

# **Energie induzierte Nanopartikel-Substrat Interaktionen**

---

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

„doctor rerum naturalium“

(Dr. rer. nat.)

In der Wissenschaftsdisziplin „Physikalische Chemie“

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Potsdam

von

**Alessandro Nagel**

Potsdam, 25.05.2023

Soweit nicht anders gekennzeichnet, ist dieses Werk unter einem Creative-Commons-Lizenzvertrag Namensnennung 4.0 lizenziert. Dies gilt nicht für Zitate und Werke, die aufgrund einer anderen Erlaubnis genutzt werden. Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>

Gutachter: Prof. Dr. Andreas Taubert (Universität Potsdam)  
Prof. Dr. Claudia Pacholski (Universität Potsdam)  
Prof. Dr. Horst Weller (Universität Hamburg)

Online veröffentlicht auf dem  
Publikationsserver der Universität Potsdam:  
<https://doi.org/10.25932/publishup-59639>  
<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-596396>

# Inhalt

Abstract.....	III
Kurzfassung .....	IV
1. Einleitung und Motivation.....	1
2. Theoretische Grundlagen .....	4
2.1 Herstellung von Nanopartikeln und Nanostrukturen .....	4
2.1.1 „Bottom-up“ Verfahren.....	4
2.1.2 „Top-down“ Verfahren .....	15
2.2 Energieeinträge.....	17
2.2.1 Thermische Behandlung.....	17
2.2.1.1 Sintern .....	17
2.2.1.2 Substratinteraktionen .....	23
2.2.2 Energieeintrag durch chemische Reaktion.....	25
2.3 Charakterisierungsmethoden .....	33
2.3.1 Optische Spektroskopie.....	33
2.3.2 Bildgebende Verfahren .....	36
3. Ergebnisse und Diskussion .....	41
3.1 Herstellung von AuNP-Anordnungen .....	44
3.1.1 Synthese und Anordnung von PS funktionalisierten Goldnanopartikeln .....	44
3.1.2 PNIPAM .....	46
3.1.3 Herstellung von Goldnanopartikelanordnungen aus Natriumcitrat-stabilisierten AuNP und PNIPAM .....	51
3.1.4 Herstellung von Goldnanopartikelanordnungen aus Tetrachloridogoldsäure (TCG) und PNIPAM .....	58
3.1.5 Herstellung von Au-Ag Kern Schalen NP-Anordnungen .....	64
3.2 Energieeinträge.....	69
3.2.1 Thermische Behandlung.....	76
3.2.2 Chemische Energie .....	106

4. Zusammenfassung und Ausblick .....	139
5. Material und experimentelle Methoden .....	144
5.1 Chemikalien .....	144
5.2 Geräte und Verbrauchsmaterialien.....	145
5.3 Synthesen.....	149
5.3.1 Sphärische Goldnanopartikel in Toluol .....	149
5.3.2 Saatwachstum von Goldnanopartikeln in Toluol .....	149
5.3.3 Goldnanopartikel mit Polystyrolhülle (PS).....	150
5.3.4 Anordnung der Au/PS Partikel auf verschiedene Substrate mittels Schleuderbeschichtung .....	151
5.3.5 Synthese von PNIPAM Mikro Gel.....	151
5.3.6 Synthese von PNIPAM unterstützten Au-Anordnungen aus Natriumcitrat- stabilisierten Goldnanopartikeln.....	151
5.3.7 Synthese von PNIPAM unterstützten Au-Anordnungen aus $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ .....	152
5.3.8 Synthese von PNIPAM unterstützten Au-Ag Kern-Schale Anordnungen .....	153
5.4 Energieeinträge.....	153
5.4.1 Thermische Behandlung.....	153
5.4.2 Metall-assistiertes chemisches Ätzen .....	154
6. Appendix .....	156
6.1 Literaturverzeichnis.....	156
6.2 Abbildungsverzeichnis .....	173
6.3 Abkürzungsverzeichnis .....	196
6.4 Tabellenverzeichnis .....	201
6.5 Spektren, Partikelgrößenverteilungen, AFM- und REM-Aufnahmen.....	203
6.6 Veröffentlichungen .....	249
6.7 Danksagung.....	250
6.8 Eidesstattliche Versicherung .....	251

## Abstract

In this work, energy-induced nanoparticle-substrate interactions were investigated. For this purpose, gold nanoparticle arrays (AuNPA) were fabricated on different silicon-based substrates and the influence of energy input, more specifically thermal treatment or metal-assisted chemical etching (MaCE), was tested. The nanoparticle arrays used for thermal treatment were wet-chemically synthesized in toluene, functionalized with thiol-terminated polystyrene and arranged in quasi-hexagonal patterns on different substrates (three glasses and one silicon wafer) by spin coating. These AuNP arrays were thermally treated with temperatures ranging from 475 °C - 792 °C for different time periods. In general, the nanoparticles sank into the substrates, and it was found that as the glass transition temperature of the substrates increased, the sinking depth of the nanoparticles decreased. The AuNPA on silicon wafers were heated to temperatures of 700 °C - 900 °C. The gold nanoparticles sank into the Si substrate by up to 2.5 nm. Sintering of the nanoparticles occurred at temperatures above 660 °C. It could not be clarified conclusively which sintering mechanism is dominant.

For the investigation of the influence of the second energy input by means of MaCE, AuNPA as well as gold core-silver shell arrays on silicon substrates were used. The AuNPA were prepared using poly-*N*-isopropylacrylamide microgels and sodium citrate-stabilized gold nanoparticles (Na-AuNP) and tetrachloridoauric acid (TCG), respectively. Nanoparticle arrays with hemispherical particles (from Na-AuNP) or nanoparticle arrays with spherical particles (from TCG) resulted. A subsequent silver growth reaction was utilized for obtaining the corresponding gold core-silver shell nanoparticle assemblies. MaCE showed significant differences in the behavior of these four nanoparticle arrays, e.g., higher hydrogen peroxide concentrations (0.70 M - 0.91 M) had to be used for etching the hemispherical particle arrays than for the spherical particle arrays (0.08 M - 0.32 M) to achieve sinking of the nanoparticles into the substrate.

## Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Energie induzierte Nanopartikel-Substrat Interaktionen untersucht. Dazu wurden Goldnanopartikelanordnungen (AuNPA) auf verschiedenen Silizium-basierten Substraten hergestellt und der Einfluss eines Energieeintrages, genauer gesagt einer thermischen Behandlung oder des Metall-assistierten chemischen Ätzens (MaCE) getestet. Die Nanopartikelanordnungen, welche für die thermische Behandlung eingesetzt wurden, wurden nass-chemisch in Toluol synthetisiert, mit Thiol-terminiertem Polystyrol funktionalisiert und mittels Schleuderbeschichtung auf verschiedenen Substraten (drei Gläser und ein Siliziumwafer) in quasi-hexagonalen Mustern angeordnet. Diese AuNP-Anordnungen wurden mit Temperaturen zwischen 475 °C – 792 °C über verschiedene Zeiträume thermisch behandelt. Generell sanken die Nanopartikel in die Substrate ein, und es wurde festgestellt, dass mit Erhöhung der Glasübergangstemperatur der Substrate die Einsinktiefe der Nanopartikel abnahm. Die AuNPA auf Siliziumwafern wurden auf Temperaturen von 700 °C – 900 °C erhitzt. Die Goldnanopartikel sanken dabei bis zu 2,5 nm in das Si-Substrat ein. Ein Sintern der Nanopartikel fand ab einer Temperatur über 660 °C statt. Welcher Sintermechanismus der dominante ist konnte abschließend nicht eindeutig geklärt werden.

Für die Untersuchung des Einflusses des zweiten Energieeintrages mittels MaCE wurden AuNPA sowie Goldkern-Silberschale-Anordnungen auf Siliziumsubstraten genutzt. Die AuNPA wurden mit Hilfe von Poly-*N*-Isopropylacrylamid Mikrogelen und Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln (Na-AuNP) bzw. Tetrachloridogoldsäure (TCG) präpariert. Es ergaben sich Nanopartikelanordnungen mit hemisphärischen Partikeln (aus Na-AuNP) und zum anderen Nanopartikelanordnungen mit sphärischen Partikeln (aus TCG). Durch eine anschließende Silberwachstumsreaktion konnten dann die dazugehörigen Goldkern-Silberschale Nanopartikelanordnungen erhalten werden. Beim MaCE konnten signifikante Unterschiede im Verhalten dieser vier Nanopartikelanordnungen festgestellt werden, z.B. mussten bei den hemisphärischen Partikelanordnungen höhere Wasserstoffperoxidkonzentrationen (0,70 M – 0,91 M) als bei den sphärischen Partikelanordnungen (0,08 M – 0,32 M) für das Ätzen eingesetzt werden, um ein Einsinken der Nanopartikel in das Substrat zu erreichen.

# 1. Einleitung und Motivation

Bereits heute werden Nanomaterialien im alltäglichen Leben selbstverständlich genutzt<sup>1,2</sup>. Durch die zunehmende Verkleinerung von Materialien und folglich auch technischen Geräten werden nicht nur Kosten reduziert, sondern es können die einzigartigen Eigenschaften von Nanomaterialien zu Nutze gemacht werden, die oftmals auf makroskopischer Ebene nicht vorhanden sind. Diese Eigenschaften kommen unter anderem durch den Quanteneffekt und durch die relativ hohe Anzahl an Oberflächenatomen zu Volumenatomen zustande<sup>3,4</sup>. Um Fortschritte in der Katalyse, in der Strukturierung von Oberflächen (Mikroelektronik) und in der Herstellung von neuen Materialien zu erreichen, bieten sich Energie induzierte Nanopartikel-Substrat Interaktionen an. Sie sind eine Alternative zu den gängigsten Methoden zum Herstellen von Nanomaterialien, den „Bottom-up“ und „Top-down“ Verfahren<sup>5,6</sup>. Der Energieeintrag kann dabei durch Temperaturänderungen, chemische Reaktionen oder Bestrahlung mit Ionen erfolgen.

Der Einfluss von hohen Temperaturen auf Nanopartikel, die als Katalysatoren auf Trägermaterialien abgeschieden wurden, wird z.B. seit langer Zeit untersucht. Um die Aktivität, Selektivität und Stabilität der nanoskaligen, heterogenen Katalysatoren (Nanopartikel) zu gewährleisten, sind weitere Erkenntnisse von Nanopartikel-Substrat Interaktionen nötig. Während der thermischen Behandlung sind die Bildung von metastabilen Verbindungen möglich oder die Bildung von Legierungen, die Einfluss auf die Selektivität und Aktivität nehmen können. Neben Nanopartikel-Substrat Interaktionen treten ebenfalls Nanopartikel-Nanopartikel Interaktionen (Sintern) auf. Das Sintern führt zu einer Vergrößerung und Deformierung der Nanopartikel. Diese Änderungen können in einem Verlust der Katalysatoraktivität resultieren. Aufgrund der vergrößerten Partikel nimmt die Oberfläche ab und dies führt zu einer geringeren Anzahl an aktiven Zentren, an denen eine chemische Reaktion stattfinden kann. In diesem Fall können sich die Nanopartikel-Substrat Interaktionen nachteilig auf die katalytischen Eigenschaften auswirken. Es ist daher wichtig, grundlegende Kenntnisse über die stattfindenden Prozesse zu erlangen, um diese optimieren zu können.

Als „chemische Energie“ wird in dieser Arbeit das Metall-assistierte chemische Ätzen verstanden. Es ist ein hilfreiches Werkzeug für die Herstellung von nanostrukturierten

Materialien, welche für die Nutzung in optischen und elektronischen Geräten interessant sind. Bei dieser Methode wird ein Metallkatalysator, Flusssäure und ein Oxidationsmittel genutzt, um Muster im Mikrometer- bzw. Nanometermaßstab in Substraten herzustellen. Durch dieses Verfahren lassen sich beispielsweise antireflektierende Oberflächen oder photonische Kristalle erzeugen<sup>7,8</sup>. Antireflektierende Oberflächen sind z.B. interessant für die Verbesserung der Effizienz von Silizium Solarzellen<sup>7</sup>. Photonische Kristalle sind Materialien, bei denen sich der Brechungsindex periodisch ändert<sup>9</sup>. Eingesetzt werden sie z. B. als optische Sensoren<sup>10</sup>. Für die Herstellung von photonischen Kristallen werden meist Top-down“ Verfahren wie die Elektronenstrahlolithografie genutzt, da die periodischen Strukturen präzise gefertigt werden müssen<sup>11</sup>. Der Vorteil des Metall-assistierten chemischen Ätzens gegenüber „Top-down“ Verfahren wie der Elektronenstrahlolithografie ist, dass es deutlich kostensparender ist. Um die Reaktion effizienter und reproduzierbarer zu machen, ist es nötig den Mechanismus und den Einfluss der Parameter wie die Temperatur, Luftfeuchtigkeit und den Einsatz von Legierungsnanopartikeln auf den Ätzprozess genauer zu untersuchen. Dadurch kann das Metall-assistierte chemische Ätzen zu einer echten Alternative zu kostenintensiven „Top-down“ Verfahren für die Herstellung von antireflektierenden Oberflächen und photonischen Kristallen werden.

Ein anderer Energieeintrag ist das Ionenstrahlätzen, bei dem ein fokussierter Ionenstrahl (im Englischen: „Focused ion beam“ [FIB]) genutzt wird, um Strukturierungen<sup>12</sup>, poröses Silizium<sup>13</sup> und Nanopartikel<sup>14</sup> herzustellen. Mit Hilfe von Ionenstrahlätzen ist es gelungen 2D Strukturen zu generieren<sup>12</sup>. Dazu wird zunächst das gewünschte Metall auf ein Substrat aufgebracht und im nächsten Schritt die gewünschte 2D Struktur mittels FIB in das Metall geätzt. Solche Strukturen finden breite Anwendung in optoelektronischen Geräten<sup>15</sup>. Eine andere Anwendung des Ionenstrahlätzens findet sich in der Implementierung von Ionen bzw. Doping von Photodetektoren<sup>16</sup>. Die Leistungsfähigkeit der Detektoren wird verbessert durch die Reduzierung des Kontaktwiderstands zwischen Elektrode und Metalloxidfilm und die Verringerung der Rekombinationsrate von Ladungsträgern.

Energie induzierte Nanopartikel-Substrat Interaktionen finden eine breite Anwendung in der Forschung und Industrie. Um Interaktionen zu untersuchen, Reaktionsmechanismen aufzuklären und Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede zu finden, wurde das System Goldnanopartikelanordnungen auf Silizium-basierten



Substraten in dieser Arbeit untersucht. In der jüngeren Vergangenheit sind Goldnanopartikel interessant für die oberflächenverstärkte Raman Streuung, in der Krebstherapie, als optische Sensoren und in der Katalyse geworden<sup>2,17</sup>. Diese Arbeit umfasst die zu untersuchenden Energieeinträge der thermischen Behandlung und dem Metall-assistierten chemischen Ätzen (MaCE).

## 2. Theoretische Grundlagen

Nanopartikel finden breite Anwendung in großen Teilen des alltäglichen Lebens. Beispiele reichen von Farben und Lacken<sup>18,19</sup>, über Sonnencremes und anderen Kosmetika<sup>20,21</sup> bis hin zu deren Einsatz in der Lebensmittelindustrie<sup>22,23</sup> und in der katalytischen Forschung<sup>1,24</sup>.

In den folgenden Abschnitten werden die Möglichkeiten zur Nanopartikelsynthese erläutert, ihre Selbstorganisation zu geordneten 2D und 3D Materialien dargestellt, chemische und physikalische Eigenschaften von Nanopartikeln betrachtet und zuletzt die Grundlagen der hier eingesetzten Energieeinflüsse sowie deren Auswirkungen auf die Nanopartikelanordnungen diskutiert.

### 2.1 Herstellung von Nanopartikeln und Nanostrukturen

Die Herstellung von Nanopartikeln kann generell durch zwei unterschiedliche Verfahren erfolgen, der „Top-down“ Methode<sup>25,26</sup> auf der einen Seite und die „Bottom-up“ Methode<sup>5,27</sup> auf der anderen. In den folgenden Abschnitten wird genauer auf diese beiden Verfahren eingegangen.

#### 2.1.1 „Bottom-up“ Verfahren

Das „Bottom-up“ Verfahren umfasst Methoden, bei der Nanopartikel durch Selbstanordnung von Atomen oder Molekülen gebildet werden. Hierfür wurden z.B. Sol-Gel-Prozesse<sup>28,29</sup>, Mikroemulsionen<sup>30,31</sup> oder Fällungsreaktionen<sup>32,33</sup> genutzt.

Für die Synthese von kolloidalen, metallischen Nanopartikeln werden verschiedene Komponenten benötigt<sup>34</sup>: ein Präkursor (meist Metallsalze), ein Reduktionsmittel, ein Lösungsmittel und ein stabilisierender Ligand (meist Polymere, Tenside oder andere organische Moleküle). Zu Beginn der Synthese liegen der stabilisierende Ligand und der Präkursor im Lösungsmittel vor. Nachdem das Reduktionsmittel zugegeben wurde, bildet sich aus dem Präkursor das Monomer. Im weiteren Verlauf kommt es zur Bildung

der Nanopartikel. Dieser Prozess wird durch den LaMer Bildungsmechanismus<sup>35</sup> beschrieben und ist in Abbildung 1 dargestellt. In dem Diagramm ist die Monomer Konzentration über die Zeit aufgetragen und die Bildung der Nanopartikel in drei Phasen unterteilt.

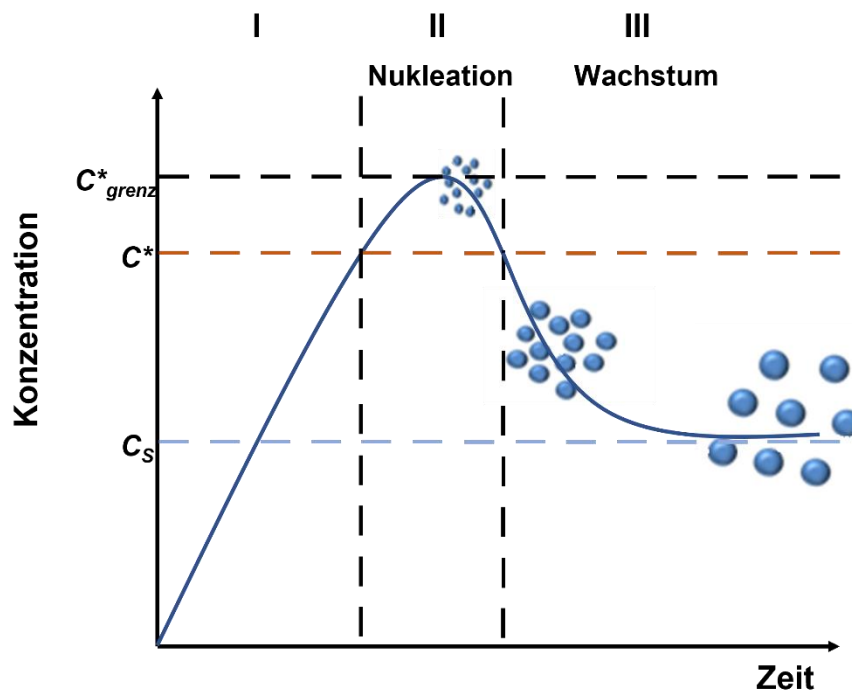


Abbildung 1: Schematische Darstellung des LaMer Diagramms für die Bildung von monodispersen Nanopartikeln. Die Monomerkonzentration ist über die Zeit aufgetragen und die Bildung der Nanopartikel und ihr Wachstum ist in drei Phasen unterteilt. In Phase 1 steigt die Monomerkonzentration, in Phase 2 erreicht die Nukleation ihr Maximum und in Phase 3 wachsen die Partikel. Verändert übernommen aus Referenz<sup>35</sup>.

In der ersten Phase steigt die Monomer Konzentration aufgrund der geringen Löslichkeit des Monomers rapide an und übersteigt die Übersättigung ( $C_s$ ) bis die minimale Keimbildungskonzentration ( $C^*$ ) erreicht ist. In der zweiten Phase auch Nukleation genannt, werden Partikelkeime gebildet. An diesem Punkt ist die Energiebarriere der homogenen Nukleation so hoch, dass die Monomer Konzentration weiterhin steigt. Am Maximum der Kurve ( $C^*_{grenz}$ ) werden viele Nuklei gleichzeitig gebildet, so dass es zu einem Absinken der Monomer Konzentration auf das Niveau der Keimbildungskonzentration kommt. In der dritten Phase werden keine Nuklei mehr gebildet, sondern es findet ein Wachstum der Partikel statt. Dies führt zu einem Absinken der Monomer Konzentration auf die Sättigungskonzentration. Um eine Aggregation der hergestellten Partikel nach Beendigung des Prozesses zu verhindern,

wird ein stabilisierender Ligand zur Reaktionslösung gegeben. Man kann die Stabilisierung von Nanopartikeln in sterisch und elektrostatisch einteilen<sup>36</sup>. Bei der sterischen Stabilisierung verhindern Polymere oder Tenside mit ihren langkettigen Bestandteilen eine Annäherung der Partikel und folglich ihre Aggregation. Die elektrostatische Stabilisierung resultiert aus der Chemisorption von geladenen Spezies an der Partikeloberfläche und der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Nanopartikeln.

Um eine monodisperse Partikelverteilung zu generieren, bietet es sich an die Keimbildungsphase kurz zu halten und scharf von der Wachstumsphase abzutrennen. Dies kann gewährleistet werden, indem man Nukleation und Wachstum räumlich voneinander separiert<sup>37</sup>. Das kann erreicht werden, indem zunächst die Keimlösung hergestellt wird. Im Anschluss wird die Keimlösung zu einer Monomerlösung gegeben, deren Monomer Konzentration unter der minimalen Keimbildungskonzentration liegt.

Die Vorteile der „Bottom-up“ Verfahren im Vergleich zu „Top-down“ Verfahren sind, dass sie kostengünstiger sind und dass neben zweidimensionalen auch dreidimensionale Strukturen hergestellt werden können.

Einige Beispiele für das „Bottom-up“ Verfahren fallen unter die sogenannte kolloidale Lithografie. Die kolloidale Lithografie zeichnet sich dadurch aus, dass monodisperse, sphärische Partikel aus z.B. Polystyrol (PS), Poly-*N*-Isopropylacrylamid (PNIPAM) oder Polymethylmethacrylat (PMMA) als Formgeber für die Synthese von nanostrukturierten Materialien dienen können<sup>38</sup>. Im Folgenden werden als Beispiele für „Bottom-up“ Verfahren die Block copolymer micelle nanolithography<sup>39</sup> und die Herstellung von nanostrukturierten Mustern aus Hydrogel-Mikrogelen auf Basis von Poly-*N*-Isopropylacrylamid (PNIPAM) vorgestellt.

## Block copolymer micelle nanolithography (BCML)

Die BCML nutzt die Bildung von Mizellen aus amphiphilen Block Copolymeren aus, um Nanopartikel zu erzeugen. Amphiphile Block-Copolymere zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil (Block) zusammensetzen. Der Prozess der Herstellung von Nanopartikelmustern wird an Abbildung 2 exemplarisch erläutert<sup>40</sup>. In der Abbildung haben sich Mizellen in einer organischen Lösung gebildet, dabei zeigt der hydrophile Teil nach innen und der hydrophobe nach außen. Mizellen bilden sich oberhalb einer bestimmten Konzentration, der sogenannten kritischen Mizellenbildungskonzentration.

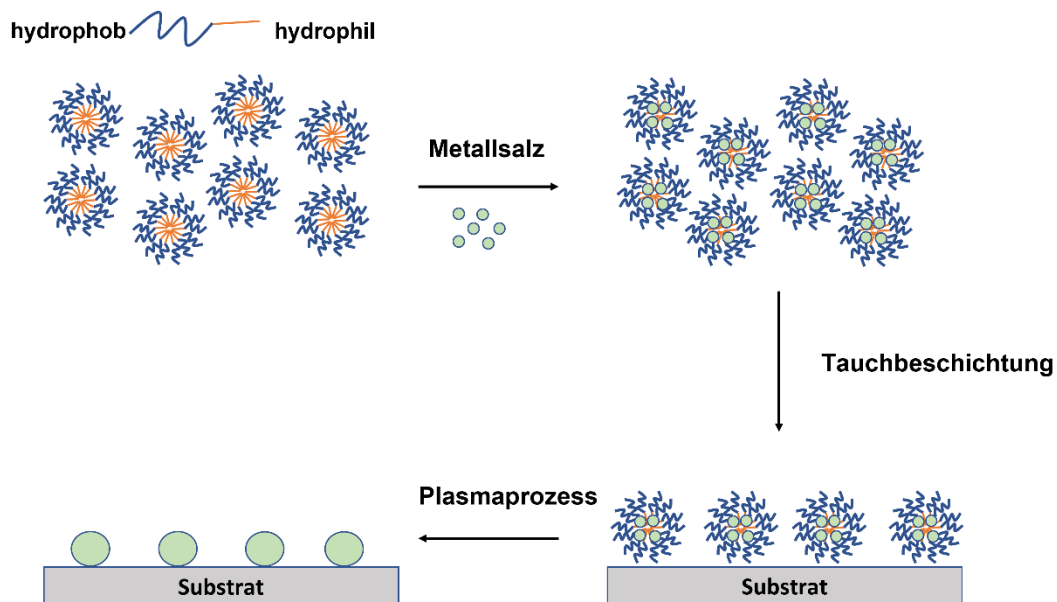


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Herstellung von Nanostrukturen mittels BCML<sup>40</sup>. Im ersten Schritt bilden die Block-Copolymere in organischem Lösungsmittel über einer kritischen Konzentration Mizellen. Daraufhin lagert sich hydrophiles Metallsalz im Inneren der Mizellen an. Die Mizellen werden im Anschluss mittels Tauchbeschichtung auf einem Substrat angeordnet. Im letzten Schritt erfolgt eine Plasmabehandlung, bei der das Polymer entfernt wird und das Metallsalz zu Metallnanopartikeln reduziert wird.

Wird nun ein wasserlösliches Metallsalz zur Lösung gegeben, diffundiert das Salz in den hydrophilen Kern der Mizelle. Mit der Zeit stellt sich ein Gleichgewicht ein und in der Folge besitzt jede Mizelle die gleiche Konzentration an Metallsalz<sup>40</sup>. Danach werden die Mizellen auf ein Substrat angeordnet. Dies kann beispielsweise durch Tauchbeschichtung erfolgen. Im letzten Schritt erfolgt z.B. eine Plasmabehandlung.

Dabei wird das Polymer entfernt und gleichzeitig das Metallsalz zu den entsprechenden Nanopartikeln reduziert. Durch Variation des Block-Copolymers kann Einfluss auf die Größe der Mizelle genommen werden und folglich auf die Nanopartikelgrößen sowie deren Abstände zueinander.

### Hydrogel-Mikrogele auf Basis von Poly-*N*-Isopropylacrylamid (PNIPAM)

Geordnete 2D und 3D Nanomaterialien können auch z.B. durch Selbstorganisation von Hydrogel-Mikrogelen (Kolloiden) auf Basis von PNIPAM erzeugt werden. PNIPAM ist eines der am eingehendsten untersuchten Stimuli-responsiven Polymere.

Für die Herstellung von Goldnanopartikelanordnungen kann PNIPAM als Formgeber genutzt werden. Dies ist in Abbildung 3 vereinfacht dargestellt<sup>41</sup>. Zunächst wurde mit Tetrachloridogoldsäure und Ascorbinsäure in Wasser eine Saatlösung hergestellt und im Anschluss für eine Wachstumsreaktion mit Ascorbinsäure, Tetrachloridogoldsäure und Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) genutzt (Abbildung 3a).

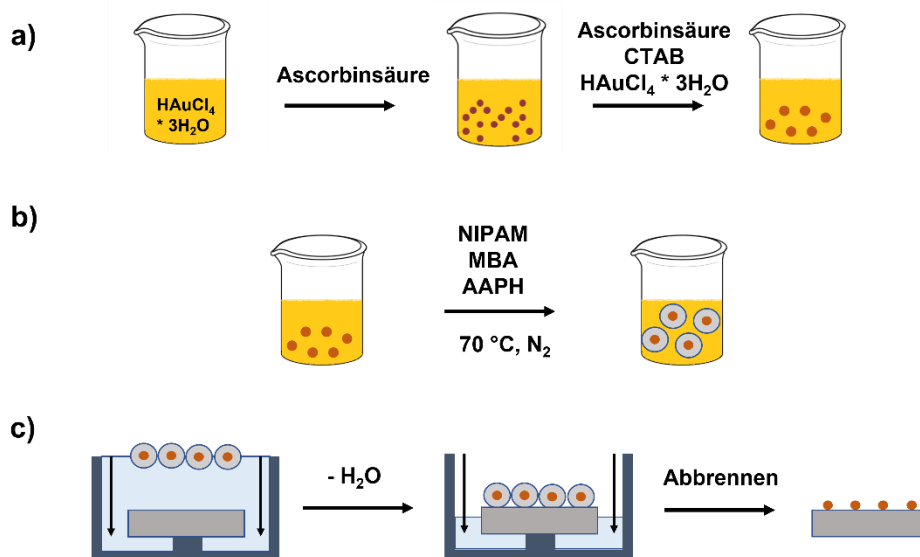


Abbildung 3: Vereinfachte, schematische Darstellung zur Herstellung von Goldnanopartikelanordnungen aus PNIPAM und Goldnanopartikeln. Verändert übernommen aus Referenz<sup>41</sup>. Im ersten Schritt (a) werden Goldnanopartikel in einer zweistufigen Synthese (1. Saatpartikelreaktion; 2. Wachstumsreaktion) hergestellt. Daraufhin (b) werden um die Goldnanopartikel eine PNIPAM Schale gebildet. Im Anschluss (c) werden die Kern-Schale Partikel über einem Langmuir Trog auf einem Substrat angeordnet und letztlich abgebrannt.

Nach dem Aufreinigen der Goldnanopartikel (AuNP) wurden AuNP/PNIPAM Hybridpartikel synthetisiert (Abbildung 3b). Dazu wurden die Goldnanopartikel vorgelegt, auf 70 °C erhitzt und unter Stickstoffatmosphäre *N*-Isopropylacrylamid (NIPAM), *N,N*-Methylenbisacrylamid (MBA) und 2,2'-Azobis-(2-methylpropionamidin) -dihydrochlorid zugegeben. Dadurch konnten die Goldnanopartikel mit einer PNIPAM Schale ausgestattet werden. Im folgenden Schritt (Abbildung 3c) wurden die Partikel über einen Langmuir Trog auf ein Substrat transferiert. Dazu wurden die Hybridpartikel an der Wasser-Luft Grenzfläche angeordnet, komprimiert, das Wasser langsam entfernt und so die Partikel auf dem Substrat abgelegt. Im letzten Schritt wurde das Polymer abgebrannt und dadurch geordnete Goldnanopartikelanordnungen erhalten.

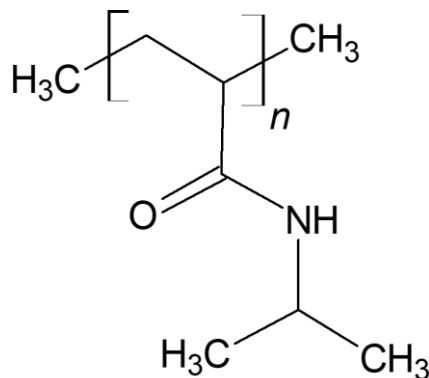


Abbildung 4: Strukturformel von Poly-*N*-Isopropylacrylamid (PNIPAM).

Kolloide auf Basis von PNIPAM sind Stimuli-responsiv, da sie eine Mischungslücke in wässrigen Lösungen oberhalb der sogenannten unteren kritischen Lösungstemperatur<sup>42</sup> besitzen. Wird diese untere kritische Lösungstemperatur überschritten, erfolgt eine Volumenänderung, das heißt die Kolloide kollabieren und ihre Größe verringert sich. Je nach chemischer Zusammensetzung des Mikrogels liegt die LCST höher oder niedriger, jedoch meist um 32 °C. Durch das Kollabieren werden die PNIPAM Kolloide kleiner und verdrängen das in ihnen befindliche Lösungsmittel (Abbildung 5).

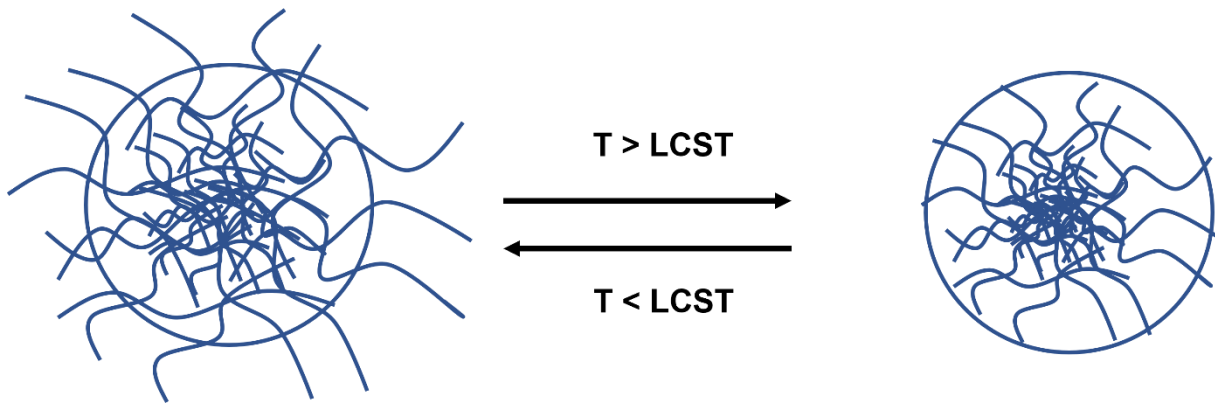


Abbildung 5: Vereinfachte, schematische Darstellung des Verhaltens von PNIPAM Kolloiden über bzw. unter der unteren kritischen Lösungstemperatur. Unter der unteren kritischen Lösungstemperatur befinden sich die Partikel in einem gequollenen Zustand und oberhalb in einem kollabierten Zustand.

Die Triebkraft für dieses Verhalten liegt in der chemischen Struktur des PNIPAMs<sup>43</sup>. Dieses besteht aus Amid- ( $-\text{CONH}-$ ) und Propyl- ( $-\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$ ) Gruppen. Bei niedrigeren Temperaturen sind sowohl die Amid-Gruppen als auch die Isopropyl-Gruppen durch das Lösungsmittel (LM) solvatisiert. Dabei werden die Isopropyl-Gruppen von den LM-Molekülen umlagert und die Amid-Gruppe geht Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Lösungsmittel ein. Wenn die Temperatur erhöht wird, entfernen sich zunächst die LM-Moleküle um die Isopropyl-Gruppen. In der Folge kommt es zu einer Annäherung der PNIPAM Einheiten, sodass eine Aggregation und Verdrehung der Hauptketten stattfindet. Bei weiterer Zunahme der Temperatur lösen sich die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen LM-Molekülen und den Amidgruppen auf, sodass sich die Polymerketten untereinander annähern und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidgruppen ausbilden.

PNIPAM Kolloide bestehen aus langen Polymerketten, die über Crosslinker miteinander verbunden sind. In Lösung sind diese Partikel sphärisch und die Crosslinker Konzentration nimmt in dem Partikel von innen nach außen ab (Abbildung 6a)<sup>44</sup>. Dadurch ergibt sich ein durch erhöhte Crosslinker Konzentration kompakter Kern in dem die Polymerketten dichtgepackt sind. Nach außen nimmt die Crosslinker Konzentration ab, dies führt zu einer höheren Zahl an unverzweigten Polymerketten mit Entfernung vom Kern.

An der Grenzfläche von Wasser und Luft liegt PNIPAM nicht mehr sphärisch vor, sondern in einer abgeflachten Form (Abbildung 6b). PNIPAM ist ein weiches Mikrogel, dies führt zu einer Deformation, wenn es an der Grenzfläche adsorbiert. Der Teil des



Mikrogels, dass mit der Grenzfläche in Kontakt steht, dehnt sich aus und füllt einen breiteren Bereich aus, um die freie Energie zu reduzieren<sup>45</sup>. An der Grenzfläche können sich PNIPAM Sphären hexagonal anordnen (Abbildung 6c). Die hexagonale Anordnung kommt dadurch zustande, dass die PNIPAM Sphären an der Grenzfläche dicht beieinander liegen und durch unverzweigte Polymerketten voneinander getrennt werden.

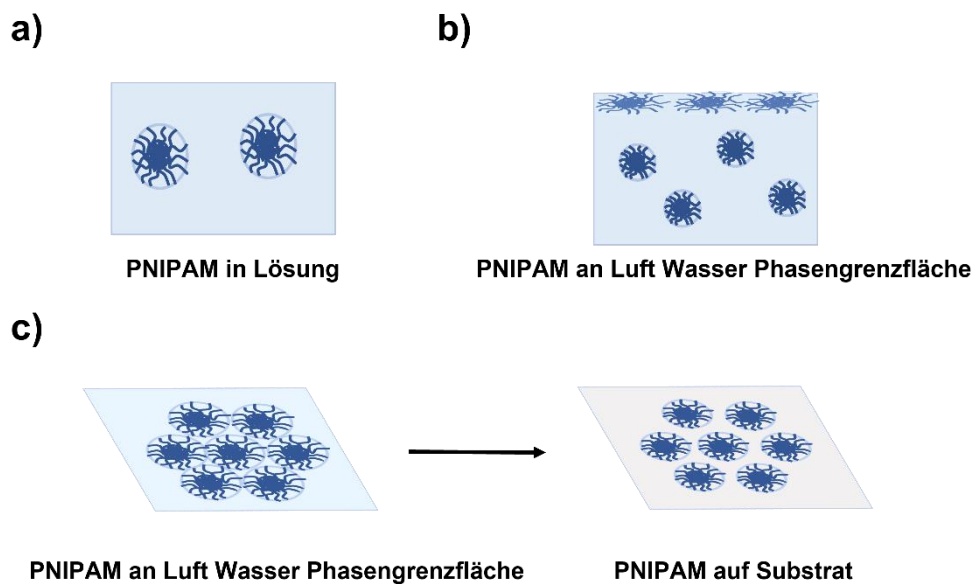
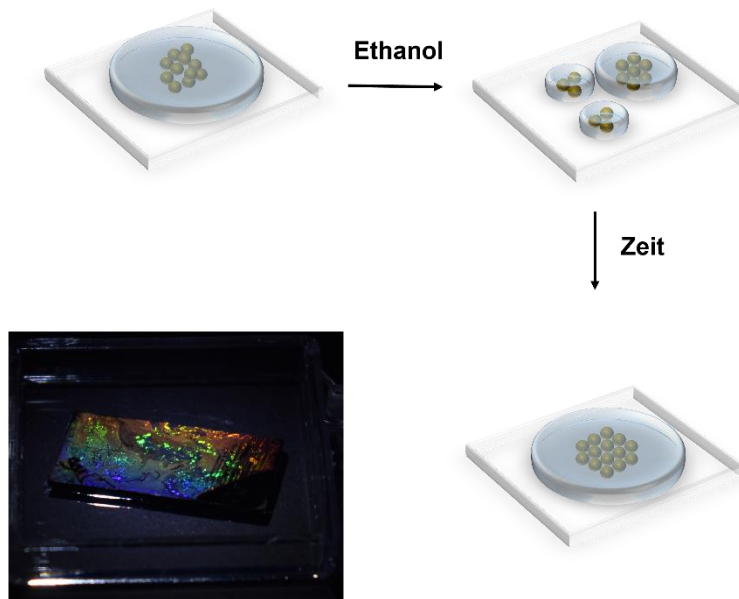


Abbildung 6: Vereinfachte, schematische Darstellung von PNIPAM Mikrogel in Lösung (a), an der Luft-Wasser Phasengrenzfläche (b) und auf einem Substrat (c). In Lösung (a) liegen die PNIPAM Partikel sphärisch vor. An der Luft-Wasser Phasengrenzfläche liegt PNIPAM in abgeflachter Form vor, da es ein weiches Mikrogel ist. Auf dem Substrat (c) liegt PNIPAM nach dem Trocknen ebenfalls in abgeflachter Form vor. Im Vergleich zu den PNIPAM Partikel an der Luft-Wasser Phasengrenzfläche sind die PNIPAM Partikel auf dem Substrat kleiner, da sie nicht mehr gequollen sind.

Werden die PNIPAM Sphären auf ein Substrat übertragen, können sie dort ebenfalls hochgeordnet und in abgeflachter Form vorliegen (Abbildung 6c). Dies kann durch das Auftragen einer PNIPAM Lösung auf das Substrat mit anschließender Trocknung erfolgen. Die hexagonale Struktur bleibt nach der Trocknung erhalten. Der Vergleich der PNIPAM Sphären an der Phasengrenzfläche mit den Sphären auf den Substrat zeigt unterschiedliche PNIPAM Durchmesser. Eine Erklärung dafür kann durch den Trocknungsprozess gegeben werden. In Lösung liegen die PNIPAM Sphären in gequollener Form vor. An der Luft-Wasser Phasengrenzfläche liegen die PNIPAM Sphären in einer asymmetrischen Form vor. Der in das Wasser eingetauchte Teil des Mikrogels liegt gequollen vor und der Teil, der in die Luft Wassergrenzfläche ragt, ist

kollabiert. Nach der Trocknung befindet sich kein Wasser mehr in den PNIPAM Sphären, wodurch diese sich verkleinern bzw. abflachen.

Eine Möglichkeit PNIPAM in einem hochgeordneten hexagonal gepackten Muster anzuordnen, welche auch in dieser Arbeit angewendet wurde, ist in Abbildung 7 dargestellt.



*Abbildung 7: Schematischer Verlauf der Selbstorganisation von PNIPAM Mikrogel nach Zugabe von Ethanol sowie die Fotografie einer fertigen Probe<sup>46</sup>. Nachdem ein Tropfen wässriger PNIPAM Lösung auf ein Substrat gegeben wurde und Ethanol zugefügt wurde, teilt sich der Tropfen aufgrund eines Gradienten in der Oberflächenspannung in kleinere Tropfen. Mit fortschreitender Zeit bildet sich ein hochgeordnetes, zweidimensionales PNIPAM Muster.*

Gibt man einen Tropfen einer wässrigen Lösung PNIPAM auf ein Substrat und fügt Ethanol hinzu teilt sich der Tropfen in kleinere Tropfen aufgrund eines auftretenden Gradienten in der Oberflächenspannung<sup>46</sup>. An der Luft-Flüssigkeits-Phasengrenze bildet sich mit der Zeit ein hochgeordnetes, zweidimensionales PNIPAM Muster, welches sich gleichmäßig über den Träger verteilt. Vor der Zugabe von Ethanol auf das Substrat besitzt die Lösung eine weiße, trübe Farbe. Nach der Zugabe von Ethanol zeigt die Probe im Licht eine glitzernde, farbige Oberfläche, wie in Abbildung 7 zu sehen ist. Diese Farben sind das Resultat aus der Beugung von Licht an den hochgeordneten PNIPAM Sphären mit definierten Abständen zueinander an der Luft-Wasser Grenzfläche<sup>47</sup>.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten die Partikeldispersion auf die Substrate aufzutragen und gleichmäßig zu verteilen, darunter der Tauchbeschichtungsprozess (im Englischen: „Dip coating“) und der Schleuderbeschichtungsprozess (im Englischen: „Spin coating“). Die Mechanismen, die hinter den jeweiligen Prozessen stecken, sind in Abbildung 8 schematisch dargestellt.

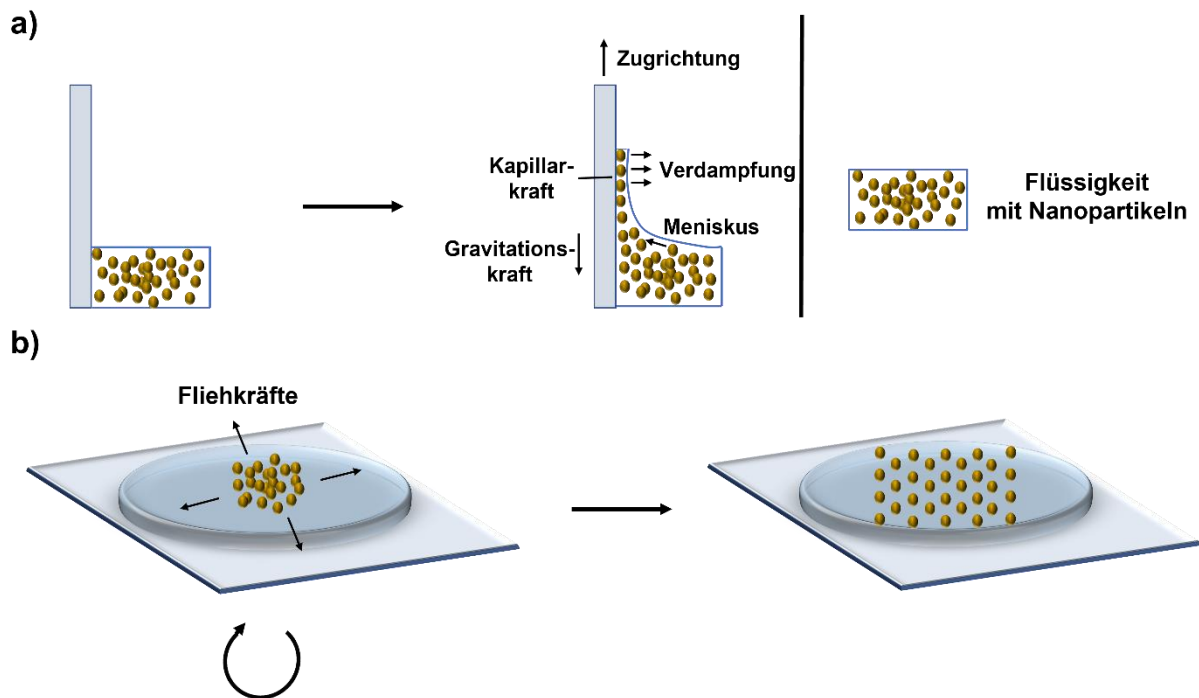


Abbildung 8: Schematische Darstellung von a) einem Tauchbeschichtungsprozess und b) einem Schleuderbeschichtungsprozess. Im Tauchbeschichtungsprozess (a) scheiden sich Partikel durch das Herausziehen eines Substrates ab. Das Substrat wird dabei mit einer konstanten Geschwindigkeit aus der Lösung gezogen. Bei der Schleuderbeschichtung (b) wird ein Substrat zum Rotieren gebracht und eine Flüssigkeit in der Mitte platziert. Ein Zusammenspiel aus Fliehkräften, Kapillarkräften und der Verdampfung von Lösemittel verteilt die Lösung gleichmäßig über das Substrat.

