goldlösung begünstigt. Wie Liu et al. nachweisen konnten, ist auch die Dauer der Lösungseinwirkung von entscheidender Bedeutung. Mehrfaches Dippen einer Probe führte zu einer höheren Packungsdichte von Goldpartikeln, während mehrfaches Spincoaten keine Wirkung zeigte.[24] Im Fall einer elektrostatisch dominierten Bindung wären keine Unterschiede zwischen beiden Methoden zu erwarten gewesen. Definitiv auszuschließen ist ein Einfluss der Polymere, da alle drei Lösungen an verschiedenen Stellen derselben Schicht aufgebracht wurden.

Die geringere Teilchendichte bewirkte neben einer verringerten Absorption auch eine Verschiebung des Plasmonenpeaks. Eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen lässt auf eine geringere Plasmonenfrequenz und damit auf größere Partikel schließen. Da alle Lösungen aus derselben Grundlösung hergestellt wurden, müssen einige Nanopartikel während der Ablagerung aggregiert sein.[15, 24, 23, 25, 3] Dieser Prozess lässt sich durch die Verwendung verdünnter Goldlösungen verringern. Eine Verdünnung der Ausgangslösung auf 50 bzw. 25 Prozent zeigt nur geringe Unterschiede in der Lage des Peakmaximums (vgl. Abb. 4.25). Die Bildung von Aggregaten spiegelt sich auch in der Breite der Peaks wider. Ein breiter Peak entsteht, wenn sich die Plasmonenpeaks separierter und aggregierter Teilchen überlagern. Das Absorptionsplateau für Wellenlängen unterhalb der Plasmonenresonanz ist auf einen Interband-Übergang im Gold zurückzuführen. Dabei werden Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband angeregt.[25]

4.4 Optische Eigenschaften

Die Multischichtproben aus Polyelektrolyten und Goldpartikeln werden für eine Analyse mit der Pump-Probe-Spektroskopie³ hergestellt (siehe Kapitel 5). Die wichtigsten optischen Eigenschaften einer Probe sind die Absorption und die Streuung. Das eigentliche Interesse gilt den Nanopartikeln, die jedoch von der umgebenden Polymermatrix beeinflusst werden. Um die Probeneigenschaften optimal beschreiben zu können, ist es von Vorteil, sowohl die optischen Eigenschaften der Polymere als auch die der Nanopartikel zu kennen. Auf Grund der sehr schnellen Fertigung am Spincoater war es möglich, die spektroskopischen Messungen parallel zur Probenherstellung durchzuführen.

4.4.1 Optische Eigenschaften der Polymerschichten

Die Polymerschichten bilden die Grundstruktur der Probe. Da die Goldpartikel bei Untersuchungen stets in Polymere eingebettet sind, wurden zunächst die PSS/PAH-Doppelschichten separat betrachtet.

³ Bei der Pump-Probe-Spektroskopie wird eine Probe mit einem ultrakurzen Laserimpuls angeregt (pump) und mit einem zweiten abgetastet (probe). Der zeitliche Abstand zwischen beiden Pulsen ist frei wählbar, jedoch nach unten durch die Breite der Pulse auf etwa 100 Femtosekunden begrenzt.



Abbildung 4.26: Transmissionsspektren der Probe Q1 bei steigender Anzahl der Doppelschichten PSS/PAH: Eine größere Anzahl von Doppelschichten führt zu einer abnehmenden Transmission. Besonders deutlich ist diese Abnahme im spektralen Bereich von 200 nm bis 250 nm Wellenlänge. Hier ist eine zunehmende Absorption die Ursache. Zwischen 250 nm und 300 nm schneiden sich einige Spektren. Dass die Transmission ab einer Probendicke von etwa 16 Doppellagen PSS/PAH wieder zunimmt, ist auf destruktive Interferenz des reflektierten Lichts zurückzuführen. Die Streuung tritt für alle Wellenlängen auf und nimmt mit steigender Schichtdicke und abnehmender Wellenlänge zu.

Experiment Für diesen Versuch wurde ein Quarzglas mit PEI vorbehandelt und anschließend am Spincoater mit 25 Doppellagen PSS/PAH beschichtet. Bis zur zehnten PSS/PAH-Schicht wurde nach jeder Doppellage ein Transmissionsspektrum aufgenommen. Die nächsten fünf Messungen erfolgten nach jeder zweiten Doppelschicht und die letzte nach 25 Doppellagen.

Resultate Die Abbildung 4.26 zeigt die Transmissionsspektren der Probe Q1 im Verlauf der Herstellung. Es kann zwischen dem UV-Bereich von 300 bis 200 Nanometer Wellenlänge und dem sichtbaren Bereich von 800 bis 300 Nanometern unterschieden werden. Zunächst soll das sichtbare Spektrum betrachtet werden. Beginnend mit dem Quarzsubstrat zeigen hier alle Messkurven einen Transmissionsverlust von etwa 7 Prozent der Ausgangsintensität. Das ist auf die Reflexionen an den Grenzflächen zurückzuführen, die sich mit der Fresnel'schen Formel bestimmen lässt:

$$r_{01} = \frac{N_0 - N_1}{N_0 + N_1} \tag{4.4.1.1}$$

 r_{01} ist der Reflexionskoeffizient des Lichts beim Übergang von Medium 0 zu Medium 1. *N* ist der wellenlängenabhängige Brechungsindex der Medien. Da die Reflexion aber

nahezu konstant bleibt, ist diese Abhängigkeit von der Wellenlänge sehr schwach ausgeprägt. Mit steigender Schichtzahl ändern sich die Transmissionswerte geringfügig. Von über 93 Prozent sinkt die Transmission um maximal fünf Prozent ab. Deutlich wird dabei, dass der Abfall bei kleinen Wellenlängen sehr viel stärker ist, als bei großen. Dieses Verhalten ist für Streuung typisch und verläuft proportional zu exp $(-\lambda^{-4})$ (vgl. Gl. 4.3.6.1). Das Spektrum lässt sich im sichtbaren Bereich mit Reflexion und Streuung vollständig erklären. Komplexer wird es im UV-Bereich. Hier nimmt die Transmission mit zunehmender Anzahl der PSS/PAH-Doppellagen sehr stark ab. Neben den nach wie vor auftretenden Streu- und Reflexionsprozessen gewinnt die Absorption an Bedeutung. Die erste Messkurve zeigt, dass bereits das Quarzsubstrat einen Teil des Lichts absorbiert. Den weitaus größeren Anteil tragen jedoch die Polymere. Weiterhin zeigt sich, dass das Transmissionsspektrum von 25 Doppellagen PSS/PAH im UV-Bereich einen Teil der anderen Spektren schneidet. Da bei zunehmender Schichtdicke die Absorption gar nicht und die Streuung nur schwer abnehmen können⁴, muss die Ursache bei der Reflexion zu finden sein. Mit dem Aufbringen der Polymerschichten gibt es drei Grenzflächen zwischen den Medien Luft, Polymer, Quarzglas, Luft. Der Abstand der ersten und zweiten Grenzfläche entspricht der Dicke der Polymerschichten. Mit rund 62 nm⁵ beträgt die Dicke etwa ein Viertel der betrachteten Wellenlänge (200-300 nm). Über diese Distanz ist das Licht der Spektrallampen kohärent und es kann zu Interferenzen kommen. Da die Transmission zunimmt, muss die Reflexion abnehmen. Das ist möglich, wenn sich die Reflexe des Luft-Polymer-Übergangs und der Polymer-Quarz-Grenzfläche destruktiv überlagern. Bei genauer Betrachtung ist dieser Interferenzeffekt bereits ab der 16. Doppelschicht zu erkennen (vgl. Abb. 4.26).