Bei der Tauchbeschichtung werden Partikel durch das Herausziehen eines Substrates aus einer kolloidalen Dispersion abgeschieden<sup>48</sup>, wodurch sich die Partikel als Muster auf der Substratoberfläche ansammeln (Abbildung 8a). Das Substrat wird dabei in eine Halterung gespannt, in die Partikellösung getaucht und im Anschluss mit einer konstanten Geschwindigkeit herausgezogen. Das Anordnen der Partikel beginnt am Meniskus an der Grenzfläche von Flüssigkeit und Gasphase. Durch das Abdampfen des Lösemittels wird eine Konvektion in der Lösung induziert und diese bewirkt eine Strömung, die die Partikel an die Substratoberfläche befördert. Wird das Substrat aus der Lösung gezogen werden die Partikel an der Oberfläche durch ein Zusammenspiel

aus Kapillarkräften und Lösemittelverdampfung angeordnet. Durch Parameter wie die Kolloidkonzentration, Temperatur, Tauchzyklen und Herausziehggeschwindigkeit kann Einfluss auf die Partikelordnung genommen werden.

Bei der Schleuderbeschichtung (Abbildung 8 b) wird ein Substrat zunächst auf einem Halter befestigt und im Anschluss mit einer konstanten Geschwindigkeit zum Rotieren gebracht<sup>49</sup>. Ein Teil der Dispersion wird mittig auf das Substrat platziert. Die Lösung verteilt sich gleichmäßig als dünner Film über die Oberfläche und überschüssige Lösung wird weggeschleudert. Eine Kombination aus Kapillarkräften, Fliehkräften und der Verdampfung von Lösemittel sorgt für eine gleichmäßige Verteilung der Probelösung über das Substrat und führt zur gewünschten Anordnung der Partikel. Über die Rotationsgeschwindigkeit des Halters kann zusätzlich die Dicke des Films eingestellt werden.

## 2.1.2 „Top-down“ Verfahren

Bei „Top-down“ Verfahren wird ein makroskopischer Feststoff durch beispielsweise Zermahlen oder Zerkleinern zu Nanopartikeln oder Nanostrukturen verarbeitet. Unter diese Methode fallen unter anderem die Elektronenstrahlithografie (im Englischen „Electron beam lithography“, kurz EBL) <sup>6</sup>, die Fotolithografie<sup>50</sup> und das Ionenstrahlätzen.

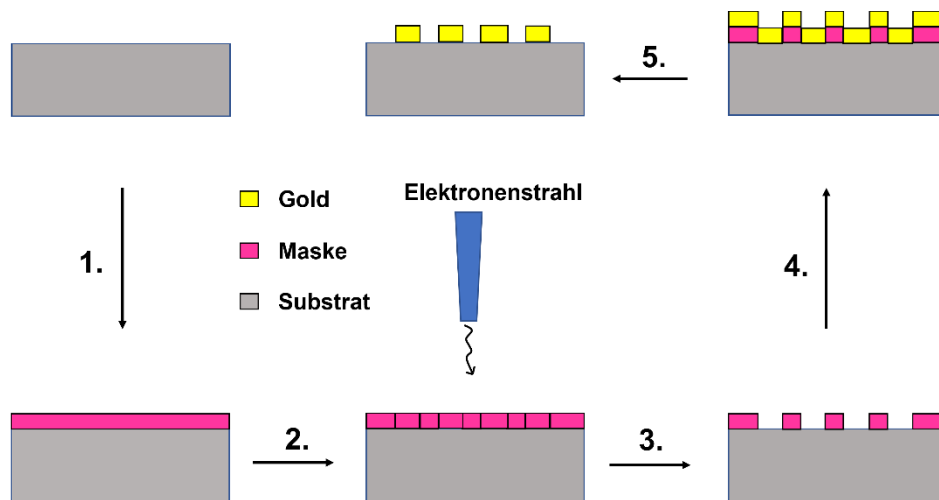


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Elektronenstrahlithografie für die Herstellung nanostrukturierter Oberflächen<sup>6</sup>. Im ersten Schritt wird der Fotolack (Maske) auf das Substrat aufgebracht. Nach der Aushärtung wird die Maske mit Hilfe eines Elektronenstrahls in die gewünschte Form gebracht. Im dritten Schritt werden die mit dem Elektronenstrahl behandelten Areale entfernt. Danach wird die Probe mit Gold bedampft. Im fünften Schritt wird das überschüssige Gold und die Kunststoffschicht entfernt.

Bei der EBL kann ein fokussierter Elektronenstrahl mit einer Polymerschicht (Fotolack) wie z.B. PMMA wechselwirken, wie in Abbildung 9 dargestellt<sup>6</sup>. Ausgehend von einem Substrat wird dieses im ersten Schritt mit dem Fotolack (Maske) benetzt. Nach der Beschichtung des Fotolacks wird im zweiten Schritt mit Hilfe des Elektronenstrahls das gewünschte Muster auf den Fotolack beschrieben. Durch die Interaktion des Fotolacks mit dem Elektronenstrahl reagiert der Fotolack. PMMA beispielsweise zerfällt dabei durch eine Kettenspaltungsreaktion<sup>51,52</sup>. Im dritten Schritt werden die mit dem Elektronenstrahl behandelten Elemente mit einem sogenannten Entwickler behandelt. In diesem Schritt werden lediglich, die mit dem Elektronenstrahl behandelten Bereiche entfernt. Im Anschluss wird im vierten Schritt die Probe im Hochvakuum mit z.B. Gold bedampft. Es hat sich folglich eine Goldschicht auf der Maske und den zuvor

generierten Leerstellen in der Maske gebildet. Das überschüssige Gold sowie die umliegende Kunststoffschicht werden im fünften Schritt mit Hilfe von geeigneten Ätz- bzw. Lösemitteln (z.B. Aceton für PMMA) entfernt, um die gewünschte Struktur zu erhalten.

Ein ähnliches Prinzip wird für die Herstellung von Nanostrukturen mit Hilfe von Ionenstrahlätzen genutzt (Abbildung 10)<sup>12</sup>. Dabei kann ein beliebiges Metall zunächst auf das Substrat aufgebracht werden. Im nächsten Schritt wird die gewünschte Struktur mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls (im Englischen: „Focused ion beam“, kurz FIB) in das Metall geätzt.

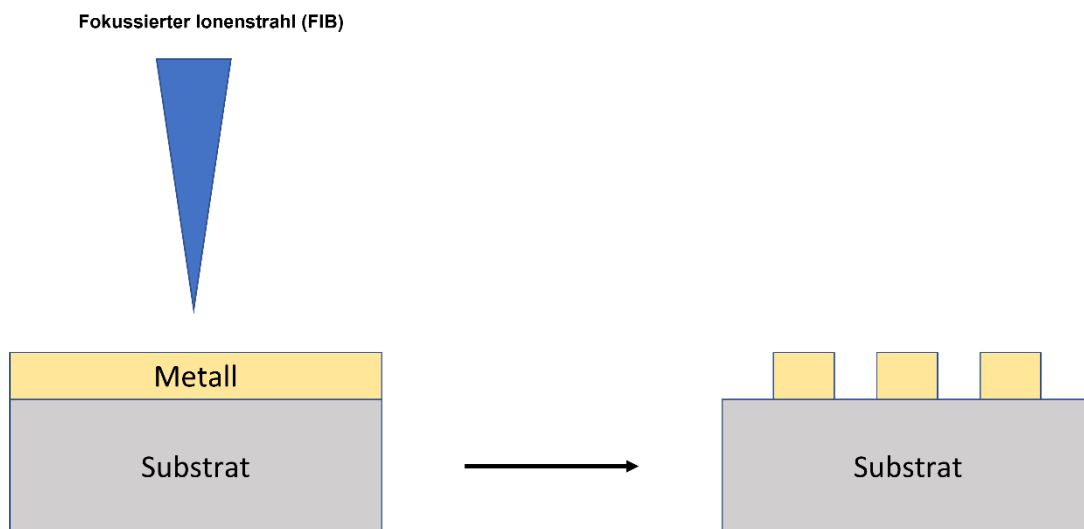


Abbildung 10: Schematische Darstellung des „Top-down“ Verfahrens Ionenstrahlätzen. Als erstes wird das Substrat mit dem gewünschten Metall beschichtet. Im Anschluss wird mittels eines fokussierten Ionenstrahls die Struktur in das Metall geätzt<sup>12</sup>.

Der Vorteil dieser Methode ist, dass es keine Limitierung in der zweidimensionalen Strukturherstellung gibt. Dadurch können Strukturen frei gewählt werden und ebenfalls deren Skalierung.

Nachteilig an dieser Methode ist, dass mit Hilfe der Elektronen- bzw. Ionenstrahlolithografie lediglich zweidimensionale, jedoch nicht dreidimensionale Formen hergestellt werden können. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Anschaffung solcher Apparaturen mit hohen Kosten verbunden ist.

## 2.2 Energieeinträge

### 2.2.1 Thermische Behandlung

#### 2.2.1.1 Sintern

Thermische Behandlungen sind weit verbreitet in der chemischen Industrie. Viele chemische Reaktionen werden für die effiziente und lukrative Herstellung von Chemikalien mit Hilfe von Katalysatoren bei erhöhten Temperaturen durchgeführt<sup>53</sup>. Die hierfür erforderlichen Katalysatoren werden häufig auch bei erhöhten Temperaturen hergestellt z. B. durch nasschemische Imprägnierung, kalziniert und aktiviert. Diese thermische Behandlung von Nanopartikeln kann zu einer Verformung bzw. Vergrößerung der Partikel, auch besser bekannt als Sintern, führen. Ein Sintern von Katalysatorpartikeln beim Kalzinieren oder auch später bei deren Einsatz kann sich negativ auf deren Aktivität und Selektivität auswirken. In diesem Kapitel soll der Mechanismus des Sinterns und Substratinteraktionen näher erläutert werden.

Die Sintervorgänge von metallischen Nanopartikeln werden allgemein in zwei Grenzfälle unterteilt (Abbildung 11): a) Partikel Migration / Koaleszenz (PMK) und b) Ostwald Reifung (OR)<sup>54</sup>. In der Realität ist der Vorgang des Sinterns jedoch um einiges komplizierter und beinhaltet die Verknüpfung einer Reihe von Schritten.

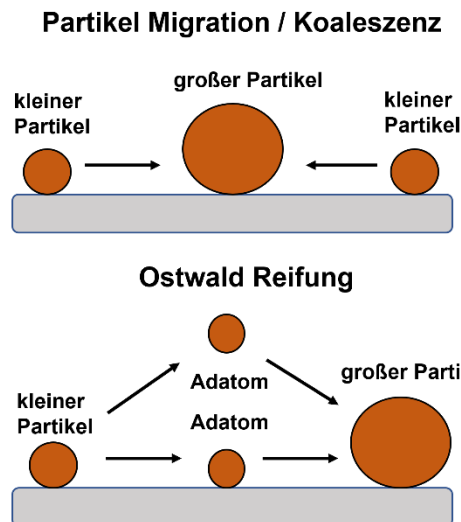


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Partikel Migration / Koaleszenz (oben) und der Ostwaldreifung (unten)<sup>54</sup>. Bei der Partikel Migration / Koaleszenz bildet sich ein großer Partikel aus zwei kleineren Partikeln. Die Ostwald Reifung kennzeichnet sich dadurch, dass die Adatome kleinere Partikel verlassen und sich an großen Partikeln anlagern. Verändert übernommen aus Referenz<sup>54</sup>.

Die PMK zeichnet sich dadurch aus, dass ganze Metallpartikel sich über die Substratoberfläche bewegen und im Anschluss zu einem Partikel verschmelzen. Dem gegenüber steht das Modell der Ostwald Reifung. Hier bewegen sich freibewegliche Metallatome oder auch Adatome auf der Substratoberfläche. Zunächst verlassen die Adatome einen kleineren Partikel, diffundieren über die Substratoberfläche zu einem größeren Partikel und verschmelzen mit ihm. Die Abgabe der Adatome von kleineren Partikeln und die Aufnahme durch große Partikel führt letztendlich zum Wachsen der großen Partikel. Die Triebkraft dafür ist, dass die Anzahl an Randatomen verglichen mit Volumenatomen bei kleineren Partikeln höher ist als bei großen Partikeln<sup>54</sup>. Diese Randatome besitzen eine „höhere Energie“ als die Volumenatome.

In den 1970er Jahren wurden zwei Modelle für die Beschreibung der Sintereigenschaften von Katalysatorpartikeln aufgestellt<sup>54</sup>, zum einen das Wynblatt-Gjostein Modell (WG) und zum anderen das Ruckenstein-Pulvermacher Modell (RP).



## Das Wynblatt-Gjostein Modell (WG)

Das Wynblatt-Gjostein Modell beschreibt die Kinetik von Sintervorgängen an heterogenen Katalysatoren<sup>55-57</sup>. Die Theorie und Grundlagen werden noch heute von Gruppen wie Hansen et al.<sup>58</sup> und Parker und Campbell<sup>59</sup> für ihre Studien verwendet. In den Arbeiten werden die Änderung des Partikelradius bzw. der Partikelkonzentration über die Zeit für OR und PMK betrachtet und anhand von Ratengleichungen beschrieben.

Beim OR-Mechanismus verlassen Adatome (Monomer) die Partikeloberfläche kleinerer Partikeln und diffundieren dann vorzugsweise zu größeren Partikeln. Infolgedessen kommt es zu einem Konzentrationsgradienten in der Nähe der Metallpartikel. Die Monomerkonzentration fern vom oxidischen Substrat wird durch  $\bar{c}_S$  angegeben und  $c_{SK}$  beschreibt die Monomerkonzentration an der Kante eines Metallpartikels. Bei Metallinseln wird davon ausgegangen, dass sie aus einem sphärischen Segment bestehen wie in Abbildung 12 zu sehen. Das Volumen eines solchen Partikels kann mathematisch beschrieben werden durch  $V_p = \frac{4}{3}\pi R^3 \alpha_1$  ( $\alpha_1 = 2 - 3\cos\theta + \frac{\cos^3\theta}{4}$ ) und seine Oberfläche durch  $OF_p = 4\pi R^2 \alpha_2$  ( $\alpha_2 = 1 - \frac{\cos\theta}{2}$ ).  $R$  ist dabei der Radius der Metallinseln<sup>56</sup>. Der eigentliche Radius der Metallinseln an der Grenzfläche mit dem oxidischen Substrat ist definiert als  $R\sin\theta$ . Hierbei ist  $\theta$  der Kontaktwinkel zwischen oxidischem Substrat und der Metallinsel.

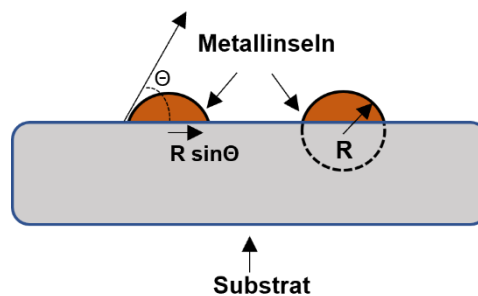


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Metallinsel auf dem oxidischen Substrat:  $R\sin\theta$  bezeichnet den Radius einer sphärischen Metallinsel an der Substratgrenzfläche und  $\theta$  ist der dazugehörige Kontaktwinkel. Verändert übernommen aus Referenz<sup>54</sup>.

In dieser Betrachtung können die ratenlimitierenden Schritte „diffusionskontrolliert“ (Diffusion der Adatome zwischen den Metallinseln) oder „grenzflächenkontrolliert“ (Abspaltung und Anreicherung der Adatome an die Metallinseln) sein<sup>54,56,60</sup>.

Die Partikelmigration und Koaleszenz ist neben der Ostwald Reifung ein weiterer vieldiskutierter Sintervorgang von Metallpartikeln. Wenn die Diffusionsdistanz ( $D_{st}^{\frac{1}{2}}$ ) in etwa dem Partikeldurchmesser entspricht und die atomare Diffusion schnell ist, kann dies zu zufälligen Bewegungen der Partikel führen. Bei erhöhten Temperaturen diffundieren Adatome über die Partikeloberfläche und sammeln sich durch zufällige Bewegungen an einer Seite, was dazu führt, dass sie sich in ihrer Form vergrößern. Durch häufige Wiederholung dieses Prozesses kommt es zur Bewegung der Partikel über das Substrat. Die Nernst-Einstein Beziehung ist dargestellt als <sup>54,55</sup>:

$$v = \frac{D_p}{kT} F \quad (1)$$

Die Beziehung gibt an, wie sich Partikel mit einer Geschwindigkeit  $v$  bewegen auf denen eine Kraft  $F$  wirkt. Der Term  $D_p$  wird als Diffusivität des Partikels bezeichnet und erschließt sich aus dem Oberflächendiffusionskoeffizienten  $D_s$  und der Partikelgröße  $R$ , eines sphärischen Partikels, das nicht mit dem Substrat benetzt ist über die Formel <sup>54,55</sup>:

$$D_p = 0,301 D_s \left( \frac{a}{R} \right)^4 \quad (2)$$

Hierbei ist  $a$  der Atomdurchmesser.

Die willkürliche Bewegung von kleinen Partikeln über die Substratoberfläche kann zum Zusammenschmelzen dieser Partikel, also zur Koaleszenz führen. Das Resultat der Migration oder Koaleszenz ist eine Verkleinerung der Partikelanzahl auf Substratoberflächen. Zu einer vollständigen Koaleszenz oder Agglomeration der Partikel kommt es je nachdem welcher ratenlimitierende Prozess vorliegt. Bei migrationslimitierten Prozessen kommt es zu einer vollständigen Koaleszenz und in

der Literatur wird der Vorgang in drei unterschiedliche Abschnitte unterteilt <sup>54,55</sup>: Koagulation, Verschmelzung und Koaleszenz. Die Koagulation zeichnet sich dadurch aus, dass die Partikel als Dimere vorliegen und über Sinternacken oder Sinterhalse verbunden sind. Bei der Verschmelzung werden die Sinternacken oder Sinterhalse eliminiert und die Partikel können beispielsweise elongiert vorliegen. In der letztendlichen Koaleszenz verschmelzen die Partikel vollständig.

### Das Ruckenstein-Pulvermacher Modell (RP)

Die Arbeit von Ruckenstein und Pulvermacher <sup>61,62</sup> bezüglich der Migration und Koaleszenz von Metallpartikeln geht zurück auf die 1970er Jahre. Im RP-Modell wachsen bzw. vergrößern sich Partikel durch die Kollision zweier Partikel.  $k$ -atomare Partikel werden in der Folge bei der Kollision von Partikeln der Atomsorte  $i$  bzw.  $j$  ( $i + j = k$ ) gebildet. Dies hat zur Folge, dass die Anzahl der Partikel  $n_k$  pro Oberflächensegment zunimmt. Die Anzahl der Partikel  $n_k$  reduziert sich, wenn zwei Partikel der Atomsorte  $k$  aufeinandertreffen. Die Kollisionsrate der Partikel der Atomsorten  $i$  und  $j$  wird beschrieben anhand der Gleichung<sup>61</sup>:

$$b_{ij} = K_{ij}n_i n_j \quad (3)$$

$K_{ij}$  ist die Ratenkonstante der Kollisionen zwischen zwei Partikeln. Mit der Zeit ändert sich die Ratengleichung von  $n_k$  Partikeln zu <sup>61</sup>:

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K_{ij}n_i n_j - n_k \sum_{i=1}^{\infty} K_{ik}n_i \quad (4)$$

Analog zu  $K_{ij}$  ist  $K_{ik}$  ebenfalls eine Ratenkonstante. In diesem Fall kollidieren  $i$ - und  $k$ -atomige Partikel miteinander. Sollte die Migration limitierend sein, ergibt sich für  $K_{ij}$  <sup>61</sup>:

$$K_{ij} = \frac{4\pi D_{ij}}{\ln 4\chi} \quad (5)$$

Hierbei ist  $D_{ij}$  der Diffusionskoeffizient, der sich aus  $D_{ij} = D_i + D_j$  ergibt. Dabei ist  $\chi$  definiert als  $\chi = D_{ij}/d_{ij}^2$  und  $d_{ij} = d_i + d_j$  <sup>63</sup>.  $d_i$  und  $d_j$  sind die Durchmesser von  $i$ -atomigen und  $j$ -atomigen Partikel/Substrat-Grenzflächen.

Die Koaleszenz der kollidierenden Nanopartikel kann ein limitierender Prozess sein, in diesem Fall wird die Ratenkonstante beschrieben durch <sup>54,61,62</sup>

$$K_{ij} = 2D_{ij} \left(\frac{\pi}{\chi}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

### 2.2.1.2 Substratinteraktionen

Zusätzlich zu den Interaktionen zwischen den Partikeln, kann bei der thermischen Behandlung von geträgerten Partikeln auch eine Interaktion mit dem Substrat selbst stattfinden. In dieser Arbeit sollen die Interaktionen von Goldnanopartikeln mit Silizium-basierten Trägern untersucht werden, wie Gläser und Silizium Wafer. In diesem Abschnitt wird eine Übersicht der Phänomene, Mechanismen und Triebkräfte von Nanopartikeln mit Silizium-basierten Substraten gegeben.

Die Interaktionen von metallischen Nanopartikeln mit oxidischen Materialien bedingt durch thermische Behandlung war Gegenstand vieler Untersuchungen in den letzten Jahrzehnten<sup>64-67</sup>. Die thermisch induzierte Interaktion umfasst dabei verschiedene Schritte, allen gemein ist jedoch die Ausbildung einer Erhöhung des oxidischen Trägermaterials um die Nanopartikel zu Beginn des Prozesses. Als Triebkraft für die Bildung dieser Erhöhung gilt die erhöhte Mobilität von Oxidmaterialien an der Grenzfläche zum Metallpartikel, wenn diese die Hälfte ihres Schmelzpunktes überschreiten<sup>66</sup>. In der Folge werden Oxidmetallatome transportiert, um die auftretenden Drehmomente  $\frac{\partial \gamma_i}{\partial \vec{t}_i}$  an der Dreiphasengrenzfläche zu verringern. Die Herring-Gleichung beschreibt das Gleichgewicht der Grenzflächen am Triplepunkt<sup>64,68,69</sup>:

$$\sum_{i=3}^3 \left( \gamma_i \vec{t}_i + \frac{\partial \gamma_i}{\partial \vec{t}_i} \right) = 0 \quad (7)$$

Dabei sind  $\gamma_i$  die jeweiligen Grenzflächenenergien und  $\vec{t}_i$  beschreiben die Vektoren der i-ten Grenzflächenebenen (Abbildung 13).

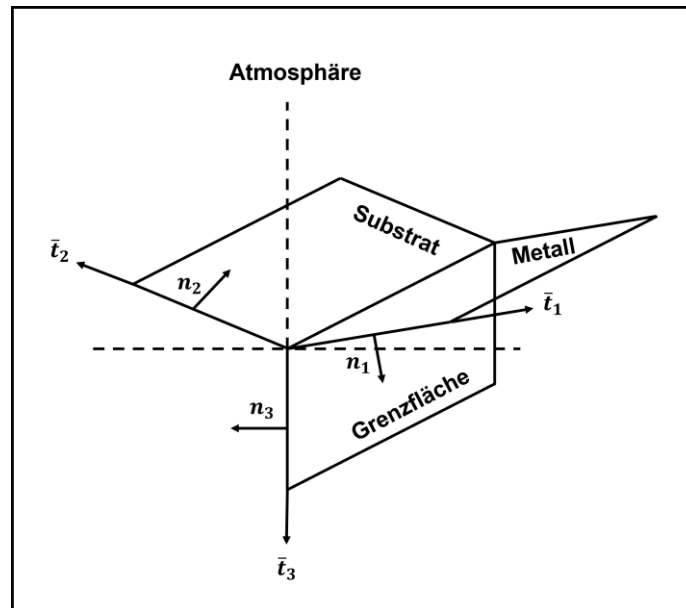


Abbildung 13: Schematische, dreidimensionale Darstellung der Dreiphasengrenze zwischen Atmosphäre, Substrat und Metall. Hierbei sind  $n_i$  die Einheitsvektoren der Drehmomente  $\frac{\partial \gamma_i}{\partial \bar{t}_i}$  <sup>64,69</sup>.

Die Ansammlung des Oxids wird an Stellen erfolgen, an denen die Drehmomente gering sind. Die Bildung der Erhöhung ist beendet bzw. befindet sich im Gleichgewicht, wenn die Drehmomente durch die Reorganisation des Oxidmaterials verschwinden und dies wird durch die Smith-Gleichung beschrieben <sup>66,70</sup>:

$$\frac{\gamma_{AM}}{\sin \varphi_S} = \frac{\gamma_{AS}}{\sin \varphi_M} = \frac{\gamma_{SM}}{\sin \varphi_A} \quad (8)$$

Hierbei steht  $\varphi_i$  für die jeweiligen Winkel der entsprechenden Phasen (S = Substrat, M = Metall und A = Atmosphäre).

## 2.2.2 Energieeintrag durch chemische Reaktion

Unter Metall-assistiertem Ätzen oder im Englischen „Metal-assisted Chemical Etching“ (MaCE) versteht man den Prozess des Ätzens von Halbleitern unter Zuhilfenahme von Metallkatalysatoren. Das erste MaCE wurde im Jahr 1997 beobachtet<sup>71</sup>. Poröses Silizium wurde mit Hilfe eines Aluminiumfilms im Beisein von Flusssäure, Salpetersäure und Wasser hergestellt. Es wurde beobachtet, dass die Inkubationszeit für die Herstellung von porösem Silizium (pSi) durch die Anwesenheit des Aluminiumfilms stark verringert werden konnte, von mehreren Minuten zu Sekunden.

Im Jahr 2000 wurde durch Li und Bohn zum ersten Mal ein detaillierter Blick auf das Metall-assistierte Ätzen geworfen<sup>72</sup>. Die Gruppe hat Schichten von verschiedenen Edelmetallen (u.a. Gold, Platin und Gold/Palladium Legierung) auf die Oberfläche von Silizium gesputtert und herausgefunden, dass diese in Anwesenheit von HF, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und EtOH die Reaktion katalysieren. Die Arbeit von Li und Bohn hat für großes Aufsehen gesorgt und führte zu weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiet.

Der Reaktionsmechanismus für das Metall-assistierte Ätzen ist bis zum heutigen Zeitpunkt noch nicht völlig aufgeklärt worden. Es wurden jedoch einige Theorien darüber entwickelt, die in diesem Kapitel behandelt werden.

### Mechanismus und Reaktionen

Um die stattfindenden Reaktionen und den Mechanismus im Detail besser zu diskutieren, werden folgenden Annahmen gemacht: 1. das Silizium Substrat steht in direktem Kontakt mit einem isolierten Edelmetallpartikel, 2. als Ätzmittel und Oxidationsmittel wird eine Mischung aus Flusssäure und Wasserstoffperoxid verwendet. Anhand der veröffentlichten Resultate hat sich ein allgemeines Bild über die stattfindenden Reaktionen beim MaCE ergeben<sup>73</sup>.

Im Hinblick auf die Kathodenreaktionen herrscht in der Literatur allgemein Einigkeit<sup>73</sup>:





Dort wird das Wasserstoffperoxid am Metall zu Wasser reduziert und es werden dadurch zwei Löcher ( $\text{h}^+$ ) generiert. Zusätzlich zu dieser Reaktion hat die Gruppe um Harade, Bohn und Li<sup>72,74</sup> gezeigt, dass dort ebenfalls Protonen zu Wasserstoff umgesetzt werden.

Im Hinblick auf die Anodenreaktion, durch die Silizium oxidiert und aufgelöst wird, ist die Situation weniger eindeutig und es wurden in den letzten Jahren drei verschiedene Theorien (T1 - T3) aufgestellt.

Beim ersten Ansatz (T1) wird davon ausgegangen, dass sich das Silizium über folgende Reaktion auflöst<sup>72-75</sup>:



Im zweiten Model (T2) erfolgt die Oxidation des Siliziums über Reaktion (13):<sup>76,77</sup>:



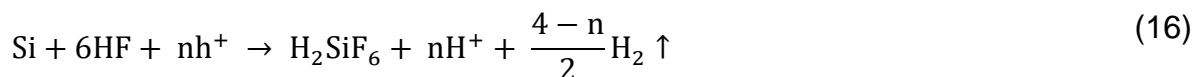
In der dritten Theorie (T3) reagiert das Silizium zunächst mit Wasser zu Siliziumdioxid, um im zweiten Schritt dann durch das HF aufgelöst zu werden<sup>76,78,79</sup>:



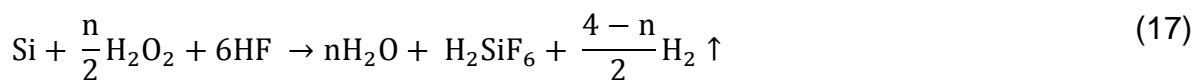


Ein Unterschied zwischen den Modellen T2 und T3 ist unter anderem, dass sich in T3 zunächst eine Oxidschicht an der Oberfläche des Siliziums bildet und in T2 die Auflösung des Siliziums von Wasserstoffbildung begleitet wird.

Die Gruppe um Chartier hat einen Ansatz veröffentlicht, der von einer gemischten Reaktion, die sich aus den in T1 und T2 vorgeschlagenen Reaktionen zusammensetzt<sup>76</sup>:



Mit der allgemeinen Reaktionsgleichung:



Im Allgemeinen werden die stattfindenden Prozesse im Metall-assistierten chemischen Ätzen analog den Prozessen des Anodischen Ätzens zugeordnet und folglich kann man zwei konkurrierende Bereiche unterscheiden: a) Bildung von porösem Silizium (pSi) und b) Elektropolieren (im Englischen: „Electropolishing“)<sup>76,80</sup>. Anhand der Stromdichte-Potential Kurve ist dies in Abbildung 14 exemplarisch für Silizium in einer HF-Lösung dargestellt<sup>81</sup>. Im ersten Bereich findet ein exponentieller Anstieg der Kurve statt. In diesem Abschnitt wird pSi gebildet über die folgende Reaktion<sup>82</sup>:



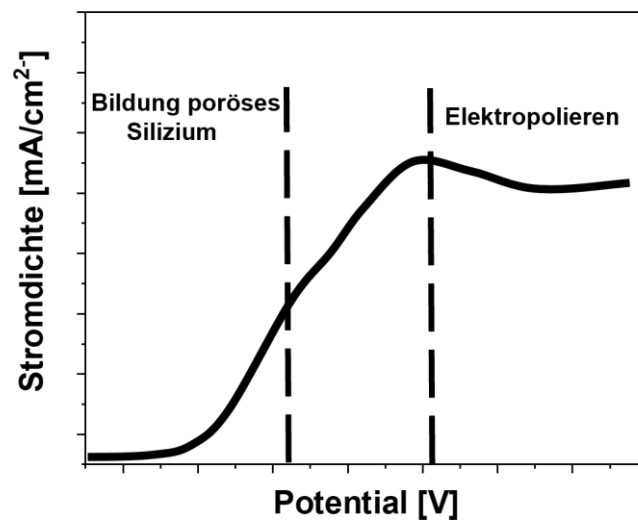


Abbildung 14: Stromdichte-Potential Kurve für elektrochemisches Ätzen von Silizium in Flusssäure<sup>81</sup>. Die Kurve ist in drei Abschnitte unterteilt abhängig von Potential und Stromdichte: a) Bildung von porösem Silizium, b) Übergangsbereich und c) Elektropolieren.

Elektropolieren findet im Bereich von Potentialen über dem Maximum der Kurve statt. In diesem Bereich wird im Verhältnis zum pSi Bereich großflächig Silizium abgetragen und die Reaktion erfolgt folgendermaßen (Gleichung 19)<sup>82</sup>:



Der Bereich zwischen der Bildung von porösem Silizium und Elektropolieren ist ein Übergangsbereich. Dort findet ebenfalls die Bildung von pSi statt, jedoch bedeckt die poröse Siliziumschicht nicht einheitlich die Substratoberfläche.

Analog verhält es sich beim Metall-assistierten chemischen Ätzen. Abhängig von den Reaktionsbedingungen kann sich auch pSi ohne ein Einsinken des Metallkatalysators in das Substrat bilden. Die Dichte an generierten Löchern ist in diesem Fall gering und es resultiert eine Schicht pSi.

Für den Fall, dass der Metallkatalysator wie in Abbildung 15 in das Substrat einsinkt, findet Elektropolieren direkt unter dem Partikel statt.

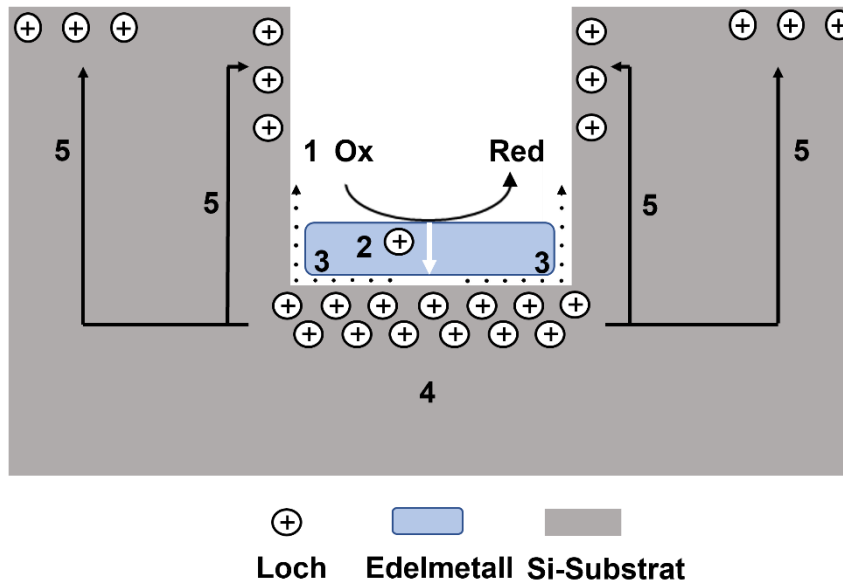


Abbildung 15: Allgemeine Darstellung des Metall-assistierten Ätz-Mechanismus nach Referenz<sup>73</sup>. Im ersten Schritt wird das Oxidationsmittel an der Metalloberfläche reduziert. Die dadurch generierten positiven Löcher diffundieren durch das Metall (2) an die Grenzfläche zwischen Edelmetall und Silizium und dann in das Silizium. Silizium wird durch die positiven Löcher oxidiert und diffundiert durch die Flusssäure von der Metall-Silizium Grenzfläche weg (3). Sofern der Verbrauch an Löchern an der Grenzfläche (4) kleiner ist als die Löcher Injektion, diffundieren die positiven Löcher von der Edelmetall-Silizium Grenzfläche zu Bereichen ohne Edelmetall bzw. an die Seitenwände.

Eine schematische Darstellung des Metall-assistierten Ätzens ist in Abbildung 15 gezeigt. Zunächst wird das Oxidationsmittel auf der Oberfläche des Edelmetalls reduziert (1). Im 2. Schritt diffundieren die durch die Reduktion generierten Löcher durch das Edelmetall hindurch in das Silizium Substrat, welches in Kontakt mit dem Edelmetall steht. Danach wird das Silizium durch die Löcher oxidiert und an der Si-Edelmetall-Grenzfläche durch Reaktion mit Flusssäure (HF) gelöst. Der Reaktant (HF) und die Produkte diffundieren entlang der Si-Edelmetall-Grenzfläche (3). Die höchste Konzentration an positiven Löchern befindet sich an der Edelmetall-Si-Grenzfläche (4). Dies führt dazu, dass das Silizium dort vom HF wesentlich schneller geätzt wird als dies ohne Metall stattfinden würde. Im letzten Schritt (5) diffundieren die Löcher von der Si-Edelmetall-Grenzfläche zu Bereichen ohne Edelmetall bzw. an die Seitenwände, sofern der Verbrauch an Löchern an der Grenzfläche kleiner ist als die Rate der Löcher Injektion. Hierbei kann ebenfalls pSi gebildet werden.

Bei einer ausreichend hohen Dichte an Löchern findet Elektropolieren statt. In diesem Bereich wird im Vergleich zum pSi Bereich Silizium großflächig abgetragen.

Ein Aspekt, der das Metall-assistierte chemische Ätzen beeinflusst ist die Bandverbiegung. Tritt Silizium während des MaCE mit Metallen in Kontakt verbiegen sich die Valenz und Leitungsbänder des Siliziums. Bei Metallen wie Gold (Au), Platin (Pt) und Palladium (Pd) verbiegen sich sowohl die Energiebänder des n-typs als auch des p-typ Siliziums nach oben<sup>83</sup>. Im Falle von Silber (Ag) verbiegen sich die Energiebänder des p-typ Siliziums nach unten und des n-typ Siliziums nach oben<sup>83,84</sup>. Kolasinski hat die Schottky-Mott Analyse benutzt, um die Position der Silizium Energiebänder zu kalkulieren, diese mit den Arbeitsfunktionen der oben genannten Elemente kombiniert und so die Bandverbiegungen der jeweiligen Siliziumtypen bestimmt<sup>83</sup>. Im Falle von Pt, Pd und Au sollten die in der Reduktion generierten Löchern direkt zur Metallpartikel/Silizium Grenzfläche diffundieren und aufgrund der Bandverbiegung dort verbleiben und nicht in das umliegende Silizium diffundieren. Im Falle von Ag sollte keine Lochinjektion möglich sein. In allen Fällen findet jedoch Diffusion von der Metallpartikel/Silizium Grenzfläche bzw. die Lochinjektion statt. Aufgrund dessen hat Kolasinski ein Model entwickelt, das diese Verhältnisse berücksichtigt (Abbildung 16). In diesem Modell geht Kolasinski nicht davon aus, dass Löcher durch die Metallnanopartikel in das Silizium injiziert werden. Vielmehr besitzen die Metallnanopartikel eine positive Ladung aufgrund der durch das Oxidationsmittel injizierten Löcher.

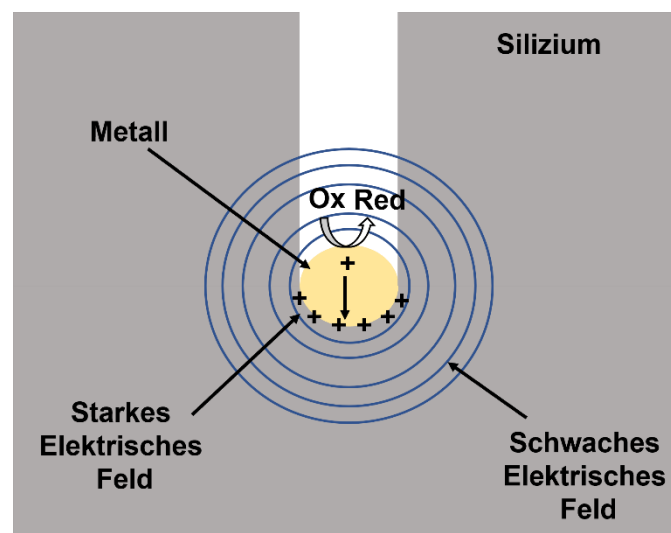


Abbildung 16: Schematisches Model des nach Kolasinski stattfindenden MaCE Prozesses<sup>83</sup>. Während des Ätzprozesses sammelt sich Ladung an der Grenzfläche zwischen Nanopartikel und Silizium an. Dieses generiert ein elektrisches Feld, welches den Ätzprozess ermöglicht.

Aus der Ladung der Partikel resultiert dann ein elektrisches Feld in ihrer Nähe. In der unmittelbaren Nähe unterhalb des Partikels ist das elektrische Feld am stärksten, so dass hier das Elektropolieren stattfindet. Mit größerer Entfernung nimmt das elektrische Feld ab und in diesem Bereich tritt eher die Bildung von porösem Silizium auf.

## **Metallkatalysatoren**

Metallkatalysatoren spielen eine entscheidende Rolle beim MaCE, da die Reaktion ohne sie nur langsam bzw. überhaupt nicht stattfinden würde. Die gängigsten verwendeten Edelmetalle sind hierbei Silber, Gold, Platin und Palladium<sup>73</sup>. Um diese auf das Silizium abzuscheiden sind viele verschiedene Methoden bekannt, dazu zählen unter anderem thermisches Bedampfen<sup>85</sup>, Sputtern<sup>86</sup>, Elektronenstrahlbedampfung<sup>87</sup> und die Auftragung von Metallnanopartikeln mittels Schleuderbeschichtung<sup>74</sup>.

Die Metalle katalysieren den Zerfall des Oxidationsmittels wie beispielsweise Wasserstoffperoxid. Würde man ein Siliziumsubstrat ohne Edelmetall mit Hilfe von HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ätzen, wäre die Ätzrate in einer hoch konzentrierten Lösung geringer als 10 nm/h<sup>73</sup>. Die Elektronenübertragung von Silizium auf das Oxidationsmittel wird durch das in direktem Kontakt stehende Metall erleichtert<sup>84</sup>. Das heißt, durch Elektronentransfer vom Silizium über das Metall zum Oxidationsmittel wird ein Loch in das Metall injiziert. Das Loch diffundiert dann zur Metall/Si-Grenzfläche und tritt in das Si-Valenzband ein.

Die Form der Metalle bzw. der Partikel ist beim Ätzen von entscheidender Bedeutung, da sie die Morphologie des geätzten Siliziums bestimmen kann. Abbildung 17 zeigt schematisch die verschiedenen Formen von Metallkatalysatoren (links) und die daraus resultierenden Muster des geätzten Substrates (rechts).

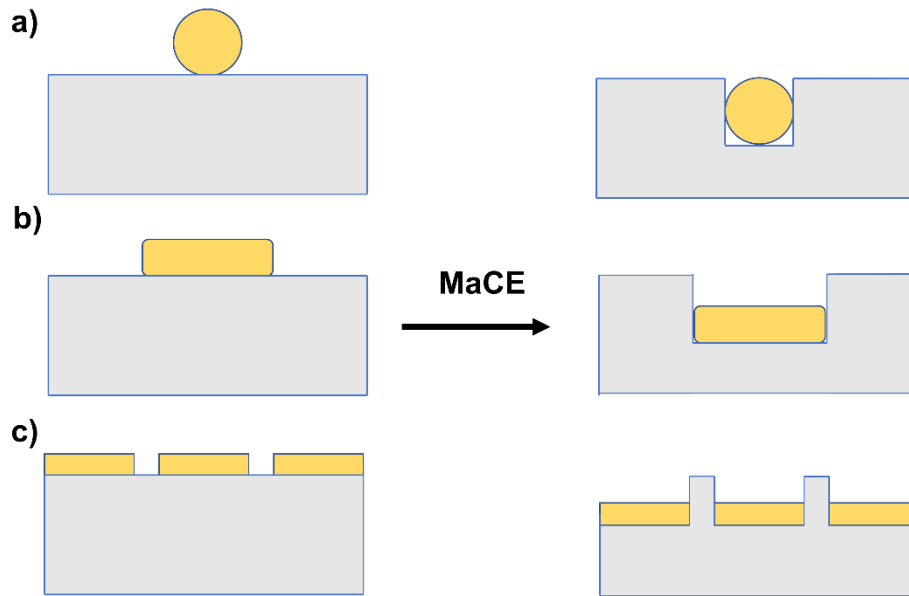


Abbildung 17: Vereinfachte Darstellung von verschiedenen durch Ätzen entstehende Nano/Mikrostrukturen induziert durch Metallkatalysatoren mit verschiedenen Formen vor und nach dem Ätzen: a) Sphärischer Partikel; b) Stäbchen; c) Film mit Löchern.

Einzelne Partikel formen Löcher und Poren (a,b), während einheitliche Filme mit wenigen Löchern (c) Nanodrähte formen. Im Allgemeinen bestimmt die Katalysatorform die Form der entstehenden Poren.

In der Literatur ist eine Reihe von Oxidationsmitteln bekannt, die für das Ätzen mit HF für Si-Substrate eingesetzt werden. Die häufigsten bzw. bekanntesten sind  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{HAuCl}_4$  oder  $\text{KAuCl}_4$ ,  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  und  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_8\text{O}_4$  und  $\text{KCr}_2\text{O}_7$ <sup>77,88-94</sup>.

## 2.3 Charakterisierungsmethoden

### 2.3.1 Optische Spektroskopie

#### Plasmonik

Bei der Plasmonik handelt es sich um einen Teilbereich der Optik, welche sich mit Plasmonen beschäftigt. Als Plasmon bezeichnet man die kollektive Oszillation des Elektronengases um den positiven Kern der Partikel. Die Wechselwirkung des elektrischen Feldes von Licht mit den Oberflächenelektronen des Nanopartikels führt zu einem Dipol, welcher durch die Oszillation des elektrischen Feldes zu schwingen beginnt (Abbildung 18)<sup>95</sup>.

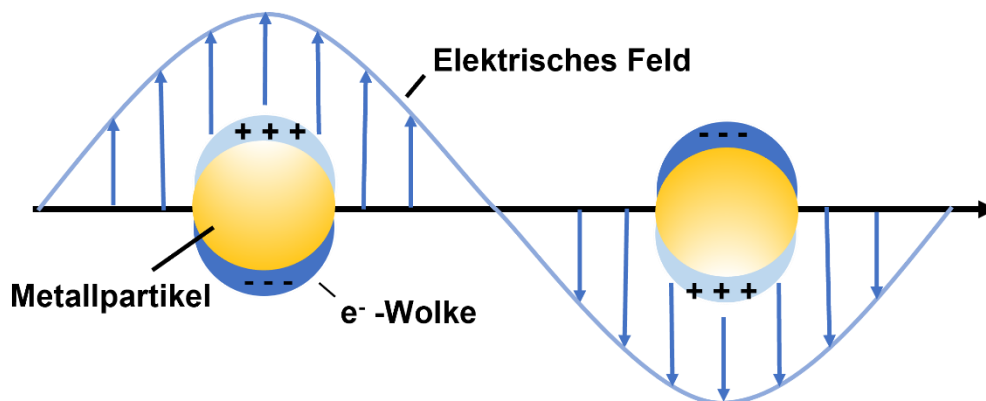


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Wechselwirkung von Licht mit der Elektronenwolke eines sphärischen Nanopartikels<sup>95</sup>.

Plasmonen können in drei verschiedene Gruppen unterteilt werden: I) Oberflächenplasmonen, II) Partikelplasmonen und III) Volumenplasmonen.

Von Partikelplasmonen oder lokalisierten Oberflächenplasmonen wird gesprochen, wenn die Wellenlänge der eintreffenden elektromagnetischen Strahlung wesentlich kleiner ist als der Partikel. Für den Fall, dass die Metalloberfläche wesentlich größer ist als die Wellenlänge der Schwingung spricht man von Oberflächenplasmonen bzw.

von propagierenden Oberflächenplasmonen. Bei Partikel- und Oberflächenplasmonen finden die Schwingungen des Elektronengases an der Metalloberfläche statt.