Diskussion Um die Absorption bestimmen zu können, müssen Transmission, Reflexion und Streuung bekannt sein. Die transmittierte Intensität T wurde am Spektrometer gemessen und berechnet sich nach

$$T = (1 - R_{LP})(1 - A_P)(1 - R_{PQ})(1 - A_Q)(1 - R_{QL})$$
(4.4.1.2)

Diese Gleichung beschreibt den Durchgang von Licht durch die Polymerschicht und das Quarzsubstrat. In *A* sind der Intensitätsverlust durch Absorption und Streuung zusammengefasst. *R* ist das Betragsquadrat des Reflexionskoeffizienten. Wie in Abb. 4.26 dargestellt ist, ändert sich je nach Anzahl der Doppellagen PSS/PAH das Transmissionsspektrum. Aus Gl. 4.4.2.1 geht hervor, dass die Polymerschicht keinen Einfluss auf die Absorption

⁴ Es gibt zwei Arten von Streuung: Die eine tritt im Material auf, die andere an der Oberfläche. Der Materialanteil nimmt mit steigender Schichtdicke zu. Der Oberflächenanteil der Streuung ist umso größer, je rauher die Oberfläche ist. Im hier vorliegenden Fall kann jedoch von einer konstanten Rauheit ausgegangen werden. Die gesamte Streuung nimmt also mit steigender Schichtdicke ebenfalls zu.

⁵ Messung am Ellipsometer für 25 Doppellagen

und Streuung im Quarzsubstrat hat. Bei ausreichend dicken Polymerschichten von etwa fünf Doppellagen kann außerdem davon ausgegangen werden, dass der Reflexionskoeffizient am Polymer-Quarz-Übergang sich mit zunehmender Schichtdicke nicht ändert. Um eine Aussage über das Absorptions- und Streuverhalten des Polymers machen zu können, werden die Transmissionsdaten einer *n*-lagigen Probe durch die der fünflagigen dividiert. Diese Normierung ergibt

$$\frac{T(n)}{T(5)} = \frac{[1 - R_{LP}(n)][(1 - A_P)(n)]}{[1 - R_{LP}(5)][(1 - A_P)(5)]}$$
(4.4.1.3)

Um A_P berechnen zu können, muss zunächst die Reflexion R_{LP} näher betrachtet werden. Diese ist an der Luft-Polymer-Grenzschicht für alle ausreichend dicken Polymerschichten konstant. Jedoch interferiert dieser Reflex mit dem am Polymer-Quarz-Übergang zurückgeworfenen Licht sowie den innerhalb der Polymerschicht auftretenden Multireflexen. Unter Berücksichtigung dieser Mehrfachreflexionen berechnet sich der Reflexionskoeffizient *r* nach [21]

$$r = \frac{r_{LP} + r_{PQ} \cdot p^2}{1 + r_{LP} \cdot r_{PQ} \cdot p^2}$$
(4.4.1.4)

Die Reflexionskoeffizienten der Grenzschichten bestimmen sich nach den Fresnel'schen Formeln (vgl. Gl. 4.4.1.1). Der Faktor p beschreibt die Phasenverschiebung des Lichts, welcher beim Durchgang durch die Polymerschicht auftritt. Da die Schicht jeweils zweimal durchlaufen wird, geht p quadratisch in die Berechnung ein.

$$p = e^{2\pi i \frac{N_P \cdot d}{\lambda}} \tag{4.4.1.5}$$

Es kommt zu konstruktiver Interferenz, wenn das Produkt aus dem Brechungsindex des Polymers N_P und der Schichtdicke *d* ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist. Für die Schichtdicke gilt $d = n \cdot 2.5$ nm. Damit lässt sich die Reflexion abhängig von der Anzahl der Doppelschichten und der Wellenlänge simulieren (vgl. Abb. 4.27). Es wird deutlich, dass die Probe aus 25 Doppellagen im UV-Bereich bei etwa 250 nm dieselben Reflexionsverluste aufweist wie die Probe aus sieben Doppelschichten. Die höchsten Verluste sind bei 16 Doppellagen zu finden. Die bei steigender Anzahl der Schichten auftretende Erhöhung von Absorption und Streuung wird also ab der 16. Doppelschicht durch rückläufige Reflexionsverluste kompensiert. Bei 25 Doppellagen ist dieser Effekt so stark ausgeprägt, dass die Transmission wieder zunimmt (vgl. Abb. 4.26). Da der Reflexionsanteil nun bekannt ist, kann der Absorptions- und Streuanteil bestimmt werden. Mit den Ersetzungen

$$t(n) = \frac{T(n)}{T(5)}$$
 und $r'(n) = \frac{1 - R_{LP}(n)}{1 - R_{LP}(5)}$



Abbildung 4.27: Reflexionssimulation in Abhängigkeit der Anzahl der Doppellagen: Für sehr dünne Polymerschichten interferieren die Vorder- und Rückreflexe destruktiv, da es an der Luft-Polymer-Grenzschicht zu einem Phasensprung von π kommt. Mit zunehmender Schichtdicke steigt die Phasendifferenz und nähert sich dem Maximum konstruktiver Interferenz bei 2π . Die Reflexion ist hier am stärksten. In eine Probe aus 25 Doppellagen beträgt die Phasenverschiebung bei einer Wellenlänge von 200 nm bereits 3π und führt damit zu einem Reflexionsminimum. Die Simulation verwendet für die Brechzahl des Polymergemisches ein Wert von $N_P = 1.58$.

ergibt sich aus Gl. 4.4.1.3

$$\frac{t(n)}{r'(n)} = \frac{(1 - A_P(n))}{(1 - A_P(5))} \tag{4.4.1.6}$$

Weiterhin gilt für den Absorptions- und Streuanteil

$$(1-A_P(n)) = e^{-\alpha \cdot 2.5 nm \cdot n}$$

Einsetzen und Umformen ergibt die Werte des Absorptions- und Streuspektrums für eine Doppellage PSS/PAH

$$A_P(1) = 1 - \left(\frac{t(n)}{r'(n)}\right)^{\frac{1}{n-5}}$$
(4.4.1.7)

Basierend auf der Simulation der Reflexion und den gemessenen Transmissionswerten kann nun das Absorptions- und Streuspektrum für eine Doppelschicht PSS/PAH bestimmt werden (vgl. Abb. 4.28). Im sichtbaren Spektralbereich sind weder Absorption, noch Streuung detektierbar. Erst unterhalb von 300 nm Wellenlänge sind eine starke und eine schwache Absorptionsbande zu erkennen. Sie liegen bei etwa 225 nm bzw. 265 nm. Je nach Schichtanzahl der verwendeten Transmissionsdaten fallen die Absorptionsspektren geringfügig anders aus. Die Ursache liegt in den simulierten Reflexionsdaten. Diese berechnen sich aus den Reflexionskoeffizienten der Grenzschichten und sind über die



Abbildung 4.28: Absorptionsspektren einer Doppellage PSS/PAH: Die Spektren wurden aus den normierten Transmissionsdaten sowie einer Simulation der Reflexionen berechnet. Je nach der für die Berechnung verwendeten Anzahl der Doppellagen ergeben sich daher geringfügig abweichende Werte. Die Spektren zeigen eine mittlere Absorptionsbande bei 225 nm und eine sehr schwache bei 265 nm. Unterhalb von 200 nm Wellenlänge tritt eine starke Absorption auf.

Fresnel'schen Formeln mit dem Brechungsindex der beteiligten Medien verknüpft (vgl. Gl. 4.4.1.4 und Gl. 4.4.1.1). Da für den Brechungsindex der Polymerschicht keine wellenlängenabhängigen Daten vorliegen, wurde ein konstanter Wert von $N_P = 1.58^6$ angenommen. Diese Annahme verliert im Bereich der Absorptionsbanden ihre Gültigkeit und führt damit zu den Abweichungen im berechneten Absorptionsspektrum.

4.4.2 Absorptionsverhalten von PSS und PAH

Die optischen Eigenschaften der Polymerschichten konnten im vorherigen Abschnitt bestimmt werden. Dabei wurde eine Doppellage PSS/PAH stets als eine Einheit betrachtet. Im vorliegenden Versuch wurden aus dieser Einheit die Anteile von PSS und PAH separiert und getrennt betrachtet.

Experiment Ein gereinigtes Quarzsubstrat wurde ohne Vorbehandlung mit PEI direkt mit gesättigter PSS- und PAH-Lösung betropft. Anschließend wurde die Probe über mehrere Stunden in trockener Stickstoffatmosphäre gelagert. Nachdem das Lösungsmittel restlos verdampft war, wurde die Probe spektroskopisch untersucht.

⁶ ellipsometrische Messung der Probe aus 25 DL



Abbildung 4.29: Optische Eigenschaften der Polymere: Die große Darstellung zeigt die Transmissionsspektren von einer PSS- und PAH-Schicht auf einem Quarzsubstrat. Zum Vergleich sind die Spektren einer Probe aus 25 Doppellagen PSS/PAH sowie das Substratspektrum dargestellt. Oberhalb von 400 nm Wellenlänge ist der Transmissionswert beider Polyelektrolyte konstant. Die Differenz zwischen beiden Spektren ist hier auf die unterschiedliche Reflexion zurückzuführen. Unterhalb von 300 nm fällt die Transmission von PSS sehr schnell auf weniger als 10% ab. Bei der PAH-Schicht setzt der weniger steile Abfall unterhalb von 250 nm ein. Wie der kleinen Darstellung zu entnehmen ist, haben beide Polymere eine schwache Absorptionsbande bei etwa 330 nm. Die Absorptionsspektren wurden mit Hilfe des reinen Quarz-Spektrums ermittelt. Die Berechnungen beider Polymerspektren basieren auf demselben, als konstant angenommenen Reflexionsverlust. Daher weichen die Spektren für große Wellenlängen geringfügig von null ab. Das Absorptionsspektrum einer PSS/PAH-Schicht sowie ein Quarzspektrum wurden als Referenz eingefügt. Das erste entspricht einer Schicht aus 25 Doppellagen und wurde für die bessere Darstellung um den Faktor 15 gestreckt. Das zweite wurde um den Faktor 4 gestreckt.

Resultate Die Transmissionsspektren der beiden Polymerproben unterscheiden sich im Wesentlichen an zwei Merkmalen (vgl. Abb. 4.29). Das eine sind die unterschiedlich starken Transmissionen im spektralen Bereich von 200 nm bis 300 nm. Das PSS-Spektrum fällt unterhalb von 300 nm zunächst sehr steil auf etwa 10 % und dann schwächer auf 5 % ab. Die Transmission der PAH-Schicht sinkt zwischen 250 nm und 200 nm Wellenlänge kontinuierlich bis auf fast null ab. Das andere Merkmal sind unterschiedlichen Transmissionswerte oberhalb von 400 nm. Die Spektren der beiden Polymere sowie des Quarzsubstrates verlaufen hier nahezu parallel. Das PSS hat mit rund 88 Prozent Transmission den stärksten Verlust, gefolgt von PAH mit 91 Prozent und dem Quarzglas mit 93 Prozent.

Diskussion Ein Vergleich der Spektren von PSS und PAH mit dem einer Schicht aus 25 Doppellagen PSS/PAH zeigt größere Unterschiede als erwartet (vgl. Abb. 4.29). Eine einfache Kombination beider Polymerspektren kann nicht vorliegen, da beide Polymere zu etwa gleichen Teilen in der Doppelschicht vorkommen, das Spektrum dieser Doppelschichten jedoch eher dem des reinen PAH-Spektrums entspricht.