Eine der ersten Theorien über die Beschreibung von Oberflächenplasmonenresonanzen wurde 1908 von Gustav Mie<sup>96</sup> aufgestellt. Sie beschreibt die Absorption und Streuung von elektromagnetischer Strahlung an sphärischen Partikeln und ist eine exakte Lösung der Maxwell Gleichungen. Die Arbeit wurde inspiriert durch die Änderung der Farbe von Goldpartikeln mit deren Größe. Mie wandte die Maxwell Gleichungen unter geeigneten Randbedingungen in sphärischen Koordinaten unter Verwendung von Multipolentwicklung der einfallenden magnetischen und elektrischen Felder an und bot eine exakte elektrodynamische Berechnung der Wechselwirkung von sphärischen, metallischen Nanopartikeln mit Licht<sup>97</sup>.

Sobald sich Partikel mit einer Plasmonenresonanz einander annähern, kommt es zu einer Kopplung und die Plasmonen fangen gemeinsam an zu schwingen. Für den einfachen Fall zweier Partikelplasmonen die sich einander annähern, wurde ein Modell analog dem Orbitalmodell entwickelt<sup>98,99</sup> (Abbildung 19).

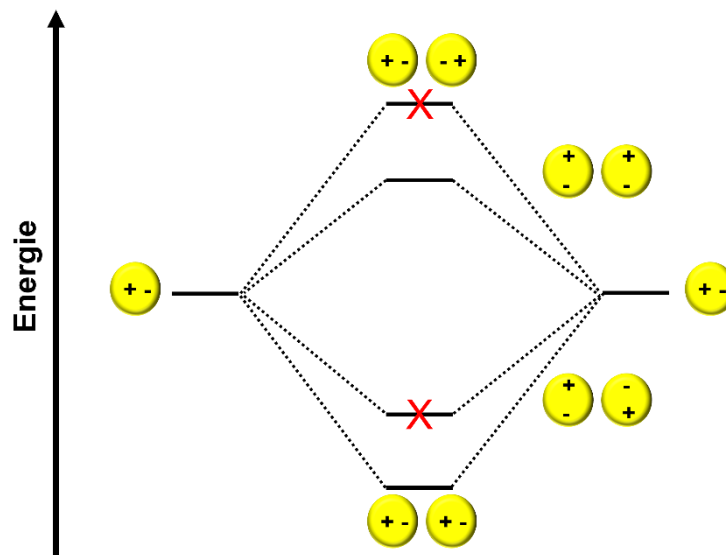


Abbildung 19: Energiediagramm der Plasmonenkopplung zweier Goldnanopartikel<sup>100</sup>. Die Annäherung zweier Goldnanopartikel führt zum Mischen und der Aufspaltung der dipolaren Moden. Die Partikel hybridisieren und spalten in vier „Plasmonenorbitale“.

In dem Modell wird von einem Dimer aus sphärischen Goldnanopartikeln ausgegangen. Die Annäherung der Partikel führt zu einem Mischen und einer



Aufspaltung der dipolaren Moden<sup>100,101</sup>. In diesem Modell wechselwirken die beiden Partikel, sodass die dipolaren Moden der Partikel hybridisieren und in vier „Plasmonenorbitale“ resultieren. Zwei der Energieniveaus bilden einen Dipol und können mit dem Licht wechselwirken.

## **Reflexionsspektroskopie**

Eine Möglichkeit poröses Silizium (pSi) zu analysieren, ist die Auswertung von Fabry-Pérot Interferenzspektren aus Reflexionsmessungen. Auf diese Weise ist es nicht nur möglich die Bildung von porösem Silizium nachzuweisen, sondern ebenfalls die Schichtdicke des porösen Siliziums und die Porosität zu bestimmen.

Wenn Licht auf eine Oberfläche trifft, wird es entweder reflektiert, gestreut, gebeugt, durchgelassen oder absorbiert. In dieser Arbeit besteht das System aus Luft, Silizium und porösem Silizium und die Effekte der Streuung, Beugung und Absorption werden vernachlässigt. Die Interaktion von Licht mit der Oberfläche von porösem Silizium resultiert in konstruktiver und destruktiver Interferenz der durchgelassenen und reflektierten Strahlung und dies führt zu den charakteristischen Fabry-Pérot Interferenzspektren<sup>82</sup>. Die Fabry-Pérot Interferenzen treten lediglich bei Poren auf, die kleiner sind als die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes, da ansonsten kohärente Lichtstreuung das Spektrum überlagern würde. Mit Hilfe der Fast Fourier Transformation (FFT) der Spektren kann der Wert  $2nL$  bestimmt werden, der auch als effektive optische Dicke (im Englischen: „Effective optical thickness“, kurz EOT) bezeichnet wird. Der Wert  $n$  ist der durchschnittliche Brechungsindex der porösen Siliziumschicht,  $L$  ist die Dicke der porösen Siliziumschicht und der Faktor 2 ergibt sich aus der  $90^\circ$  Rückstreukonfiguration (im Englischen: „Backscatter“) der Einstrahlquelle und des Detektors. Mit der zerstörungsfreien SLIM (im Englischen: „Spectroscopic liquid infiltration method“) können diese Fabry-Pérot Interferenzspektren genutzt werden, um die Schichtdicke und Porosität des Siliziums zu bestimmen<sup>102</sup>. Hierfür müssen  $n$  und  $L$  der EOT separiert werden. Um dies zu erreichen, wird ein Reflexionsspektrum der Probe in Luft und in einer Flüssigkeit mit höherem, bekanntem Brechungsindex aufgenommen. Das Füllen der Poren mit Flüssigkeit führt zu einer Erhöhung des durchschnittlichen Brechungsindexes des pSi und einer damit

einhergehenden Verschiebung des Interferenzmusters. Unter Einbezug der Theorie des effektiven Mediums nach Bruggeman können die Porosität und die Schichtdicke der pSi dann bestimmt werden.

## **2.3.2 Bildgebende Verfahren**

### **Elektronenmikroskopie**

Die Elektronenmikroskopie ist eine Charakterisierungsmethoden für die Analyse von Nanostrukturen<sup>103</sup>. Bei diesem Verfahren wechselwirkt ein Elektronenstrahl mit der zu untersuchenden Oberfläche. Die Primärelektronen werden von einer Kathode im Hochvakuum erzeugt, in einem elektrischen Feld beschleunigt und auf die Probe geleitet. Trifft ein Elektronenstrahl auf einen Festkörper können die Primärelektronen auf zwei Arten gestreut werden: a) elastisch und b) inelastisch.

Bei der elastischen Streuung werden die Primärelektronen am Atomkern oder an Elektronen ähnlicher Energie in der äußeren Hülle abgelenkt. Diese Art der Streuung ist energieverlustfrei, da die kinetische Energie nicht von Primärelektronen auf Probenelektronen abgegeben wird.

Die inelastische Streuung kennzeichnet sich dadurch aus, dass die Primärelektronen bei Interaktion mit den Atomen in der Probe einen Teil ihrer kinetischen Energie abgeben. Die Probenelektronen können in einen Zustand höherer Energie angeregt werden. Wenn der Energieübertrag durch den Stoß groß genug ist, können diese aus der Probe austreten und zur Bildgebung dienen.

Der Bereich, in denen die Elektronen wechselwirken, ist als Anregungsbirne bekannt (Abbildung 20). Die Eindringtiefe der Primärelektronen in die Probe ist abhängig davon, wie hoch die Beschleunigungsspannung ist und welche Masse das zu untersuchende Element besitzt. Dadurch können verschiedene Arten von Strahlung emittiert und für die Bildgebung verwendet werden. Einige von ihnen sind exemplarisch in Abbildung 20 dargestellt, darunter fallen Sekundärelektronen Rückstreuielektronen, die charakteristische Röntgenstrahlung und die Bremsstrahlung.

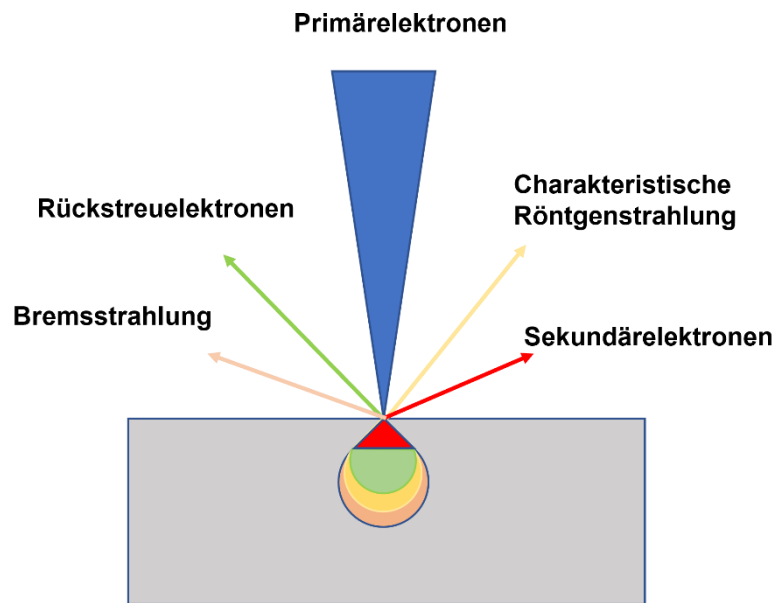


Abbildung 20: Vereinfachte schematische Darstellung der Interaktionen eines Elektronenstrahls mit einer Probe in der Elektronenmikroskopie. Die Wechselwirkung von Primärelektronen kann zur Generierung von Rückstreuielektronen, Bremsstrahlung, charakteristischer Röntgenstrahlung und Sekundärelektronen führen.<sup>54,103</sup>

In dieser Arbeit wurde die Rasterelektronenmikroskopie (REM) für die Untersuchung der Proben verwendet. Dabei wird die zu untersuchende Probe mit dem Elektronenstrahl abgerastert. Für die REM werden Rückstreuielektronen (Engl.: Backscatter) und Sekundärelektronen verwendet. Rückstreuielektronen sind elastisch, gestreute Primärelektronen und stammen aus Tiefenbereichen von mehreren Mikrometern. Sekundärelektronen werden durch inelastisch gestreute Primärelektronen generiert und sind aus Tiefenbereichen von wenigen Nanometern.

Um Partikelabstände in einer 2-dimensionalen Nanopartikelanordnung zu bestimmen, können rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen mit Hilfe der sogenannten radialen Verteilungsfunktion (RDF) analysiert werden. Die REM Aufnahme wird hierfür mit dem Programm *ImageJ* bearbeitet<sup>104</sup>. Dazu wird die Aufnahme in ein Binärbild umgewandelt und es ergibt sich ein Gittermuster (Abbildung 21 links). Die RDF bestimmt die Dichte an Gitterpunkten um den Abstand  $r$  eines jeden Gitterpunktes.

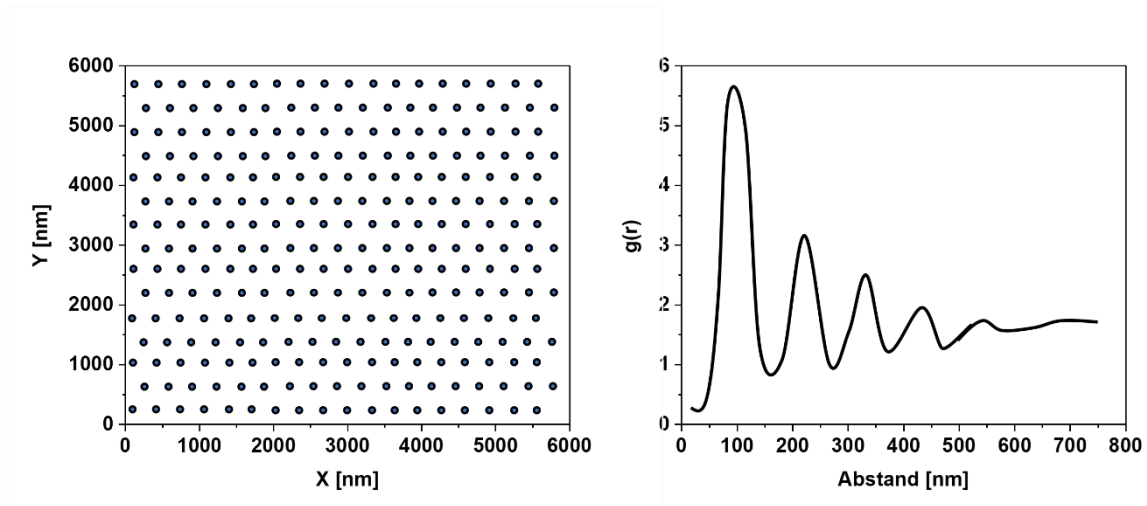


Abbildung 21: Das Diagramm links zeigt beispielhaft, eine mittels ImageJ umgewandelte REM-Aufnahme als Binärbild. Diagramm links zeigt die theoretisch, ermittelte radiale Verteilungsfunktion aus einem Binärbild.

Im Folgenden wird das *PlugIn* „Radial function“ zur Analyse der Anordnung verwendet und die RDF  $[g(r)]$  wird wie folgt berechnet<sup>105</sup>:

$$g(r) = \frac{1}{2\pi r N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(r - r_{ij}) \quad (18)$$

Hier ist  $r$  der Abstand von einem Gitterpunkt zum anderen,  $N$  ist die maximale Anzahl an Partikeln bzw. Gitterpunkten,  $\delta$  ist eine Deltafunktion,  $r_{ij}$  ist der Abstand der Gitterpunkte  $i$  und  $j$ . Aus der Kalkulation werden die Werte für die radiale Verteilungsfunktion erhalten (Abbildung 21 rechts).

## Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (im Englischen: „Atomic force microscopy“, kurz AFM) ist eine Methode zur Charakterisierung der Topografie einer Probe<sup>106</sup>. Dabei wird die zu untersuchende Probe mittels sogenanntem Cantilever abgerastert (Abbildung 22). Der Cantilever ist ein Federbalken mit einer Spitze auf dessen Kopf ein Laser gerichtet ist. Während des Abrasterns der Probe kommt es zur einer Auslenkung des Cantilevers durch abstoßende und anziehende Interaktionen zwischen Spitzenatomen und Probenatomen. Die Änderung des Cantilevers wird durch den Laser an einen Detektor weitergeben, der zur Bilderzeugung dient.

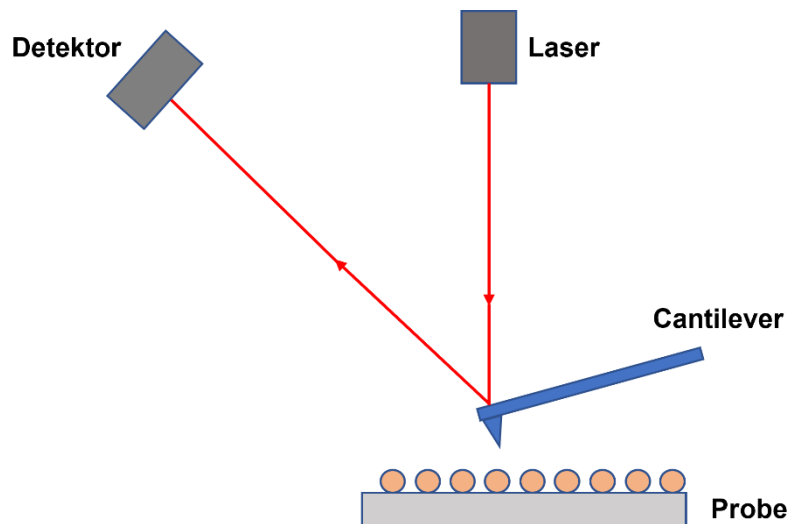


Abbildung 22: Vereinfachte, schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskops<sup>54</sup>. Der Cantilever rastert über die zu untersuchende Probe. Auf den Cantilever ist ein Laser gerichtet. Die Auslenkung des Cantilevers wird durch den Laser an einen Detektor gegeben, der für die Bilderzeugung verantwortlich ist.

In der Rasterkraftmikroskopie unterscheidet man drei verschiedene Arbeitsmodi mit denen die Probe untersucht werden kann: 1) Kontakt Modus, 2) Nicht-Kontakt Modus und 3) Intermittierender Modus<sup>106</sup>.

Im Kontakt Modus ist der Cantilever in direktem Kontakt mit der zu untersuchenden Probe. Durch repulsive Interaktionen zwischen den Spitze und der Probe kommt es zu einer Auslenkung des Halters. Dadurch ändert sich die Position des Lasers, so dass

ein Messsignal resultiert. Negativ an dieser Methode ist, dass das Abrastern die Probe beschädigen kann.

Der Nicht-Kontakt Modus zeichnet sich dadurch aus, dass der Cantilever und die Probe nicht im direkten Kontakt miteinander stehen. In diesem Modus kommt es zu Dipol-Dipol Wechselwirkungen zwischen Cantileverspitze und Probe. Der Cantilever wird mit einer festen Frequenz in Schwingung versetzt und über die Probe geführt.

Der Intermittierende Modus stellt eine Kombination aus Kontakt und Nicht-Kontakt Modus dar. Der Cantilever wird dabei in einem geringen Abstand über die Proben gerastert<sup>54</sup> und berührt die Probe am Ende der Schwingung leicht<sup>107</sup>.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

In dieser Arbeit wurden Goldnanopartikel mittels zwei verschiedener Syntheserouten hergestellt. In den Abschnitten 3.1.1 und 3.1.2 wird die Synthese von Goldnanopartikeln mit Polystyrolhülle (PS) und deren Selbstorganisation zu hexagonalen 2D Anordnungen auf verschiedenen Siliziumbasierten Substraten beschrieben. Zu den Substraten zählten drei verschiedene Gläser mit verschiedenen chemischen Zusammensetzungen und Glasübergangstemperaturen, sowie einem p-dotierten Silizium-Wafer ( $1 - 5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ). Im Anschluss wurden Goldnanopartikelanordnungen, die aus Polystyrol-beschichteten AuNP erhalten wurden, in Kapitel 3.2 entsprechend ihrer Glasübergangstemperatur thermischer Energie ausgesetzt und die Nanopartikel-Substrat Interaktionen untersucht.

In den Abschnitten 3.1.3 – 3.1.6 wurden weitere Goldanordnungen auf anderem Wege hergestellt. Nach der Synthese eines Polymer-Mikrogels auf Basis von PNIPAM, wurden die Kolloide für die Herstellung von hexagonalen Goldpartikel- bzw. Gold-Silber-Kern-Schale-Partikel Anordnungen auf p-dotierten Silizium-Wafern verwendet. Diese Anordnungen wurden im Weiteren für das Metall-assistierte chemische Ätzen (MaCE) genutzt.

#### Einleitung

Im Jahr 1951 haben Turkevich, Stevenson und Hillier kolloidale Goldnanopartikel in wässrigem Medium hergestellt<sup>108</sup>. Dabei wurde wässrige Tetrachloridogoldsäure erwärmt und Natriumcitrat zur Reaktionslösung gegeben, welches als Reduktionsmittel und als stabilisierender Ligand diente. Neben der Synthese von wässrigen Goldnanopartikeldispersionen können Goldnanopartikel ebenfalls in polaren Lösungsmitteln hergestellt werden. Hiramatsu und Osterloh haben Goldnanopartikel mit einer Größe von 16 – 21 nm mit Tetrachloridogoldsäure und Oleylamin in Toluol hergestellt<sup>109</sup>. Oleylamin wird dabei zum Nitril oxidiert und  $[\text{AuCl}_4]^-$  zu  $\text{Au}^0$  reduziert. Die Größe der Saatpartikel ist dabei abhängig von der Ausgangskonzentration des Präkursors  $[\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$ . Eine geringe

Anfangskonzentration führt zu einer geringen Bildung von Keimen, wohingegen eine hohe Anfangskonzentration zu einer vermehrten Bildung von Keimen führt und folglich zu größeren Partikeln.

Eine Möglichkeit die Größenverteilungen von polydispersen Nanopartikeldispersionen zu verbessern, ist die größenselektive Ausfällung mit Methanol (MeOH). Dadurch kann die Partikeldispersion in Fraktionen separiert und Fraktionen gleicher Partikelgröße zusammengefügt werden. Die Gruppe um Murray et al. hat dies 1993 anhand von Liganden-stabilisierten Halbleiter Nanokristallen<sup>110</sup> gezeigt. Um engere Größenverteilungen zu erhalten, erhöhten sie die Polarität der Dispersion. Liganden haben die Aufgabe Partikel sterisch voneinander abzutrennen und ein Agglomerieren zu verhindern. Wird die Polarität einer Partikeldispersion in unpolarem Medium erhöht, verringert sich die Stabilität von Partikeln, da der Abschirmungseffekt abnimmt. Zunächst fallen größere Partikel aus, gefolgt von kleineren. Die Ursache dafür ist ein geringeres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen bei großen Partikeln und führt zu einer geringeren Anzahl an stabilisierenden Liganden pro Volumeneinheit. In weiteren Arbeiten wurde diese Methode für das hier vorliegende System angepasst<sup>37</sup>.

Eine Möglichkeit Nanopartikel auf Substraten anzuordnen, ist durch die Verwendung von thiolendfunktionalisiertem Polystyrol<sup>37,111,112</sup>. Die Gruppe von Ritcey et al. hat 2007 Goldnanopartikelanordnungen hergestellt und dabei thiolendfunktionalisierte Polystyrolliganden mit Molekulargewichten zwischen 3770 g/mol bis 66.000 g/mol<sup>111</sup> genutzt. Das Molekulargewicht der Polystyrolliganden führte dabei zu verschiedenen Abständen zwischen den AuNP (Mittelpunkt-Mittelpunkt Abstand AuNP).

Wie bereits erwähnt ist PNIPAM ein Stimuli-responsives Mikrogel, dass in der kolloidalen Lithografie für die Synthese von periodischen Nanolochmustern<sup>113,114</sup> genutzt wird. In diesen Fällen wurde PNIPAM als kolloidale Maske benutzt und im Anschluss Gold mittels Gasphasenabscheidung<sup>113</sup> (im Englischen: „Chemical vapor deposition“) bzw. mittels stromloser Abscheidung<sup>114</sup> (im Englischen: „Electroless deposition“) auf die Proben abgeschieden. Nach der Entfernung des Mikrogels resultierten daraus Nanolöcher in einem Goldfilm. Diese Goldfilme können beispielsweise für das Metall-assistierte chemische Ätzen verwendet werden.

PNIPAM kann ebenfalls für die Herstellung von Nanolöchern in Goldfilmen mit zusätzlichen Goldnanopartikeln in den Löchern genutzt werden<sup>115</sup>. Dazu wurde



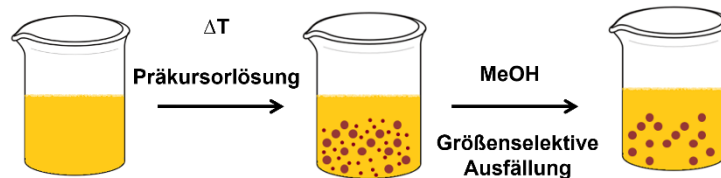
PNIPAM zunächst auf einem Substrat angeordnet, mit 3-Aminopropyltriethoxysilan funktionalisiert und in eine AuNP-Dispersion eingelegt. Die AuNP dienten hier als Saatpartikel für die stromlose Abscheidung von Gold im nächsten Schritt, die zur Ausbildung des Goldfilms führte. Damit die AuNP auf den PNIPAM Sphären nicht mit dem Goldfilm verschmolzen, sondern später zu einem Partikel verschmelzen konnten, musste das PNIPAM einen größeren Abstand zum Goldfilm besitzen. Um dies zu ermöglichen, wurde die LCST des PNIPAM Mikrogels genutzt, um die PNIPAM Sphären zu verkleinern. Durch Zugabe von Ethanol und anschließendem Anzünden, wurde eine Temperatur induzierte Größenänderung der mit AuNP bedeckten PNIPAM Sphären erreicht. Die AuNP auf den PNIPAM Sphären waren nun enger zusammen und schmolzen nach der thermischen Behandlung zu einem sphärischen Goldnanopartikel zusammen. Diese Synthese wurde für die in Kapitel 3.1.3 hergestellten AuNP-Anordnungen modifiziert.

## 3.1 Herstellung von AuNP-Anordnungen

### 3.1.1 Synthese und Anordnung von PS funktionalisierten Goldnanopartikeln

Die Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikel wurden über eine zweistufige Synthese hergestellt (Abbildung 23)<sup>37</sup>. Zunächst wurde eine Saatdispersion nach der Vorschrift von Hiramatsu und Osterloh<sup>109</sup> synthetisiert.

#### 1. Saatpartikel



Oleylamin in Toluol

#### 2. Wachstumsreaktion

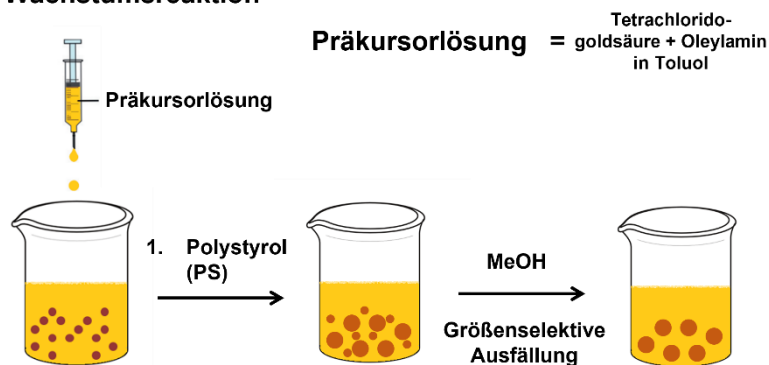


Abbildung 23: Syntheseroute von PS funktionalisierten Goldnanopartikeln. Im 1. Schritt wurde eine Saatdispersion aus Oleylamin, Toluol und Tetrachloridogoldsäure hergestellt und die resultierenden AuNP größenselektiv mit Methanol ausgefällt. Im 2. Schritt wurde eine monodisperse Fraktion der Saatdispersion für die Wachstumsreaktion genutzt, gefolgt von der Funktionalisierung der AuNP mit Polystyrol und einer erneuten größenselektiven Ausfällung mit Methanol.

Für die Saatlösung wurde Tetrachloridogoldsäure ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) in kochendem Toluol mit Oleylamin zu Goldnanopartikeln (Saatpartikeln) umgesetzt. Das Absorptionsspektrum (Abbildung 87, Appendix) der synthetisierten Saatpartikel stimmte mit der Literatur überein<sup>37</sup>.

Im Folgenden wurde eine größenselektive Ausfällung mit Methanol (MeOH) durchgeführt<sup>37,110</sup>, um monodisperse Saatpartikel für die anschließende Wachstumsreaktion zu erhalten.

Nach der größenselektiven Ausfällung mit Methanol wurden die Saatpartikel mit einer Plasmonenresonanz bei 525 nm für die anschließende Wachstumsreaktion verwendet. Dazu wurde die Saaddispersion in Oleylamin und Toluol vorgelegt, erwärmt und eine Lösung aus Tetrachloridogoldsäure und Oleylamin in Toluol mit einer Spritzenpumpe zudosiert. Es konnten Goldnanopartikel mit einer Größe von  $(44,3 \pm 4,6)$  nm synthetisiert werden. Die Plasmonenresonanz der Partikel lag nach der Wachstumsreaktion im Absorptionsspektrum bei 545 nm (Abbildung 24). Um die Partikel im Anschluss auf den verschiedenen Silizium-basierten Substraten hexagonal anordnen zu können, wurde eine Ligandenaustausch Reaktion mit thiolendfunktionalisiertem Polystyrol durchgeführt.

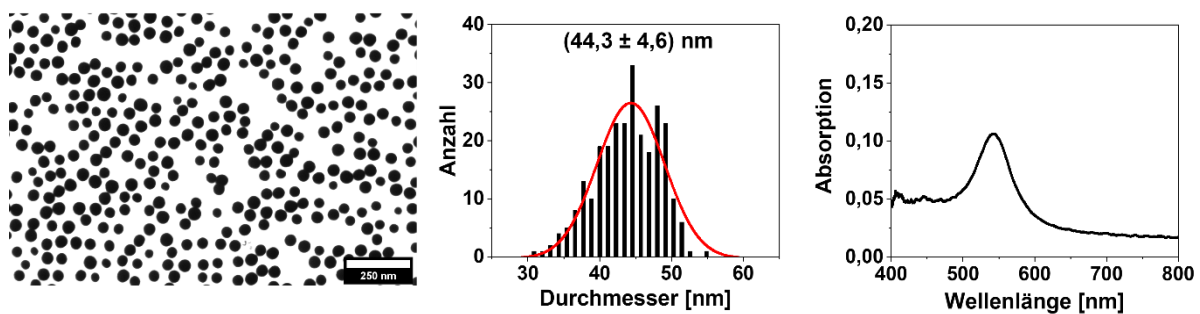
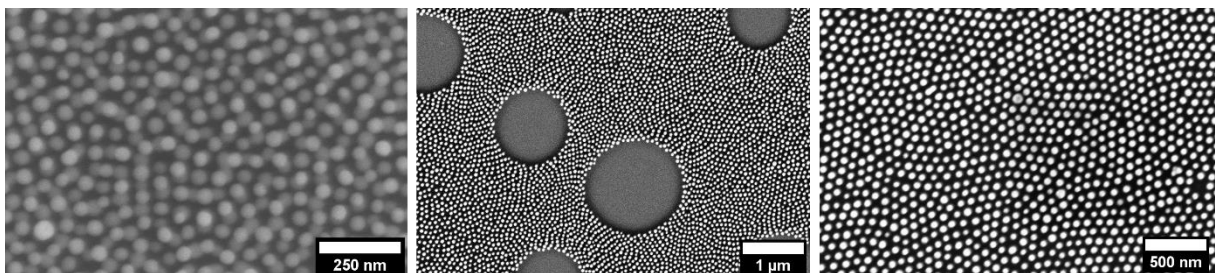


Abbildung 24: TEM-Aufnahme von Goldnanopartikeln mit Oleylaminliganden nach der Wachstumsreaktion (links). Die Partikelgrößenverteilung (mitte) zeigte eine durchschnittlichen Partikeldurchmesser von  $(44,3 \pm 4,6)$  nm. Die Plasmonenresonanz im Absorptionsspektrum lag bei 545 nm (rechts).

Nach der Ligandenaustausch Reaktion wurde eine weitere größenselektive Ausfällung mit MeOH durchgeführt, um eine monodisperse Nanopartikeldispersion zu erhalten. Im Anschluss wurde die Dispersion in mehreren Schritten eingedampft und die Konzentration an thiolendfunktionalisiertem Polystyrol angepasst, damit nach einer Schleuderbeschichtung der AuNP-Dispersion eine hexagonale Anordnung von NP erzeugt werden konnte. Eine zu hohe Goldnanopartikelkonzentration führte hier zu einer Doppel- bzw. Multilagenbildung, wohingegen eine zu geringe Konzentration in einer unvollständigen Bedeckung des Substrates resultierte. Neben der Goldnanopartikelkonzentration ist die Konzentration an thiolendfunktionalisierten Polystyrolketten dabei wichtig. Bei einer zu niedrigen Polymerkonzentration konnte

kein ausreichender Abstand zwischen den Goldnanopartikeln erhalten werden. Eine zu hohe Polymerkonzentration führte dazu, dass sich die Partikel nicht hexagonal anordneten. Im Anschluss wurden die PS funktionalisierten Goldnanopartikel auf die verschiedenen Substrate mittels Schleuderbeschichtung aufgetragen. Hierzu wurden 15  $\mu\text{L}$  der Goldnanopartikeldispersion auf ein 2 x 2 cm großes Substrat bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 3000 Umdrehungen/Minute zugegeben. Nach einer Rotationsdauer von einer Minute konnte eine hexagonale Anordnung der Partikel erhalten werden (Abbildung 25).



*Abbildung 25: Hexagonale Anordnung von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln, die aus AuNP-Dispersionen mit verschiedenen Partikelkonzentrationen resultierten. Eine zu hohe Partikelkonzentration führte zu einer Doppel- bzw. Multilage (links). Eine zu geringe Partikelkonzentration führte dazu, dass die Oberfläche nicht vollständig mit Partikeln bedeckt war (Mitte). Eine Goldnanopartikelkonzentration von 21 mg/L führte zur Ausbildung einer Monolage (rechts).*

Die Radialverteilung zeigte, dass die Partikel einen Abstand von 77 nm von Mittelpunkt zu Mittelpunkt besaßen (Radialverteilung siehe Abbildung 88, Appendix). Aus der Radialverteilung und der Partikelgrößenverteilung ging hervor, dass der Abstand zwischen den Goldpartikeln bei ca. 33 nm lag. Die so hergestellten hexagonalen Goldnanopartikelanordnungen wurden für die Untersuchung des Energieeintrags durch Temperatur benutzt. Die Partikeldispersion bzw. belegten Substrate wurden in dieser Arbeit mit AuPS abgekürzt.

### 3.1.2 PNIPAM

Die PNIPAM Partikel wurden leicht abgewandelt nach einer Literaturbekannten Vorschrift hergestellt<sup>115,116</sup>. Für die Synthese wurden *N*-Isopropylacrylamid (NIPAM) und *N,N*-Methylenbisacrylamid (MBA) in MilliQ<sup>®</sup> Wasser gelöst und für 1 h bei

Raumtemperatur mit Stickstoff gespült. Im Anschluss wurde Kaliumperoxodisulfat (KPS) in MilliQ® Wasser in die Reaktionslösung eingespritzt und dann für 4 h bei 70 °C erhitzt und über Nacht auf Raumtemperatur gekühlt. Anschließend wurde die Lösung aufgereinigt und gewaschen, um überschüssiges Monomer sowie nicht reagierte Edukte abzutrennen.

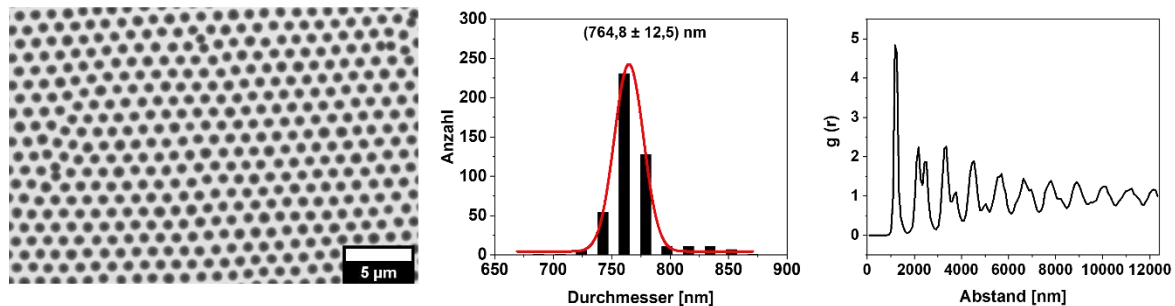


Abbildung 26: REM-Aufnahme von hexagonal angeordneten PNIPAM Sphären auf Silizium (links); die dazugehörige Partikelgrößenverteilung ergab einen Partikeldurchmesser von  $(764,8 \pm 12,5)$  nm (mitte), sowie Radialverteilung der hexagonal angeordneten PNIPAM Sphären (rechts).

Die Größe von PNIPAM Partikeln kann über die Konzentration des Monomers bzw. des Cross Linkers während der Synthese beeinflusst werden. Für die Größenbestimmung der PNIPAM Partikel wurden verschiedene Techniken genutzt. Über REM-Aufnahmen (Abbildung 26) konnte ein Partikeldurchmesser von  $(764,8 \pm 12,5)$  nm und ein Mittelpunkt-Mittelpunkt-Abstand (Radialverteilung) von etwa 1187 nm ermittelt werden.

Mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) konnte ein hydrodynamischer Durchmesser der PNIPAM Partikel von  $(901,9 \pm 96,6)$  nm bei 25 °C bestimmt werden. In Abbildung 27 ist das typische thermosensitive Verhalten, d.h. die Partikelgrößenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur von PNIPAM Partikeln, dargestellt. Bei Temperaturen unterhalb der kritischen Lösungstemperatur („Lower critical solution temperature“, LCST) waren die PNIPAM Partikel mit Wassermolekülen gequollen. Oberhalb dieser Temperatur kam es zu einem abrupten Phasenübergang. Dabei wurde ein Großteil des eingelagerten Wassers freigesetzt und die Partikel kollabierten. Dies zeigte sich in einer deutlichen Verringerung der Partikelgröße. Der Prozess war komplett reversibel. Die LCST lag bei ca. 32 °C (Abbildung 27) <sup>42,47,117</sup>.

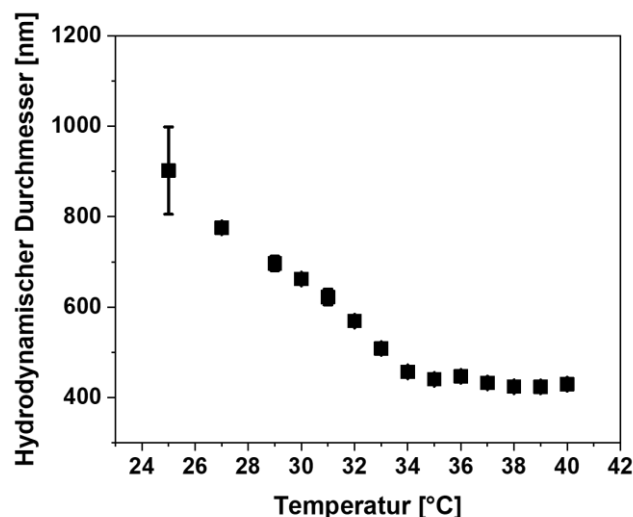


Abbildung 27: Veränderung des hydrodynamischen Durchmessers der synthetisierten PNIPAM Partikel mit der Temperatur ermittelt mittels DLS.

Der hydrodynamische Durchmesser der PNIPAM Partikel verringerte sich im Bereich von 25 °C bis 31 °C von  $(901,9 \pm 96,6)$  nm auf  $(622,4 \pm 17,6)$  nm. Nahe der LCST betrug der hydrodynamische Durchmesser  $(569,2 \pm 8,3)$  nm und verringerte sich mit zunehmender Temperatur von 33 °C bis 40 °C weiter auf  $(429,6 \pm 7,5)$  nm.

Mittels Rasterelektronenmikroskopie konnte ein Durchmesser von  $(764,8 \pm 12,5)$  nm bestimmt werden. Der Durchmesserunterschied, der sich aus den REM-Aufnahmen und den DLS-Messungen ergab, ist auf zwei Faktoren zurückzuführen. Mit Hilfe der DLS wird der hydrodynamische Durchmesser ermittelt, dieser beschreibt neben dem Durchmesser der zu untersuchenden Partikel auch das Volumen des umgebenden Lösungsmittels. Der zweite Faktor für den Größenunterschied zwischen REM- und DLS-Messungen ist, dass die PNIPAM Partikel in Lösung eine sphärische Struktur besitzen, wohingegen diese nach der Schleuderbeschichtung auf dem Substrat im trockenen Zustand in einer hemisphärischen Struktur vorliegen. Darüber hinaus wurden die REM-Aufnahmen im Hochvakuum aufgenommen (kollabierter Zustand, trocken) Über AFM-Messungen (Abbildung 28) wurde die durchschnittliche mittlere Höhe der hemisphärischen PNIPAM-Strukturen auf  $(96,1 \pm 6,7)$  nm bestimmt.

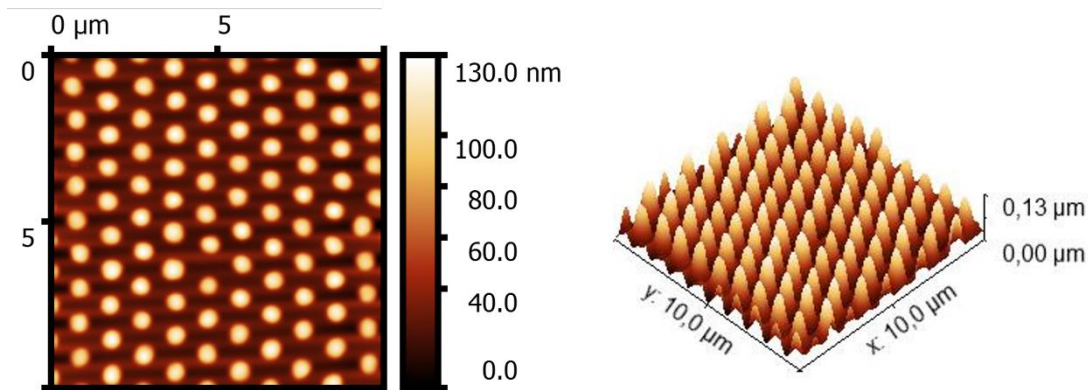


Abbildung 28: AFM-Aufnahme von hexagonal angeordneten PNIPAM Sphären auf einem Siliziumwafer, Maßstab:  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  (links) und dazugehörige dreidimensionale Ansicht (rechts).

Die thermische Zersetzung des PNIPAM Mikrogels wurde mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) an der TH Wildau von Dr. Felix Behrendt gemessen. In Abbildung 29 ist dazu der Masseverlust über die Temperatur dargestellt. Im Bereich von  $45\ \text{°C}$  bis  $165\ \text{°C}$  war ein Massenverlust von  $12,5\ \%$  zu erkennen. Dieser war auf die Restfeuchtigkeit des Polymers zurückzuführen und wurde der Freisetzung von Wasser zugeordnet. Der zweite Massenverlust von  $69,7\ \%$  fand im Bereich von  $315\ \text{°C}$  bis  $465\ \text{°C}$  statt. In diesem Abschnitt zersetzte sich das PNIPAM.

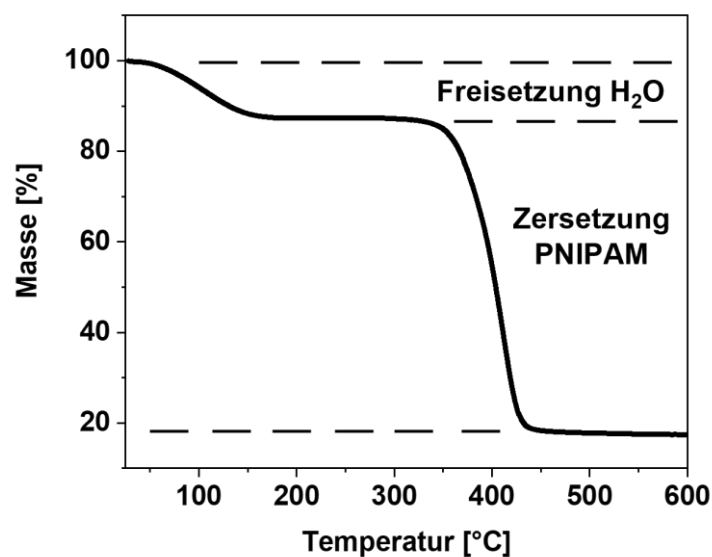


Abbildung 29: Thermogravimetrische Analyse von PNIPAM Mikrogel. Die TGA zeigte zwei signifikante Stufen des Masseverlustes von PNIPAM. In der ersten Stufe ( $45\ \text{°C}$  bis  $165\ \text{°C}$ ; Masseverlust von  $12,5\ \%$ ) wurde Wasser freigesetzt und in der zweiten zersetzte sich PNIPAM ( $315\ \text{°C}$  bis  $465\ \text{°C}$ ; Masseverlust von  $69,7\ \%$ ).

Der Verlauf der TGA stimmt mit der Literatur überein<sup>118</sup>. Kleine Unterschiede in der Zersetzungstemperatur sind auf das PNIPAM zurückzuführen. Je nach Crosslinkerkonzentration und Monomerkonzentration sind die PNIPAM Sphären „dichter gepackt“ bzw. Polymerketten kürzer oder länger. Dies kann einen Einfluss auf die Zersetzungstemperatur haben.

Im Folgenden wurden die PNIPAM Partikel für die Synthese von Goldpartikelanordnungen aus Goldnanopartikeln und aus Tetrachloridogoldsäure (TCG) verwendet.



### 3.1.3 Herstellung von Goldnanopartikelanordnungen aus Natriumcitrat-stabilisierten AuNP und PNIPAM

Um Anordnungen von Goldnanopartikeln zu erzeugen, wurde eine modifizierte literaturbekannte Versuchsvorschrift genutzt<sup>115</sup>. Die einzelnen Herstellungsschritte sind in Abbildung 30 schematisch dargestellt und wurden in Form von rasterelektronenmikroskopischen Bildern der Substratoberflächen im Folgenden erläutert.

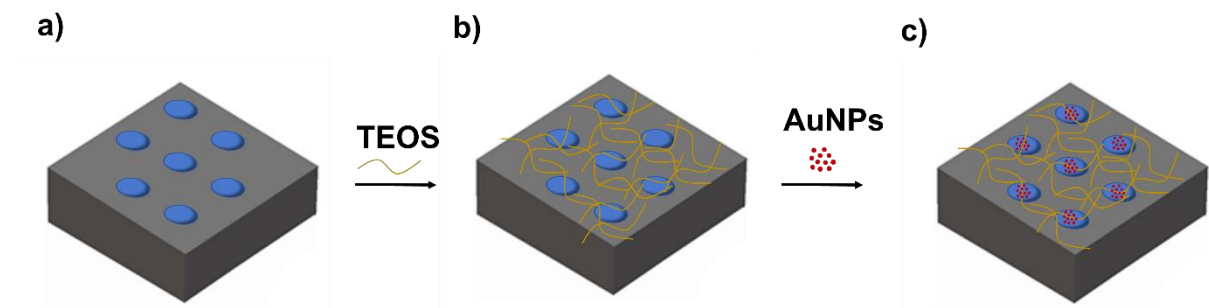


Abbildung 30: Schematische Darstellung der Herstellung von Goldnanopartikelmustern. a) Hexagonale Anordnung von PNIPAM nach der Schleuderbeschichtung. b) Hexagonale Anordnung von PNIPAM nach der Behandlung mit Tetraethylorthosilikat. c) Mit Goldnanopartikeln gefüllte PNIPAM Sphären.