Die Transmissionsspektren ändern sich oberhalb von 400 nm Wellenlänge nur noch geringfügig. Der hier auftretende Transmissionsverlust ist auf Reflexion zurückzuführen und kann als konstant angenommen werden. Die gemessene transmittierte Intensität ist in Gl. 4.4.2.1 beschrieben. Für das reine Quarzsubstrat vereinfacht sich die Formel zu

$$T_Q = (1 - R_{LQ})(1 - A_Q)(1 - R_{QL})$$
(4.4.2.1)

Die Reflektivitäten R_{LQ} und R_{QL} beschreiben richtungsabhängig die Übergänge zwischen Luft und Quarz, unterscheiden sich jedoch nicht. Die Absorption A_Q kann für den hier betrachteten spektralen Bereich (400 bis 800 nm) vernachlässigt werden. Die Reflektivität ist das Quadrat des Reflexionskoeffizienten *r*. Mit Hilfe der Fresnel'schen Formel (vgl. Gl. 4.4.1.1) lässt sich so der Brechungsindex des Quarzsubstrates N_Q bestimmen:

$$N_Q = \frac{1 + T^{\frac{1}{4}}}{1 - T^{\frac{1}{4}}} \tag{4.4.2.2}$$

Basierend auf Gl. 4.4.2.1 und der Annahme, dass auch die Polymere bei hohen Wellenlängen keine Absorption aufweisen, können auf dem gerade gezeigten Weg die Brechungsindizes der Polymere bestimmt werden. Bei einer Wellenlänge von 550 nm ergeben sich folgende Werte

Material	N bei 550 nm
Quarz	1.46
PSS	1.81
PAH	1.58
PSS/PAH	1.58

Referenzmessungen des Quarzsubstrates und der PSS/PAH-Schichten am Ellipsometer bei 631 nm Wellenlänge bestätigten diese Werte und zeigten eine maximale Abweichung von 1.4 Prozent. Der Brechungsindex einer reinen PAH-Schicht stimmt mit dem des Polymerkomposits überein. Die optischen Eigenschaften der Doppelschichten werden auch im Bereich hoher Wellenlängen vom PAH dominiert.

Mit den vorliegenden Daten kann die Absorption von PSS und PAH berechnet werden

$$A_P = 1 - \frac{T_P(1 - R_{LQ})}{T_Q(1 - R_{LP})(1 - R_{PQ})}$$
(4.4.2.3)

Beide Polymere weisen bei 230 nm eine Absorptionsbande auf (vgl. Abb. 4.29). Unterhalb von 300 nm steigt die Absorption von PSS sprunghaft an. Beim PAH ist das weniger stark ausgeprägt erst ab 250 nm der Fall. Die in Abb. 4.29 eingefügten Absorptionsspektren des Quarzsubstrat und der PSS/PAH-Schicht zeigen beide zwischen 200 nm und 250 nm ein lokales Maximum. Da dieses in den Spektren der reinen Polymere fehlt, wird das Maximum im PSS/PAH-Spektrum auf das Quarzsubstrat zurückzuführen sein. Die scheinbar konstante Absorption von PAH und PSS bei hohen Wellenlängen ist auf die Näherungen in der Berechnung zurückzuführen. Beide Materialien absorbieren oberhalb von 500 nm kein Licht.

4.4.3 Einfluss der Polymermatrix auf die Gold-Nanopartikel

Es wurde bereits in Abschnitt 4.3.6 gezeigt, dass das Verhalten eines Nanopartikels durch benachbarte Partikel beeinflusst wird. Underwood und Mulvaney untersuchten das Absorptionsverhalten von Partikeln in verschiedenen Lösung.[26] Wie sich die umgebende Polymermatrix auf die optischen Eigenschaften der Goldcluster auswirkt, wird im folgenden Experiment gezeigt.

Experiment Ein Quarzglassubstrat wurde mit PEI vorbehandelt und mit acht Doppellagen PSS/PAH beschichtet. Anschließend wurden Gold-Nanopartikel aufgebracht und diese schrittweise mit einer Schicht PAH und weiteren acht Doppellagen PSS/PAH abgedeckt.

Resultate Das Transmissionsspektrum von Gold-Nanopartikeln in einer Polymermatrix lässt sich nicht durch einfaches Aufaddieren der Komponenten beschreiben. Werden Goldpartikel auf eine Polymerschicht aus acht Doppellagen PSS/PAH gebracht, sinkt die Transmission bei 520 nm um fünf Prozent (vgl. Abb. 4.30). Durch Abdecken der Goldschicht mit einer Lage PAH sinkt die Transmission um weitere drei Prozent und das lokale Minimum verschiebt sich von 519 nm auf 533 nm. Diese Effekte treten auch bei den folgenden Polymerschichten auf, obwohl weder PSS noch PAH in diesem Spektralbereich



Abbildung 4.30: Transmissionsspektrum der Probe Q7: Auf eine Probe aus acht Doppellagen PSS/PAH (schwarz) wurde eine Lage Gold-Nanopartikel aufgebracht (rot). Bereits die erste PAH-Schicht bewirkt eine deutliche Abnahme der Transmission (blau). Mit steigender Anzahl der Schichten konvergiert die Transmission gegen einen Wert, der bei etwa vier Doppellagen PSS/PAH erreicht ist (weinrot). Dabei verschiebt sich auch das Transmissionsminimum von 519 nm auf 542 nm. Das Aufbringen weiterer Doppellagen beeinflusst das Spektrum nur noch geringfügig.

absorbieren (vgl. Abb. 4.29). Deutlich ist die Konvergenz der Spektren. Bereits ab der vierten Doppellage ist die Transmissionsänderung nur noch minimal.

Diskussion Der für die Nanopartikel charakteristische Absorptionspeak liegt zwischen 520 nm und 550 nm. Um die gesamte Absorption des Peaks erfassen zu können, wurden die Transmissionsspektren von 450 nm bis 700 nm aufintegriert. Mit den Goldpartikeln nimmt die Transmission gegenüber der reinen Polymerprobe um 2.4 Prozent ab (vgl. Abb. 4.30). Von Interesse ist nun die Änderung der Transmission, wenn weitere, selbst nicht absorbierende Polymerschichten folgen. Die dabei auftretende Transmissionsänderung ist einem Absorptionszuwachs gleichzusetzen. Wird diese Änderung abhängig von den Polymer-Doppelschichten dargestellt, zeigt sich der typische Verlauf einer Konvergenzkurve (vgl. Abb. 4.31). Diese lässt sich durch

$$A(n) = 5.68 \cdot e^{-0.81n}$$

beschreiben. A(n) ist die von der Anzahl *n* der zusätzlichen Doppellagen PSS/PAH abhängige Absorptionsänderung. Der durch die zusätzlichen Polymerschichten verursachte Transmissionsverlust beträgt maximal 5.7 Prozent. Damit ist er mehr als doppelt so groß wie der einer unbedeckten Goldschicht. Auf einer Längenskala, die weit unterhalb der



Abbildung 4.31: Zunahme der Absorption durch Aufbringen von Polyelektrolytschichten: Die erste Polymerschicht verursacht mit fast zwei Prozent die stärkste Änderung. Nach der dritten Doppelschicht konvergiert die Kurve recht schnell gegen einen Maximalwert von rund 5.7 Prozent.