Zunächst wurden die in Abschnitt 3.1.2 hergestellten PNIPAM Partikel mittels Schleuderbeschichtung auf ein Siliziumsubstrat aufgetragen. Dazu wurde ein Tropfen der PNIPAM Dispersion auf das Siliziumsubstrat abgelegt, Ethanol zugegeben und gewartet bis sich die Flüssigkeit gleichmäßig über das Substrat verteilt hat. Das Substrat wurde danach zunächst für 5 min bei 500 rpm und danach für 30 s bei 3000 rpm schleuderbeschichtet<sup>115</sup>. Nach der Schleuderbeschichtung lagen die PNIPAM Sphären als hexagonales Muster auf dem Siliziumträger vor (Abbildung 31a). Im Anschluss wurde die Anordnung mit Tetraethylorthosilikat (TEOS) behandelt, um sicherzustellen, dass das Muster in den folgenden Schritten erhalten bleibt (Abbildung 31b). Das TEOS hatte in diesem Fall die Aufgabe, die PNIPAM Sphären auf dem Silizium zu fixieren. Die vor der Beschichtung durchgeführte Reinigung der Siliziumwafer mit Carro'scher Lösung (96 % Schwefelsäure und 30 % Wasserstoffperoxid im Verhältnis 3:1) führte zur Ausbildung von Silanolgruppen (Si-OH) auf der Oberfläche der Siliziumwafer. Durch die weitere Behandlung mit TEOS

reagierten die Silanolgruppen mit den Ethoxysilangruppen des TEOS<sup>119</sup>. Die Funktionalisierung der Oberfläche führte dazu, dass die Anordnung der PNIPAM Sphären erhalten blieb. Im folgenden Schritt wurden die PNIPAM Sphären mit Natriumcitrat-stabilisierten AuNP gefüllt. Dazu wurde der Träger in 2 mL wässriger, Natriumcitrat-stabilisierter Golddispersion für 24 h eingelegt, so dass die PNIPAM Sphären in die Lösung zeigten. Die eingesetzte AuNP-Dispersion wurde nach der von Turkevich 1951 entwickelten Methode synthetisiert<sup>108</sup>. Die Goldnanopartikel besaßen laut DLS einen hydrodynamischen Durchmesser von  $(52,3 \pm 33,4)$  nm. In dem in Abbildung 89 (Appendix) gezeigten Transmissionsspektrum war eine Plasmonenresonanz bei einer Wellenlänge von 523 nm zu sehen.

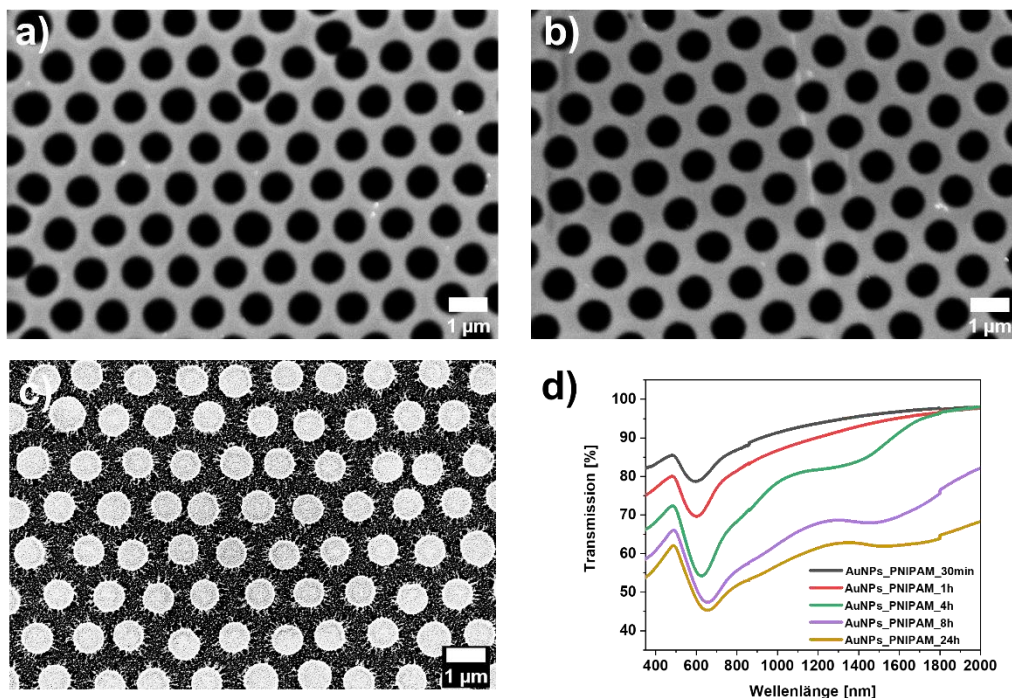


Abbildung 31: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von hexagonal angeordneten PNIPAM Sphären (a), mit TEOS behandelten hexagonal, angeordneten PNIPAM Sphären (b), sowie hexagonal, angeordneten PNIPAM Sphären nach 24 h Befüllen mit Natriumcitrat-stabilisierten AuNP (c) auf Silizium. Diagramm d) zeigte die Transmissionsspektren von mit Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln gefüllten PNIPAM Sphären vor der thermischen Behandlung auf Glas. Die Füllzeiten betragen 30 min (schwarz), 1 h (rot), 4 h (grün), 8 h (lila) und 24 h (gelb).

Um die optimale Zeitdauer für das Befüllen der PNIPAM Sphären mit Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln zu bestimmen, wurden die Proben zu verschiedenen Zeitpunkten spektroskopisch (Abbildung 31 und Abbildung 33) und mittels REM (Abbildung 34) charakterisiert. Als Zeitpunkte wurden 30 min, 1 h, 4 h, 8 h und 24 h ausgewählt.

Abbildung 31d) zeigt die Änderungen in der spektralen Position der Plasmonenresonanz der mit AuNP gefüllten PNIPAM Partikel in Form von Transmissionsspektren vor der thermischen Behandlung.

Durch das Erhöhen der PNIPAM Füllzeiten verringerte sich die Transmission und mit der Zeit bildete sich ein zweiter Peak, der zu höheren Wellenlängen verschoben war. Die Änderung der Transmission ist dadurch zu erklären, dass sich mit längerer Füllzeit mehr Goldpartikel sowohl in den PNIPAM Sphären als auch in den Zwischenräumen der PNIPAM Sphären ansammelten (vgl. Abbildung 31c). Dies führte auf der einen Seite zu einer mit der Zeit verringerten Transmission. Auf der anderen Seite füllten sich die PNIPAM Sphären mit zunehmender Füllzeit immer weiter. Dadurch erhöhte sich in der Folge ebenfalls die Goldnanopartikeldichte in den Sphären bzw. dies führte zu einer Agglomeration der Goldnanopartikel in den Sphären. Durch die Agglomeration der Goldnanopartikel begannen die lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanzen (LSPR) miteinander zu koppeln und dies resultierte in einer Verschiebung bzw. der Ausbildung eines zweiten Peaks bei höheren Wellenlängen <sup>120</sup>.

Nach dem Befüllen der PNIPAM Sphären wurden die Proben mit MilliQ® Wasser gesäubert und im Stickstoffstrom getrocknet. Im Anschluss wurden 100 µL Ethanol auf die Proben aufgetragen und angezündet (Abbildung 32).

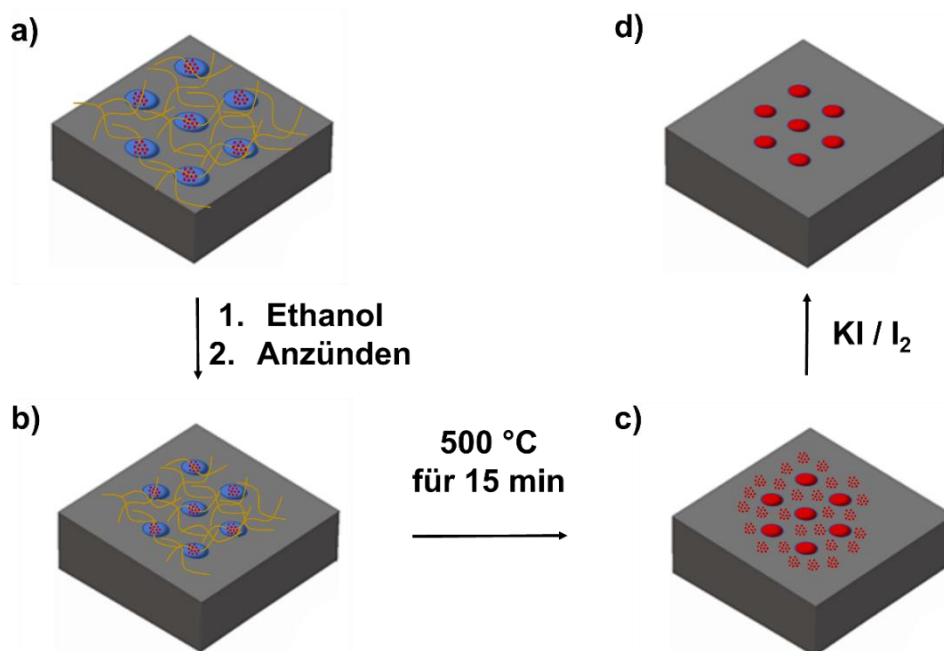


Abbildung 32: Schematische Darstellung der Herstellung von Goldnanopartikelmustern. a) Mit Goldnanopartikeln gefüllte PNIPAM Sphären. b) Mit Goldnanopartikeln gefüllte PNIPAM Sphären nach Zugabe von Ethanol und Anzünden. c) Hexagonal angeordnete Goldnanopartikel nach der thermischen Behandlung. d) Hexagonal angeordnete Goldnanopartikel nach der Behandlung mit KI/I<sub>2</sub> Lösung.

Durch das Anzünden des Ethanols wurde eine Temperatur über der LCST des PNIPAMs erzeugt. Infolgedessen kollabierten die PNIPAM Sphären, verringerten ihre Größe und die Goldnanopartikel waren folglich dichter gepackt<sup>115</sup>.

Im Anschluss wurden die Proben bei 500 °C für 15 min thermisch behandelt, um die Polymermatrix (PNIPAM Partikel) zu entfernen. Abbildung 33 zeigt die Änderungen in der spektralen Position der Plasmonenresonanz der AuNP-Partikel in Form von Transmissionsspektren, die aus PNIPAM Sphären mit unterschiedlichen Füllzeiten resultierten zwischen 30 min und 24 h nach der thermischen Behandlung.

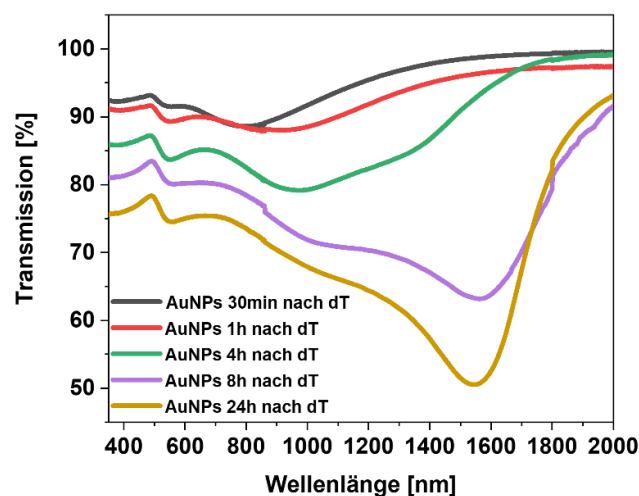


Abbildung 33: Transmissionsspektren von Goldnanopartikelanordnungen hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikel und PNIPAM nach der thermischen Behandlung auf Glas. Die Füllzeiten betragen 30 min (schwarz), 1 h (rot), 4 h (grün), 8 h (lila) und 24 h (gelb).

In den Spektren waren zu jedem Zeitpunkt zwei Signale zu erkennen. Mit steigender Füllzeit war zu erkennen, dass die Transmission abnahm und sich die LSPR zu höheren Wellenlängen änderte. Unter Berücksichtigung der REM-Aufnahme aus Abbildung 31c gibt es zwei Möglichkeiten die Signale einzuordnen. Wie aus der Aufnahme hervorgeht, befanden sich Goldnanopartikel in den PNIPAM Sphären und zwischen den PNIPAM Sphären. Es besteht dadurch die Möglichkeit, dass sich nach der thermischen Behandlung Goldnanopartikel mit unterschiedlichen Größen geformt haben. Es gibt demzufolge die „großen“ Partikel (in der PNIPAM Sphäre gebildet) und demgegenüber stehen die „kleinen“ Partikel (außerhalb der PNIPAM Sphäre). Eine Möglichkeit ist, dass die „kleineren“ Partikel für die LSPR bei etwa 545 nm und die „großen“ Partikel für das zweite Signal verantwortlich waren. Die andere Möglichkeit

ist, dass die „großen“ Partikel anisotrop sind. In dem Fall würden beide Signale von den „großen“ Partikeln stammen und die LSPR der „kleinen“ Partikel würde mit der LSPR der „großen“ Partikel überlappen. In Kapitel 3.1.2 wurde festgehalten, dass die PNIPAM Partikel nach der Schleuderbeschichtung in einer abgeflachten Form auf dem Substrat vorlagen und nicht mehr sphärisch waren. Folglich könnten die Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikel sich in einer hemisphärischen Form angesammelt haben und nach dem Erhitzen im Ofen in dieser zusammengeschmolzen sein. Wie aus der Literatur bekannt, können anisotrope Nanopartikel mehrere LSPRs im optischen Spektrum aufweisen<sup>121</sup>.

Abbildung 34 zeigt die REM-Aufnahmen der aus PNIPAM und Natriumcitrat-stabilisierten AuNP hergestellten AuNP-Anordnungen nach der thermischen Behandlung für die Füllzeiten 30 min, 1 h, 4 h, 8 h und 24 h. Des Weiteren ist die Entwicklung der Nanopartikeldurchmesser über die Füllzeit dargestellt. Die REM-Aufnahmen zeigten die Bildung von Partikeln. In den REM-Aufnahmen a) und b) waren große und kleine Partikel zu sehen. Die großen Partikel besaßen einen Durchmesser von  $(238,6 \pm 18,3)$  nm nach einer Füllzeit von 30 min bzw.  $(264,0 \pm 22,0)$  nm nach 1 h Füllzeit. Wie aus dem Diagramm in Abbildung 34f zu sehen ist, nahmen die Partikeldurchmesser der großen Partikel mit Erhöhung der Füllzeit weiter zu. Nach 4 h besaßen die Partikel einen Durchmesser von  $(324,0 \pm 13,7)$  nm, nach 8 h  $(404,1 \pm 16,4)$  nm und nach 24 h  $(445,2 \pm 13,5)$  nm. Darüber hinaus wurde beobachtet, dass mit steigender Füllzeit die Anzahl an Goldnanopartikeln auf dem Siliziumsubstrat zunahm. In den Aufnahmen a) – c) sind die kleineren Partikel kreisförmig als Ring um die größeren Partikel angeordnet. Es ist bekannt, dass PNIPAM Hydrogel aus Polymerketten besteht und diese über Cross-Linker (MBA) miteinander verbunden sind<sup>45</sup>. In PNIPAM Sphären nimmt die *crosslinker* Konzentration von innen nach außen ab<sup>44</sup>. Dadurch ergibt sich für PNIPAM Sphären ein dichtgepackter Kern und nach Außen zeigende Polymerketten wie in Abbildung 5 zu sehen ist. Es wird angenommen, dass sich Goldnanopartikel ebenfalls an den Polymerketten anlagern und dies zu der Ringbildung in den REM-Aufnahmen führte. Um dies zu bestätigen sind weitere Untersuchungen nötig.

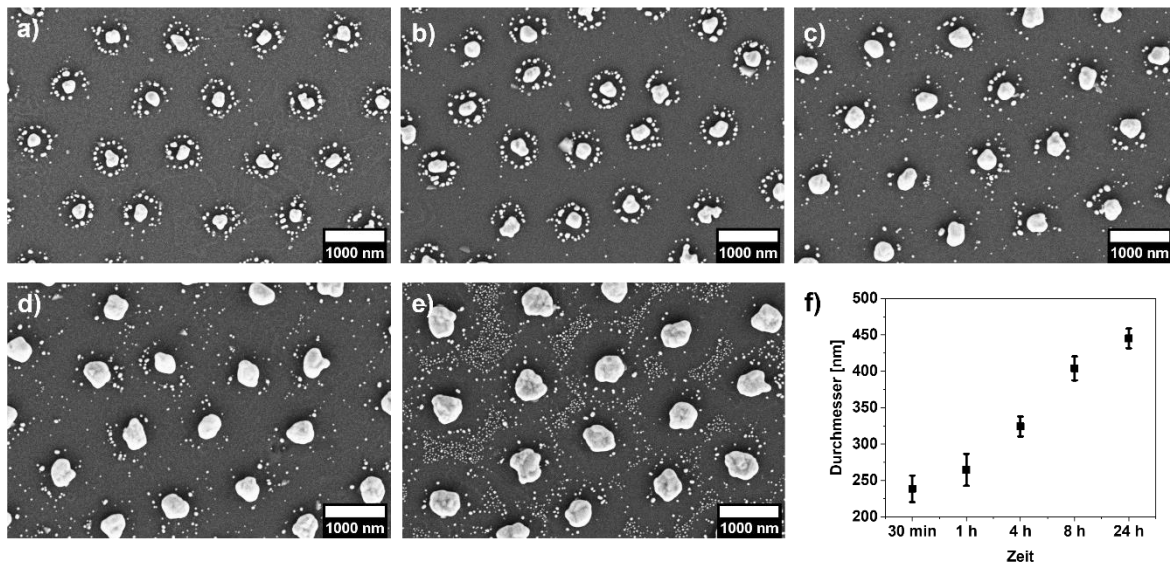


Abbildung 34: REM-Aufnahmen der AuNP-PNIPAM-Partikel auf Glas nach 15 min bei 500 °C: a) 30 min Füllzeit; b) 1 h Füllzeit; c) 4 h Füllzeit; d) 8 h Füllzeit; e) 24 h Füllzeit. In Diagramm f) ist der Verlauf der Partikeldurchmesser über die Füllzeit aufgetragen.

In den weiteren Untersuchungen wurde die Füllzeit der PNIPAM Sphären auf 24 h festgelegt.

Aus Abbildung 34 e) ist ersichtlich, dass sich zwischen den Goldnanopartikeln kleinere Goldnanopartikel befanden. Im letzten Schritt wurden die Proben mit einer KI/I<sub>2</sub> Lösung geätzt, um die kleineren Partikel zu entfernen<sup>115</sup> (Abbildung 35). Durch die Behandlung mit KI/I<sub>2</sub> Lösung wurden neben den kleineren Partikeln ebenfalls die größeren Partikel geätzt. Dies hatte zur Folge, dass sich der Partikeldurchmesser von (445,2 ± 13,5) nm auf (377,6 ± 13,2) nm verringerte.

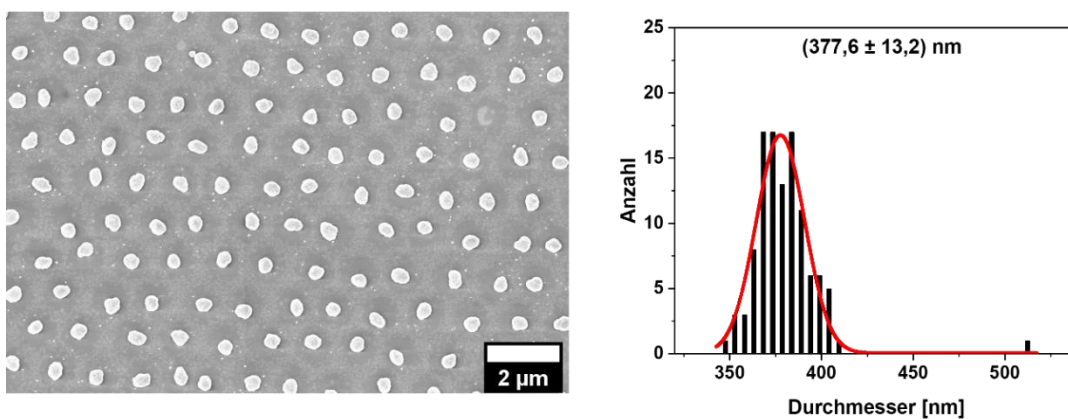
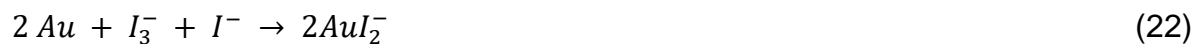


Abbildung 35: REM-Aufnahme und Partikelgrößenverteilung der durch PNIPAM und Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikel hergestellten Goldnanopartikelmuster auf Silizium nach dem Ätzen mit KI/I<sub>2</sub>-Lösung.

In der Industrie wird das Ätzen von Gold häufig für die Herstellung von elektronischen, optoelektronischen und mikroelektromechanischen Geräten benutzt<sup>122-124</sup>. In diesem Prozess reagiert elementares Gold mit dem Triiodid/Iodid ( $I_3^-/I^-$ ) - System zu Diiodogold ( $AuI_2^-$ ) und es treten folgende Reaktionen auf<sup>125</sup>:



Zunächst reagiert dabei Iod mit Iodid zu Triiodid, dieses wird im Anschluss reduziert und oxidiert Gold zu einer ionischen Goldspezies. Abhängig von der Zeit können so kleinere Partikel von der Oberfläche entfernt werden.

Im Anschluss wurden die aus Natriumcitrat-stabilisierten AuNP hergestellten Substrate für das Metall-assistierte chemische Ätzen und die Herstellung von AuNP-Ag Kern-Schale Anordnungen genutzt. In den folgenden Kapiteln wurden die Goldnanordnungen, die mit Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln hergestellt wurden, mit AuCit abgekürzt.

### 3.1.4 Herstellung von Goldnanopartikelanordnungen aus Tetrachloridogoldsäure (TCG) und PNIPAM

In diesem Kapitel wurden Goldnanopartikelanordnungen aus dem Präkursor Tetrachloridogoldsäure (TCG) und PNIPAM hergestellt (graphische Darstellung Abbildung 36). Zunächst wurde dafür die PNIPAM Partikel Dispersion mit einer Tetrachloridogoldsäurelösung vermischt und mittels Schleuderbeschichtung auf dem Siliziumträger aufgetragen. Im darauffolgenden Schritt wurden die Substrate einer thermischen Behandlung bei 500 °C ausgesetzt, um das Polymer zu entfernen und die Goldnanopartikel zu generieren.

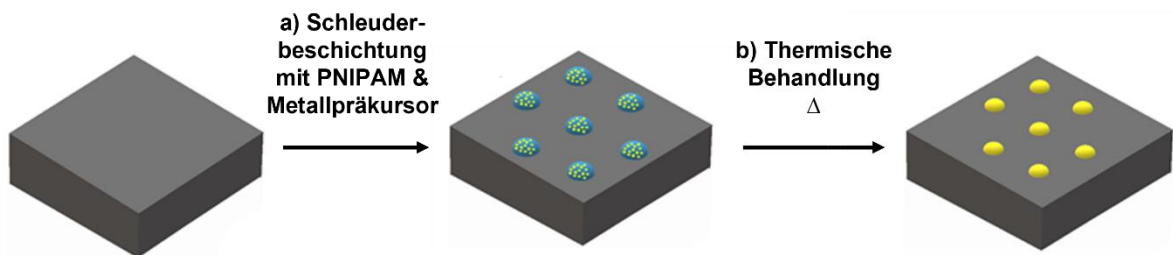
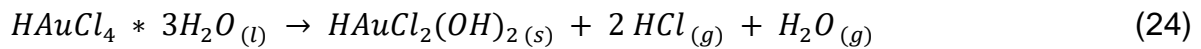
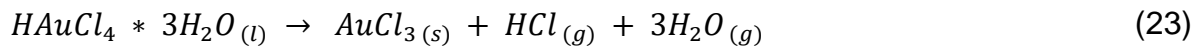


Abbildung 36: Graphische Darstellung der Synthese von AuNP-Anordnungen aus PNIPAM und Tetrachloridogoldsäure. In Schritt a) wird zunächst die PNIPAM Dispersion mit der Tetrachloridogoldsäurelösung vermischt und anschließend mittels Schleuderbeschichtung auf den Silizium Träger aufgebracht. In Schritt b) findet die thermische Behandlung bei 500 °C für 15 min statt.

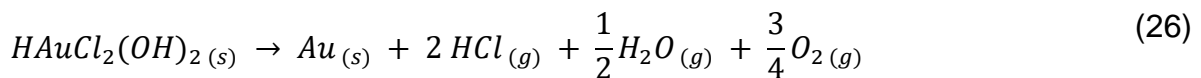
Das Goldsalz wird bei einer Temperatur von 500 °C von Au(+III) zu Au(0) reduziert. Ein möglicher Mechanismus dazu wurde von Otto et al. mit Hilfe von Thermogravimetrie (TG), Differenz Thermoanalyse (DTA), Derivativer Thermogravimetrie (DTG) und Massenspektrometrie (MS) aufgestellt<sup>126</sup>. Es konnte herausgefunden werden, dass die vollständige Zersetzung von Tetrachloridogoldsäure in vier Bereiche unterteilt werden kann und aus mehreren Reaktionen besteht. Im ersten Bereich schmilzt der Präkursor bei etwa 75 °C. Der zweite Bereich erstreckt sich über Temperaturen von 75 °C bis 180 °C und innerhalb dieses Bereiches finden folgende Reaktionen statt:





Zum einen zerfällt der Präkursor zu Gold(III)-chlorid unter Abgabe von Wasser und Salzsäure und zum anderen entsteht  $HAuCl_2(OH)_2$  unter Freisetzung von Salzsäure und Wasser.

Im Bereich von 180 °C bis 235 °C zerfällt Gold(III)-chlorid zu Gold(I)-chlorid und Chlor. Zusätzlich findet auch der Zerfall von  $HAuCl_2(OH)_2$  zu elementarem Gold, Salzsäure, Wasser und Sauerstoff statt.



Im letzten Temperaturbereich von 235 °C bis 320 °C zerfällt das übriggebliebene Gold(I)-chlorid zu elementarem Gold und Chlor.



Aus Kapitel 3.1.3 ist ersichtlich, dass die Konzentration an Goldnanopartikeln essenziell für die Bildung von homogenen, zusammengeschmolzenen AuNP ist. Um den Einfluss von Präkursorkonzentration auf die Bildung von homogenen, zusammengeschmolzenen Nanopartikeln zu untersuchen, wurden drei verschiedene Präkursorkonzentrationen getestet: 5 mg/mL, 10 mg/mL und 15 mg/mL.

Nach der Schleuderbeschichtung wurden die gefüllten PNIPAM Sphären bei 500 °C für 15 min im Ofen behandelt. Abbildung 37 zeigt die Goldnanopartikel nach dem Abbrennen des Polymers. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die

Präkursorkonzentration einen starken Einfluss auf die Form der Nanopartikel hatte und eine Zunahme der Präkursorkonzentration zu einer Vergrößerung und/oder einem Zusammenschmelzen der Partikel führte.

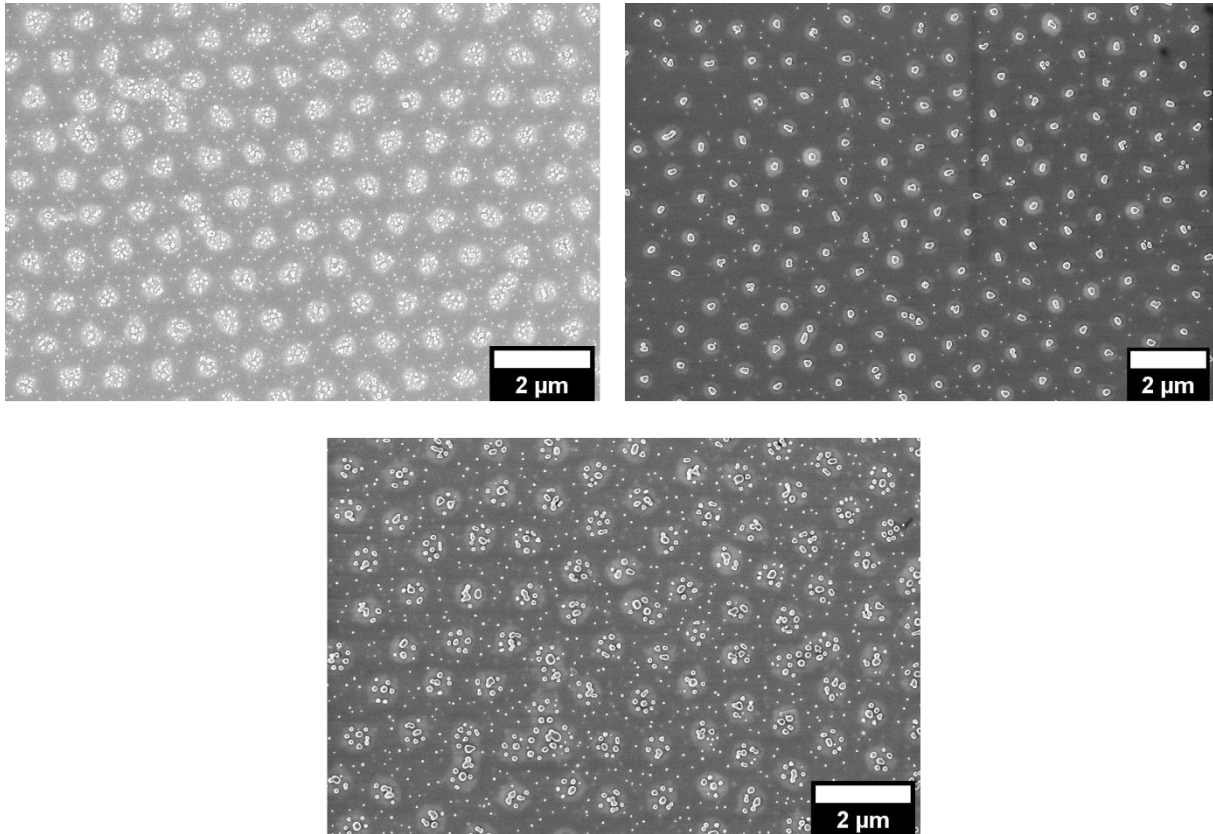


Abbildung 37: REM-Aufnahmen von hexagonalen Goldnanopartikelanordnungen hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure und PNIPAM. Die Aufnahme oben links zeigt die Goldnanopartikelanordnung hergestellt mit einer Präkursorkonzentration von 5 mg/mL. Die Aufnahme oben rechts zeigt die Goldnanopartikelanordnung hergestellt mit einer Präkursorkonzentration von 10 mg/mL. Die Aufnahme unten zeigt die Goldnanopartikelanordnung hergestellt mit einer Präkursorkonzentration von 15 mg/mL.

Bei einer Präkursorkonzentration von 5 mg/mL (Abbildung 37 oben links) bildeten sich nach dem Abbrennen des Polymers viele kleine Nanopartikel anstatt eines kompakten Partikels innerhalb der PNIPAM Sphäre mit Partikelgrößen von  $(35,8 \pm 14,3)$  nm. Die dazugehörige Partikelgrößenverteilung ist dem Appendix (Abbildung 93) zu entnehmen. In diesem Fall scheint die Konzentration an Goldsalz zu gering gewesen zu sein, um ein Zusammenschmelzen zu gewährleisten. Eine Konzentration von 10 mg/mL (Abbildung 37 oben rechts) führte dazu, dass sich innerhalb der PNIPAM Sphäre ein zusammengeschmolzener Goldnanopartikel bildete. Hier hat die Konzentration ausgereicht, um die PNIPAM Sphären so zu füllen, dass sie

zusammenschmelzen konnten. Über die Partikelgrößenauswertung der REM-Aufnahmen konnte eine Partikelgröße von  $(210,0 \pm 16,9)$  nm bestimmt werden. Bei der Analyse der Partikel wurden ausschließlich Partikel berücksichtigt, die sich in der PNIPAM Sphäre gebildet haben. Die Partikel, die sich außerhalb der PNIPAM Sphären gebildet haben, wurden dafür mittels *ImageJ* herausgefiltert. Die Analyse der kleineren Partikel ergab einen Durchmesser von  $(69,0 \pm 10,2)$  nm. Die dazugehörige Partikelgrößenverteilung ist dem Appendix (Abbildung 94) zu entnehmen.

Bei einer Präkursorkonzentration von 15 mg/mL wurde die Bildung von kompakten, sphärischen Partikeln beobachtet analog den Partikeln bei einer Konzentration von 10 mg/mL. Neben diesen Partikeln, konnten ebenfalls Areale detektiert werden, in denen die Partikel nicht zu einem kompakten Partikel geschmolzen sind wie in Abbildung 37 unten ersichtlich. In diesem Fall haben sich Partikel mit einem Durchmesser von  $(108,5 \pm 23,7)$  nm innerhalb der PNIPAM Sphäre gebildet. Die dazugehörige Partikelgrößenverteilung ist dem Appendix (Abbildung 95) zu entnehmen.

Die genaue Ursache für die unterschiedlichen Verhalten des Zusammenschmelzens der Nanopartikel konnte nicht komplett geklärt werden. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Struktur der Goldpartikel sich auf Silizium Wafer ( $10 - 20 \Omega\text{cm}$ ) von denen auf Glas nach der thermischen Behandlung unterschieden. Dabei war in beiden Fällen der Herstellungsprozess derselbe. PNIPAM wurde mittels Schleuderbeschichtung auf die Substrate aufgebracht. Im Anschluss wurden die PNIPAMs mit einer Natriumcitrat stabilisierten Goldnanopartikellösung beladen und im letzten Schritt thermisch behandelt. Bei dem Si-Wafer haben sich die Nanopartikel vermehrt nach außen angeordnet, dies hat zu einem geschlossenen Ring mit Partikeln innerhalb dieses Ringes nach der thermischen Behandlung geführt. Auf dem Glas haben sich Scheiben aus Goldnanopartikeln geformt. Diese wurden in ihrem Durchmesser nach außen hin kleiner. Die unterschiedlichen Strukturen wurden auf verschiedene Mechanismen beim Trocknen des PNIPAMs zurückgeführt, die sich aus den verschiedenen thermischen und elektrischen Leitfähigkeiten der Substrate ergeben<sup>127</sup>. Es wurde gefolgert, dass der Siliziumwafer mit seiner nativen Siliziumdioxidschicht eine höhere thermische Leitfähigkeit besitzt, was dazu führte, dass die Flüssigkeit mit einem konstanten Kontaktradius trocknete (Abbildung 38a). Darüber hinaus beeinflusste die Kapillarkonvektion die Strömung innerhalb des

Tropfens, dies führte zu einer Ansammlung der AuNP am Rand des Tropfens und mit der Zeit bildete sich ein „Kaffeeringmuster“<sup>128</sup>(Abbildung 38b).

Im Falle des Glases bildete sich innerhalb des Tropfens eine Strömung und dies führte zu einer gleichmäßigen Verteilung der AuNP auf der Oberfläche des Tropfens. Es wurde gemutmaßt, dass der höhere Widerstand des Glases im Vergleich zum Si-Wafer einen Temperaturgradienten zwischen dem Rand und dem Zentrum des Tropfens während des Trocknens induziert und damit auch einen Gradienten in der Oberflächenspannung des Tropfens. Dadurch waren die Ränder des Tropfens wärmer als das Zentrum und es entstand eine sogenannte Marangoni Strömung (Abbildung 38c). Die Marangoni Strömung ist eine Rotationsströmung, die die AuNP entgegengesetzt der Kapillarströmung bewegen<sup>129</sup>.

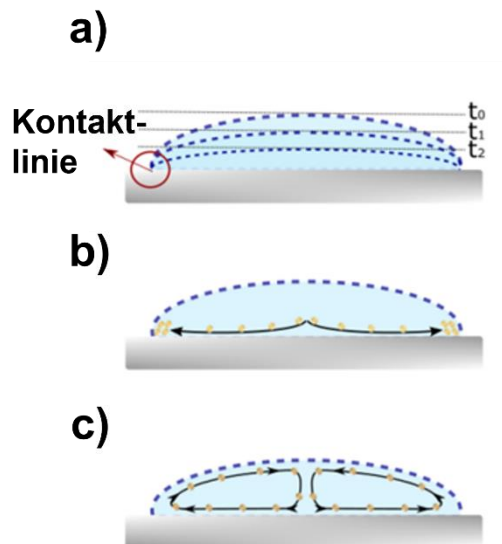


Abbildung 38: Schematische Darstellung der Eigenschaften eines trocknenden Tropfens. a) Trocknender Tropfen mit konstantem Kontaktradius. b) Trocknender Tropfen mit einer kapillaren Konvektionsströmung. c) Trocknender Tropfen mit Marangoni Konvektionsströmung. Verändert übernommen aus Referenz<sup>127</sup>.

In dieser Arbeit wurden die Anordnungen auf Substraten mit einem Widerstand von 0,001 – 0,005  $\Omega\text{cm}$  hergestellt. Bei der Synthese wurden jedoch die eingesetzten Konzentrationen an Präkursorlösung (5 – 15 mg/mL) variiert. Mit Erhöhung der Präkursorkonzentration erhöhte sich ebenfalls die Leitfähigkeit der wässrigen PNIPAM/TCG Lösung. Dies kann einen Einfluss auf den Trocknungseffekt des PNIPAMs und folglich auf die Anordnung des Präkursors haben. Dadurch könnte es

zur Formung unterschiedlicher Keimzentren gekommen sein. Um dies zu bestätigen, sind jedoch weitere Untersuchungen nötig.

Für die Untersuchung des Metall-assistierten chemischen Ätzens (Kapitel 3.2.2) wurden daher nur Goldanordnungen mit einer Präkursorkonzentration von 10 mg/mL hergestellt und genutzt.

### 3.1.5 Herstellung von Au-Ag Kern Schalen NP-Anordnungen

Die in den Kapiteln 3.1.3 und 3.1.4 hergestellten Goldnanopartikelanordnungen wurden zur Erzeugung von Goldkern-Silberschale-Partikeln eingesetzt. Dazu wurde eine abgewandelte, literaturbekannte Vorschrift genutzt<sup>130</sup>. Die jeweiligen Goldanordnungen wurden hierfür vorgelegt und mit einer wässrigen Hydrochinonlösung, einer wässrigen Silbernitratlösung und einer wässrigen Cetyltrimethylammoniumbromidlösung versetzt und 5 min ruhen gelassen. Danach wurden die Nanopartikelanordnungen mit Milli-Q® Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet. In der Literatur wurden zunächst Goldanordnungen mit Partikelgrößen von 11,5 nm mittels Block Copolymer Lithografie hergestellt und im Anschluss mit Silber zu Kern-Schale Partikeln ummantelt. Dadurch konnte eine durchschnittliche Größe von 24,6 nm erzeugt werden. Im letzten Schritt wurden die Partikel auf 100 °C für 1 h erwärmt und so gemischte Legierungspartikel erhalten.

In den folgenden Kapiteln wurden die hergestellten bzw. verwendeten Goldnanopartikelanordnungen in AuCit und TCG unterteilt. Dabei sind AuCit bzw. deren Kern-Schale Pendant aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln hergestellt und TCG bzw. deren Kern-Schale Pendant aus Tetrachloridogoldsäure hergestellt. Um die Au-Ag Kern-Schale Anordnungen genauer zu charakterisieren, wurden Querschnitts REM-Aufnahmen und EDX-Messungen durchgeführt. Die EDX-Messungen wurden von Shiva Choupanian aus der Gruppe von Professor Doktor Carsten Ronning durchgeführt. Diese sind in Abbildung 39 und Abbildung 40 dargestellt.

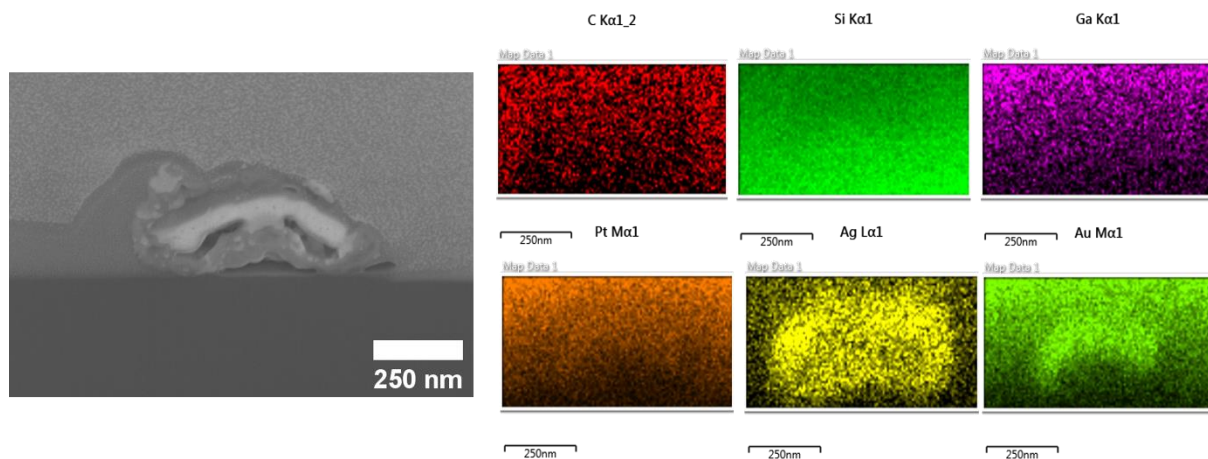


Abbildung 39: Querschnitts REM-Aufnahme eines Goldnanopartikels mit Silberschale (hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln) und dazugehöriges EDX Mapping (rot: Kohlenstoff, grün: Silizium[oben] und Gold [unten], lila: Gallium, orange: Platin, gelb: Silber).

Abbildung 39 zeigt den Querschnitt eines AuCit-Ag Partikels. Der Goldkern ist auf der REM-Aufnahme als heller halbschalenförmiger Partikel erkennbar. Das EDX Mapping unterstützt diese Zuordnung. Die anisotrope Form der Partikel bietet zusätzlich eine mögliche Erklärung für das Spektrum aus Abbildung 33 in Kapitel 3.1.3. In diesem Spektrum waren zwei Signale zu erkennen. Aufgrund der anisotropen Halbschalenform könnten im Transmissionsspektrum zwei Signale induziert werden. Die dunklere Hülle wird entsprechend dem EDX einer Silberhülle zugeordnet.

Neben den AuCit-Partikeln wurde ebenfalls ein Silberwachstum an TCG-Partikeln vorgenommen. In Abbildung 40 ist zu sehen, dass sich hier ebenfalls Kern-Schale Partikel gebildet haben. Die REM-Aufnahme zeigte hier den „hellen“ Goldkern, der von der „dunkleren“ Silberschale umschlossen ist. Gestützt wird diese Beobachtung durch das EDX Mapping. Das Mapping zeigte die Zugehörigkeit des Kerns zum Gold und die Zugehörigkeit der Schale zu Silber.

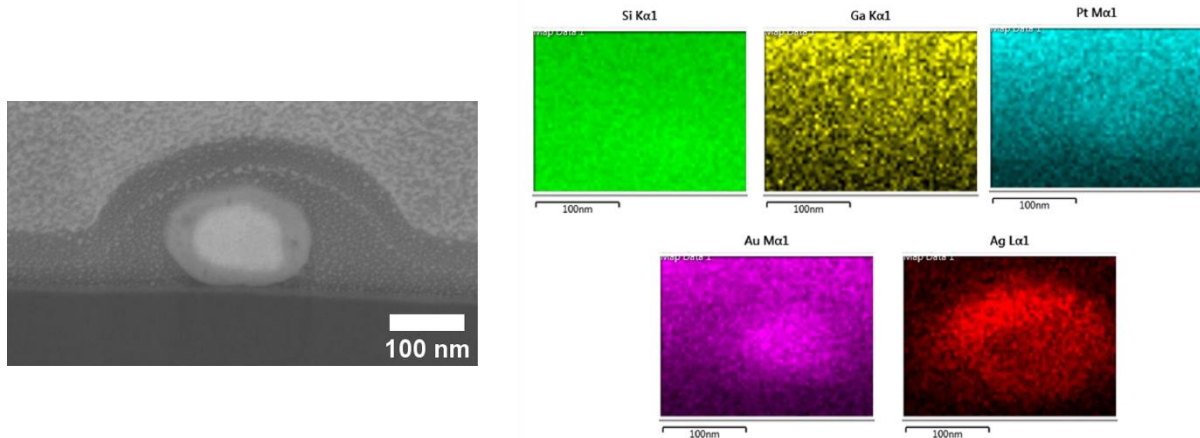


Abbildung 40: Querschnitts REM-Aufnahme von Goldnanopartikel mit Silberschale (hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure) und dazugehöriges EDX Mapping (grün: Silizium, gelb: Gallium, blau: Platin, lila: Gold, rot: Silber).

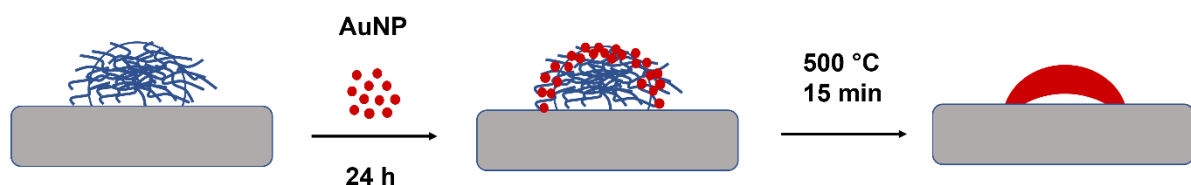
Der Vergleich der Kern-Schale Anordnungen zwischen TCG-Ag und AuCit-Ag Partikel zeigte, dass die TCG-Ag Partikel deutlich homogener waren. Der Übergang vom Goldkern zur Silberschale war bei den TCG-Ag Partikeln deutlich abgegrenzt im Vergleich zu den AuCit-Partikeln, bei denen sich zwischen der Silberschale und dem Goldkern Hohlräume gebildet haben. Die Silberschale wirkte inhomogen.

Der Vergleich der Querschnitts REM-Aufnahmen aus Abbildung 39 und Abbildung 40 zeigte unterschiedliche Partikelformen in den Goldnanopartikelanordnungen. Während sich bei der Herstellung von Goldanordnungen aus PNIPAM und Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln halbschalenförmige Nanopartikel formten, konnten durch den Einsatz von Tetrachloridogoldsäure und PNIPAM sphärische Nanopartikel synthetisiert werden. Eine mögliche Erklärung für die Ausbildung von unterschiedlichen Partikelformen nach der thermischen Behandlung ist in Abbildung 41 schematisch dargestellt. Dabei beschreibt Abbildung a) die mögliche Anlagerung von Goldnanopartikeln an PNIPAM, das zur Ausbildung der Halbschalenform führte. Nach der Schleuderbeschichtung des PNIPAMs auf das Siliziumsubstrat, wurde dieses für 24 h in eine Natriumcitrat-stabilisierte Goldnanopartikellösung gegeben. Wie in der Abbildung ersichtlich, lagerten sich die Nanopartikel am äußeren Rand der Sphäre an. Dieser mutmaßliche Mechanismus wird verständlich unter Berücksichtigung der Struktur des PNIPAMs und der Goldnanopartikelgröße. Es ist bekannt, dass die Konzentration an *crosslinker* von



innen nach außen in der PNIPAM Sphäre abnimmt<sup>44</sup>. Dadurch besteht die Struktur der PNIPAM Sphäre aus einem stärker vernetzten Kern und einer nach außen hin höheren Anzahl an unverzweigten Polymerketten. Die Goldnanopartikel besaßen einen hydrodynamischen Durchmesser von  $(52,3 \pm 33,4)$  nm. Die Goldnanopartikel könnten sich also vermehrt an den freien Polymerketten anstatt im Kernzentrum angelagert haben, da die Goldnanopartikel eventuell zu groß waren, um in den Kern zu diffundieren. Während der thermischen Behandlung zersetzte sich das PNIPAM und die Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikel formten eine Halbschale.

a)



b)

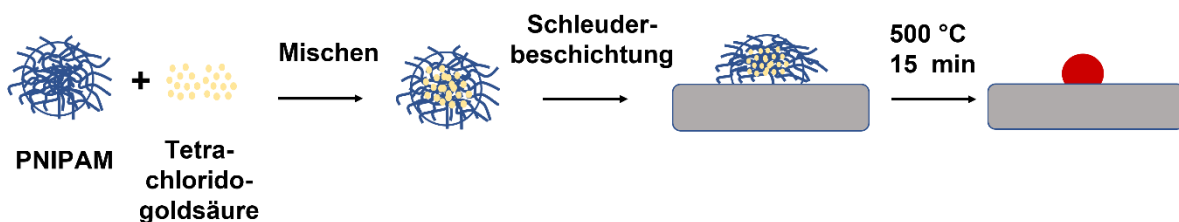


Abbildung 41: Schematische Darstellung für die Bildung von Goldnanopartikelanordnungen aus PNIPAM und Natriumcitrat stabilisierten Goldnanopartikeln (a) und PNIPAM und Tetrachloridogoldsäure (b). In (a) sammeln sich die Natriumcitrat-stabilisierten AuNPs vermehrt an den freien Polymerketten an. Dies führt nach der thermischen Behandlung zur Ausbildung einer Halbschale. Bei der Herstellung von Goldnanopartikelmustern aus PNIPAM und TCG sind die Ionen homogen im Kern der PNIPAM Sphäre verteilt. Nach der thermischen Behandlung entsteht so ein sphärischer Partikel. Die unterschiedliche Ansammlung am/im PNIPAM kommt durch die Größenunterschiede zwischen AuNP und  $[AuCl_4]^-$  Ion zustande.

Dem gegenüber steht die Bildung von sphärischen Goldnanopartikeln durch PNIPAM und Tetrachloridogoldsäure (Abbildung 41b). Vor der Schleuderbeschichtung wurden PNIPAM und TCG-Lösung gemischt. In Lösung lag TCG als ionische Spezies  $[AuCl_4]^-$  vor. Die Durchmesser von Ionenspezies sind signifikant kleiner als die Durchmesser der Natriumcitrat stabilisierten Goldnanopartikel. Die kalkulierten Atomradien von Gold und Chlor betragen  $2,26 \text{ \AA}$  ( $0,226 \text{ nm}$ ) bzw.  $2,06 \text{ \AA}$  ( $0,206 \text{ nm}$ )<sup>131</sup>. Die ionische Spezies konnte sich im Vergleich zu den Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln homogen im Kern verteilen. In der Folge bildeten sich während der thermischen

Behandlung kompakte, sphärische Nanopartikel. Um diese Thesen zu überprüfen, sind weitere Untersuchungen nötig.

Die AuCit, AuCit-Ag, TCG und TCG-Ag Partikel wurden im Anschluss für das Metall-assistierte Ätzen (Kapitel 3.2.2) genutzt.

## 3.2 Energieeinträge

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Fokus auf Energieeinträge über die thermische Behandlung von polystyrolfunktionalisierten Goldnanopartikeln auf verschiedenen Silizium-basierten Substraten, sowie auf das Metall-assistierte chemische Ätzen von Goldnanopartikeln gelegt. Die Ergebnisse der Nanopartikel-Substrat Interaktionen nach den jeweiligen Energieeinträgen werden in den folgenden beiden Kapiteln vorgestellt und diskutiert.

### Einleitung

Die Interaktionen von Goldnanopartikeln mit Silizium-basierten Substraten durch thermischen Einfluss sind in der Literatur bekannt<sup>132–137</sup>. Die Gruppe um Karakouz *et al.* hat zahlreiche Arbeiten veröffentlicht, bei denen sie Goldfilme auf verschiedenen Gläsern über ihre jeweilige Glasübergangstemperatur hinaus erhitzen<sup>133–136</sup>. Im Jahr 2008 hat Karakouz Goldinselfilme (Dicke: 2,5 – 10,0 nm) auf mit Aminopropyltetraethoxysilan (APTES) funktionalisiertem und „nacktem“ Glas ( $T_g = 557\text{ °C}$ ) aufgebracht und thermisch behandelt, um die Adhäsion der Goldpartikel auf dem Glas zu erhöhen<sup>135</sup>. Während das funktionalisierte Glas für 20 h auf 200 °C erhitzt wurde, erhitzen sie die nicht funktionalisierten Gläser auf 550 – 600 °C für 10 h. Sie stellten mittels Rasterkraftmikroskopie fest, dass die Einsinktiefen mit Erhöhung der Temperatur von 550 °C auf 600 ° von 1,5 nm auf 9,0 nm zunahm.

Die Gruppe um de Vreede *et al.* hat Goldblättchen mit einem Durchmesser von 1 µm und einer Höhe von 18 nm auf Quarzglas platziert und dann für mehrere Stunden bei 1050 °C erhitzt. Zunächst beobachteten sie die Entnetzung der Blättchen gefolgt von einer Umstrukturierung und der Formung von sphärischen Partikeln (Abbildung 42). Dieses Phänomen ist darin begründet, dass bei Temperaturen in der Nähe der Schmelztemperatur von Gold lediglich die Au(111) Kristallebene fest ist und andere Kristallebenen aufgrund ihrer unterschiedlichen Grenzflächenenergien eine höhere Mobilität aufweisen. Im nächsten Schritt erfolgte die Ausbildung der Erhöhung um die

Partikel, welche die Gruppe mit auftretenden Drehmomenten an den Grenzflächen und ihrer Minimierung erklärten.

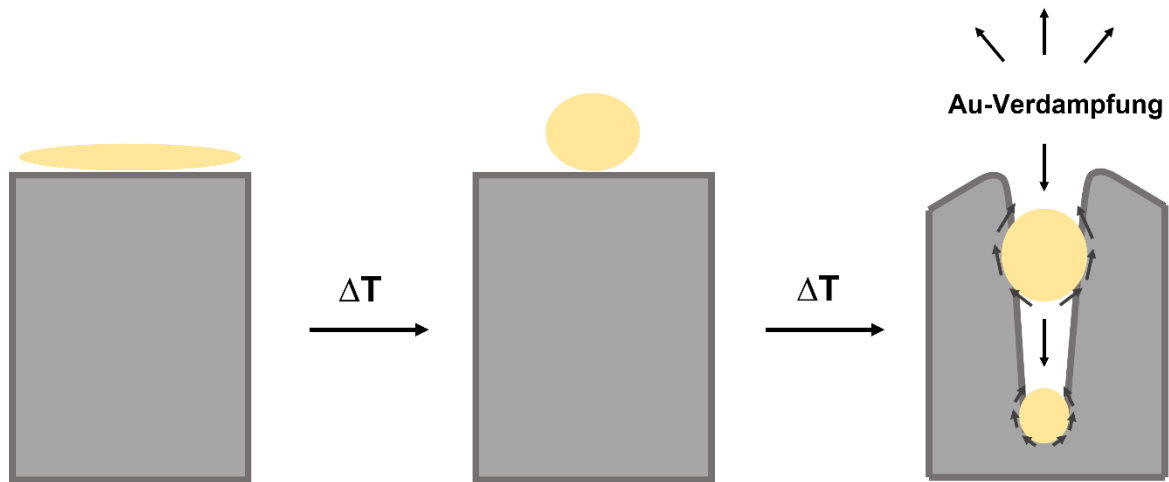


Abbildung 42: Vereinfachter, schematischer Verlauf des Einsinkens von Nanoblättchen bei erhöhten Temperaturen nach de Vreede<sup>132</sup> (links: Goldblättchen auf SiO<sub>2</sub>; mitte: Entnetzung zu sphärischen Partikel nach Temperatureinfluss auf SiO<sub>2</sub>; rechts: Einsinken des Partikels bei weiterem Temperatureinfluss in das SiO<sub>2</sub> unter Verringerung des Durchmessers).

Mit fortschreitender Zeit konnte die Gruppe ein weiteres Einsinken der Partikel in das Substrat feststellen. Während des Prozesses verdampfte kontinuierlich Gold und SiO<sub>2</sub> wurde zur Oberfläche transportiert. Das führte dazu, dass die Smith Gleichung nicht erfüllt werden konnte<sup>132</sup>. Die Gruppe geht beim Mechanismus der Porenbildung davon aus, dass die Au(111)-Ebene aufgrund ihrer Stabilität an der Phasengrenze verankert ist. Aufgrund der hohen Temperaturen werden mobile Oberflächenatome des Substrates von der Phasengrenze wegtransportiert und durch weiterabdampfendes Gold werden die Partikel kleiner, was zu einer Verengung der gebildeten Poren führt.

Le-The et al. haben diese Erkenntnisse zum Anlass genommen, um ein diffusiophoretisches Modell für die Experimente von de Vreedes Experimente mit Goldnanopartikeln und ihren eigenen Experimenten mit Platin Nanopartikeln zu simulieren<sup>138,139</sup>. In ihrem Modell (Abbildung 43) sind sie anders als de Vreede et al. nicht ausschließlich von einem Abdampfen der Goldnanopartikel ausgegangen. Dem Modell zufolge befindet sich zwischen dem Goldpartikel und dem SiO<sub>2</sub> eine Nanometer-dünne flüssige SiO<sub>2</sub> Schicht<sup>64,67,140</sup>. Die Diffusion von Gold durch diese Schicht verringert die Konzentration an Gold am Poreneingang und in Verbindung mit

dem Abdampfen des Goldes führt dies zu einem Konzentrationsgradienten in dieser Schicht<sup>141</sup>.

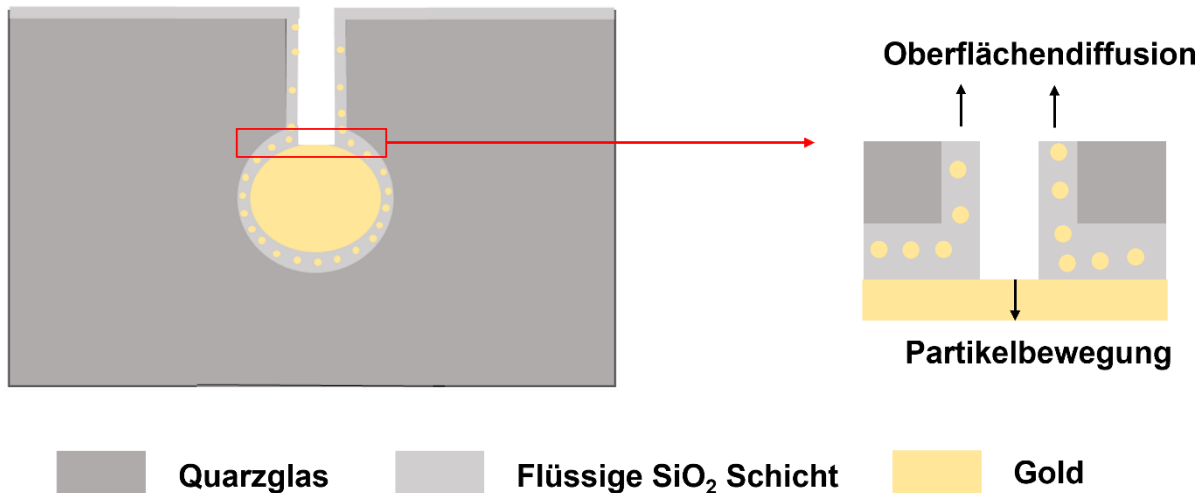


Abbildung 43: Schematische, vereinfachte Darstellung des diffusiophoresischen Modells nach Tregouet und Le-The<sup>138</sup>. Der Goldnanopartikel sinkt in das Siliziumsubstrat (links). Zwischen Goldnanopartikel und Siliziumsubstrat hat sich eine nanometer-dünne SiO<sub>2</sub> Schicht gebildet, durch welche Oberflächenatome des Goldpartikels zur Oberfläche diffundieren. Das rechte Bild zeigt die schematische Darstellung zwischen Nanopartikel-Substrat-Luft Grenzfläche. Durch die Diffusion und das Abdampfen des Goldnanopartikels wird eine Kraft induziert, die das Partikel nach unten in das Substrat drückt.

Dieser Konzentrationsgradient hat einen Gradienten der freien Energie zur Folge und daraus resultiert eine auftretende Kraft<sup>141</sup>. Die Kraft zieht die SiO<sub>2</sub> Schicht zur Oberfläche und drückt das Partikel kontinuierlich in das Substrat.

Ein weiterer Faktor, der bei der Wechselwirkung zwischen Glassubstraten/Si-Wafern und Goldnanopartikeln zu berücksichtigen ist, ist die Bildung von Au-Si-Eutektika. Der Vergleich von empirisch ermittelten und simulierten Gold-Silizium-Phasendiagrammen zeigt, dass die eutektische Temperatur je nach Diagramm bei etwa 360 °C liegt<sup>142–146</sup>. Bei dieser Temperatur liegen die Goldnanopartikel mit dem Silizium in drei Phasen vor (Abbildung 44). Bei den hier verwendeten Temperaturen um 500 °C und höher liegt das System abhängig von der Zusammensetzung in einem Zweiphasengebiet vor.

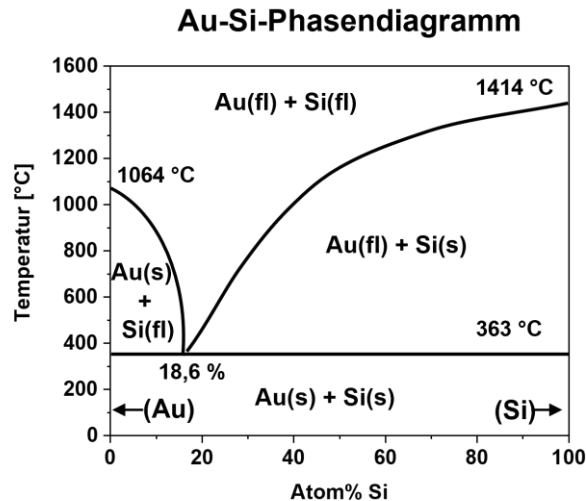


Abbildung 44: Empirisch ermitteltes Au-Si-Phasendiagramm. Verändert übernommen aus Referenz<sup>142</sup>. Unterhalb von 363 °C liegen Gold und Silizium in fester Form vor. Zwischen 0 Atom% Si bis 18,6 % über 363 °C bis 1064 °C ist eine Konode unter der Gold flüssig und Silizium fest vorliegt. Von 18,6 Atom% Si bis 100 % im Bereich von 363 °C bis 1414 °C ist eine weitere Kurve unter dieser liegt Gold flüssig und Silizium fest vor. Oberhalb der Kurve liegen Gold und Silizium flüssig vor.

1974 hat die Gruppe um Madams die Migration von Goldelektroden an einem SiO<sub>x</sub> benetzten Kohlenstoffsubstrat untersucht<sup>147</sup>. Dazu erhitzen sie die Proben sowohl bei 390 °C als auch 500 °C über mehrere Stunden und untersuchten sie im Anschluss mit Hilfe von Rutherford Streuung. Sie konnten zeigen, dass am eutektischen Punkt und darüber hinaus Goldatome in die SiO<sub>x</sub> Schicht migrierten. Sie erwähnten, dass sowohl die Gruppe um Coleman et al.<sup>148</sup> als auch die Gruppe um Cachard et al.<sup>149</sup> von freiem Silizium in Siliziumdioxid berichteten und dieses freie Silizium mit dem Gold interagiert.

Neben den Interaktionen von Nanopartikeln mit Gläsern werden in dieser Arbeit ebenfalls die Interaktionen zwischen Nanopartikeln und Silizium Wafern untersucht. Aus der Literatur ist bekannt, dass Silizium Wafer sobald sie sich in oxidischer Atmosphäre befinden eine Nanometer-dicke Schicht Siliziumdioxid ausbilden<sup>150</sup>. Diese Schicht wird als native Siliziumdioxidschicht bezeichnet. Neben einer natürlichen Nanometer-dicken nativen Siliziumdioxidschicht, kann diese auch thermisch gebildet bzw. zum Wachsen gebracht werden. Eine Möglichkeit ist dabei der Einsatz von hohen Temperaturen in einer oxidativen Atmosphäre und die andere ist die Behandlung bei niedrigen Temperaturen, hohem Druck und in Wasserdampf-Atmosphäre. Kinetische Zusammenhänge zur thermischen Oxidation von Silizium wurden bereits in den 1960er Jahre untersucht<sup>151,152</sup>. Dabei brechen die Silizium-Silizium Bindungen auf und

reagieren mit Sauerstoff zu einer Siliziumdioxidschicht<sup>153</sup>. Die Gruppe um Spitzer et al. konnte mit Hilfe von radioaktiven „Marker“ Diffusionstests nicht nur die Bildung von neuem Siliziumdioxid nachweisen, sondern auch die Diffusion der eingesetzten Sauerstoffspezies durch die Siliziumdioxidschicht<sup>151</sup>. Sie stellten fest, dass der Wasser- bzw. Sauerstofftransport vorwiegend durch die Zwischengitterplätze stattfindet<sup>154</sup>. Dadurch schlussfolgerten sie eine bevorzugte Reaktion an der Grenzfläche von Silizium Kristall und SiO<sub>2</sub> Schicht. Die Gruppe um Bowker et al. hat Untersuchungen für die thermische Behandlung von Goldfilmen auf Si-Wafern durchgeführt<sup>137</sup>. Nach der Entnetzung der Goldfilme und der Ausbildung von sphärischen Partikeln unterschiedlicher Größen, konnten sie beobachten, dass die Partikel mit zunehmender Zeit mehr und mehr durch die entstehende Siliziumdioxidschicht ummantelt, jedoch nicht vollständig umschlossen wurden. Die SiO<sub>2</sub> Schicht wächst mit der Zeit von dem Silizium weg (siehe Abbildung 45).

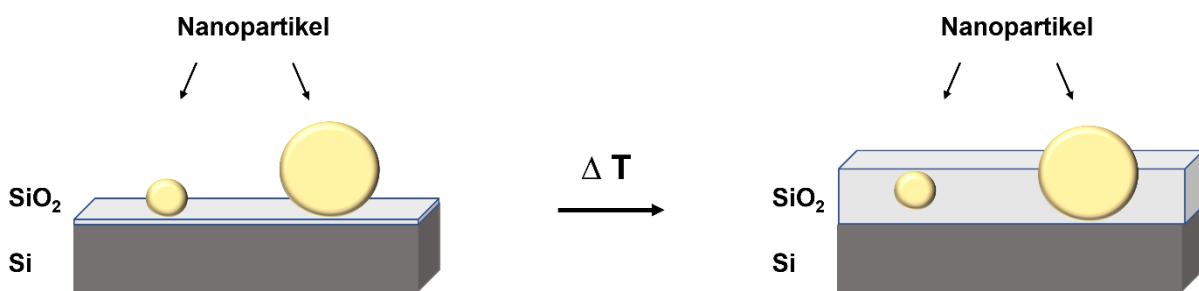


Abbildung 45: Schematischer Verlauf des Wachstums einer nativen Siliziumdioxidschicht bei erhöhten Temperaturen in Anwesenheit von Nanopartikeln. Die SiO<sub>2</sub> Schicht wächst von dem Silizium Substrat weg und ummantelt die Goldpartikel nicht vollständig. Die Partikel sinken mit der Zeit in das Substrat und formen Poren.

Die SiO<sub>2</sub> Schicht ummantelt, die Goldnanopartikel nie vollständig. Mit der Zeit sinken die Goldnanopartikel unter Bildung von Poren in die SiO<sub>2</sub> Schicht und die Poren sind dabei oben geöffnet.

Der Schmelzpunkt der Nanopartikel könnte ebenfalls die Interaktionen mit dem Substrat beeinflussen. Durch das hohe Oberflächen zu Volumenverhältnis von Nanopartikeln zum makroskopischen Metall variiert der Schmelzpunkt mit der Partikelgröße. Dies ist am Beispiel von Gold in Abbildung 46 ersichtlich<sup>155</sup>.

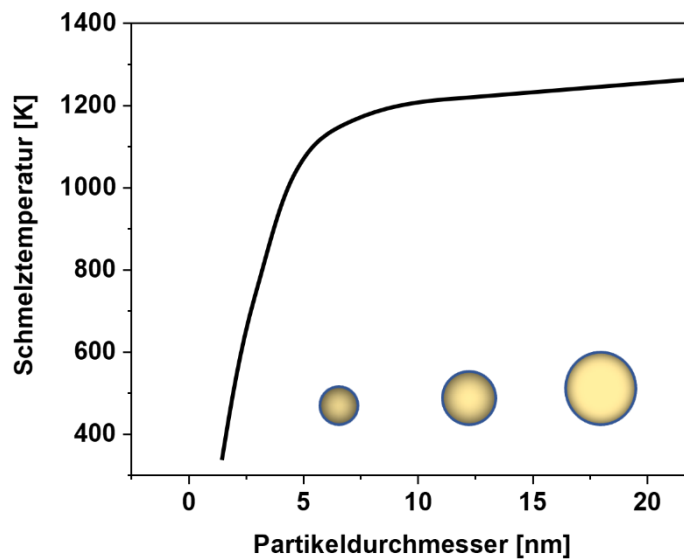


Abbildung 46: Simulierte Schmelztemperaturen von sphärischen Goldnanopartikeln über ihren Partikeldurchmesser. Mit kleiner werdendem Durchmesser verringert sich die simulierte Schmelztemperatur. Verändert übernommen aus Referenz<sup>155</sup>.

Das Diagramm zeigt die simulierten Schmelztemperaturen für Nanopartikel bis 20 nm. Im makroskopische Zustand besitzt Gold einen Schmelzpunkt von 1064 °C<sup>142</sup>. Im Nanometerbereich ändert sich der Schmelzpunkt stark mit sinkender Partikelgröße. So liegt der theoretische Schmelzpunkt eines Partikel mit einem Durchmesser von 10 nm unter 1000 °C.

In diesem Kapitel wurden die Goldnanopartikelanordnungen aus Kapitel 3.1.1 genutzt, um den Temperatureinfluss auf die AuNP-Substrat Interaktionen zu untersuchen. Bei den in diesem Kapitel verwendeten Substraten handelt es sich um Gläser mit drei verschiedenen Materialzusammensetzungen [Kalk-Natron-Deckglas (NG), AF32 Glas und AF45 Glas], welche sich in ihren Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) unterscheiden. Bei der Glasübergangstemperatur handelt es sich um die Temperatur, bei der die Gläser von einem festen Zustand in einen elastisch, viskoserer Zustand übergehen<sup>156</sup>.



Tabelle 1: Übersicht der eingesetzten siliziumbasierten Substrate für die thermische Behandlung, die dazugehörigen Glasübergangstemperaturen sowie für diethermische Behandlung verwendeten Temperaturen.

Substrat	Glasübergangstemperatur $T_g$ [ °C]	Temperaturen [ °C]
Kalk-Natron-Glas (NG)	529	475, 500, 525
AF45	662	637, 662, 687, 712
AF32	717	692, 717, 767, 792
p-Typ Silizium	/	700, 800, 900

Die Temperaturen für die thermische Behandlung wurden der Glasübergangstemperatur des jeweiligen Glases angepasst. Die Temperaturbereiche wurden so gewählt, dass die Temperaturen ca. 25 °C geringer als die  $T_g$ , gleich der  $T_g$  und gegebenenfalls höher der  $T_g$  sind. Eine Übersicht der Substrate mit deren Glasübergangstemperaturen und verwendete Behandlungstemperaturen sind in Tabelle 1 dargestellt. Bei dem vierten hier verwendeten Substrat handelte es sich um einen p-dotierten Silizium Wafer mit einem Widerstand von 1-5 m $\Omega$ cm.

Im dem folgenden Kapitel wurden für die Proben Abkürzungen verwendet. Dies wird exemplarisch an dieser Stelle am Beispiel von Probe AuPS\_NG\_8h\_475 °C\_1.V erklärt: AuPS bedeutet Polystyrol funktionalisierte Goldnanopartikel; NG ist die Abkürzung für Kalk-Natron Glas; 8 h ist die Gesamtzeit, die die Probe bei der jeweiligen Temperatur behandelt wurde; 475 °C ist die Temperatur; 1.V steht für 1. Versuch.

### 3.2.1 Thermische Behandlung

#### Thermische Behandlung der AuPS auf Kalk-Natron-Glas (NG)

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der thermischen Behandlung der mit AuPS beladenen NG-Substrate vorgestellt werden. Die Substrate wurden jeweils für 8 h drei verschiedenen Temperaturen ausgesetzt. Während der Experimente wurden die Proben an bestimmten Zeitpunkten aus dem Ofen genommen, UV-Vis-spektroskopisch untersucht und anschließend weiter erhitzt. Als Zeitpunkte wurden 5 min, 1 h, 2 h, 4 h und 8 h gewählt. Nach 8 h wurden die Substrate mittels Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie analysiert.

Für die erste Versuchsreihe wurde eine Temperatur von 475 °C gewählt. Diese Temperatur wurde genutzt, um zu prüfen, ob sich NP-Substrat Interaktionen bereits deutlich vor der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ; 529 °C) abspielen.

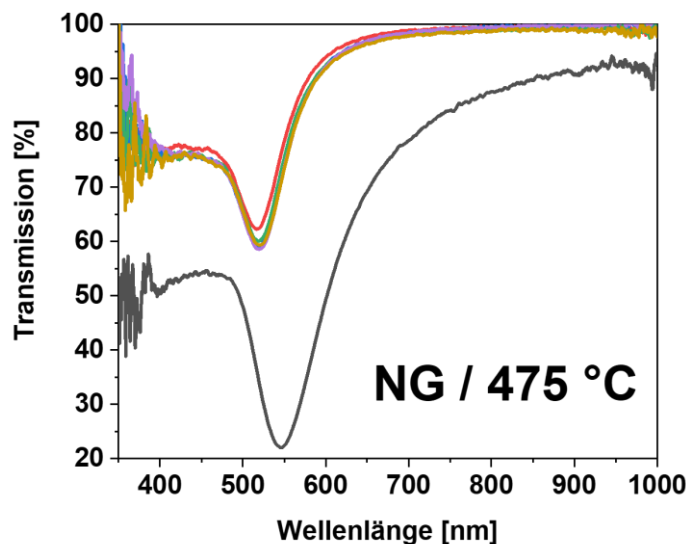


Abbildung 47: Transmissionsspektren der Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Kalk-Natron-Deckglas ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb) bei einer Temperatur von 475 °C. Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen gelassen, ein Spektrum aufgenommen und dann weiter erhitzt.

Abbildung 47 zeigt die Transmissionsspektren von AuNP auf Kalk-Natron Glas bei 475 °C als Funktion der Heizdauer. Als Referenz für die Messungen wurde ein Kalk-

Natron Glas ohne Goldnanopartikel verwendet. Aus den Transmissionsspektren war eine zeitliche Änderung der LSPR deutlich zu erkennen. Die spektrale Lage des LSPR-Maximums verschob sich nach 5 min bei 475 °C von 546 nm zu 516 nm. Aus der Literatur ist bekannt, dass eine Reihe von Faktoren einen Einfluss auf die spektrale Lage der LSPR von Nanopartikeln haben. Zu diesen gehören neben der Metallart, Partikelform und Partikelgröße ebenfalls das ihn umgebende Medium<sup>157–161</sup>. Die Verschiebung zu kleineren Wellenlängen kann auf das Entfernen des Polystyrolliganden zurückgeführt werden, welcher bei 475 °C nach 5 min vollständig abbrannte. Im weiteren Verlauf der thermischen Behandlung konnte eine weitere Änderung der Lage der LSPR im Spektrum beobachtet werden. Während in den ersten 5 Minuten eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen stattfand, änderte sich die spektrale Lage der LSPR in den darauffolgenden Stunden von 516 nm zu 520 nm (dieses Verhalten wurde ebenfalls für die Wiederholungsmessungen beobachtet; siehe Appendix Abbildung 96). Diese Verschiebung zu höheren Wellenlängen wurde auf das teilweise Einsinken der Partikel in die Substratoberfläche während der thermischen Behandlung zurückgeführt. Die damit verbundene Änderung des Brechungsindex des umgebenden Mediums führte zu einer Verschiebung der LSPR<sup>161</sup> zu höheren Wellenlängen. Das umgebende Medium des Goldnanopartikels änderte sich mit fortschreitender Zeit bzw. Einsinkens in das Substrat. Vor der Temperaturbehandlung befanden sich die Partikel an Luft welches einen Brechungsindex von 1 hat. Nach der thermischen Behandlung waren die Nanopartikel teilweise in das Glassubstrat eingesunken.

Um diese These zu prüfen, wurden die Proben zunächst mit Königswasser behandelt, um die Goldpartikel zu entfernen. Anschließend wurden die Substrate mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. Die weiteren AFM- und REM-Untersuchungen wurden nur für ausgewählte Proben durchgeführt, da die Spektren zwischen den Proben einen ähnlichen Verlauf aufwiesen.

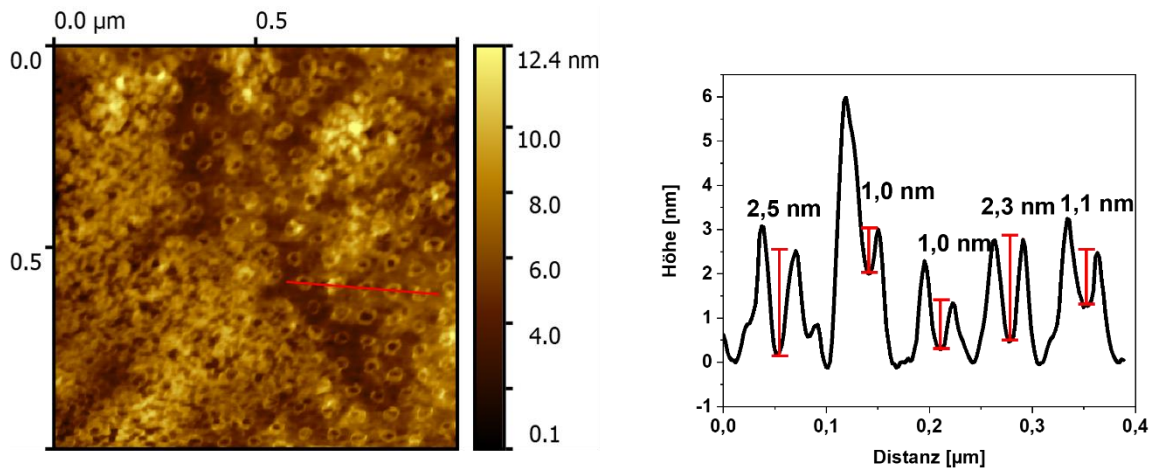


Abbildung 48: AFM-Aufnahme (links) der Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikel auf Kalk-Natron Glas nach 8 h bei 475 °C (1. Versuch) und Entfernung der AuNP durch Behandlung mit Königswasser. Dazugehöriges Höhenprofil (rechts) entlang, der in der rechten Abbildung in Rot gekennzeichneten Linie.

Aus der AFM-Aufnahme in Abbildung 48 ist die Interaktion der AuPS-Partikel mit dem Glassubstrat ersichtlich und das Höhenprofil von fünf analysierten Löchern dargestellt. Die Aufnahme zeigt Abdrücke, welche durch die Partikel im Substrat hinterlassen wurden. Um die durchschnittliche Eindringtiefe der Partikel in das Substrat zu bestimmen, wurden 50 Löcher analysiert. Es konnte eine durchschnittliche Tiefe von etwa  $(1,7 \pm 0,8)$  nm bestimmt werden.

Als weitere Experimentalttemperaturen wurden 500 °C und 525 °C gewählt und das Verhalten der Proben bei diesen Temperaturen untersucht.

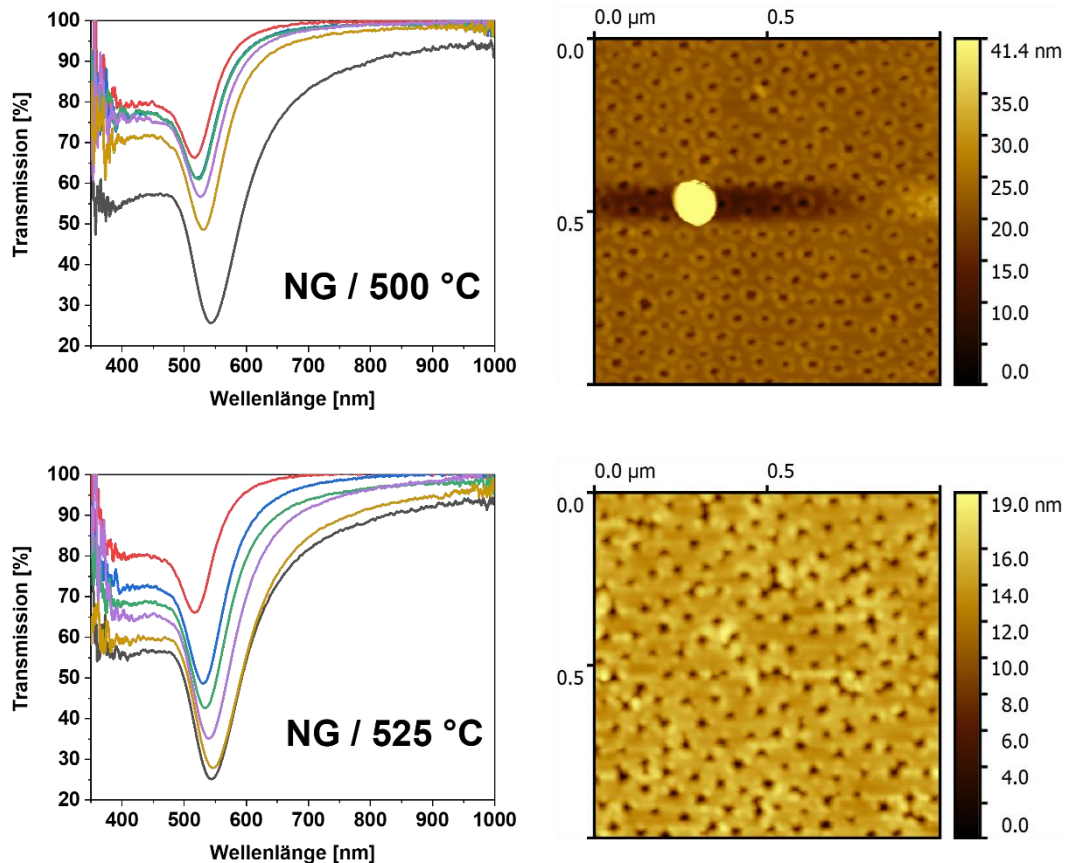


Abbildung 49: Transmissionsspektren der Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikel auf Kalk-Natron-Deckglas ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb) und dazugehörige AFM-Aufnahme der Kalk-Natron Glas Oberfläche nach der Behandlung bei 500 °C (oben, nach 8 h) und bei 525 °C (unten, nach 8 h). Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt. Die AFM-Aufnahme wurde nach der Behandlung mit Königswasser angefertigt und sind rechts neben den Transmissionsspektren dargestellt.

Abbildung 49 zeigt die Änderungen in der spektralen Position der Plasmonenresonanz der AuPS-Partikel in Form von Transmissionsspektren für die thermische Behandlung der Proben bei Temperaturen von 500 °C und von 525 °C sowie die dazugehörigen AFM-Aufnahmen nach 8 h. In den Spektren war eine Verschiebung der spektralen Lage der LSPR zu niedrigeren Wellenlängen nach 5 min zu erkennen, gefolgt von einer Verschiebung zu höheren Wellenlängen. Der Vergleich der Transmissionsspektren von 500 °C und 525 °C zeigte außerdem, dass die Veränderungen in der LSPR mit steigender Temperatur zunahm. Bei 500 °C verschob sich die LSPR nach 8 h thermischer Behandlung von etwa 518 nm auf 530 nm. Die Erhöhung der Temperatur von 500 °C auf 525 °C führte zu einer Änderung der spektralen Lage der LSPR von 517 nm auf 546 nm. Die AFM-Aufnahmen der Gläser nach der Behandlung mit Königswasser zeigten eine

Einsinktiefe von  $(8,1 \pm 1,8)$  nm bei einer Behandlung mit  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $(19,7 \pm 3,2)$  nm bei  $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Durch die Annäherung an die Glasübergangstemperatur nimmt die Zähigkeit des Kalk-Natron-Glases ab und das Einsinken der Partikel wird erleichtert<sup>156,162</sup>, dies ist in Übereinstimmung mit den präsentierten Ergebnissen. Anhand der AFM-Aufnahme aus Abbildung 49 unten rechts (AuPS auf Kalk-Natron Glas nach der thermischen Behandlung für 8 h bei  $525\text{ }^{\circ}\text{C}$  und nach der Behandlung mit Königswasser) wurde eine radiale Verteilungsfunktion für die entstandenen Löcher kalkuliert (siehe Appendix Abbildung 98). Die radiale Verteilungsfunktion hat einen Mittelpunkt zu Mittelpunkt Abstand von 77 nm ermittelt. Dies ist in Übereinstimmung mit der RDF der AuPS vor der thermischen Behandlung. Folglich haben die Goldnanopartikel ihre hexagonale Anordnung während der thermischen Behandlung beibehalten.

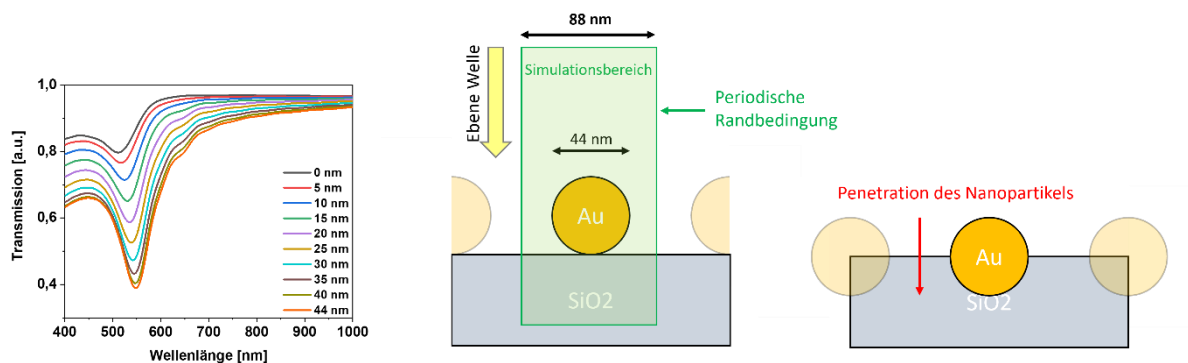
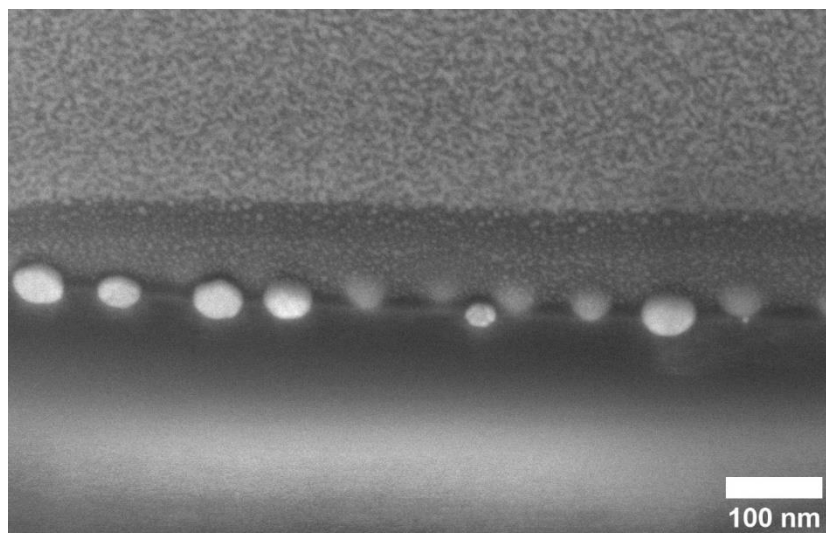


Abbildung 50: Simulierter Verlauf der Änderung der spektralen Position der LSPR von AuNP (44 nm) auf Siliziumdioxid (links) und schematische Simulationsparameter (mitte, rechts). Mit zunehmendem Einsinken der Nanopartikel ist eine Verschiebung der LSPR zu höheren Wellenlängen zu beobachten. Bei dem Substrat handelt es sich um Siliziumdioxid. Der Abstand zwischen dem Mittelpunkt der Partikel beträgt 44 nm. Der Simulationsbereich ist im mittleren Bild grün eingezeichnet und beträgt 88 nm. In der Simulation wird von nackten Goldnanopartikeln ausgegangen, also Partikeln ohne Liganden.

Für das Einsinken von Goldnanopartikeln in Siliziumdioxid wurde eine numerische Simulation von Dr. Martin Hafermann (FSU Jena) angefertigt (Abbildung 50). In dieser Simulation wurde von perfekt sphärischen Goldnanopartikeln mit einer Größe von 44 nm ausgegangen. Der Abstand von Mittelpunkt zu Mittelpunkt zwischen den Partikeln betrug ebenfalls 44 nm. Bei dieser Simulation wurden die Berechnungen mit „nackten“ Partikeln, also Partikel ohne Liganden, durchgeführt. Dies erklärt den Unterschied der spektralen Lage der LSPR zu Beginn zwischen Simulation und Realität. Als Substrat diente hier reines Siliziumdioxid und nicht Kalk-Natron-Glas. Die Transmissionsspektren der numerischen Simulation zeigten eine Verschiebung der

LSPR zu höheren Wellenlängen bedingt durch das Einsinken der Goldnanopartikel in das Substrat und einer damit einhergehenden Änderung des Brechungsindex des umgebenden Mediums.

Der Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Transmissionsspektren der Probe die für 8 h bei 525 °C behandelt wurde, zeigten Unterschiede. In der Simulation sanken die Partikel, die eine LSPR bei 548 nm zeigten, komplett in das Substrat ein. In dem oben gezeigten Versuch sanken die Partikel, deren LSPR-Maximum bei 546 nm liegt, um  $(19,7 \pm 3,2)$  nm ein. Es wurden zusätzlich Querschnitts REM-Aufnahmen der Probe, die für 8 h bei 525 °C erhitzt wurde, aufgenommen und mit den Ergebnissen der AFM-Aufnahme verglichen. Die Querschnitts REM-Aufnahmen wurden von unserem Kooperationspartner an der FSU Jena, Shiva Choupanian aufgenommen.



*Abbildung 51: Querschnitts REM-Aufnahme von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Kalk-Natron Glas nach einer Reaktionszeit von 8 h bei einer Temperatur von 525 °C.*

Die durchschnittliche Einsinktiefe der Goldnanopartikel ermittelt aus den Querschnittsaufnahmen (Abbildung 51) betrug  $(18,8 \pm 3,0)$  nm und bestätigte die Ergebnisse der AFM-Messung. Da laut Simulation die Partikel vollständig in das Substrat eingesunken sind, sollten die Unterschiede zwischen realen und simulierten Spektren aus den verwendeten Simulationsparametern resultieren. Ein signifikanter Unterschied war das Substrat, mit dem die Simulation durchgeführt wurde. Während in der Messung ein Kalk-Natron-Glas eingesetzt wurde mit einem Brechungsindex von etwa 1,52, wurde für die Simulation reines Siliziumdioxid mit einem Brechungsindex

von etwa 1,45 benutzt. In der Simulation hatten die Partikel einen Abstand von Mittelpunkt zu Mittelpunkt von 44 nm. In der Realität betrug der Abstand lediglich 33 nm. Ein weiterer Grund für die signifikanten Unterschiede war, dass in der Simulation von perfekt sphärischen Goldnanopartikeln mit einem Durchmesser von 44 nm ausgegangen wurde. In der Realität hatten die Partikel einen Durchmesser von  $(44,3 \pm 4,6)$  nm und waren folglich weniger monodispers. Diese Unterschiede waren vermutlich für die signifikanten Unterschiede zwischen simulierten und realen Ergebnissen verantwortlich.

Um Informationen über den Verlauf der Einsinktiefen mit der Zeit zu erhalten, wurden weitere Messungen durchgeführt. Hierfür wurden weitere Proben bei 525 °C für 5 min, 1 h, 2 h und 4 h thermisch behandelt und im Anschluss untersucht. Da die Spektren einen ähnlichen Verlauf aufwiesen, werden sie an dieser Stelle nicht weiter diskutiert, sondern auf den Appendix (Abbildung 99) verwiesen.

Die AFM-Messungen der Proben mit den Heizdauern 5 min, 1 h, 2 h und 4 h bestätigten die Schlussfolgerungen, die aus den Spektren gezogen wurden. Mit fortschreitender Zeit drangen die Partikel tiefer in das Substrat ein. Aus dem Diagramm in Abbildung 52 (links) ist ersichtlich, dass die Partikel bereits in den ersten 5 min in das Substrat eindringen, in diesem Fall bis zu  $(1,7 \pm 0,6)$  nm. In den folgenden Stunden sanken die Nanopartikel weiter in das Substrat ein.

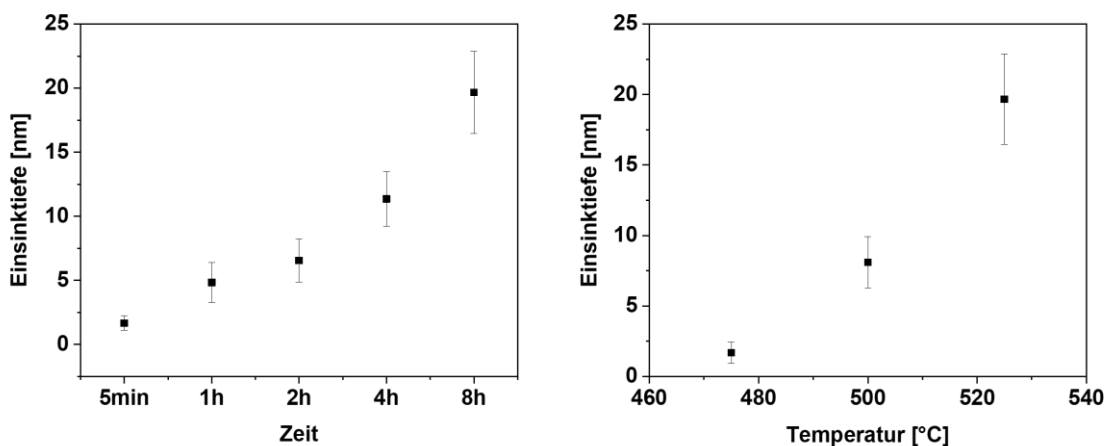


Abbildung 52: Einsinktiefen der Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikel auf Kalk-Natron Glas über die Zeit bei 525 °C (links) und nach 8 h thermischer Behandlung bei den Temperaturen 475 °C, 500 °C und 525 °C (rechts). Die Einsinktiefen wurden aus den mittels AFM analysierten Höhenprofilen ermittelt.