Wellenlänge des Lichts liegt, können zwei Medien nicht mehr getrennt betrachtet werden. Hier kommt die Theorie des effektiven Mediums zum Tragen.[27] Für die vorliegende Anordnung der Schichten berechnet sich die effektive dielektrische Funktion ε_{eff} aus den dielektrischen Funktionen der Polymere ε_P und der Goldpartikel ε_{Au} [28]

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_P + 3f\varepsilon_P \frac{\varepsilon_{Au} - \varepsilon_P}{\varepsilon_{Au} + 2\varepsilon_P - f(\varepsilon_{Au} - \varepsilon_P)}$$
(4.4.3.1)

Der Füllfaktor *f* beschreibt den Volumenanteil von Goldpartikeln in der Polymermatrix. Jede nach dem Gold aufgebrachte Polymerschicht senkt den Füllfaktor und verändert so die effektive dielektrische Funktion. Allerdings ändert sich die Absorption nach der dritten Doppellage PSS/PAH nur noch geringfügig. Da die Absorption über die dielektrische Funktion bestimmt wird, heißt das im Umkehrschluss, dass auch die dielektrische Funktion gegen einen konstanten Wert konvergiert. Die maximale Absorption ist praktisch ab vier Doppellagen PAH/PSS erreicht. Diese Schichten sind insgesamt etwa 10 nm stark. Alle weiteren Polymerschichten zeigen nahezu keinen Einfluss auf das optische Verhalten des Kompositmaterials. Eine kontinuierliche Verschiebung des Plasmonenpeaks, wie ihn Schneider und Decher an in Lösung befindlichen Partikeln nachweisen konnten, ist hier ebenfalls zu erkennen, jedoch deutlich schwächer ausgeprägt.[29] Die Ursache liegt in der Umgebung eines einzelnen Nanopartikels. Während bei Schneider und Decher die Partikel gleichmäßig eingehüllt sind und auf Grund der geringen Lösungskonzentration nicht miteinander wechselwirken, muss im vorliegenden Fall die Umgebung richtungsabhängig betrachtet werden. In der Ebene kann von einer unendlich ausgedehnten Poly-

elektrolythülle ausgegangen werden, die mit weiteren Nanopartikeln durchsetzt ist. Der mittlere Abstand zwischen zwei Partikelzentren beträgt bei einer Packungsdichte von 20 Prozent das etwa 2.3-fache des Partikeldurchmessers, also 23 nm (vgl. Abb. 4.7). Senkrecht zu dieser Ebene ist die Umgebung in die eine Richtung von einer etwa 20 nm dicken Polyelektrolytschicht und dem Substrat bestimmt. Die zusätzlichen Polyelektrolytschichten werden also nur in der verbleibenden vertikalen Richtung aufgebracht. Daher fällt die Verschiebung des Plasmonenpeaks schwächer aus.

Kapitel 5

Pump-Probe-Spektroskopie

Dieses Kapitel soll zeigen, in welchem Forschungsbereich die hergestellten Multischichtproben Anwendung finden. Es wird ein Pump-Probe-Experiment gezeigt und ein Überblick der auftretenden physikalischen Phänomene gegeben. Auf eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse wird in diesem Zusammenhang verzichtet und auf die Doktorarbeit von Mareike Kiel verwiesen.

5.1 Experimenteller Aufbau

Die Grundlage für einen Pump-Probe-Aufbau ist ein gepulster Laser (vgl. Abb. 5.1). Das in diesem Versuch verwendete Modell Spitfire von Spectra Physics erzeugt Pulse von 150 fs Breite bei einer Wiederholrate von 1000 Hz. Die Zentralwellenlänge beträgt 800 nm. Mit Hilfe eines Strahlteilers wird ein starker Pump-Puls und ein schwächerer Probe-Puls erzeugt. Der Pump-Puls läuft über eine Bühne, die computergesteuert auf Mikrometer genau verschiebbar ist. Diese Verzögerungsstrecke regelt den zeitlichen Versatz der beiden Pulse. Der Pump-Strahl wird im nichtkollinear-optischen parametrischen Verstärker (NOPA¹) in grünes Licht umgewandelt. Dieses Licht wird mit einer Wellenlänge von etwa 530 nm auf die Plasmonenbande der Goldpartikel abgestimmt. Es wird auf die Probe gelenkt und regt die Nanopartikel an.

Der schwächere Probe-Puls wird nach dem Strahlteiler ebenfalls in ein Saphierplättchen fokussiert und dadurch zu Weißlicht konvertiert.[33] Der Strahlengang wird so gewählt, dass Pump- und Probe-Pulse auf der Probe räumlich möglichst gut überlappen. Vom weißen Probe-Puls werden Transmission und Reflexion mit einem Spektrometer gemessen und abhängig vom zeitlichen Versatz ausgegeben. Um das Rauschen zu minimieren, wird

¹ NOPA - Noncollinear Optical Parametric Amplifier: Durch starke Fokussierung in ein Saphierplättchen wird weißes Licht erzeugt. Aus diesem breiten Spektrum wird das Licht einer Wellenlänge ausgewählt und mit Hilfe eines BBO-Kristalls (Beta-Bariumborat) gezielt verstärkt. Das Ergebnis ist eine Konvertierung von 800 nm Licht in eine beliebige andere Wellenlänge.[30, 31, 32]



Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau eines Pump-Probe-Experiments

jeder zweite Pump-Puls von einem Chopper² geblockt. Damit ist es möglich, eine relative Intensitätsänderung I_{rel} zu bestimmen.

$$I_{rel} = \frac{I_{pump} - I_0}{I_0}$$

Darin ist I_0 die Intensität des reflektierten bzw. transmittierten Probe-Pulses, wenn der Pump-Puls durch den Chopper geblockt ist und I_{pump} die Intensität, wenn die Probe zuvor durch den Pump-Puls anregt wurde.

Mögliche Intensitätsschwankungen des Lasers werden durch eine zusätzliche Integration der Daten über acht Sekunden herausgemittelt.