Die Einsinktiefen der Partikel in das Substrat über die Temperatur sind in Abbildung 52 (rechts) dargestellt. Die Partikel sanken tiefer in das Substrat je weiter die experimentelle Temperatur sich der Glasübergangstemperatur annäherte, da die Viskosität des Glases hin zur  $T_g$  abnahm.

In Tabelle 2 sind abschließend die Einsinktiefen, die mittels AFM gemessen wurden und die dazugehörigen spektralen Positionen der LSPR (vor der Königswasserbehandlung) gegenübergestellt.

*Tabelle 2: Übersicht der mittels AFM analysierten Einsinktiefen der Goldnanopartikelanordnungen und der spektralen Position der zugehörigen LSPR-Maxima für das Kalk-Natron Glas.*

Probe <sup>a</sup>	Temperatur [°C]	Zeit	Einsinktiefe [nm]	LSPR [nm]
AuPS_NG_8h_475 °C_1.V	475	8h	1,7 ± 0,8	520,4
AuPS_NG_8h_500 °C_1.V	500	8h	8,1 ± 1,8	530,5
AuPS_NG_AFM_5min_525 °C	525	5 min	1,7 ± 0,6	516,0
AuPS_NG_AFM_1h_525 °C	525	1h	4,8 ± 1,6	530,5
AuPS_NG_AFM_2h_525 °C	525	2h	6,5 ± 1,7	533,1
AuPS_NG_AFM_4h_525 °C	525	4h	11,4 ± 2,1	539,9
AuPS_NG_8h_525 °C_1.V	525	8h	19,7 ± 3,2	546,4

<sup>a</sup>: Die Proben wurden entsprechend der verwendeten Goldnanopartikel, dem Substrat, der Temperatur und dem Versuch abgekürzt. Dies wird an Probe AuPS\_NG\_8h\_475 °C\_1.V erläutert: AuPS bezeichnet Polystyrol funktionalisierte Goldnanopartikel; NG bedeutet Kalk-Natron Glas; 8 h ist die Gesamtzeit, die die Probe bei der jeweiligen Temperatur behandelt wurde; 475 °C ist die Reaktionszeit; 1.V steht für 1. Versuch.

Neben der Interaktion zwischen Nanopartikel und Substrat wurde ebenfalls die Interaktion zwischen den Partikeln im Hinblick auf auftretende Sintereffekte untersucht. Dazu wurden die Proben nach der thermischen Behandlung mit Hilfe der REM untersucht und aus den Aufnahmen Partikelgrößenverteilungen (PGV) kalkuliert. Dazu wurden die Partikeldurchmesser mit dem Programm Origin gefittet und mittels Gauß Verteilung die Partikeldurchmesser berechnet. Der Vergleich der Partikelgrößenverteilungen in Abbildung 53 zeigte keine signifikanten Partikelgrößenunterschiede im Bereich von 475 – 525 °C. Nach 8 h bei den jeweiligen Temperaturen bewegten sich die Partikelgrößen im Rahmen zwischen  $(49,3 \pm 4,3)$  nm

und  $(55,4 \pm 5,5)$  nm. Unter Einbezug der Fehlergrenzen konnte keine signifikante Vergrößerung der Partikel festgestellt werden.

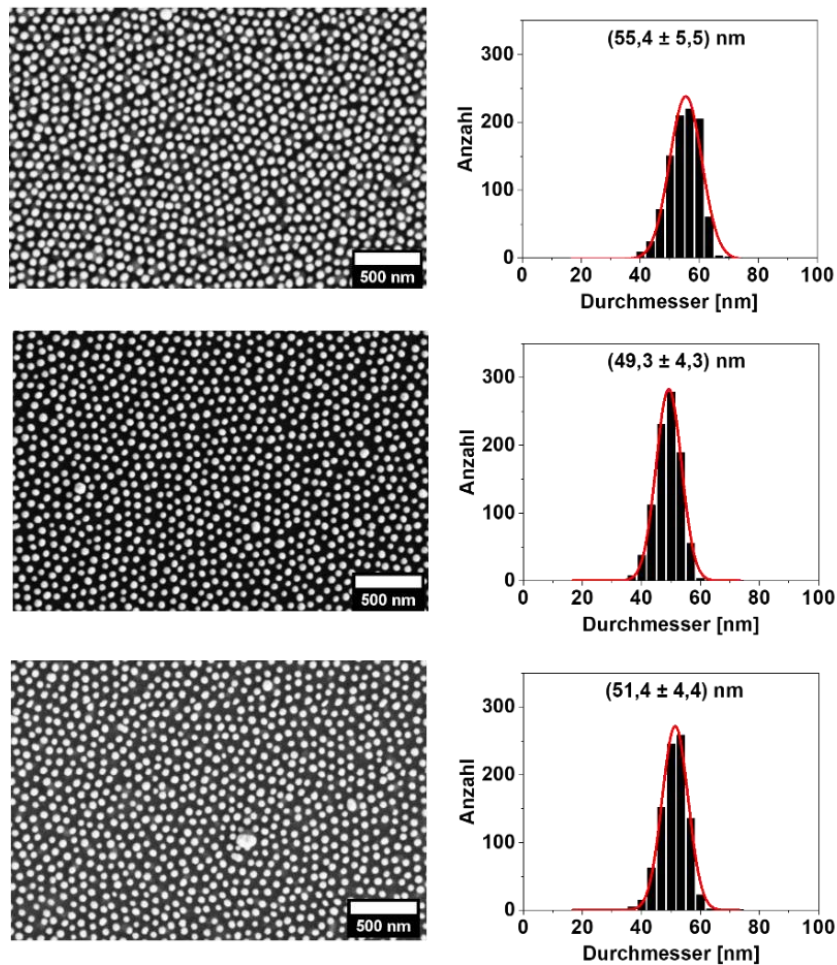


Abbildung 53: REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Kalk-Natron Glas nach 8 h thermischer Behandlung. Die Temperaturen betragen 475°C (oben), 500°C (mitte) und 525°C (unten).

Neben der Bestimmung der Partikeldurchmesser im Bereich von 475 °C -525 °C wurden zusätzlich die Partikeldurchmesser nach 5 min, 1 h, 2 h und 4 h bei 525 °C kalkuliert, wie in Abbildung 54 dargestellt. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen konnte ebenfalls keine signifikante Zunahme der Partikeldurchmesser festgestellt werden.

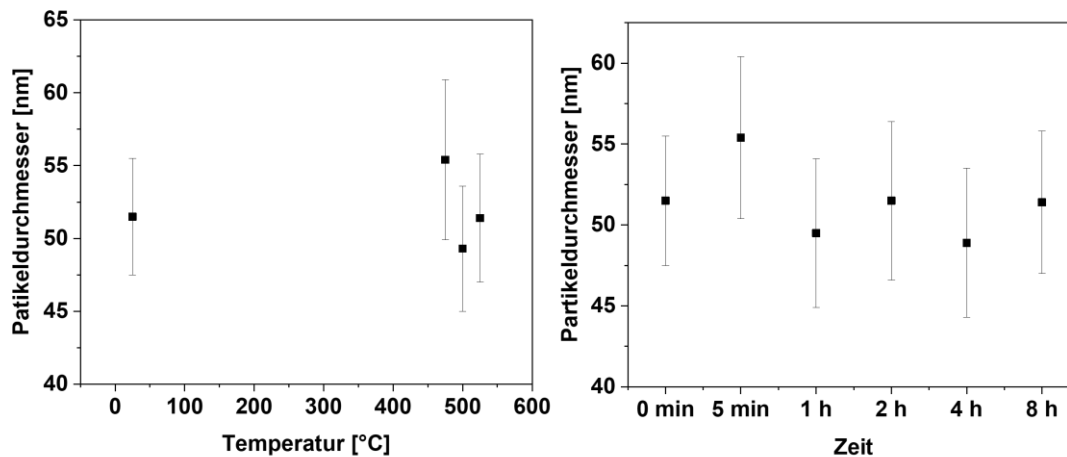


Abbildung 54: Entwicklung des Partikeldurchmessers der Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikel auf Kalk-Natron Glas für die thermische Behandlung bei Temperaturen von 25 °C, 475 °C, 500 °C und 525 °C (links). Entwicklung der Partikeldurchmesser der polystyrolfunktionalisierten Goldnanopartikel auf Kalk Natron Glas über die Zeit bei 525 °C (rechts).

### Thermische Behandlung der AuPS auf AF45 Glas

Bei dem nächsten untersuchten Glas handelte es sich um AF45, dessen Glasübergangstemperatur 662 °C beträgt. Als erste Temperatur für die thermische Behandlung wurde 637 °C gewählt, gefolgt von 662 °C, 687 °C und 712 °C.

Die Änderungen in der spektralen Position der Plasmonenresonanz der AuPS-Partikel auf AF45 in Form von Transmissionsspektren für die vier Temperaturen sind in Abbildung 55 dargestellt. Allen gemein ist die Verschiebung der LSPR nach 5 min zu niedrigeren Wellenlängen, die durch das Abbrennen des Polystyrols verursacht wurde.

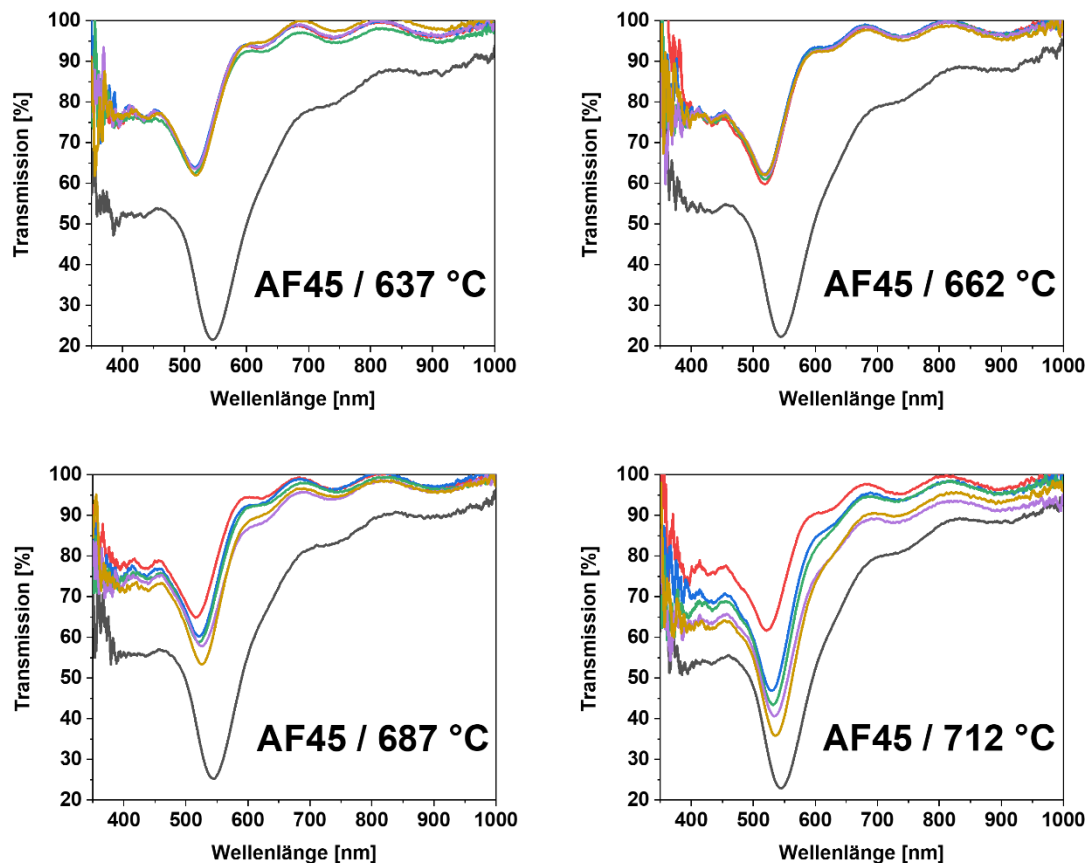


Abbildung 55: Transmissionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf AF45 ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb) thermischer Behandlung. Dargestellt sind die Proben für 637 °C (oben links), 662 °C (oben rechts), 687 °C (unten links) und 712 °C (unten rechts). Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen gelassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt.

Im weiteren zeitlichen Verlauf konnte für alle Spektren eine Verschiebung der LSPR-Maxima zu höheren Wellenlängen beobachtet werden, die durch das Einsinken der Partikel in das Glassubstrat hervorgerufen wurde. Es ist außerdem zu erkennen, dass sich mit steigender Temperatur die Verschiebung der LSPR zu höheren Wellenlängen verstärkte. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass mit steigender Temperatur die Partikel tiefer in das Substrat sanken. Vergleicht man die Änderungen in der Lage der LSPR-Maxima von AF45 mit denen des Kalk-Natron Glases fällt auf, dass die LSPR bei Annäherung an die  $T_g$  eine wesentlich stärkere Änderung der LSPR zu höheren Wellenlängen zeigten als beim AF45. Nach der thermischen Behandlung für 8 h bei einer Temperatur auf dem Kalk-Natron Glas konnte eine Verschiebung des LSPR-Maximums zu 546 nm beobachtet werden (Abbildung 49). Auf dem AF45 Glas konnte eine Verschiebung der LSPR nach acht Stunden bei 662 °C zu 518 nm, bei 687 °C zu 527 nm und bei 712 °C zu 536 nm gesehen werden.

Dies lässt darauf schließen, dass die Goldnanopartikel weniger tief in das AF45 Substrat eingesunken sind als im Falle des Kalk-Natron Glases. Für die Untersuchung nach 5 min, 1 h, 2 h und 4 h mittels AFM wurde die Experimentaltemperatur von 712 °C gewählt, da hier die Verschiebung der LSPR-Maxima zu höheren Wellenlängen am signifikantesten war. Die dazugehörigen Spektren sind dem Appendix (Abbildung 105) zu entnehmen.

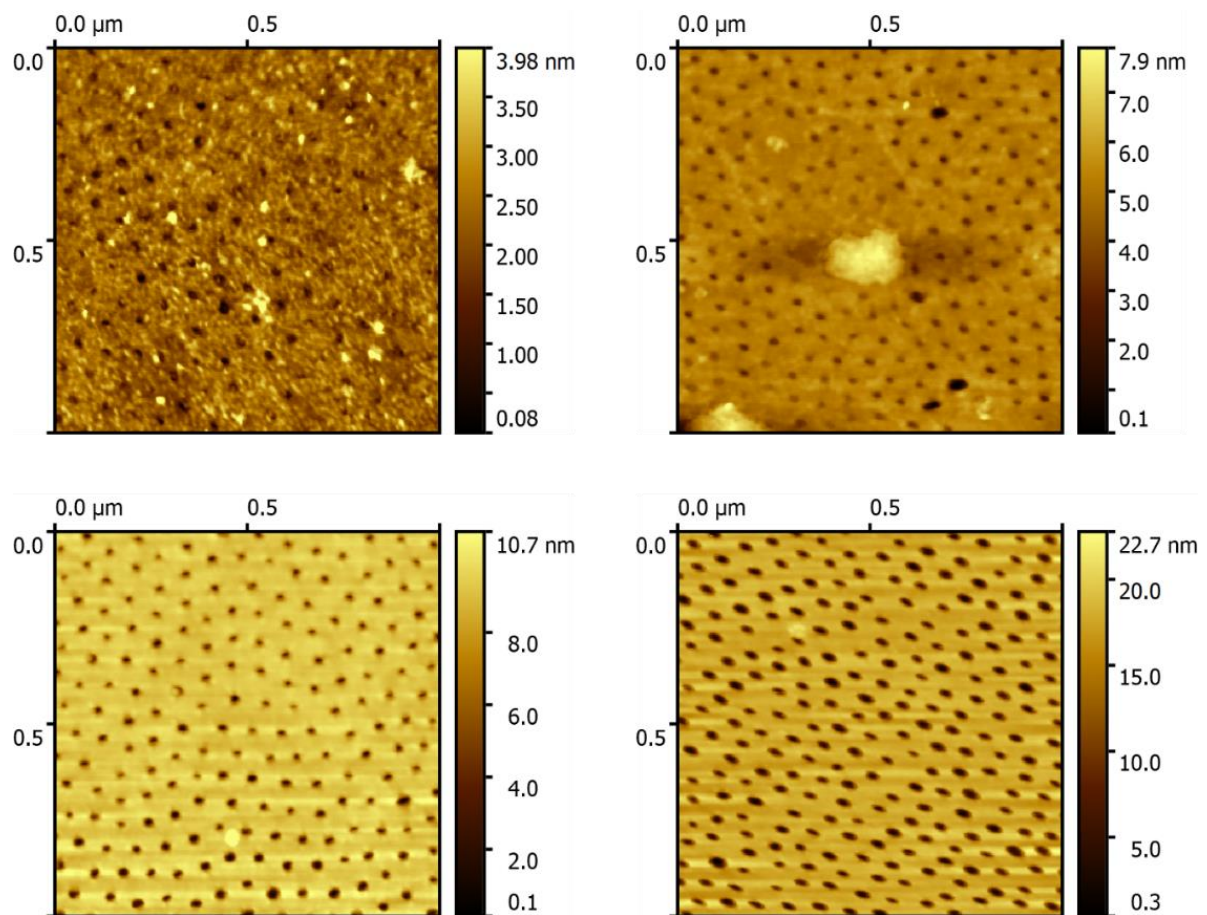


Abbildung 56: AFM-Aufnahmen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF45 nach 8 h thermischer Behandlung und auflösen der AuNP in Königswasser. Die Temperaturen betragen 637 °C (oben links), 662 °C (oben rechts), 687 °C (unten links) und 712 °C (unten rechts).

In Abbildung 56 sind die AFM-Aufnahmen der mit Königswasser behandelten Goldnanopartikelanordnungen dargestellt. Die Auswertung hat ergeben, dass die Partikel, wie durch die Spektren bereits vermutet, weniger tief in das Substrat eingesunken sind.

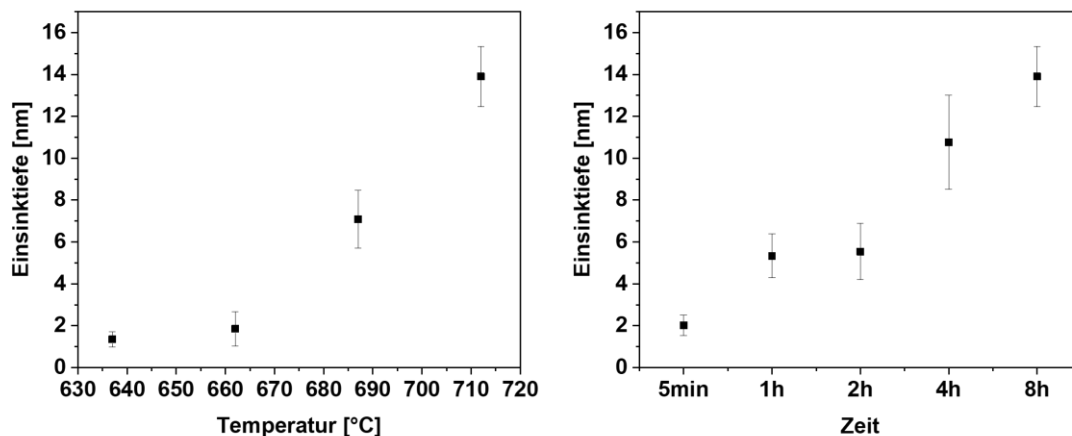


Abbildung 57: Einsinktiepen der Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikel auf Glas AF45 nach 8 h thermischer Behandlung bei den Temperaturen 637 °C, 662 °C, 687 °C und 712 °C (links) und über die Zeit bei 712 °C (rechts) Die Einsinktiepen wurden aus den AFM Höhenprofilen ermittelt.

In Abbildung 57 sind die Einsinktiepen der Goldnanopartikel in das Glas AF45 für die Temperaturen 637 °C, 662 °C, 687 °C und 712 °C nach 8 h sowie für die Temperatur 712 °C nach 5 min, 1 h, 2 h und 4 h dargestellt. Mit steigender Temperatur bzw. Zeit sanken die Partikel tiefer in das Substrat. Der Vergleich mit den Daten des Kalk-Natron Glases zeigte ein unterschiedlich starkes Einsinken vor und an der Glasübergangstemperatur. Sowohl bei 637 °C als auch bei der Glasübergangstemperatur von 662 °C konnte kein signifikantes Einsinken der Nanopartikel in das AF45 Glas beobachtet werden und die Einsinktiepen betragen  $(1,4 \pm 0,4)$  nm bzw.  $(1,9 \pm 0,8)$  nm. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der Literatur<sup>134</sup>.

Eine Übersicht der Einsinktiepen der Goldnanopartikelanordnungen über die Temperatur und die Zeit sind in Tabelle 3 dargestellt. Bei Temperaturen von 25 °C bzw. 50 °C über der Glasübergangstemperatur stiegen die Einsinktiepen auf  $(7,1 \pm 1,4)$  nm und  $(13,9 \pm 1,4)$  nm.

Tabelle 3: Übersicht der mittels AFM analysierten Einsinktiefen der Goldnanopartikelanordnungen und der spektralen Position der zugehörigen LSPR-Maxima für das AF45 Glas.

Probe <sup>a</sup>	Temperatur [°C]	Zeit	Einsinktiefe [nm]	LSPR [nm]
AuPS_AF45_8h_637 °C_1.V	637	8h	1,4 ± 0,4	518,9
AuPS_AF45_8h_662 °C_3.V	662	8h	1,9 ± 0,8	518,6
AuPS_AF45_8h_687 °C_1.V	687	8h	7,1 ± 1,4	526,9
AuPS_AF45_AFM_5min_712 °C	712	5 min	2,0 ± 0,5	518,9
AuPS_AF45_AFM_1h_712 °C	712	1h	5,3 ± 1,0	527,6
AuPS_AF45_AFM_2h_712 °C	712	2h	5,5 ± 1,4	530,2
AuPS_AF45_AFM_4h_712 °C	712	4h	10,7 ± 2,2	534,2
AuPS_AF45_8h_712 °C_2.V	712	8h	13,9 ± 1,4	535,9

<sup>a</sup>: Die Proben wurden entsprechend der verwendeten Goldnanopartikel, dem Substrat, der Temperatur und dem Versuch abgekürzt. Dies wird an Probe AuPS\_AF45\_8h\_637 °C\_1.V erläutert: AuPS bezeichnet Polystyrol funktionalisierte Goldnanopartikel; AF45 ist das verwendete Glas AF45; 8 h ist die Gesamtzeit, die die Probe bei der jeweiligen Temperatur behandelt wurde; 637 °C ist die Reaktionszeit; 1.V steht für 1. Versuch. Proben mit dem Zusatz.

Die zeitabhängige Analyse für die Nanopartikel-Substrat Interaktionen zeigte analog zu den Ergebnissen aus den Versuchen mit Kalk-Natron Glas einen Anstieg der Einsinktiefe mit fortschreitender Zeit. Die Einsinktiefe wuchs in der Folge von (2,0 ± 0,5) nm nach 5 min auf (13,9 ± 1,4) nm nach 8 h an.

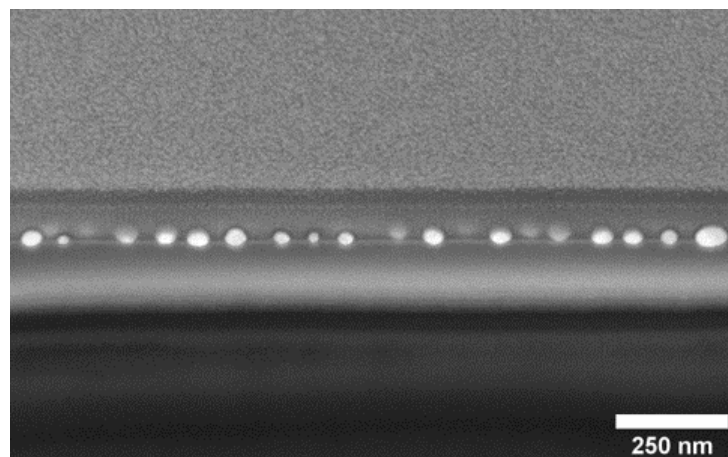


Abbildung 58: Querschnitts-REM-Aufnahme von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF45 nach einer Reaktionszeit von 8 h bei einer Temperatur von 712 °C.

Ein Vergleich mit Ergebnissen einer REM-Untersuchung bestätigten dies. Die Analyse von 50 Partikeln (Abbildung 58) ergab eine durchschnittliche Einsinktiefe von  $(13,0 \pm 2,0)$  nm. Im Weiteren wurde der Einfluss der steigenden Temperaturen auf die Änderung der Partikelgrößenverteilung (PGV) untersucht. Dazu wurden ausgewählte Proben mittels REM untersucht und PGVs erstellt. Die Partikelgrößenverteilungen für 637 °C, 662 °C, 687 °C und 712 °C über eine Reaktionszeit von 8 h sind in Abbildung 59 dargestellt. Eine signifikante durchschnittliche Partikelgrößenänderung konnte dabei nicht beobachtet werden.

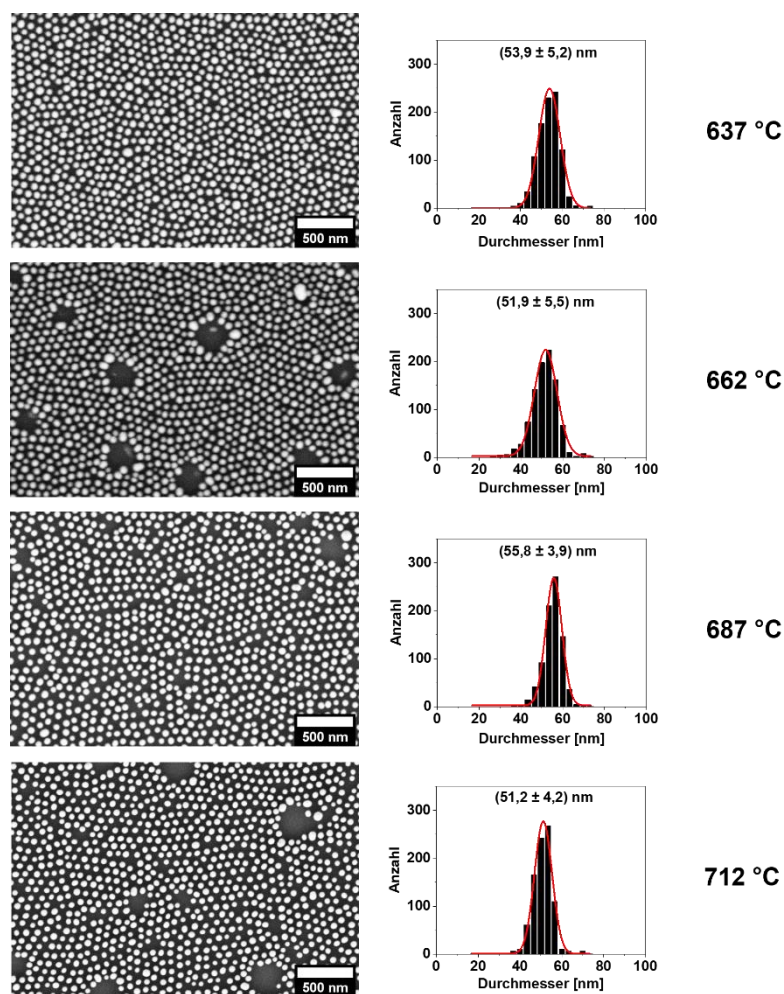


Abbildung 59: REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF45 nach 8 h thermischer Behandlung. Die Temperaturen betragen 637 °C (erste Reihe), 662 °C (zweite Reihe), 687 °C (dritte Reihe) und 712 °C (vierte Reihe).

Der durchschnittliche Nanopartikeldurchmesser betrug nach 8 h bei einer Temperatur von 637 °C  $(53,9 \pm 5,2)$  nm und verringerte sich nach 8 h bei einer Temperatur von



662 °C auf  $(51,9 \pm 5,5)$  nm. Im weiteren Verlauf veränderte sich die Partikelgröße nach 8 h bei einer Temperatur von 687 °C auf  $(55,8 \pm 3,9)$  nm und nach 8 h bei 712 °C auf  $(51,2 \pm 4,2)$  nm. Der Vergleich der PGVs zeigt, dass diese mit steigender Temperatur schmaler wurden und die Fehlergrenzen sich verkleinerten. Während bei den ersten beiden Experimentaltemperaturen (637 °C und 662 °C) Standardabweichungen von mehr als 5 nm vorlagen, sank die Standardabweichung bei den letzten beiden Experimentaltemperaturen (687 °C und 712 °C) auf 3,9 nm bzw. 4,2 nm. Aus der Literatur ist bekannt, dass aus der Partikelgrößenverteilung (PGV) bzw. deren Form Rückschlüsse auf den beim Sintervorgang stattfindenden Mechanismus gezogen werden kann<sup>55,163–165</sup>. In Abbildung 60 sind die Partikelgrößenverteilungen für die Ostwald Reifung und die Partikelmigration Koaleszenz dargestellt.

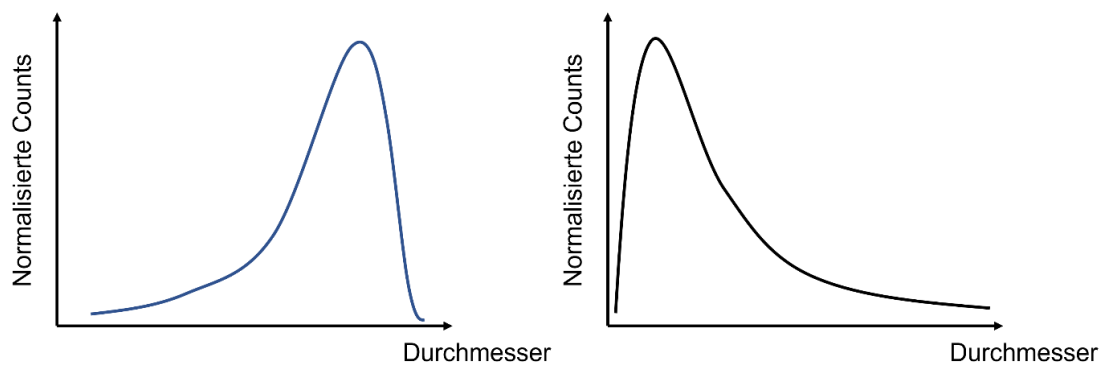


Abbildung 60: Theoretischer Verlauf der Partikelgrößenverteilungen für Ostwald Reifung (links) und Partikelmigration Koaleszenz (rechts)<sup>163</sup>.

Die theoretischen Verläufe wurden mittels Simulation erstellt und zeigen für die Ostwald Reifung eine zu größeren Partikeln verschobene PGV und für die Partikel Migration Koaleszenz eine Verschiebung der PGV zu kleineren Partikeln. Ein Vergleich der PGVs mit den theoretischen Verläufen aus Abbildung 60 zeigt, dass die experimentellen PGVs keinem der beiden Mechanismen zugeordnet werden konnten. Keine der PGVs zeigte eine charakteristische Verschiebung, weder zu kleinen noch zu großen Durchmessern.

In den REM-Aufnahmen in Abbildung 59 ist zu erkennen, dass sich mit erhöhter Temperatur kreisförmige Areale bildeten, in denen keine Partikel zu finden waren.

Darüber hinaus ist zu sehen, dass die Partikel an der Grenze zu den Arealen vergrößert und zum Teil elongiert waren (siehe Abbildung 61).

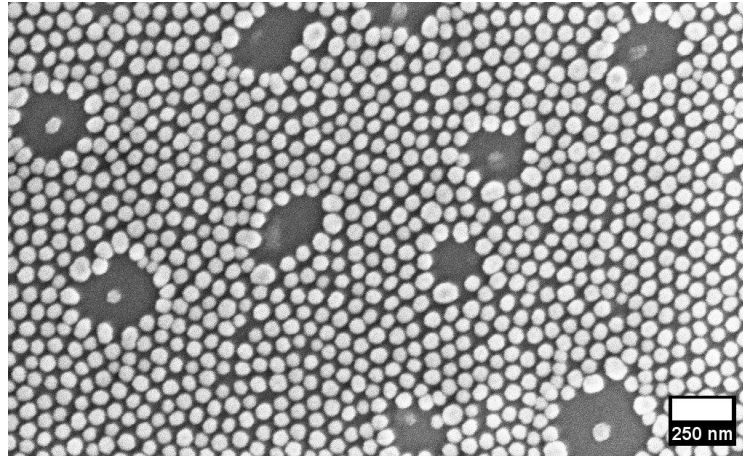


Abbildung 61: REM-Aufnahme von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF45 nach einer Reaktionszeit von 8 h bei 662 °C.

Aus der Literatur sind einige Beispiele bekannt, in denen elongierte Partikel bzw. unförmige Partikel, die eine Nackenform ausbilden, als Indikatoren für eine Koaleszenz der Partikel gedeutet wurden<sup>55,166–169</sup>.

Aufgrund der Unförmigkeit der Partikel an den kreisförmigen Arealen könnte auf die PMK als der bevorzugte Mechanismus geschlossen werden.

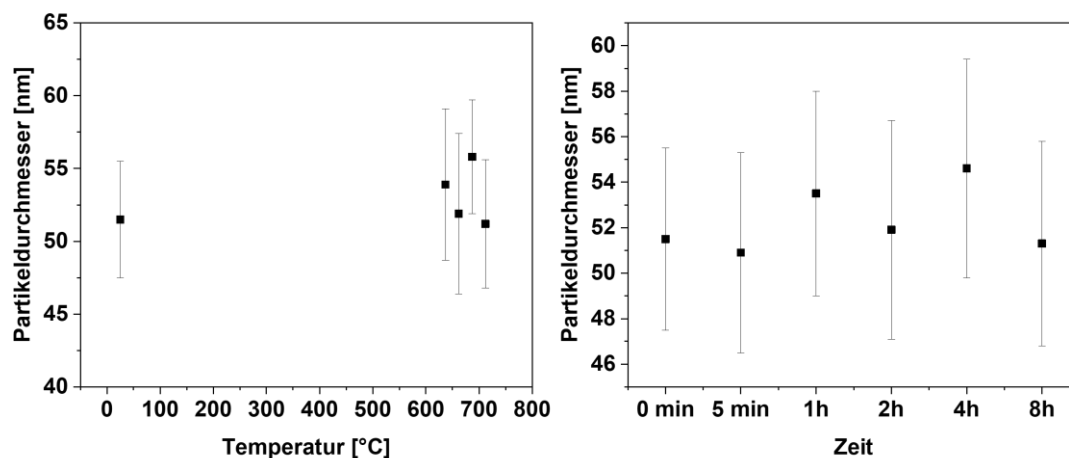


Abbildung 62: Entwicklung der Partikeldurchmesser der Polystyrol,funktionalisierten Goldnanopartikel auf Glas AF45 durch thermische Behandlung mit den Temperaturen 25 °C, 637 °C, 662 °C, 687 °C und 712 °C (links). Entwicklung der Partikeldurchmesser der polystyrolfunktionalisierten Goldnanopartikel auf Glas AF45 mit der Zeit bei 712 °C (rechts).

In Abbildung 62 sind die Durchmesser der Goldnanopartikel auf Glas AF45 für die thermische Behandlung mit Temperaturen von 637 °C, 662 °C, 687 °C und 712 °C nach 8 h sowie für die Temperatur 712 °C nach 5 min, 1 h, 2 h und 4 h dargestellt. Die Partikeldurchmesser waren unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen in der gleichen Größenordnung und bewegen sich im Rahmen von 52 – 56 nm.

### Thermische Behandlung von AuPS auf AF32 Glas

Als letztes Substrat wurde AF32 Glas mit einer Glasübergangstemperatur von 717 °C untersucht. Für die thermische Behandlung wurden die Temperaturen 692 °C, 717 °C, 767 °C und 792 °C gewählt. Die Veränderungen in der spektralen Position der Plasmonenresonanz der AuPS-Partikel auf AF32 in Form von Transmissionsspektren für die vier angewandten Heiztemperaturen sind in Abbildung 63 dargestellt.

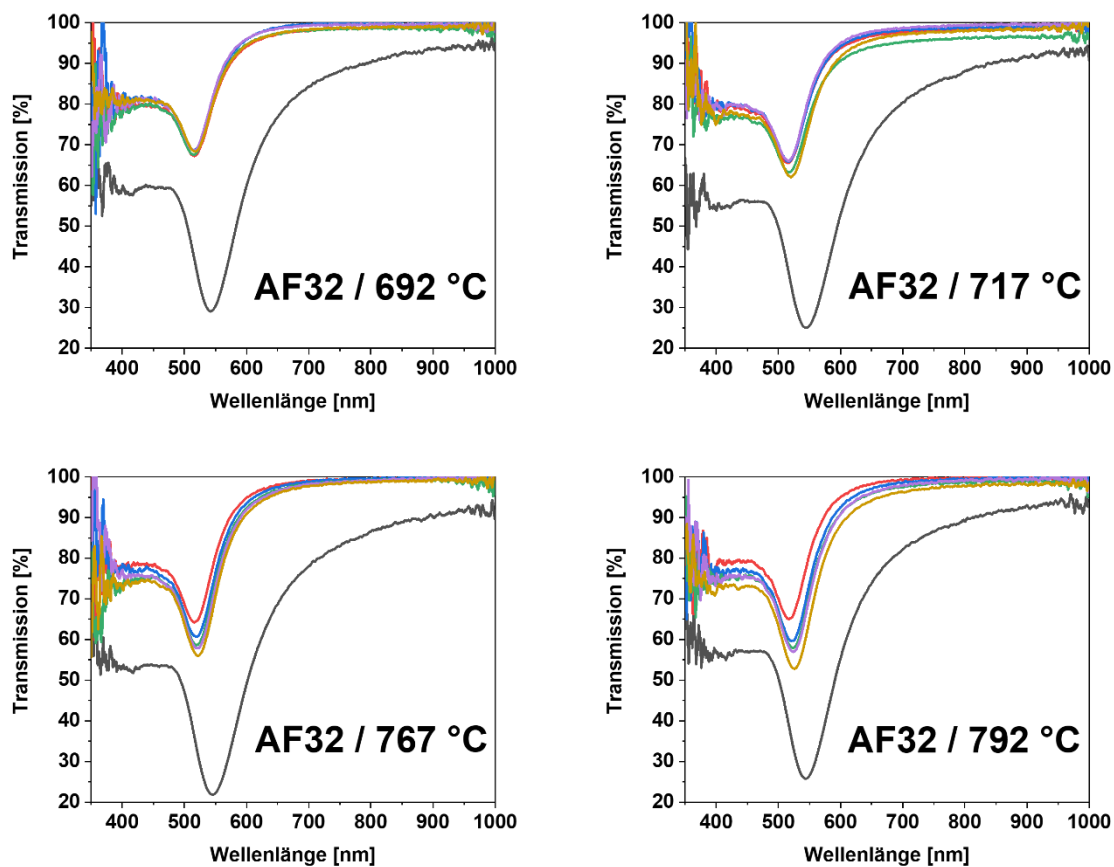


Abbildung 63: Transmissionsspektren von Polystyrol-funktionalisierten Goldnanopartikeln auf AF32 ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb) thermischer Behandlung. Dargestellt sind die Proben für 692 °C (oben links), 717 °C (oben rechts), 767 °C (unten links) und 792 °C (unten rechts).

Wie bereits für die Goldnanopartikelanordnungen auf dem Kalk-Natron Glas und dem AF45 Glas wurde auch hier in den ersten 5 min eine Verschiebung der LSPR zu niedrigeren Wellenlängen durch das Entfernen des Polystyrol Liganden beobachtet. Im weiteren Verlauf verschoben sich die Maxima der LSPR durch das Einsinken der Nanopartikel zu höheren Wellenlängen. Nach acht Stunden bei 692 °C lag das Maximum der LSPR bei 518,6 nm und nach acht Stunden bei 792 °C bei 526,2 nm. Im Vergleich zu den Goldnanopartikelanordnungen auf dem Kalk-Natron und AF45 Glas war die Änderung der spektralen Lage der LSPR geringer. Dies lässt darauf schließen, dass die Partikel weniger tief in das Substrat eingesunken sind. Die Auswertung der REM-Aufnahmen bestätigen diese Hypothese (Tabelle 4). Die Einsinktiefen stiegen mit zunehmender Temperatur von  $(0,4 \pm 0,1)$  nm bei 692 °C auf  $(5,1 \pm 1,5)$  nm bei 767 °C. Ein ähnliches Verhalten wurde für die zeitabhängige Messung bei 792 °C beobachtet. Nach 5 min thermischer Behandlung sanken die Partikel im Schnitt bis zu  $(1,9 \pm 0,5)$  nm in das Substrat und nach 8 h bis zu  $(6,3 \pm 1,4)$  nm. Wie in den vorherigen Experimenten konnte auch hier die Ausbildung einer Erhöhung um die Eintrittsfläche der Partikel beobachtet werden.

Tabelle 4: Übersicht der mittels AFM bestimmten Einsinktiefen der Goldnanopartikelanordnungen und der spektralen Positionen der zugehörigen LSPR-Maxima für das AF32 Glas.

Probe	Temperatur [°C]	Zeit	Einsinktiefe [nm]	LSPR [nm]
AuPS_AF32_8h_692 °C_1.V	692	8h	$0,4 \pm 0,1$	518,6
AuPS_AF32_8h_717 °C_1.V	717	8h	$1,3 \pm 0,3$	520,4
AuPS_AF32_8h_767 °C_1.V	767	8h	$5,1 \pm 1,5$	521,9
AuPS_AF32_AFM_5min_792 °C	792	5 min	$1,9 \pm 0,5$	518,6
AuPS_AF32_AFM_1h_792 °C	792	1h	$4,2 \pm 1,0$	520,0
AuPS_AF32_AFM_2h_792 °C	792	2h	$5,3 \pm 1,4$	523,3
AuPS_AF32_AFM_4h_792 °C	792	4h	$6,0 \pm 1,4$	525,5
AuPS_AF32_8h_792 °C_1.V	792	8h	$6,3 \pm 1,4$	526,2

<sup>a</sup>: Die Proben wurden entsprechend der verwendeten Goldnanopartikel, dem Substrat, der Temperatur und dem Versuch abgekürzt. Dies wird an Probe AuPS\_AF32\_8h\_692 °C\_1.V erläutert: AuPS bezeichnet Polystyrol funktionalisierte Goldnanopartikel; AF32 ist das verwendete Glas AF32; 8 h ist die Gesamtzeit, die die Probe bei der jeweiligen Temperatur behandelt wurde; 692 °C ist die Reaktionszeit; 1.V steht für 1. Versuch. Proben mit dem Zusatz.

Zusätzlich wurden Querschnitts-REM-Aufnahmen von der Probe (Appendix: Abbildung 114), die für 8 h bei einer Temperatur von 792 °C thermisch behandelt wurde, aufgenommen und analysiert. Die Vermessung von 50 Goldpartikeln ergab eine durchschnittliche Einsinktiefe von  $(6,3 \pm 2,0)$  nm und sind in Übereinstimmung mit den Einsinktiefen, die mittels AFM  $(6,3 \pm 1,4)$  nm bestimmt wurden.

In Abbildung 64 sind REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen der AuNP-Anordnungen auf AF32 Glas nach der thermischen Behandlung mit Temperaturen zwischen 692 °C und 792 °C nach 8 h Reaktionszeit dargestellt. Anhand der durchschnittlichen Partikelgrößen und unter Einbezug der Fehlergrenzen, wurde keine signifikante Änderung der Partikelgrößen festgestellt. Sie liegen im Bereich von 53 - 57 nm. Der Vergleich der PGVs zeigt, dass sich diese im Bereich von 692 °C bis 792 °C auch in Bezug auf die Monodispersität der Goldpartikel nicht signifikant veränderten.

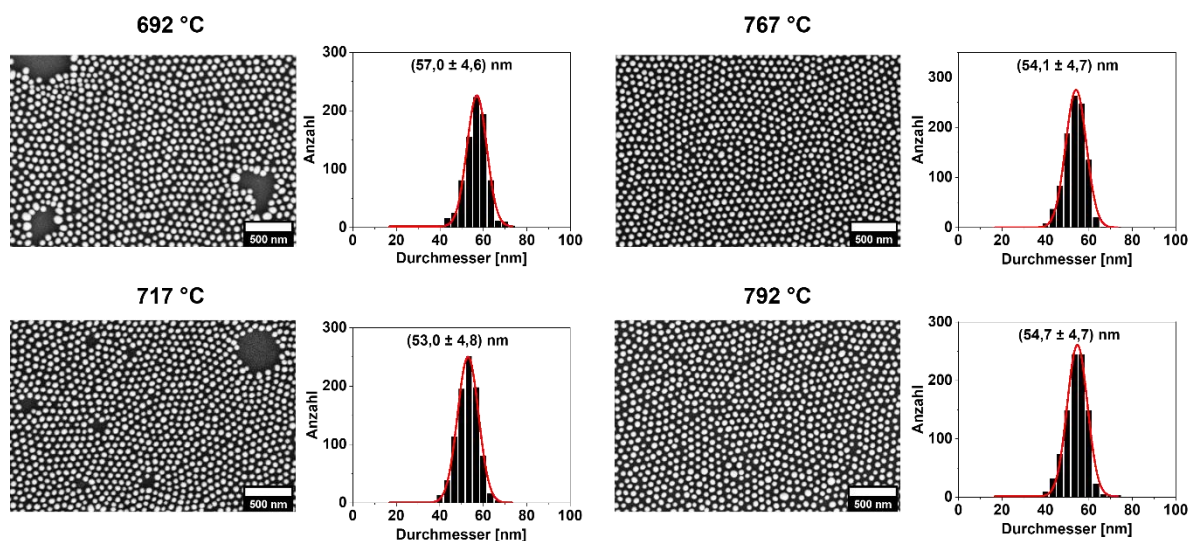


Abbildung 64: REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF32 nach 8 h thermischer Behandlung. Die Temperaturen betragen 692 °C (oben links), 717 °C (unten links), 767 °C (oben rechts) und 792 °C (unten rechts).

Aus den REM-Aufnahmen der AuNP auf Glas AF32 nach der thermischen Behandlung nach 8 h bei Temperaturen von 530 °C bis 792 °C konnte kein Sintermechanismus zugeordnet werden.

## Vergleich der Ergebnisse der thermischen Behandlung von AuNP auf Kalk-Natron Glas, AF45 und AF32

Die thermische Behandlung der drei Gläser Kalk-Natron Glas, AF45 und AF32 wurde für drei bis vier verschiedene Temperaturen dreimal durchgeführt. Die Veränderungen der spektralen Position der LSPR-Maxima, die zu denselben Zeitpunkten und bei den gleichen Temperaturen gemessen wurden, wurden gemittelt und sind in Abbildung 65 dargestellt. In den ersten 5 min der thermischen Behandlung veränderte sich die spektrale Position der LSPR aufgrund der Entfernung der Polystyrol Liganden zu niedrigeren Wellenlängen und im Anschluss zu höheren Wellenlängen durch das Einsinken der Partikel in das jeweilige Substrat

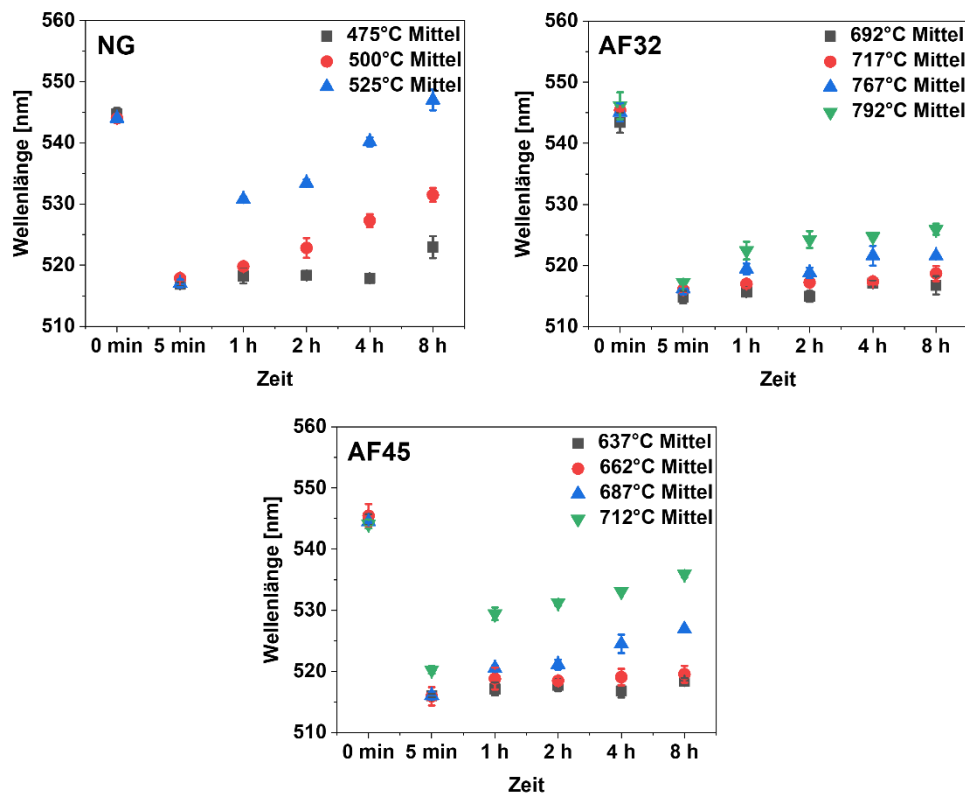


Abbildung 65: Änderungen der spektralen Position der LSPR Maxima der polystyrolfunktionalisierten Goldpartikelanordnungen auf den Substraten Kalk-Natron Glas (oben links), AF32 (oben rechts) und AF45 (unten) über die Zeit bei ausgewählten Experimentalttemperaturen. Die Verschiebungen der Lage der LSPR-Maxima auf der Wellenlängenskala aus den drei Messungen wurden gemittelt.

Alle Goldnanopartikelanordnungen zeigten auf den verschiedenen Glassubstraten ein LSPR-Maximum im Absorptionsspektrum bei  $(545,0 \pm 1,0)$  nm vor der thermischen

Behandlung. Auch nach der Entfernung des Polystyrols lagen die LSPR-Maxima der Goldnanopartikel alle bei sehr ähnlichen Wellenlängen von  $(516,8 \pm 1,5)$  nm. Dies zeigt die Homogenität der Proben. Bei der weiteren thermischen Behandlung verringerten sich die Veränderung der spektralen Positionen der LSPR-Maxima und die damit korrespondierenden Einsinktiefen. Dabei spielten die  $T_g$  eine Rolle, wie in Tabelle 5 ersichtlich ist. Im Falle des Kalk-Natron Glases war ein Einsinken der Goldnanopartikel bereits bei  $475\text{ °C}$  zu beobachten und damit vor der Glasübergangstemperatur  $T_g$  von  $529\text{ °C}$ . Für das Kalk-Natron Glas verschoben sich die LSPR-Maxima auf der Wellenlängenskala durchschnittlich nach 8 h bei einer Temperatur von  $475\text{ °C}$  zu  $523\text{ nm}$ , von  $500\text{ °C}$  zu  $531\text{ nm}$  und von  $525\text{ °C}$  zu  $547\text{ nm}$ . Für die Gläser AF45 und AF32 haben sich die spektralen Positionen der LSPR der Goldnanopartikelanordnungen weniger stark verändert. Während bei AF45 eine Temperaturerhöhung von  $50\text{ °C}$  über der  $T_g$  nach 8 h zu einer Verschiebung der LSPR-Maxima zu  $535\text{ nm}$  führte, änderte sie sich für das Glas AF32 bei einer thermischen Behandlung  $75\text{ °C}$  über der  $T_g$  die spektrale Lage der LSPR zu  $526\text{ nm}$ .

*Tabelle 5 Übersicht der LSPR-Maxima der Goldnanopartikelanordnungen und ihrer korrespondierenden Einsinktiefen auf Kalk-Natron Glas ( $T = 525\text{ °C}$ ), AF45 ( $T = 712\text{ °C}$ ) und AF32 ( $T = 792\text{ °C}$ ).*

NG [ $T = 525\text{ °C}$ ]		AF45 [ $T = 712\text{ °C}$ ]		AF32 [ $T = 792\text{ °C}$ ]	
Einsinktiefe [nm]	LSPR [nm]	Einsinktiefe [nm]	LSPR [nm]	Einsinktiefe [nm]	LSPR [nm]
$1,7 \pm 0,6$	516,8	$2,0 \pm 0,5$	519,7	$1,9 \pm 0,5$	517,1
$4,8 \pm 1,6$	530,9	$5,3 \pm 1,0$	528,0	$4,2 \pm 1,0$	520,4
$6,5 \pm 1,7$	533,4	$5,5 \pm 1,4$	530,5	$5,3 \pm 1,4$	523,3
$11,3 \pm 2,1$	540,3	$10,8 \pm 2,2$	533,1	$6,0 \pm 1,4$	524,4
$19,7 \pm 3,2$	546,4	$13,9 \pm 1,4$	536,0	$6,3 \pm 1,4$	526,2

Die unterschiedlichen Goldnanopartikel-Glassubstrat-Interaktionen sollten auf die Eigenschaften der verschiedenen Glassubstrate zurückzuführen sein, da für die Herstellung der Goldnanopartikelanordnungen auf den Substraten die gleichen AuNP eingesetzt wurden. Es ist bekannt, dass die chemische Zusammensetzung bzw. das Zufügen bestimmter Elemente starken Einfluss auf die Kenngrößen von Gläsern nehmen können, darunter die Glasübergangstemperatur, der mittlere Wärmeausdehnungskoeffizient und der Brechungsindex<sup>170,171</sup>.

Die chemischen Zusammensetzungen der einzelnen Gläser, welche von den Herstellern bereitgestellt wurden, sind in Tabelle 6 gegenübergestellt. Bei der Gegenüberstellung der Gläser fällt auf, dass sie sich in ihrer Zusammensetzung stark unterscheiden. Einige wenige Elemente finden sich in allen Gläsern, darunter Siliziumdioxid, Calciumoxid und Aluminiumoxid. Aus der Literatur ist bekannt, dass der Zusatz von Aluminiumoxid zu Gläsern die Glasübergangstemperatur erhöht<sup>172</sup>. Unter Umständen könnte ein hoher Anteil an Aluminium in den Gläsern nicht nur die erhöhte  $T_g$  hervorrufen, sondern ebenfalls zu einer Streckung des Erweichungsbereiches der Gläser führen.

*Tabelle 6: Chemische Zusammensetzungen der verwendeten Gläser NG, AF45 und AF32 in Gewichtsprozent (Gew%) laut Hersteller.*

Metalloxid	Deckglas (NG) Gew%	AF45 Gew%	AF32 Gew%
Siliziumdioxid	72,20	40 – 50	60 – 70
Natriumoxid	14,30	/	/
Calciumoxid	6,40	< 1	1 – 10
Magnesiumoxid	4,30	/	1 – 10
Aluminiumoxid	1,20	10 – 20	10 – 20
Kaliumoxid	1,20	/	/
Schwefeltrioxid	0,03	/	/
Eisenoxid	0,03	/	/
Boroxid	/	10 – 20	10 – 20
Arsenoxid	/	< 1	/
Zinnoxid	/	/	< 1
Bariumoxid	/	20 – 30	1 – 10

Von den Herstellern der Gläser AF45 und AF32 wurden weitläufige Bereiche über die chemischen Zusammensetzungen gegeben. Um die Zusammensetzungen quantitativ zu bestimmen, wurde eine Analyse der Gläser mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt.

Die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle 7 dargestellt. Der Vergleich der Daten des Herstellers mit denen aus der EDX-Analyse zeigten Unterschiede. Beim Kalk-Natron



Glas waren Unterschiede für das Natriumoxid mit 4,3 Gew% statt 14,3 Gew% ersichtlich sowie ein Anteil von Boroxid mit 7,2 Gew%, der nicht vom Hersteller angegeben wurde. Das AF45 Glas zeigte die deutlichsten Unterschiede zwischen gemessener und angegebener Zusammensetzung: Siliziumdioxid (25,4 Gew% statt 40 - 50 Gew%), Boroxid (58,4 Gew% statt 10 – 20 Gew%) und Bariumoxid (3,6 Gew% statt 20 – 30 Gew%). Der größte Unterschied beim AF32 Glas war der Siliziumdioxidanteil (55,0 Gew% statt 60 – 70 Gew%).

*Tabelle 7: Chemische Zusammensetzungen der verwendeten Gläser NG, AF45 und AF32 laut EDX.*

Metalloxid	Deckglas (NG) %	AF45 %	AF32 %
Siliziumdioxid	71,8	25,4	55,0
Natriumoxid	4,3	/	/
Calciumoxid	6,7	/	4,3
Magnesiumoxid	2,5	/	2,4
Aluminiumoxid	0,9	6,8	15,3
Kaliumoxid	0,9	0,1	/
Schwefeltrioxid	/	0,6	/
Eisenoxid	0,1	/	/
Boroxid	7,2	58,4	16,1
Arsenoxid	/	0,6	/
Zinnoxid	0,2	/	0,4
Bariumoxid	0,1	3,6	3,6
Kupferoxid	/	0,2	0,1
Kohlenstoffoxid (COx)	/	4,2	/
Platinoxid	/	/	3,0

Der Effekt, dass mit steigender Glasübergangstemperatur höhere Temperaturen nötig waren, damit die Goldnanopartikel einsanken, könnte auf den Anteil an Siliziumdioxid, Boroxid oder Aluminiumoxid in den Gläsern zurückzuführen sein, da sie die einzigen Bestandteile waren, welche in allen Gläsern vorlagen. Der Anteil an Siliziumdioxid für das Kalk-Natron Glas war mit 71,8 % am höchsten, fiel auf 25,4 % für das AF45 Glas und stieg dann erneut auf 55,0 % für das AF32 Glas. Der Anteil an Boroxid war beim

Kalk-Natron Glas mit 7,2 % am niedrigsten, stieg auf 58,4 % für das AF45 Glas und sank beim AF32 Glas auf 16,1 %. Die Anteile der beiden Metalloxide zeigten keinen konstant ansteigenden Verlauf entsprechend des Einsinkverhaltens. Es ist daher unwahrscheinlich, dass sie Einfluss auf den beschriebenen Effekt haben. Der Anteil an Aluminiumoxid stieg entsprechend der Glasübergangstemperatur an von 0,9 % für das Kalk-Natron Glas auf 6,8 % für AF45 auf 15,3 % für AF32. Aus der Literatur ist bekannt, dass der Zusatz von Aluminiumoxid die Glasübergangstemperatur erhöht<sup>172</sup>. Unter Umständen führte der Anstieg an Aluminiumoxid zu einer Veränderung der Viskosität über die Temperatur. Die Glasübergangstemperatur ist definiert als Temperatur bei der ein Glas oder ein Polymer eine Viskosität von  $10^{12,4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ <sup>173</sup> aufweist. Eine Erklärung für das beobachtete Verhalten wäre, dass sich die Viskosität der Gläser über die  $T_g$  hinaus unterschiedlich stark änderte. Durch den erhöhten Anteil an Aluminiumoxid in den Gläsern AF45 und AF32 wären höhere Temperaturen nötig gewesen, um die Viskosität zu verringern und folglich würden die Goldnanopartikel weniger tief in das Substrat sinken. Um diese Theorie zu bestätigen, sind weitere Untersuchungen nötig.

### **Thermische Behandlung der AuNP auf p-dotierten Siliziumwafern**

Die letzten mit Polystyrol funktionalisierten Goldpartikeln belegten Substrate waren p-dotierte Silizium Wafer mit einem Widerstand von 1 – 5 m $\Omega$ cm. Da es sich beim Silizium Wafer um einen kristallinen Festkörper handelt, besitzt es keine Glasübergangstemperatur. Um die Proben im Nachhinein im Hinblick auf Sintereffekte mit den Gläsern besser vergleichen zu können, wurde für die thermische Behandlung der Proben eine Anfangstemperatur von 700 °C festgelegt und es wurden als weitere Temperaturen 800 °C und 900 °C gewählt.

Nach 8 h thermischer Behandlung bei den Temperaturen 700 °C, 800 °C und 900 °C und anschließender Entfernung der AuNP mit Königswasser wurden die Einsinktiefen mittels AFM bestimmt (Abbildung 66). Es wurden Einsinktiefen von  $(0,7 \pm 0,2)$  nm bei 700 °C,  $(0,8 \pm 0,2)$  nm bei 800 °C und  $(2,5 \pm 0,9)$  nm bei 900 °C festgestellt.

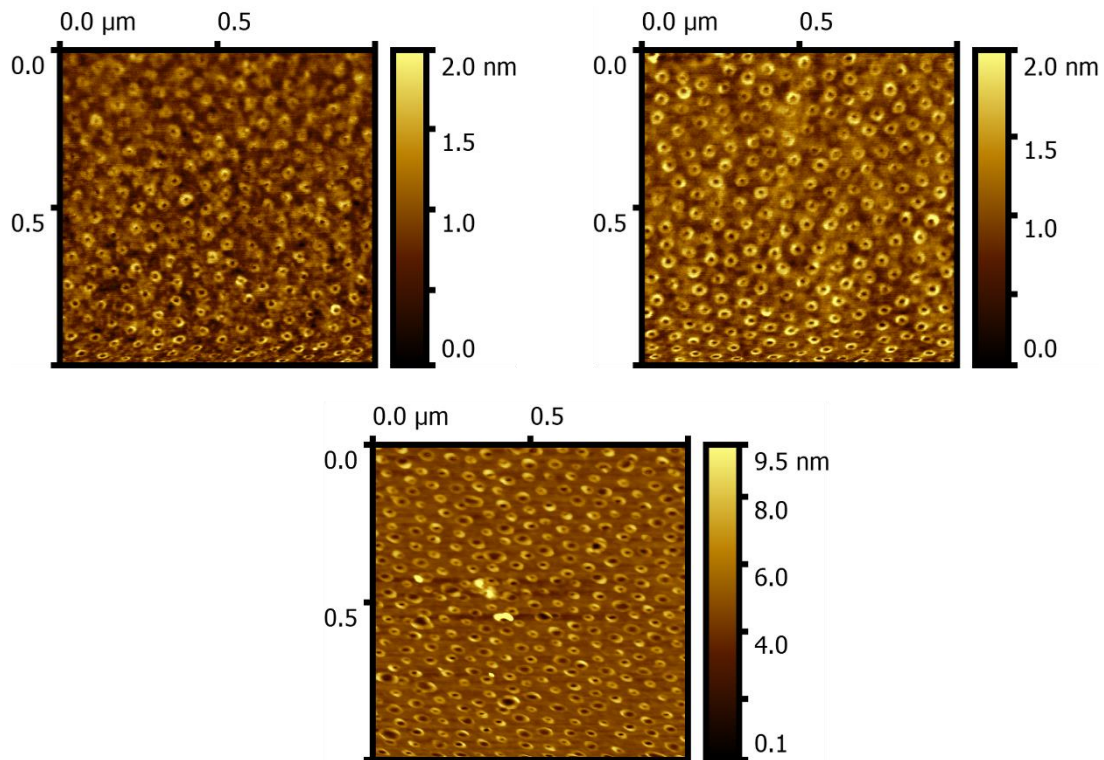


Abbildung 66: AFM-Aufnahmen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Si-Wafer nach 8 h thermischer Behandlung. Die Temperaturen betragen 700 °C (oben links), 800 °C (oben rechts) und 900 °C (unten). Die AFM-Aufnahmen zeigen die Substratoberflächen nach der Behandlung mit Königswasser.

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich die Vorgänge bzw. Reaktionen von Nanopartikeln auf Silizium Wafern bei thermischer Behandlung von denen auf Glas unterscheiden. Während Nanopartikel auf Gläsern dazu neigen einzusinken und dabei eine Erhöhung auszubilden, verhält es sich bei Silizium Wafern anders. Die Goldnanopartikel sind nicht in direktem Kontakt mit reinem Silizium, sondern mit Siliziumdioxid. Silizium Wafer bilden in oxidativer Atmosphäre über die Zeit eine native Schicht von Siliziumdioxid aus<sup>150,174</sup>. Die Gruppe um Morita et al. hat nachgewiesen, dass diese abhängig von der Dotierung der Wafer und der Zeit in oxidischer Atmosphäre bis zu mehrere Nanometer betragen kann<sup>150</sup>. Erfolgt eine thermische Behandlung in oxidativer Atmosphäre wächst diese Siliziumdioxid Schicht mit der Zeit<sup>152,175</sup>. Die Gruppe um Irene et al. hat publiziert, dass dabei ebenfalls die Orientierung der Oxidschicht eine Rolle spielt. Sie konnten nachweisen, dass für Silizium mit geringer p-Dotierung in reinem Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 800 °C bis 1150 °C das Wachstum der (110) der Kristallfläche stärker war als für die (100) Kristallfläche. Die Gruppe um Bowker et al. hat die thermische Oxidation von Goldnanopartikeln auf Silizium untersucht<sup>137</sup>. Sie haben einen 15 nm dicken Goldfilm

auf einen Silizium Wafer aufgetragen und von 900 °C bis 1100 °C erhitzt. Zunächst hat sich der Goldfilm auf der Silizium Oberfläche entzogen und es bildeten sich Goldpartikel verschiedener Größen. Mittels AFM- und Querschnitts REM-Aufnahmen zeigten sie, dass durch Erhitzen ein Wachstum der Siliziumdioxidschicht stattfand. Neben dem Wachstum konnte die Gruppe ebenfalls Interaktionen zwischen den Goldnanopartikeln und der sich bildenden Siliziumdioxidschicht feststellen. Nach zwei Stunden Erhitzung bei 1100 °C waren die AuNP entsprechend ihrer Größe unterschiedlich stark von SiO<sub>2</sub> umschlossen. Dabei sanken kleinere Partikel in die Schicht und es formten sich Poren formten. Die SiO<sub>2</sub> Schicht ist sowohl um das Partikel gewachsen als auch an der SiO<sub>2</sub>-Silizium Grenzfläche. Dadurch wurden die Partikel weiter von der Siliziumoberfläche wegtransportiert. Die Partikel waren dabei zu keinem Zeitpunkt vollständig von SiO<sub>2</sub> umschlossen. Bowker hat dafür zwei möglichen Erklärungen vorgeschlagen. Als ersten Grund gab Bowker an, dass die Goldoberfläche sich auf der SiO<sub>2</sub> Schicht entzogen. Als anderen Grund gab er das vertikale Wachstum der SiO<sub>2</sub> Schicht an. Die SiO<sub>2</sub> Schicht wächst linear vertikal von der reinen Silizium Schicht weg. Es bleibt an der Stelle ein Loch zurück, wo die SiO<sub>2</sub> Schicht nicht vertikal wachsen kann.

In dieser Arbeit sind die Goldnanopartikel zwischen (0,7 ± 0,2) nm (700 °C) bis (2,5 ± 0,9) nm (900 °C) in das Si-Substrat eingesunken. Die Querschnitts REM-Aufnahmen zeigten, dass das Substrat unter den Goldnanopartikeln aus zwei unterschiedlichen Bereichen bestand (Abbildung 67). Die Analyse des rot markierten Bereiches mittels EDX legt nahe, dass es sich bei dem unteren, dunklen Bereich um Silizium handelte, während der hellere Bereich aus Siliziumdioxid bestand. Die Schichtdicke des Siliziumdioxids betrug (104,9 ± 3,9) nm.

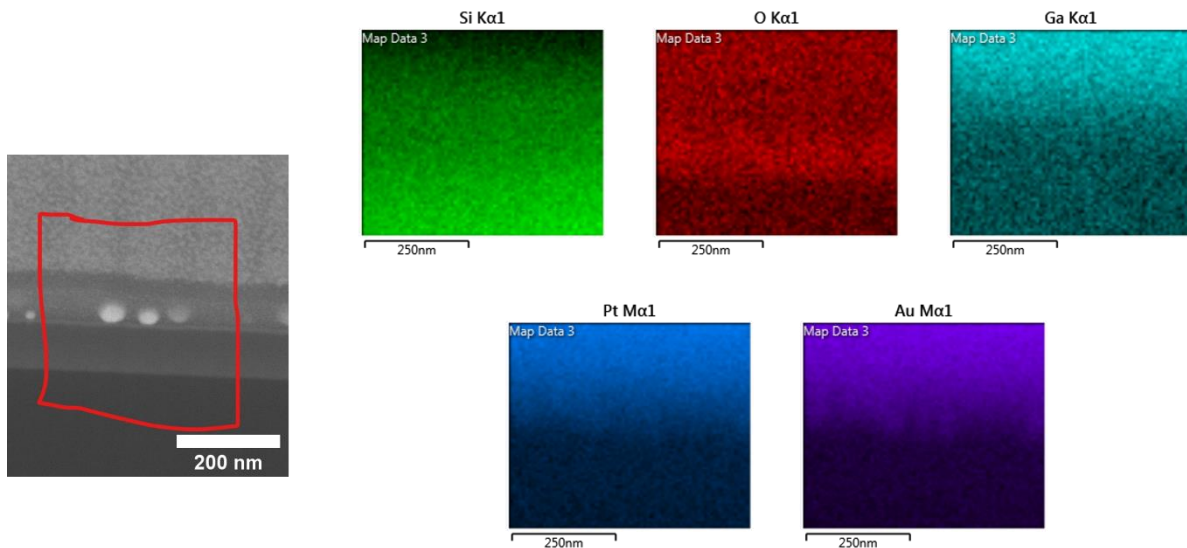


Abbildung 67: Querschnitt REM-Aufnahme von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Silizium Wafer nach 8 h thermischer Behandlung bei 900 °C und dazugehöriges EDX Mapping (Grün: Silizium, Rot: Sauerstoff; Türkis: Gallium, Blau: Platin, Dunkelblau: Gold).

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Gruppe um Bowker konnte hier keine Ummantelung der Goldpartikel mit Siliziumdioxid und auch kein Einsinken der Partikel über  $(2,5 \pm 0,9)$  nm hinaus beobachtet werden. Ein Grund dafür könnte sein, dass die Gruppe um Bowker Temperaturen von 1100 °C in ihren Experimenten nutzten und die Temperaturen in dieser Arbeit (700 °C - 900 °C) zu gering waren, um eine Ummantelung der Goldpartikel und ein tieferes Einsinken zu bewirken.

Die REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen nach der thermischen Behandlung bei 700 °C, 800 °C und 900 °C sind in Abbildung 68 dargestellt. Für 700 °C und 800 °C zeigten die Aufnahmen der Goldnanopartikel und PGVs keine signifikanten Veränderungen. Die hexagonale Struktur der Anordnungen sowie die durchschnittlichen Partikelgrößen stimmten mit denen vor der thermischen Behandlung überein. Vereinzelt wurden kreisförmigen Arealen beobachtet, in denen keine Partikel vorhanden waren (Appendix: Abbildung 124). An der Grenze der Areale wurden elongierte Partikel bzw. Partikel mit einer Nackenstruktur festgestellt. Es lässt sich nicht mit Sicherheit sagen, ob diese Areale bereits vor der thermischen Behandlung vorlagen. Falls dies der Fall war, lagen die Partikel an dieser Stelle dichter beieinander und dies könnte während der thermischen Behandlung zu einem zusammenschmelzen der Partikel geführt haben. Die REM-Aufnahme nach thermischer Behandlung für 8 h bei 900 °C unterscheidet sich dagegen stark von

denen nach 8 h bei 700 °C bzw. 800 °C. Es waren keine großflächigen, kreisförmigen Areale zu finden, sondern die hexagonale Struktur der Goldanordnungen war über weite Teile zerstört.

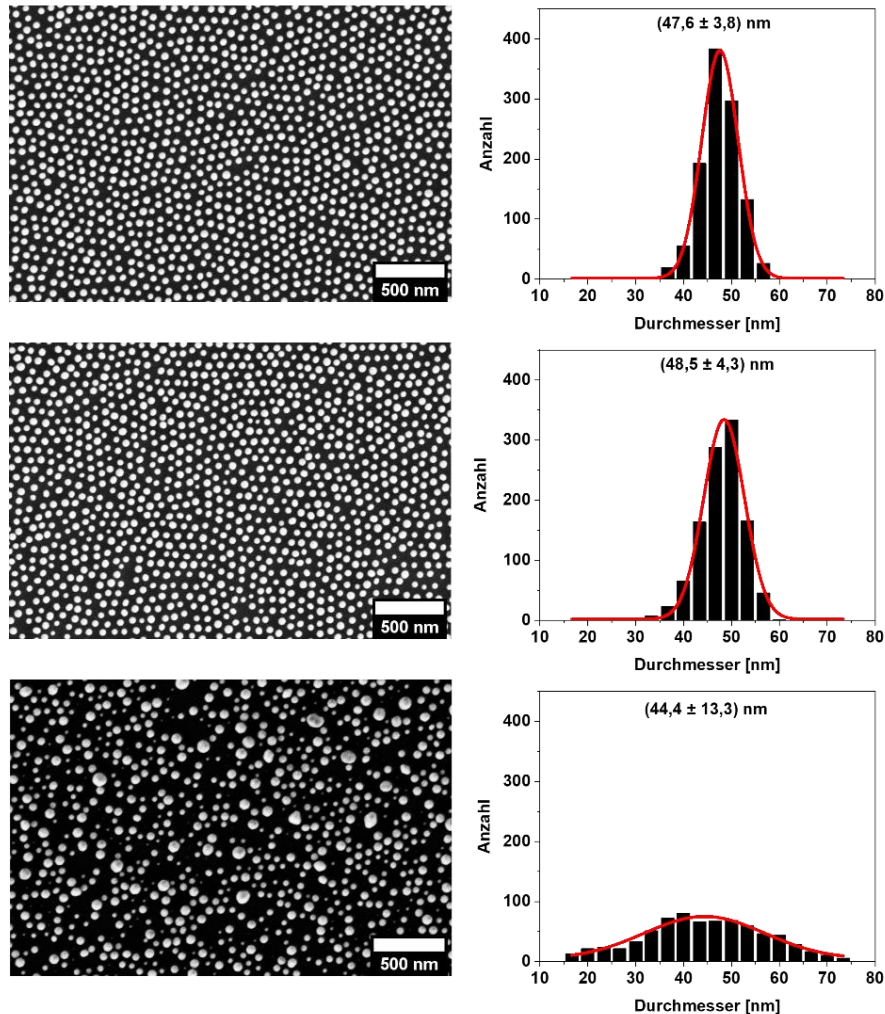


Abbildung 68: REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Silizium Wafer nach 8 h thermischer Behandlung. Die Temperaturen betragen 700 °C (oben), 800 °C (mitte) und 900 °C (unten).

In den REM-Aufnahmen waren deutliche Größenunterschiede zwischen den Goldnanopartikeln nach der thermischen Behandlung bei 900 °C zu sehen. Die durchschnittliche Partikelgröße blieb bei  $(44,4 \pm 13,3)$  nm, welche den Ergebnissen der TEM-Aufnahmen  $(44,3 \pm 4,6)$  nm aus Abbildung 24 entspricht, jedoch hat sich die Standardabweichung mit 13,3 nm etwa verdreifacht. Dies spiegelte sich auch in der PGV wider. Die Gauß Funktion für die Bestimmung der PGV flachte stark ab, wenn die Temperatur der thermischen Behandlung von 700 °C auf 900 °C stieg. Anhand der

PGVs und der REM-Aufnahme war keine eindeutige Zuordnung der Veränderungen in den Goldnanopartikeln zu einem Sintermechanismus möglich.

### 3.2.2 Chemische Energie

In den Kapiteln 3.1.3 und 3.1.4 wurden Goldnanopartikelanordnungen aus PNIPAM und Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln (AuCit-Anordnung) bzw. Tetrachloridogoldsäure (TCG-Anordnung) auf p-dotiertem Silizium mit einem Widerstand von 1-5 m $\Omega$ cm synthetisiert. Zusätzlich wurden einige der Proben für eine Silberwachstumsreaktion genutzt und so Goldkern-Silberschale Nanopartikelanordnungen (AuCit-Ag und TCG-Ag Anordnungen) hergestellt. Die Nanopartikelanordnungen (AuCit, AuCit-Ag, TCG und TCG-Ag) wurden in diesem Abschnitt für das Metall-assistierte chemische Ätzen eingesetzt, um die Nanopartikel-Substrat Interaktionen zu untersuchen.

Da unklar war welche Reaktionsbedingungen (Oxidationsmittel, Oxidationsmittelkonzentration, Flusssäurekonzentration und Reaktionszeit) zu einem Einsinken der oben genannten Nanopartikelanordnungen in das Silizium Substrat führen würden, wurden zunächst Reaktionsbedingungen aus der Literatur getestet<sup>176</sup>. In der Literatur wurde das Verhalten von Goldnanodisks mit einem Durchmesser von 400 nm untersucht und dabei Porentiefen von bis zu 5,4  $\mu$ m generiert. In den Experimenten wurde die Flusssäurekonzentration ( $c(\text{HF}) = 13,5 \text{ M}$ ) konstant gehalten und die Wasserstoffperoxidkonzentration ( $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ : 0,16 M – 1,43 M) und die Ätzzeit ( $t$ : 5 – 65 min) variiert. Da in den Experimenten, ebenso wie hier, p-dotiertes Silizium mit einem Widerstand von 1-5 m $\Omega$ cm eingesetzt wurde und die Goldnanodisks einen ähnlichen Durchmesser wie die AuCit-Nanopartikel besitzen ( $[377,6 \pm 13,2] \text{ nm}$ ), wurden für die Vorversuche die Reaktionsbedingungen aus der Literatur gewählt. Für das MaCE wurden die vier oben genannten Nanopartikelanordnungen zunächst mit zwei Wasserstoffperoxidkonzentrationen ( $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,16 \text{ M}$  und  $0,48 \text{ M}$ ) für eine Stunde bei gleichbleibender Fluorwasserstoffsäurekonzentration ( $c(\text{HF}) = 13,5 \text{ M}$ ) in Vorversuchen geätzt. Im Anschluss wurde eine dritte Wasserstoffperoxidkonzentration untersucht. Diese wurde entsprechend dem Einsinkverhalten der Nanopartikel in das Silizium Substrat aus den ersten beiden Konzentrationen gewählt. Beispielsweise wurde für den Fall, dass die Nanopartikel nicht in das Substrat sanken (bei Wasserstoffperoxidkonzentrationen von  $0,16 \text{ M}$  und  $0,48 \text{ M}$ ) eine höhere Wasserstoffperoxidkonzentration gewählt. Neben verschiedenen Wasserstoffperoxidkonzentrationen wurde ebenfalls der Einfluss der Reaktionszeit auf das MaCE



untersucht. Dafür wurde eine der drei Wasserstoffperoxidkonzentrationen gewählt und die Reaktionszeit variiert. Wiederholungsversuche wurden für Proben durchgeführt, bei denen die Nanopartikel in das Substrat sanken.

An dieser Stelle werden, die in diesem Abschnitt verwendeten Abkürzungen der Proben erläutert. Dies wird exemplarisch am Beispiel der Probe AuCit\_0,16M\_1h erklärt. Die Abkürzungen AuCit, TCG, AuCit-Ag und TCG-Ag geben an, um welche Nanopartikelanordnung es sich handelt. In diesem Fall ist es eine Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln. Die Bezeichnung 0,16M gibt die Wasserstoffperoxidkonzentration an, hier 0,16 M. Darauf folgend wird die Reaktionszeit genannt (1h = eine Stunde). Goldnanopartikelanordnungen, die zusätzlich eine Silberschale haben, werden zusätzlich mit einem Ag gekennzeichnet. Der Buchstabe V steht für Versuch, 3.V wäre dementsprechend der dritte Versuch.

### **Metall-assistiertes chemisches Ätzen der AuCit-Anordnungen**

Die ersten untersuchten Proben waren die aus PNIPAM und Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln hergestellten Goldnanopartikelanordnungen. Diese wurden mit der entsprechenden Ätzlösung bedeckt und für die entsprechende Zeit reagieren lassen. Im Anschluss wurden die Proben mit MilliQ® Wasser gespült und unter einem Stickstoffstrom getrocknet.

Zuerst wurde das Verhalten der Goldnanopartikelanordnungen bei einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M und einer HF-Konzentration von 13,5 M für eine Stunde untersucht. Die REM-Aufnahmen (Abbildung 69) zeigten unter diesen Reaktionsbedingungen kein Einsinken der Goldnanopartikel in das Substrat und ebenfalls nicht die Bildung von porösem Silizium. Im Fabry-Pérot Interferenz Spektrum waren nur wenige Interferenzmaxima zu sehen. Dadurch konnte weder die Schichtdicke noch die Porosität mittels SLIM bestimmt werden. Aufgrund der wenigen Interferenzmaxima konnte aber generell auf eine geringe Schichte des gebildeten pSi geschlossen werden. Die Verschiebung der spektralen Positionen der Interferenzmaxima zeigte, dass sich der effektive Brechungsindex in der porösen Schicht änderte, entsprechend der Gleichung<sup>102</sup>:

$$m\lambda = 2nL \quad (28)$$

Hier ist  $\lambda$  die Wellenlänge am jeweiligen Interferenzmaximum,  $m$  ist ein ganzzahliger Wert, der die Ordnung der Interferenzen angibt,  $n$  ist der durchschnittliche Brechungsindex der pSi Schicht,  $L$  ist die Dicke der porösen Siliziumschicht und der Faktor 2 ergibt sich aus der 90° Rückstreukonfiguration (Backscatter) der Einstrahlquelle und des Detektors.

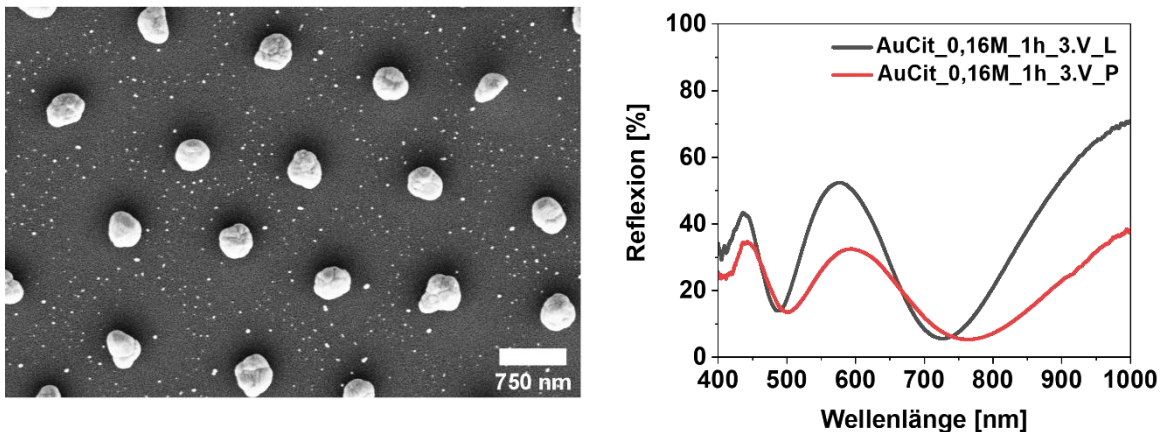


Abbildung 69: REM-Aufnahme (links) und Reflexionsspektren (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot) der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln auf Si-Substraten. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt.

Der Grund dafür, dass das pSi in Abbildung 69 nicht zu sehen war, ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Poren sehr klein waren und die in den REM-Aufnahmen gewählte Vergrößerung zu gering war, um die Poren aufzulösen.

Die Schichtdicke konnte mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie bestimmt werden (Abbildung 70). Zu diesem Zweck wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von dieser pro Probe an drei verschiedenen Stellen gemacht.

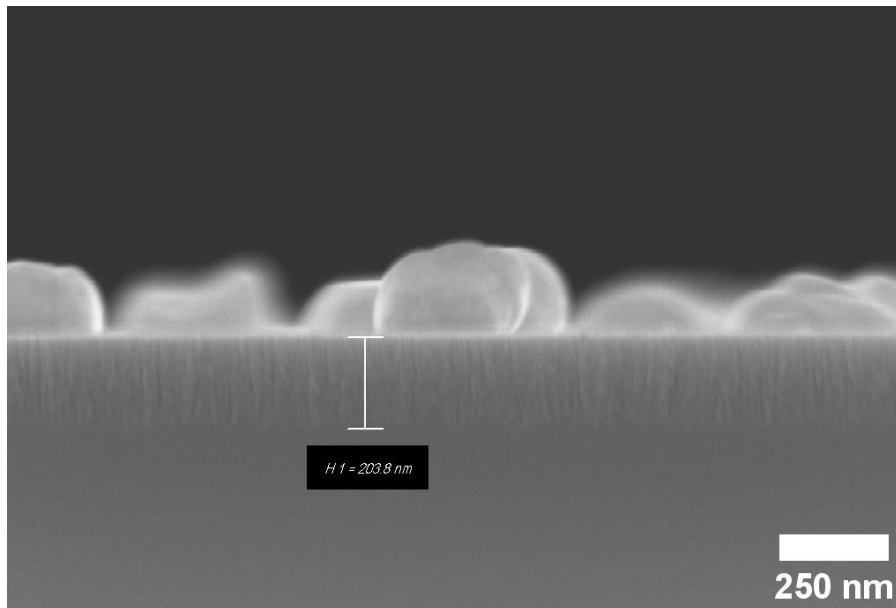


Abbildung 70: Querschnitts-REM-Aufnahme der porösen Schicht, die sich durch Ätzen einer Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln gebildet hat. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt.

In Abbildung 70 ist der Querschnitt der aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikel hergestellten Anordnung nach einer Stunde bei einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M exemplarisch dargestellt. Der Unterschied zwischen Silizium und poröser Siliziumschicht ist durch die verschiedenen Strukturen der Schichten zu erkennen. In diesem Fall betrug die Schichtdicke der pSi 203,8 nm und die gemittelte Schichtdicke der gesamten Probe ( $198,2 \pm 4,1$ ) nm.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Prozesse während des Metall-assistierten chemischen Ätzens denen des Anodischen Ätzens ähneln und folglich in zwei konkurrierende Bereiche unterteilt werden können: a) Bildung von porösem Silizium und b) Elektropolieren. Bei einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M konnte kein Einsinken der Partikel in das Substrat festgestellt werden. Folglich dominierte hier die Bildung von pSi.

Im Folgenden wurde die Wasserstoffperoxidkonzentration auf 0,48 M erhöht und die Ätzzeit bei einer Stunde konstant gehalten. Die REM-Aufnahme in Abbildung 71 zeigt, dass die Nanopartikel begannen in das Substrat einzusinken. Kleinere Partikel, welche durch das Ätzen mit  $KI/I_2$ -Lösung nicht entfernt werden konnten, sind vollständig in das Substrat eingesunken und die hemisphärischen Nanopartikel teilweise. Die Reflexionsspektren zeigten, verglichen mit den Spektren bei einer Wasserstoffperoxid-

konzentration von 0,16 M, eine größere Anzahl an Interferenzen. Die Auswertung durch SLIM ergab eine Schichtdicke von 771 nm und eine Porosität von 17,50 %, wohingegen mittels REM eine Schichtdicke von  $(377,6 \pm 117,9)$  nm bestimmt wurde. Es ergibt sich eine Diskrepanz von 400 nm zwischen den beiden Analysemethoden. Diese könnte durch die geringe Anzahl an Interferenzen in den Spektren und die Untersuchung der Proben in nur zwei verschiedenen Medien (Luft und Pentan) erklärt werden.

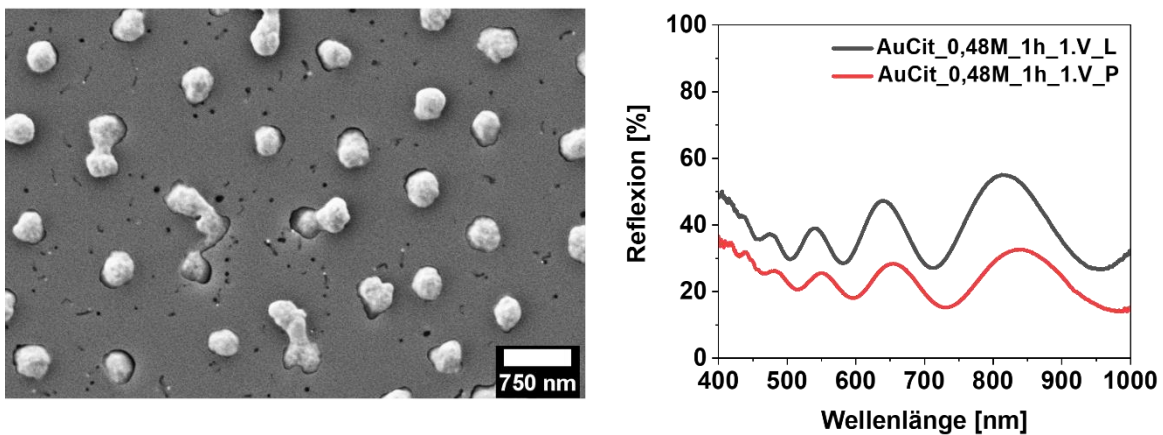


Abbildung 71: REM-Aufnahme (links) und Reflexionsspektren (rechts) an Luft (schwarz) und Pentan (rot) der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln nach dem Ätzen. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,48 M geätzt.

Aufgrund der geringen Einsinktiefen der Goldnanopartikel, wurde für die dritte Wasserstoffperoxidkonzentration die nächsthöhere aus der Literatur mit  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,91$  M gewählt und die Reaktionszeit für eine Stunde konstant gehalten. Nachfolgend in Abbildung 72 sind die REM-Aufnahmen und die Reflexionsspektren der Goldnanopartikelanordnungen bei einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,91 M dargestellt. Nach einer Stunde sind sowohl die kleinen als auch die großen Nanopartikel in das Substrat eingesunken. Während der Reaktion sind zudem einige Partikel nicht nur in das Substrat eingedrungen, sondern haben sich auch über die Oberfläche des Substrates bewegt. Die Gruppe um Peng et al. hat ähnliche Beobachtungen beim Ätzen mit Silbernanopartikeln gemacht<sup>78</sup>. Sie erklärten die Mobilität der Nanopartikel während des Metall-assistierten Ätzens mit einem elektrokinetischen Modell. Dem Modell zufolge wird während der elektrochemischen Reaktion auf der Oberfläche der Partikel Energie generiert. Diese Energie wird direkt in mechanische Arbeit umgewandelt und führt mit der Hilfe von Flusssäure zu einer

höheren Mobilität der Partikel. Eine andere Erklärung ist die Entstehung von Wasserstoffblasen während der Reaktion. Die Bildung von Wasserstoffblasen und deren Interaktion mit den Nanopartikeln bewegen diese horizontal über die Substratoberfläche. Die Radialverteilungen vor und nach dem Ätzen sind in Abbildung 72 (oben rechts) dargestellt. Die Radialverteilung von Goldnanopartikelanordnungen hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln zeigte einen Mittelpunkt-Mittelpunkt Abstand von  $(1290 \pm 39)$  nm vor dem Ätzen bzw.  $(1246 \pm 67)$  nm nach dem Ätzen. Unter Einbezug der Fehlergrenzen stimmen die Werte überein und folglich blieb die hexagonale Struktur nach dem Ätzen erhalten.