5.2 Resultate

In Abb. 5.2 sind die relativen Änderungen der Reflexions- und Transmissionsspektren abhängig von der Pump-Probe-Verzögerung dargestellt. Die stärksten Änderungen zeigen sich in der Reflexion (vgl. Abb. 5.2a). Hier ist eine deutliche Abnahme um 9 Prozent im Bereich von 570 nm zu verzeichnen, die innerhalb von 10 ps nahezu vollständig wieder abklingt. Bei 500 nm steigt die Reflektivität durch die Anregung der Probe. Das Signal bei negativen Pump-Probe-Zeiten ist auf Streulicht zurückzuführen. Dieses stammt vom Pump-Puls, der die Probe bei etwa 500 nm anregt. Die Änderung der Reflektivität ist abhängig von der Wellenlänge und zeigt eine Anti-Symmetrie um eine Wellenlänge von 540 nm zu erkennen.

² Als Chopper kann ein rotierende Lochplatte verwendet werden, die den Strahl je nach ihrer Stellung blockiert oder hindurch lässt. Die Geschwindigkeit der Drehung muss auf die Frequenz der Pulse abgestimmt werden.



Abbildung 5.2: Zeitaufgelöster, relativer Reflexions- und Transmissionsverlauf der Probe Q7 in Abhängigkeit der Wellenlänge: a) Die stärkste negative Änderung von -8 Prozent zeigt sich bei einer Wellenlänge von etwa 570 nm zum Zeitpunkt der Anregung. Eine Reflexionsänderung von bis zu +18 Prozent ist bei 500 nm zu beobachten. Das Signal vor dem Zeitnullpunkt ist auf Einstreuungen des Pump-Pulses zurückzuführen. b) Die Transmissionsänderung ist zum Zeitpunkt der Anregung mit +9 Prozent bei 518 nm am stärksten. Nach der Anregung fällt sie im Bereich von einigen 100 fs auf etwa 5 Prozent ab. Die in der Reflexion zu erkennenden Schwankungen zeigen sich auch hier.

Die deutlichste Änderung der Transmission zeigt sich zum Zeitpunkt des eintreffenden Pump-Pulses bei einer Wellenlänge von 518 nm. Diese Änderung liegt innerhalb der Pulsdauer von etwa 150 fs und soll hier nicht weiter diskutiert werden. Das Spektrum zeigt eine Symmetrie um eine Wellenlänge von etwa 525 nm (vgl. Abb. 5.2b).

Um den Einfluss der Probe-Wellenlänge zu verdeutlichen, wurden aus Abb. 5.2 zwei Wellenlängen ausgewählt und die Reflexions- sowie Transmissionswerte dargestellt (vgl. Abb. 5.3). Die Auswahlkriterien waren einmal die Nähe zur Plasmonenresonanz (hier gezeigt 532 nm, vgl. Abb. 4.25) und zum anderen die Wellenlänge der maximal negativen Reflexionsänderung bei 572 nm. Die dargestellten Daten bei 572 nm zeigen eine Zunahme (Transmission) bzw. Abnahme (Reflexion) der relativen Intensitätsänderung. Nach der Anregung durch den Pump-Puls ist diese Änderung am stärksten und klingt dann innerhalb von 10 ps ab. In den ersten 6 ps verläuft dieser Rückgang linear.

Bei einer Wellenlänge von 532 nm nehmen sowohl Reflexion und als auch Transmission durch die Anregung zu. Der Zusammenhang zwischen Reflexion und Transmission ist in Gl. 4.4.2.1 dargestellt. Eine Zunahme beider Größen ist nur möglich, wenn sich die Absorption abnimmt.

5.3 Diskussion

Wenn der Pump-Puls die Probe trifft, werden die Elektronen in den Goldpartikeln angeregt und um die Energie des anregenden Lichts über die Fermi-Kante gehoben (vgl. Abb.5.4). Durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung stellt sich innerhalb wenigen hun-



Abbildung 5.3: Zeitaufgelöste, relative Intensitätsänderung der Probe Q7: Der Pump-Puls zum Zeitpunkt Null bewirkt eine sofortige Änderung der Reflexion (R) sowie der Transmission (T). Diese Änderung fällt in den ersten 6 ps nahezu linear ab. Deutlich zu erkennen ist die Abhängigkeit der Intensitätsänderung von der Wellenlänge. Außerdem ist zu beachten, dass die Transmissionsänderung (rot) trotz einer Zunahme der Reflexion (schwarz) positiv ausfallen kann.

dert Femtosekunden eine mittlere Elektronentemperatur ein. Die Zeitskala der Elektron-Phonon-Kopplung beträgt in Gold etwa 2 ps. Die damit verbundene Energieabgabe lässt die Elektronen abkühlen und verändert so die dielektrische Funktion der Partikel. Die Reflexion wird im Wesentlichen aus deren Realteil bestimmt (vgl. Gl. 4.4.1.1). Da die Wärmekapazität der Elektronen bei sehr hohen Energien nichtlinear von der Temperatur abhängt, führt das zu einem linearen (nichtexponentiellen) Abklingen der Reflexionsbzw. Transmissionsänderung (vgl. Abb. 5.3).[34]

Im Bereich einer Absorptionsbande verläuft der Realteil der dielektrischen Funktion bei zunehmender Wellenlänge vom Negativen ins Positive.[35] Dieser Vorzeichenwechsel ist in der Reflexionsänderung ebenfalls bemerkbar und erklärt die Anti-Symmetrie um die Plasmonenbande bei 540 nm (vgl. Abb. 5.2a).

Aus der Änderung der Transmission lässt sich die Änderung der Absorption bestimmen. Diese wiederum wird vorwiegend durch die dielektrische Funktion bzw. deren Imaginärteil bestimmt. Umgekehrt ist es also möglich, die dielekrische Funktion eines Materials zu bestimmen, indem Reflexion und Transmission gemessen werden.

Die Abnahme der Absorption und damit Zunahme der Transmission ist auf das sogenanntes Bleichen der Probe zurückzuführen.[36, 25] Die Anregung der Probe durch den Pump-Strahl verändert die Besetzung der elektronischen Zustände. Die dadurch verursachte Änderung der Übergangswahrscheinlichkeiten bewirkt die beobachtete Absorptionsän-


Abbildung 5.4: Fermi-Verteilung der Elektronen: Bei Raumtemperatur (300 K) ist die Fermi-Kante sehr scharf. Durch Anregung (blauer Pfeil) mit einer Photonenenergie von 2.5 eV (= 500 nm) wird ein Teil der Elektronen zu höheren Energien verschoben (graue Flächen). Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung bewirkt ein Verschmieren dieser Verteilung. Abhängig von der Stärke der Anregung stellt sich in der Probe eine mittlere Elektronentemperatur von einigen tausend Kelvin ein. Die Fermi-Verteilung für 3000 K ist hier dargestellt.

derung. Durch Abkühlen der Elektronen stellt sich die ursprüngliche Fermi-Verteilung ein und die Absorptions- und Transmissionsänderung nähert sich wieder der Null.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Die Probenherstellung nach dem Layer-by-Layer-Verfahrens liefert bereits unter normalen Laborbedingungen sehr gute Ergebnisse. Die Herstellung von Multischichtsystemen konnte durch die Anwendung des Spincoating-Verfahrens gegenüber dem konventionellen Dip-Verfahren deutlich verbessert werden. Die Zeitersparnis ermöglichte es, systematisch Versuchsreihen zu erstellen und die Herstellungsparameter zu optimieren.

Besonders in Bezug auf die Rauheit der Polyelektrolytschichten wurden große Fortschritte erzielt. Während die Röntgendaten einer von Decher hergestellten vierlagigen Goldprobe zwei Bragg-Peaks zeigten, konnten in dieser Arbeit Peaks der sechsten Ordnung nachgewiesen werden.[12] Die geringe Rauheit der Oberflächen wurde durch eine Ultraschallbehandlung der verwendeten Polymerlösungen erreicht. Störende Polymeraggregate werden dabei aufgelöst und deren Neubildung durch die rasche Verarbeitungszeit verhindert. Wurde beim Spincoating nach den Wasch-Schritten auf die Trocknung der Probe verzichtet, bildeten sich einheitliche Aggregate, die die Rauheit der Oberfläche stark vergrößerten. An diesen künstlichen Unebenheiten konnte die Glättung einer rauhen Oberfläche Schritt für Schritt nachvollzogen werden.

Spektroskopische Messungen zeigten, dass die Polyelektrolytschichten nur im UV-Bereich absorbieren. Transmissionsverluste einer reinen Polymerprobe sind im spektralen Bereich von 300 nm bis 800 nm auf Streuung zurückzuführen. Es wurde gezeigt, wie sich die Absorption der Goldpartikel ändert, wenn sie nach und nach von Polymerschichten bedeckt werden. Der Absorptionsquerschnitt stieg auf ein Vielfaches seines ursprünglichen Wertes an und der Absorptionspeak wurde geringfügig zu größeren Wellenlängen verschoben. Diese Effekte waren bei der ersten Polymerschicht am stärksten ausgeprägt. Bei einer Schichtdicke von 10 nm war eine Sättigung zu beobachten. Bereits ab dieser Dicke stellt sich also ein Absorptionswert ein, der sich mittels der effektiven Mediumstheorie beschreiben lässt.

Neben dem Einfluss der Polymere wurden auch die Folgen einer veränderten Konzentration der Goldlösungen analysiert. Hierbei zeigte sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration und Anzahl der auf der Probe abgeschieden Nanopartikel. Außerdem neigten die Partikel bei hoher Packungsdichte zur Aggregation. Je nach Konzentration wurde der Absorptionspeak der Plasmonenresonanz um bis zu 7 nm Wellenlänge rotverschoben.

Auf die genaue Analyse des Pump-Probe-Experimentes wurde in dieser Arbeit verzichtet. Es wurde jedoch verdeutlicht, dass aus den Reflexions- und Transmissionsdaten eines solchen Aufbaus der Real- und der Imaginärteil der dielektrischen Funktion bestimmt werden können.

Das Pump-Probe-Experiment einer Multischichtprobe soll in Zukunft an einer Röntgenquelle stattfinden. Die Anregung der Nanopartikel erfolgt weiterhin optisch, jedoch wird die Veränderungen des Polymer-Gold-Gitters mit ultrakurzen Röntgenpulsen zeitaufgelöst untersucht. Das würde erstmalig eine Strukturanalyse auf einer ultrakurzen Zeitskala ermöglichen. Ein weiteres Forschungsgebiet wären Polymerkomposite aus absorbierenden und transmittierenden Anteilen. Wird ein solches Übergitter angeregt, lassen sich im Material Spannungen erzeugen, die sich auf andere im Material befindliche funktionelle Gruppen wie z.B. fluoreszierende Moleküle auswirken.

Anhang

Probenverzeichnis

Probe	Substrat	Beschichtung	Herstellung
S1	Silizium + PEI	1 DL PSS/PAH	spin
S2	Silizium + PEI	2 DL PSS/PAH	spin
S 3	Silizium + PEI	3 DL PSS/PAH	spin
S4	Silizium + PEI	4 DL PSS/PAH	spin
S5	Silizium + PEI	5 DL PSS/PAH	spin
S 6	Silizium + PEI	6 DL PSS/PAH	spin
S 7	Silizium + PEI	7 DL PSS/PAH	spin
S 8	Silizium + PEI	8 DL PSS/PAH	spin
M5	Glimmer + PEI	[(PSS/PAH) ₈ Au/PAH] ₄	spin (Au getropft)
M9	Glimmer + PEI	8 DL + Au	spin (Au getropft)
Q0	Quarzglas + PEI	5 DL + PSS/PAH-Aggregate + 10 DL	spin (Agg. ohne Trocknung)
Q3	Quarzglas + PEI	8 DL + Au + 3 DL	spin (Au getropft)
Q7	Quarzglas + PEI	8 DL + Au + 8 DL	spin (Au getropft)
VIII	Glas + PEI	[(PSS/PAH) ₁ 0Au/PAH] ₄	dip (wechselnde NaCl-Konz.)

Literaturverzeichnis

- [1] S. Eustis and M. A. El-Sayed. Why Gold Nanoparticles are more Precious Than Pretty Gold: Noble Metal Surface Plasmon Resonance and its Enhancement of the Radiative and Nonradiative Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chemical Society Reviews*, 35:209, 2006.
- [2] N. Krasteva, I. Besnard, B. Guse, R. E. Bauer, K. Müllen, A. Yasuda, and T. Vossmeyer. Self-Assembled Gold Nanoparticle/Dendrimer Composite Films for Vapor Sensing Applications. *Nano Letters*, 2(5):551, 2002.
- [3] 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.
- [4] J. B. Schlenoff. Retrospective on the Future of Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir*, 25(24):14007, 2009.
- [5] J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discussions of the Faraday Society*, 11:55, 1951.
- [6] I. Vrejoiu, G. Le Rhun, L. Pintilie, D. Hesse, M. Alexe, and U. Gösele. Intrinsic Ferroelectric Properties of Strained Tetragonal PbZr0.2Ti0.8O3 Obtained on LayerbyLayer Grown, DefectFree SingleCrystalline Films. *Advanced Materials*, 18:1657, 2006.
- [7] C. J. Lawrence. The mechanics of spin coating of polymer films. *Physical Fluids*, 31(10):2786, 1988.
- [8] P. A. Chiarelli, M. S. Johal, J. L. Casson, J. B. Roberts, J. M. Robinson, and H.-L. Wang. Controlled Fabrication of Polyelectrolyte Multilayer Thin Films Using Spin-Assembly. *Advanced Materials*, 13(15):1167, 2001.
- [9] P. A. Chiarelli, M. S. Johal, D. J. Holmes, J. L. Casson, J. M. Robinson, and H.-L. Wang. Polyelectrolyte Spin-Assembly. *Langmuir*, 18(1):168, 2002.

- [10] C. Jiang, S. Markutsya, and V. V. Tsukruk. Collective and Individual Plasmon Resonances in Nanoparticle Films Obtained by Spin-Assisted Layer-by-Layer Assembly. *Langmuir*, 20(3):882, 2004.
- [11] P. A. Patel, A. V. Dobrynin, and P. T. Mather. Combined Effect of Spin Speed and Ionic Strength on Polyelectrolyte Spin Assembly. *Langmuir*, 23(25):12589, 2007.
- [12] Gero Decher. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science*, 277:1232.
- [13] A. Izquierdo, S. S. Ono, J.-C. Voegel, P. Schaaf, and G. Decher. Dipping versus Spraying: Exploring the Deposition Conditions for Speeding Up Layer-by-Layer Assembly. *Langmuir*, 21(16):7558, 2005.
- [14] K. C. Grabar, K. J. Allison, B. E. Baker, R. M. Bright, K. R. Brown, R. G. Freeman, A. P. Fox, C. D. Keating, M. D. Musick, and M. J. Natan. Two-Dimensional Arrays of Colloidal Gold Particles: A Flexible Approach to Macroscopic Metal Surfaces. *Langmuir*, 12(10):2353, 1996.
- [15] K. C. Grabar, R. G. Freeman, M. B. Hommer, and M. J. Natan. Preparation and Characterization of Au Colloid Monolayers. *Analytical Chemistry*, 67(4):735, 1995.
- [16] C. J. Lefaux, J. A. Zimberlin, A. v. Dobrynin, and P. T. Mather. Polyelectrolyte Spin Assembly: Influence of Ionic Strength on the Growth of Multilayered Thin Films. *Journal of Polymer Science*, 42:3654, 2004.
- [17] J. J. Tanahatoe and M. E. Kuil. Polyelectrolyte Aggregates in Solutions of Sodium Poly(styrenesulfonate). *Journal of Physical Chemistry*, 101(31):5905, 1997.
- [18] Yuri Lvov, Gero Decher, and Helmuth Mohwald. Assembly, Structural Characterization, and Thermal Behavior of Layer-by-Layer Deposited Ultrathin Films of Poly(vinylsulfate) and Poly(allylamine). *Langmuir*, 9:481, 1993.
- [19] E. Kharlampieva, V. Kozlovskaya, J. Chan, J. F. Ankner, and V. V. Tsukruk. Spin-Assisted Layer-by-Layer Assembly: Variation of Stratification as Studied with Neutron Reflectivity. *Langmuir*, 25(24):14017, 2009.
- [20] S. T. Dubas and J. B. Schlenoff. Factors Controlling the Growth of Polyelectrolyte Multilayers. *Macromolecules*, 32(24):8153, 1999.
- [21] Jens Als-Nielsen and Des McMorrow. *Elements of Modern X-Ray Physics*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.

- [22] N. Ise. Geordnete Bereiche in verdünnten Lösungen von ionischen Spezies durch Anziehung gleichsinnig geladener Teilchen - ein Paradigmenwechsel in der Kolloidund Polymerchemie. Angewandte Chemie, 98:323, 1986.
- [23] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J.R. Krenn, B. Lamprecht, and F.R. Aussenegg. Optical Properties of Two Interacting Gold Nanoparticles. *Optics Communications*, 220:137, 2003.
- [24] F.-K. Liu, Y.-C. Chang, F.-H. Ko, T.-C. Chu, and B.-T-Dai. Rapid Fabrication of High Quality Self-Assembled Nanometer Gold Particles by Spin Coating Method. *Microelectronic Engineering*, 67:702, 2003.
- [25] G. V. Hartland. Coherent Excitation of Vibrational Inmetallic Nanoparticles. Annual Review of Physical Chemistry, 57:403, 2006.
- [26] S. Underwood and P. Mulvaney. Effect of the Solution Refractive Index on the Color of Gold Colloids. *Langmuir*, 10(10):3427, 1994.
- [27] Maxwell and Garnett. Colours in Metal Glasses and Metal Films. *Transactions of the Royal Society*, CCIII:385, 1904.
- [28] Uwe Kreibig and Michael Vollmer. Optical Properties of Metal Clusters. Springer Verlag Berlin, 1995.
- [29] G. Schneider and G. Decher. From Functional Core/Shell Nanoparticles Prepared via Layer-by-Layer Deposition to Empty Nanospheres. *Nano Letters*, 4(10):1833, 2004.
- [30] G. M. Gale, M. Cavallari, and F. Hache. Femtosecond Visible Optical Parametric Oscillator. *Journal of Optical Society of America B*, 15(2):702, 1998.
- [31] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, and W. Zinth. Generation of 10 to 50 fs Pulses Tunable through all of the Visible and the NIR. *Applied Physics B*, 71:457, 2000.
- [32] D. Brida, C. Manzoni, G. Cirmi, M. Marangoni, S. Bonora, P. Villoresi, S. De Silvestri, and G. Cerullo. Few-Optical-Cycle Pulses Tunable from the Visible to the Mid-Infrared by Optical Parametric Amplifiers. *Journal of Optics*, 12, 2010.
- [33] R. R. Alfano. The Supercontinuum Laser Source: Fundamentals with Updated References. Springer Science+Buisness Media Inc., 2006.
- [34] N. del Fatti, A. Arbouet, and F. Vallée. Femtosecond Optical Investigation of Electron-Lattice Interactions in an Ensemble and a Single Metal Nanoparicle. *Applied Physics B*, 84:175, 2006.

- [35] H. J. Paus. Physik in Experimenten und Beispielen. Hanser Verlag, 2007.
- [36] J. H. Hodak, A. Henglein, and G. V. Hartland. Photophysics of Nanometer Sized Metal Particles: Electron-Phonon Coupling and Coherent Excitation of Breathing Vibrational Modes. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(43):9954, 2000.

Name:MitzscherlingVorname:Steffen

Versicherung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Diplomarbeit mit dem Titel "Herstellung und Charakterisierung von Nanoschichtsystemen aus Polyelektrolyten und Goldpartikeln" selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen angefertigt habe. Die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht. Außerdem versichere ich, dass die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt wurde.

Potsdam, 23. April 2010

Steffen Mitzscherling