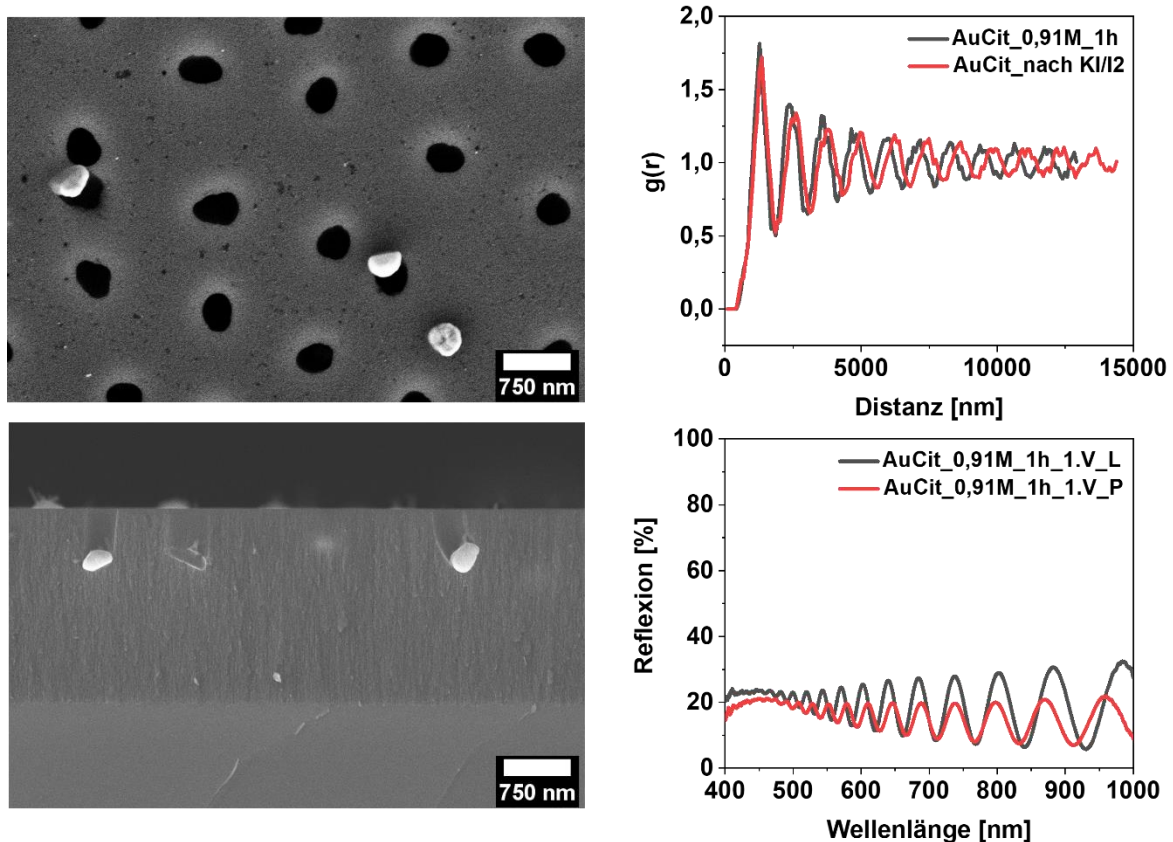


Abbildung 72: REM-Aufnahme (links oben), REM-Aufnahme eines Querschnitts (links unten), Radialverteilung vor (rot) und nach (schwarz) MaCE (rechts oben) und Reflexionsspektren (rechts unten) an Luft (schwarz) und Pentan (rot) von Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln auf Si-Substraten nach dem Ätzen. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,91 M geätzt.

Die Analysen der Schichtdicke ergab 2710 nm (SLIM) und  $(1992,0 \pm 40,2)$  nm (REM) und eine Porosität von 35,1 %. Die Analyse der Schichtdicke und Porosität mittels SLIM ergab in diesem Fall nur annäherungsweise verwertbare Ergebnisse. Aufgrund des gleichzeitigen Einsinkens der Halbschalennanopartikel und der kleinen AuNP

haben sich zwei Arten von Poren gebildet. Diese Poren unterscheiden sich in ihrer Größe und können mittels SLIM und der Brüggemann Annäherung nicht unterschieden werden. Aus der SLIM-Analyse resultierte nur ein effektiver Brechungsindex für die poröse Schicht.

Aus der REM-Querschnittsaufnahme ist zu erkennen, dass die Partikel nicht ausschließlich vertikal in das Substrat einsanken, sondern teilweise während des Ätzens ihre Richtung änderten. Eine Erklärung hierfür könnte sich in der Anisotropie der Halbschalen finden. Die ungleichmäßige Form der Nanopartikel führt dazu, dass die Partikel ebenfalls ungleichmäßig mit dem Si-Substrat in Kontakt stehen. Wie in Kapitel 2.2.2 erläutert, befindet sich die höchste Konzentration an Löchern an der Grenzfläche von Metallpartikel und Substrat. Da die Partikel durch ihre Halbschalenform einen Hohlraum besitzen, führt dies zu einer ungleichmäßigen Grenzfläche und folglich zu einer ungleichmäßigen Konzentration an positiven Löchern. In der Literatur wurde dieser Effekt ebenfalls für Nanodisks beobachtet, jedoch eine andere Erklärung dafür gegeben<sup>176</sup>. Dieses Verhalten wurde mit dem Auftreten von starken Van-der-Waals-Kräften zwischen Metallkatalysator und Si-Substrat bei hohen Wasserstoffperoxidkonzentrationen erklärt. Die Van-der-Waals Kräfte sollen dann ein Biegemoment in der Halbschale induzieren und die Nanopartikel würden dadurch in der Folge nicht mehr ausschließlich vertikal in das Substrat einsinken. Als weitere Möglichkeit gaben sie an, dass die Interaktion von Wasserstoffblasen mit dem Substrat zu diesem Verhalten beitragen könnte.

Die Wiederholungsversuche ergaben für den 2. Versuch Schichtdicken von  $(3280,0 \pm 26,5)$  nm (REM) und 4395 nm (SLIM) sowie eine Porosität von 38,1 %. Der 3. Versuch zeigte Schichtdicken von  $(2105,7 \pm 25,1)$  nm (REM) und 2765 nm (SLIM) und eine Porosität von 35,9 %. Der Vergleich der drei durchgeführten Experimente zeigt, dass sich die Werte für die pSi Schichten und Porositäten zwischen den einzelnen Versuchen (REM: 1.  $[1992,0 \pm 40,2]$  nm, 2.  $[3280,0 \pm 26,5]$  nm, 3.  $[2105,7 \pm 25,1]$  nm; SLIM: 1. 2710 nm und 35,1 %, 4395 nm und 38,1 %, 2765 nm und 35,9 %) unterschieden. Die Werte der pSi Schichten, die mittels REM bestimmt wurden, unterschieden sich zwischen Versuch 1 und 3 unter Einbezug der Fehlergrenzen um etwa 50 nm und waren somit gering. Zwischen Versuch 1 und 2 ergab sich jedoch ein Unterschied von ca. 1200 nm. Die Porositäten der Versuchen 1 und 2 waren mit 35,1 % und 35,9 % in guter Näherung. Versuch 3 weichte mit 38,1 %

stärker ab. In weiteren durchgeführten Experimenten sind ebenfalls verschiedene Resultate (pSi Schichten und Porositäten) trotz gleicher Reaktionsbedingungen festgestellt worden. Trotz gleicher Wasserstoffperoxidkonzentrationen, Reaktionszeiten und z.T. gleicher Umgebungstemperatur wurden verschiedene Ergebnisse in den Wiederholungsreaktionen erhalten. Um eine Erklärung für dieses Verhalten zu finden, werden zunächst die Syntheseschritte für die Herstellung der Goldnanopartikelanordnungen an dieser Stelle noch einmal veranschaulicht. Die Herstellung der hexagonalen Goldnanopartikelanordnungen wurde mit Hilfe von PNIPAM durchgeführt. Dabei diente PNIPAM als eine Art Minireaktor. PNIPAM ist thermo- und feuchtigkeitssensitiv. Unter den gegebenen Umständen konnten Parameter wie Temperatur und Feuchtigkeit nicht konstant gehalten werden. Dies führte zu unterschiedlichen, tagesabhängigen Beladungen der Substrate mit PNIPAM (Abbildung 73), beziehungsweise unterschiedlichen PNIPAM-Morphologie (Durchmesser, Höhe).

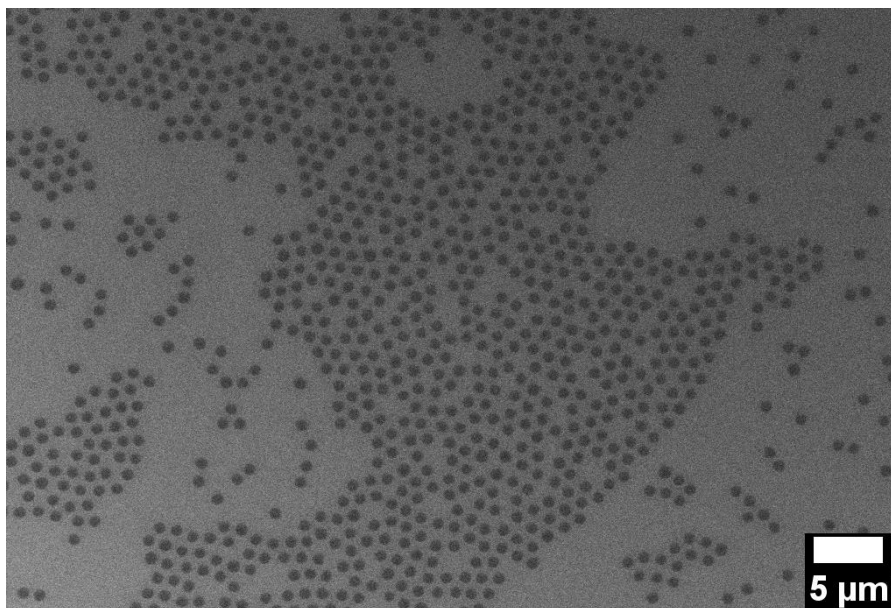


Abbildung 73: REM-Aufnahme von hexagonal angeordneten PNIPAM Sphären auf Silizium.

Aufgrund dessen war die Gesamtzahl von Goldnanopartikeln bzw. die Goldkonzentration auf den Si-Substraten, welche mit der Anzahl an PNIPAM Sphären korreliert, nicht konstant. Durch die Behandlung der Goldnanopartikelanordnungen mit der Kaliumiodid-Iod-Lösung zur Entfernung der kleineren AuNP wurde die

Inhomogenität zwischen den Proben noch weiter verstärkt, da in diesem Schritt die Goldkonzentration ebenfalls verändert wurde. Dies ist ersichtlich aus der Verkleinerung der Partikelgrößen nach dem Ätzen mit KI/I<sub>2</sub> Lösung, wie in Kapitel 3.1.3 erläutert wurde. Vor dem Ätzen hatten die Goldnanopartikel einen Partikeldurchmesser von  $(445,2 \pm 13,5)$  nm und danach von  $(377,6 \pm 13,2)$  nm. Es konnte darüber hinaus beobachtet werden, dass nach dem Ätzen mit KI/I<sub>2</sub> Lösung teilweise Bereiche vorlagen in denen die Nanopartikel nicht nur verkleinert wurden, sondern ganze Partikel entfernt wurden. Abbildung 74 zeigt, dass nach dem Ätzen mit KI/I<sub>2</sub> Lösung lediglich große AuNP vorlagen und die kleinen AuNP vollständig entfernt wurden. Es zeigt jedoch auch, dass durch die Behandlung mit KI/I<sub>2</sub> Lösung an einigen Stellen ein Großteil der größeren AuNP verschwanden. Aus der Abbildung ist erkennbar, dass nach dem Ätzen mit KI/I<sub>2</sub> Lösung helle Abdrücke zurückblieben an den Stellen an denen zuvor AuNP vorlagen. Es ist nicht bekannt, ob die hellen Stellen auf der Oberfläche durch die Behandlung mit KI/I<sub>2</sub> Lösung zustande kamen oder durch die thermische Behandlung bei 500 °C und einer damit einhergehenden möglichen Interaktion der Goldnanopartikel mit Silizium.

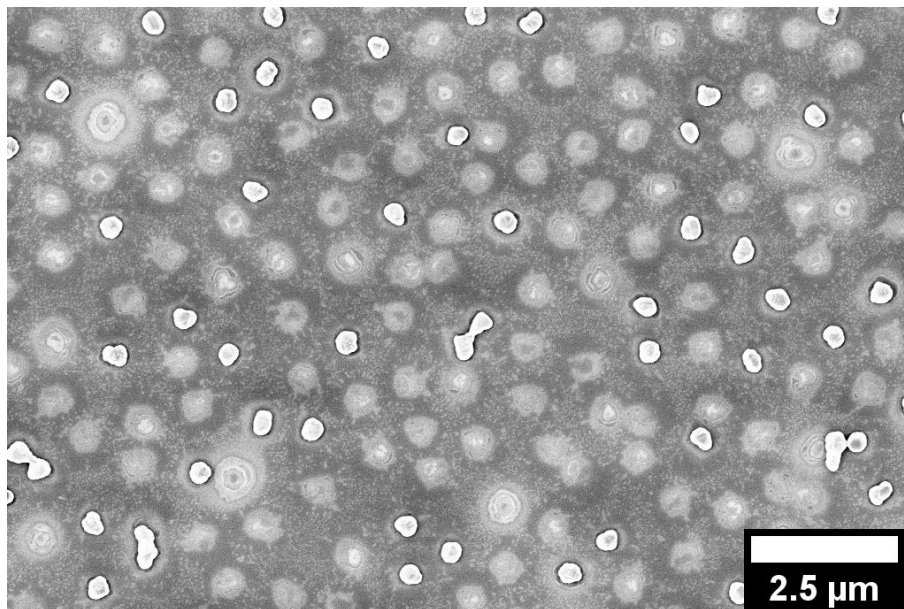


Abbildung 74: REM-Aufnahme von Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln auf Silizium mit Hilfe von PNIPAM. Die Goldnanopartikelanordnung wurde mit KI/I<sub>2</sub> Lösung behandelt.



Da das Metall-assistierte chemische Ätzen eine Metall-katalysierte Reaktion ist, steigt die Reaktionsrate mit erhöhter Goldkonzentration bzw. Anzahl an Goldpartikeln<sup>177</sup>. Dies führt zu unterschiedlichen Schichtdicken von pSi, wenn die Goldkonzentration nicht konstant ist. Die Gruppe um Cichoszewski untersuchte den Einfluss von Katalysatorkonzentration und Flusssäurekonzentration auf die beim MaCE ablaufenden Reaktionen<sup>177</sup>. Hierfür variierten sie die Katalysatorkonzentrationen von Palladiumchlorid im Bereich von 2,5 -100 mg/L und führten Ätzreaktionen mit verschiedenen HF-Konzentrationen durch. Sie fanden heraus, dass die Katalysatorkonzentration die Strukturierung der Si-Substrate während des MaCE-Prozesses beeinflusst. In Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration konnte die Bildung von porösem Silizium, von Makrostrukturen oder von glatten Si-Oberflächen (Elektropolieren) beobachtet werden.

In der nächsten Versuchsreihe wurde der Einfluss der Ätzzeit (30 min und 2 h) auf das Aussehen/Morphologie der resultierenden pSi Schichten bei einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,91 M untersucht. Während nach einer Ätzzeit von 30 Minuten kaum eine Strukturierung der Si-Substrate stattfand, war diese nach zwei Stunden deutlich zu erkennen (siehe Abbildung 75). Bei einer Reaktionszeit von 30 Minuten sanken weder kleine noch große Partikel in das Silizium ein. Auf der REM-Aufnahme und im Reflexionsspektrum war dagegen deutlich die Bildung von pSi zu erkennen. Die REM-Aufnahme zeigte die Nanoporen und die Analyse des Querschnitts der Probe ergab eine Schichtdicke von  $(265,8 \pm 17,1)$  nm. Die beiden Wiederholungsversuche ergaben laut REM-Aufnahmen Schichtdicken von  $(435,0 \pm 36,1)$  nm und  $(242,3 \pm 4,0)$  nm. Den Ergebnissen aus den REM-Aufnahmen stehen den Analyseenergebnissen aus den Spektren gegenüber. Die Auswertung der Spektren ergab Schichtdicken von 427 nm (1. Versuch), 502 nm (2. Versuch) und 597 nm (3. Versuch) sowie Porositäten von 12,7 % (1. Versuch), 17,0 % (2. Versuch) und 16,6 % (3. Versuch).

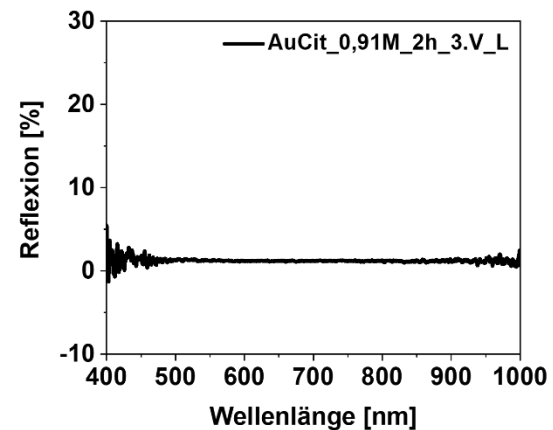
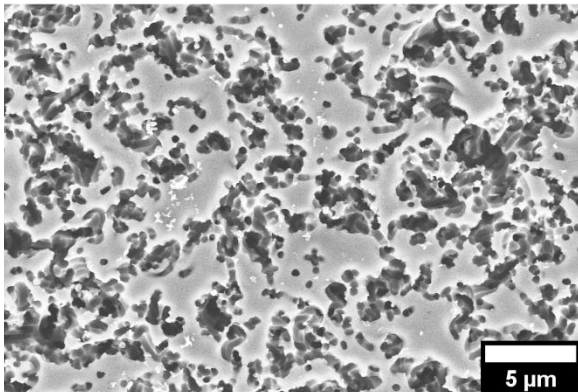
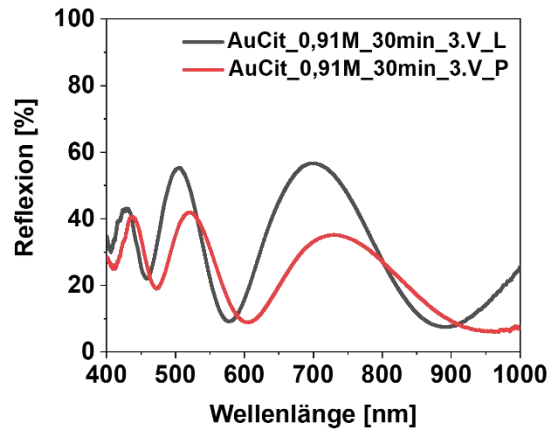
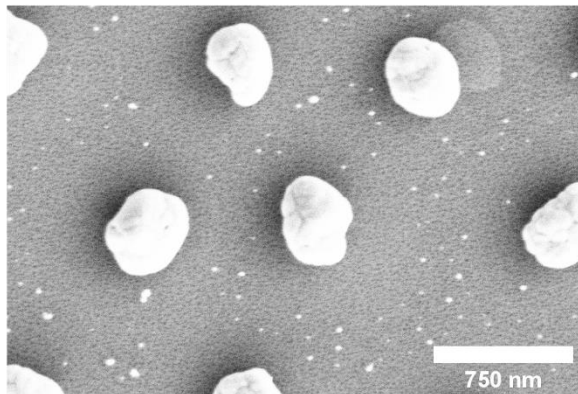


Abbildung 75: REM-Aufnahmen (links) und Reflexionsspektren (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot) von Goldnanopartikelanordnungen hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln nach dem Ätzen. Die Proben wurden für 30 min (oben) bzw. 2 h (unten) bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,91 M geätzt.

Nach zwei Stunden Reaktionszeit konnte kein Interferenzmuster in den Reflexionsspektren detektiert werden (Abbildung 75 unten rechts).

Auf glatten Oberflächen wie Silizium wird das Licht fast komplett reflektiert. Im Reflexionsspektrum war kein Signal zu erkennen und die Reflexion des eingestrahlt Lichtes betrug fast 0 %. Im Falle von pSi bilden sich durch konstruktive und destruktive Interferenz der an die Grenzflächen der porösen Schicht reflektierten Strahlen die typischen Fabry-Pérot Interferenzen. Hierfür müssen die Grenzflächen relativ glatt sein. Auf der in Abbildung 75 unten links gezeigten Oberfläche ist keine „intakte“ Oberfläche mehr zu erkennen. Diese Oberfläche hat die Strahlung stark gestreut. Die Verringerung der Streuung ist auf zwei Effekte zurückzuführen. Zum einen ist durch das MaCE eine pSi Schicht entstanden, welches einen anderen Brechungsindex besitzt als das darunter liegende Silizium. Das Licht wird dadurch in den beiden Schichten unterschiedlich gestreut. In diesem Fall entstehen zwei phasenverschobene

Lichtwellen, die sich gegenseitig auslöschen. Dieses Verhalten wird ebenfalls bei antireflektierenden Oberflächen genutzt<sup>178</sup>. Der andere Effekt ist, dass die Oberfläche stark zerstört ist. Dadurch wird das Licht zusätzlich über verschiedene Winkel stark gestreut.

Vereinzelt wurde beobachtet, dass einige Goldnanopartikel in das Substrat eingesunken sind. Die Mehrheit der Partikel sind hingegen über die Substratoberfläche gewandert und haben einen Großteil der Oberfläche zerstört bzw. abgetragen. Die Triebkraft für die Wechselwirkungen der Partikel mit der Substratoberfläche lag vermutlich in der Bildung von Wasserstoffblasen, die während der Reaktion beobachtet wurden.

In Tabelle 8 sind die ermittelten porösen Siliziumschichtdicken und Porositäten aus den REM-Aufnahmen und aus den Reflexionsspektren von drei verschiedenen Wasserstoffperoxidkonzentrationen gegenübergestellt. Mit aufsteigender Wasserstoffperoxidkonzentration und steigender Reaktionszeit nahmen die Schichtdicken und Porositäten der resultierenden pSi-Schichten zu. Die mittels REM bestimmten Schichtdicken betragen nach einer Stunde Ätzzeit ( $198,2 \pm 4,1$ ) nm [0,16 M], ( $377,6 \pm 117,9$ ) nm [0,48 M] und ( $2459,2 \pm 582,2$ ) nm [0,91 M]. Die mittels SLIM kalkulierten Porositäten betragen nach einer Stunde Ätzzeit 17,5 % [0,48 M] und ( $36,4 \pm 1,3$ ) nm [0,91 M]. Die Wasserstoffperoxidkonzentrationen von 0,16 M und 0,48 M waren zu niedrig, um ein Einsinken der Partikel zu bewirken. Eine Erhöhung der Konzentration auf 0,91 M hingegen führte in den Ätzversuchen zu einem Einsinken der Goldnanopartikel in das Si-Substrat. Die Variation der Reaktionszeit zeigte, dass sich in der ersten halben Stunde zunächst eine poröse Siliziumschicht bildete, nach einer Stunde die Partikel in das Substrat einsanken und eine Reaktionszeit von zwei Stunden zu einer Zerstörung der Oberfläche (vermutlich durch die Interaktion von Wasserstoffblasen mit den Goldnanopartikeln und der Oberfläche) führte. Abweichungen zwischen den Versuchen waren vermutlich auf Goldnanopartikelkonzentrationsunterschiede zwischen den Proben zurückzuführen. Es hat sich gezeigt, dass sich bei Verwendung von geringeren Wasserstoffperoxidkonzentrationen pSi bildete und folglich ein Abtransport von Silizium stattfand. Mit fortschreitender Reaktionszeit bzw. Erhöhung der Wasserstoffperoxidkonzentration trat der Effekt des Elektropolierens (Einsinken der Nanopartikel) auf. Ein Vergleich der Porositäten der pSi Schichten bei einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,91 M

zeigte nach 30 Minuten eine durchschnittliche Porosität von  $(15,4 \pm 1,9)$  % und nach einer Stunde von  $(36,4 \pm 1,3)$  %. Der Grund für die signifikante Änderung der Porosität bei gleicher Wasserstoffperoxidkonzentration konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig aufgeklärt werden. Eine Unwägbarkeit dabei ist, dass sobald die Partikel in das Substrat sinken (wie es bei einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,91 M nach einer Stunde der Fall ist), die Porositäten mit der Bruggemann Näherung aufgrund der verschiedenen Porengrößen in den Si-Substraten nicht mehr verlässlich kalkuliert werden können.

Der Vergleich der SLIM-Resultate mit den Ergebnissen aus den REM-Aufnahmen hat gezeigt, dass die Bestimmung der Schichtdicken und Porositäten mittels SLIM aus den Reflexionsspektren herausfordernd ist. Die SLIM ist jedoch geeignet, um die Bildung von porösem Silizium nachzuweisen und verschiedene Proben miteinander in Relation zu setzen. Aufgrund dieses Umstandes werden die Werte, welche mit SLIM ermittelt wurden, in der weiteren Arbeit übersichtshalber in den Tabellen aufgeführt, jedoch nicht weiter im Text diskutiert.

*Tabelle 8: Überblick der Schichtdicken (REM und SLIM kalkuliert) und Porositäten (SLIM kalkuliert) von pSi das durch MaCE von verschiedenen AuCit-Anordnungen hergestellt wurde. Die Werte für die Schichtdicken und Porositäten der jeweiligen Wasserstoffperoxidkonzentrationen wurden gemittelt.*

Probe <sup>a</sup>	Anzahl Versuche	pSi Schichtdicke (REM) [nm]	pSi Schichtdicke (Kalk.) [nm]	Porosität (Kalk.) [%]
AuCit_0,16M_1h	1	198,2 ± 4,1	/	/
AuCit_0,48M_1h	1	377,6 ± 117,9	771,0	17,5
AuCit_0,91M_30min	3	314,4 ± 85,8	508,7 ± 69,6	15,4 ± 1,9
AuCit_0,91M_1h	3	2459,2 ± 582,2	3290,0 ± 781,7	36,4 ± 1,3

<sup>a</sup>: Die Proben wurden entsprechend der verwendeten Goldnanopartikel, der Wasserstoffperoxidkonzentration, der Reaktionszeit und dem Versuch abgekürzt. Dies wird an Probe AuCit\_0,16M\_1h erläutert: AuCit bezeichnet Goldnanopartikel hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln; 0,16M ist die verwendete Wasserstoffperoxidkonzentration; 1 h ist die Reaktionszeit.

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit denen aus der Literatur zeigt deutliche Unterschiede<sup>176</sup>. Das Ziel der Gruppe um Kong war es, Poren in der Größe der hergestellten Nanodisks zu generieren. Sie nutzten dazu verschiedene Wasserstoffperoxidkonzentrationen im Bereich von 0,16 M – 1,43 M bei einer konstanten Fluorwasserstoffkonzentration von 13,5 M. Kong stellte fest, dass mit steigender Wasserstoffperoxidkonzentration die Ätzrate stieg. Darüber hinaus fanden

sie heraus, dass sich die Nanodisks mit steigender Wasserstoffperoxidkonzentration nicht mehr ausschließlich vertikal, sondern horizontal im Substrat bewegten. Außerdem zeigten sie, dass mit einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M nach 65 min vertikal geätzte Poren mit einer Tiefe von bis zu 5,4  $\mu\text{m}$  hergestellt werden können. Die in dieser Arbeit beobachteten Ergebnisse unterscheiden sich von diesen publizierten Daten. Bei Wasserstoffperoxidkonzentrationen von 0,16 M bzw. 0,48 M konnte lediglich an vereinzelt Stellen ein Einsinken der Goldnanopartikel festgestellt werden. Die Erhöhung der Konzentration auf 0,91 M bewirkte ein Einsinken der Partikel. Jedoch führte es auch zur Entstehung von Wasserstoffblasen, welche die Zerstörung der Substratoberfläche förderte. Die Hauptgründe für die unterschiedlichen Ergebnisse zwischen dieser Arbeit und denen aus der Literatur sind dabei vermutlich auf die eingesetzten Goldkonzentrationen und Partikelformen zurückzuführen. Durch die Herstellung der Anordnungen mit Hilfe einer photoresistiven Maske und anschließender Goldbedampfung konnte die Gruppe Kong die Partikelkonzentration konstant halten. Darüber hinaus wurden von Kong et al. Nanodisks mit Durchmessern von etwa 400 nm und einer Höhe von 23 nm für die Ätzversuche genutzt. In dieser Arbeit wurden Gold-Halbschalen mit Durchmessern von  $(377,6 \pm 13,2)$  nm eingesetzt, die ein anisotropes Ätzverhalten zeigten.

## Metall-assistiertes chemisches Ätzen der AuCit-Ag-Kern-Schale Anordnungen

Zuerst wurde das Verhalten der AuCit-Ag Anordnungen, hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln mit anschließender Silberschalenwachstum, bei einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M bzw. 0,48 M für eine Stunde untersucht. Es wurden abweichende Ergebnisse zwischen den einzelnen Versuchen, die dreimal durchgeführt wurden, festgestellt. In Versuch 1 (Abbildung 76) wurde kein Einsinken der hemisphärischen NP beobachtet. In der REM-Aufnahme und im Reflexionsspektrum war die Bildung von porösem Silizium zu erkennen. Das Spektrum zeigte das charakteristische Fabry-Pérot Interferenzmuster an Luft. In Pentan verschob sich die spektrale Lage der Interferenzmaxima. Die Analyse des Querschnitts der Probe mittels REM ergab eine Schichtdicke von  $(358,0 \pm 29,7)$  nm (Appendix Abbildung 135).

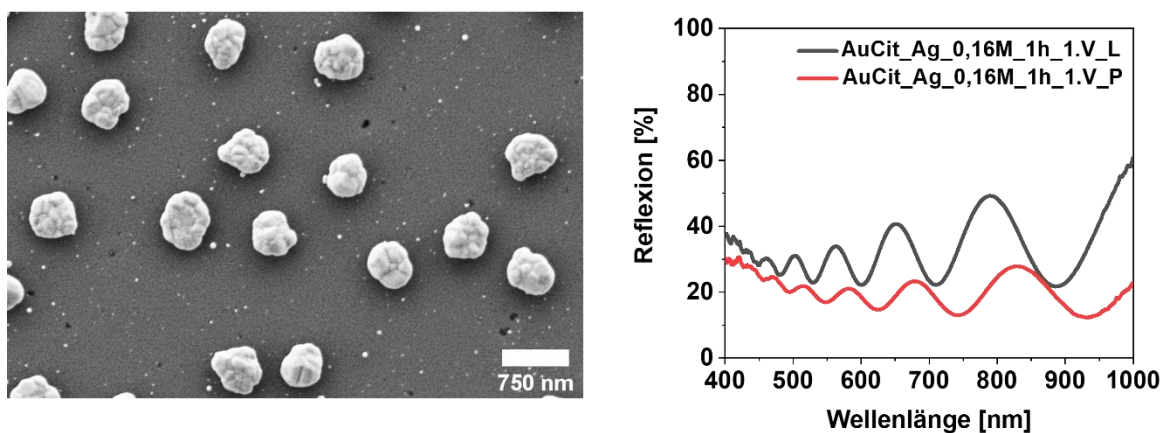
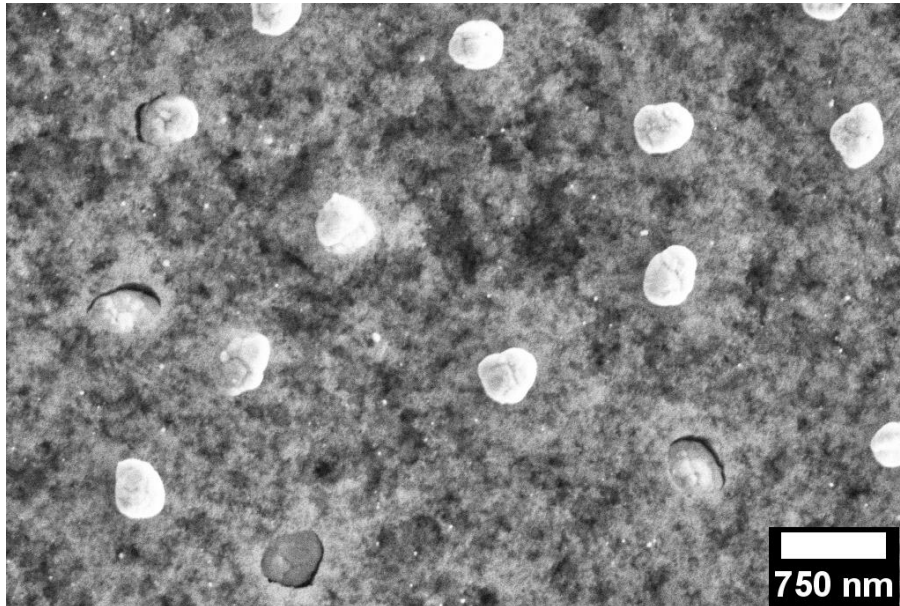


Abbildung 76: REM-Aufnahme (links) und Reflexionsspektren (rechts) an Luft (schwarz) und Pentan (rot) von Goldnanopartikel mit Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt.

Im Reflexionsspektrum des Wiederholungsversuches war kein Interferenzmuster erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass die Substratoberfläche während der Reaktion oder im Anschluss beim Säubern, zerstört wurde. Ein Vergleich der REM-Aufnahmen des ersten Versuches (Abbildung 76) und des Wiederholungsversuches (Abbildung 77) zeigte, dass sich im Wiederholungsversuch die Oberfläche des Substrates nach der Reaktion verändert hat. Im Vergleich zum ersten Versuch scheint die Oberfläche

der Probe weitaus inhomogener zu sein. Darüber hinaus sind die Nanopartikel zum Teil in das Substrat eingesunken. Der Grund hierfür müsste in weiteren Untersuchungen ermittelt werden.



*Abbildung 77: REM-Aufnahme von AuCit-Ag-Kern-Schale Anordnungen auf Si-Substraten nach dem Ätzen. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt.*

Beim 3. Versuch wurde wieder kein Einsinken der Nanopartikel in das Substrat festgestellt. Die Analyse der Schichtdicke des porösen Siliziums mittels REM ergab jedoch einen Wert von  $(1261,0 \pm 32,9)$  nm (Appendix: Abbildung 137). Parameter wie die Reaktionszeit, Temperatur und Konzentration in der Ätzlösung wurden konstant gehalten. Es wird daher davon ausgegangen, dass sich die Gold/Silber-Konzentrationen auf den Substraten bzw. die AuCit-Ag Konzentrationen unterscheiden und es so zu unterschiedlichen Ergebnissen nach dem Ätzen gekommen ist.

Im Anschluss wurde das Verhalten der AuCit-Ag Anordnungen bei einer höheren Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,48 M untersucht. Im ersten Versuch lag die Substratoberfläche nach einer Stunde stark beschädigt vor (Appendix Abbildung 138). Es hat sich eine Kraterstruktur gebildet und vereinzelt waren die „Eintrittslöcher“ der hexagonal angeordneten Nanopartikel zu sehen. In den Reflexionsspektren konnte kein Interferenzmuster gesehen werden. In den Versuchen 2 und 3 konnte kein

Einsinken der hemisphärischen Nanopartikel in das Substrat (siehe Appendix Abbildung 139 und Abbildung 140) festgestellt werden. Die Schichten des pSi waren laut REM für den zweiten Versuch ( $2535 \pm 143,3$ ) nm und für den dritten Versuch ( $1371,7 \pm 36,7$ ) nm dick.

Es scheint einen Trend zu geben, dass mit steigender Wasserstoffperoxidkonzentration die Schichtdicken des porösen Siliziums zunehmen. Ein Vergleich der pSi Schicht dieses Systems mit denen aus der Ätzung mit AuCit-Anordnungen erhaltenen bei gleicher Wasserstoffperoxidkonzentration zeigte eine größere Schichtdicke für die Kern-Schale Anordnungen. Aus der Literatur sind bisher keine MaCE-Reaktionen von Gold-Kern-Silber-Schale Partikel bekannt, um diesen Trend bestätigen zu können. Es finden sich zu diesem Thema ausschließlich Berichte von Gold-Silber Doppellagen und ihrem Einsatz zur Herstellung von Siliziumnanodrähten<sup>179,180</sup>. In der Literatur wurden die Doppellagen eingesetzt, um hexagonal angeordnete Siliziumnanodrähte zu synthetisieren und diese sollten im Weiteren für die Anfertigung von Solarzellen dienen. Gold- und Silberfilme sind weitverbreitete Metalle für die Herstellung von Siliziumnanodrähten<sup>179</sup>. Die Doppellagen wurden eingesetzt, um den Fertigungsprozess der Nanodrähte zu optimieren. Ein reiner Silberfilm ist während des Ätzens nicht chemisch stabil und löst sich auf. Hier wurden Doppellagen benutzt, bei denen der chemisch stabile Goldfilm als Grundgerüst diente und die zusätzlichen Silberpartikel die Ätzrate erhöhte.

Als letzte Wasserstoffperoxidkonzentration für dieses System wurde 0,7 M gewählt. Es wurde eine geringere Konzentration als bei den AuCit-Anordnungen gewählt, da das zusätzliche Silber die Bildung von pSi im Vergleich zu den schalenlosen Nanopartikeln erhöhte. Während des Ätzens wurde vereinzelt die Bildung von Blasen beobachtet. Um eine potenzielle erhöhte Blasenbildung zu vermeiden, wurde die Wasserstoffperoxidkonzentration unter 0,91 M gehalten.

Bei dieser Wasserstoffperoxidkonzentration wurden erneut unterschiedliche Einsinkverhalten der Nanopartikel in das Substrat zwischen den einzelnen Versuchen festgestellt. In Versuch 2 wurde kein Einsinken der Partikel in das Substrat beobachtet. Für die Versuche 1 und 3 wurden vereinzelt Areale gefunden, in denen die Nanopartikel in das Substrat eingesunken sind (Abbildung 78).



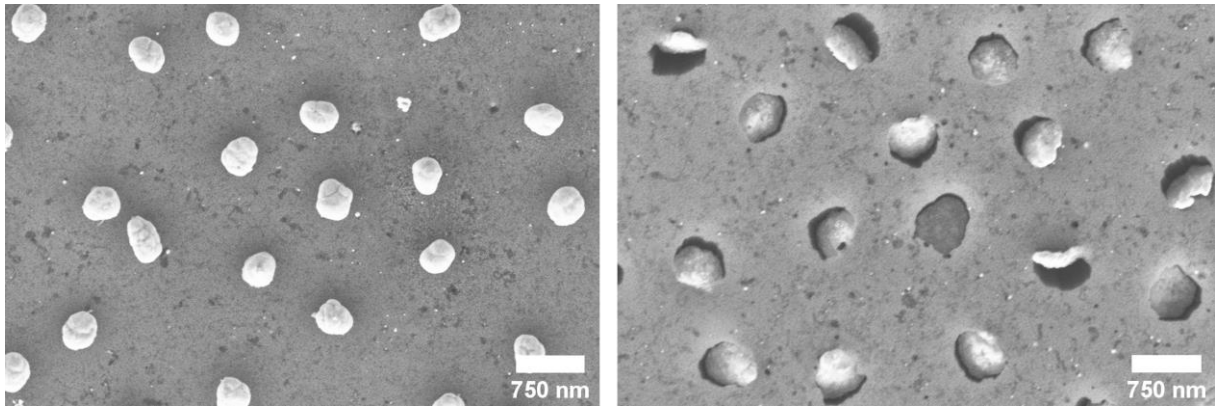


Abbildung 78: REM-Aufnahme von AuCit-Ag Kern-Schale Anordnungen nach dem Ätzen. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,7 M geätzt. Gezeigt sind verschiedene Areale der selben Probe.

Vergleicht man die Schichtdicken des gebildeten pSi miteinander fällt wieder auf, dass diese zwischen den Wiederholungsversuchen erheblich voneinander abweichen. Während die Schichtdicke bei Versuch 1 mit  $(2854,7 \pm 133,4)$  nm am höchsten war, verringerte sie sich in den Folgeversuchen erheblich und betrug in Versuch 2 noch  $(2206,0 \pm 68,6)$  nm und  $(1047,2 \pm 45,6)$  nm in Versuch 3.

Als zweiter Parameter wurde die Reaktionszeit in den Ätzversuchen variiert. Dazu wurde die Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,7 M gewählt und Reaktionszeiten von 30 Minuten bzw. von zwei Stunden getestet. Nach 30 min Reaktionszeit wurden für alle Proben übereinstimmende Ergebnisse beobachtet. Es konnte kein Einsinken der Kern-Schale Partikel in das Substrat festgestellt werden. Die Bildung der pSi Schicht erfolgte für die drei Proben in ähnlichem Umfang und betrug nach 30 min zwischen  $(1132,3 \pm 3,4)$  nm und  $(1489,7 \pm 23,2)$  nm.

Eine Erhöhung der Reaktionszeit auf zwei Stunden führte zu einer deutlich stärkeren Interaktion der Partikel mit dem Substrat wie in Abbildung 79 zu sehen ist. Während die Substratoberfläche in Versuch 3 vermutlich durch die Nanopartikel und die Wasserstoffblasen komplett zerstört wurde, konnte man in den REM-Aufnahmen der Versuche 1 und 2 Ansätze des hexagonalen Musters erkennen. Die Partikel sind dabei in das Substrat eingesunken und haben sich ebenfalls über das Substrat bewegt. Die Bewegungen der Nanopartikel über die Substratoberfläche und deren Interaktion mit der Substratoberfläche könnten in der Folge zur Ausbildung einer Kraterstruktur geführt haben.

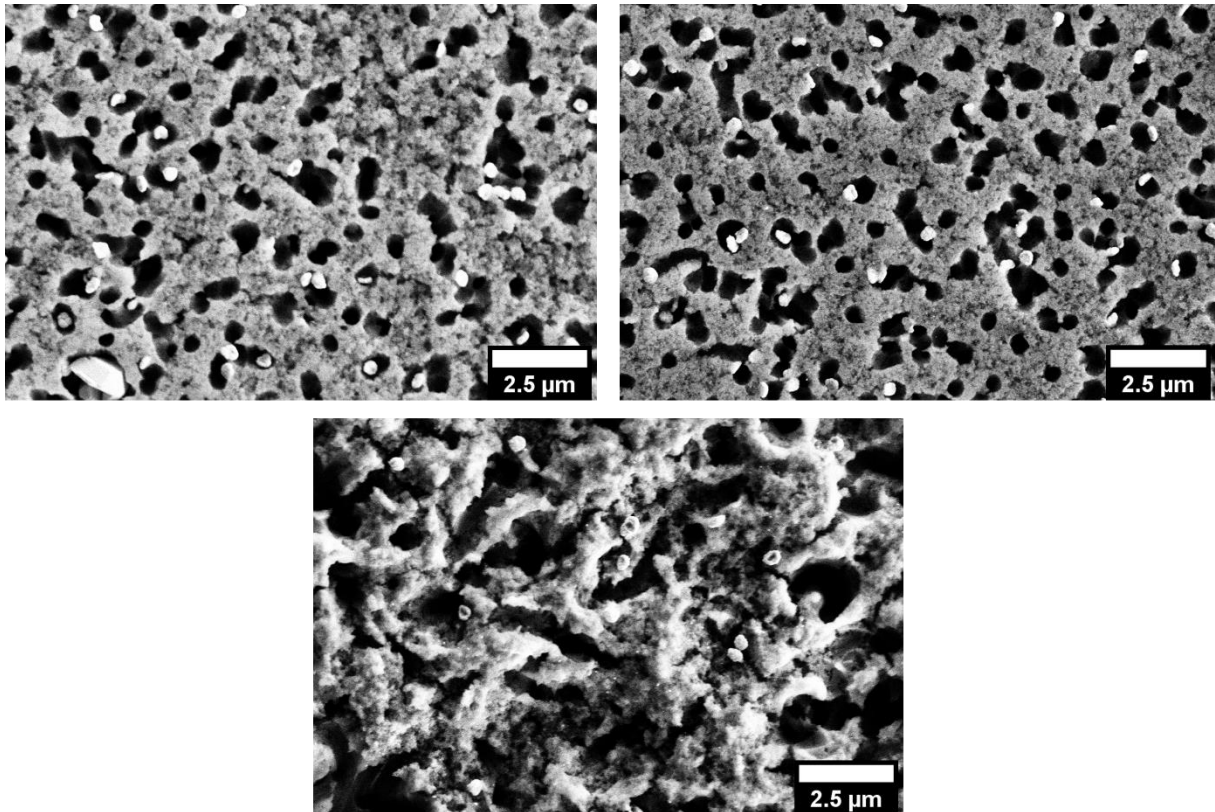


Abbildung 79: REM-Aufnahme (links oben) von AuCit-Ag Kern-Schale Anordnungen nach dem Ätzen. Die Probe wurde für zwei Stunden bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,7 M geätzt. REM-Aufnahmen der Wiederholungsversuche (oben rechts; unten).

Trotz einer deutlich sichtbaren Kraterstruktur wurden in den Reflexionsspektren von Versuch 1 und 2 Interferenzmuster beobachtet. Die anschließende Untersuchung des Querschnitts der Proben mittels REM ergab Schichtdicken von  $(3303,3 \pm 67,8)$  nm und  $(3478 \pm 38,5)$  nm.

Die Untersuchung der AuCit-Ag-Anordnungen hat gezeigt, dass mit zunehmender Wasserstoffperoxidkonzentration und zunehmender Reaktionszeit die poröse Siliziumschicht wuchs (Tabelle 9; Werte gemittelt; Abbildung 80) und die Nanopartikel zum Teil in das Substrat einsanken.

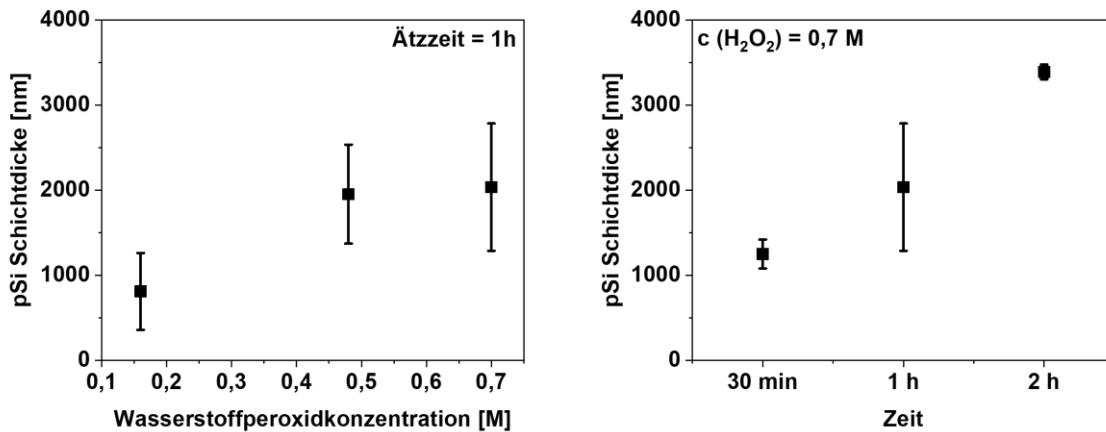


Abbildung 80: Entwicklung der pSi Schichtdicken mit zunehmender Wasserstoffperoxidkonzentration für die AuCit-Ag Nanopartikelanordnungen auf Si-Substraten nach dem Ätzen bei einer Ätzzeit von 1h (links) und bei konstanter Wasserstoffperoxidkonzentration (0,7 M) über die Zeit (rechts).

Die Dicke der pSi Schichten erhöhte sich nach einer Stunde Reaktionszeit von  $(809,5 \pm 451,5)$  nm [0,16 M], zu  $(1953,5 \pm 581,8)$  nm [0,48 M] und schließlich  $(2036,0 \pm 747,6)$  nm [0,7 M]. Die pSi Schichtdicke nahm darüber hinaus ebenfalls bei konstanter Wasserstoffperoxidkonzentration [0,91 M] mit der Zeit zu: von  $(1249,4 \pm 169,9)$  nm nach 30 Minuten zu  $(3390,7 \pm 87,4)$  nm nach zwei Stunden. Die Wasserstoffperoxidkonzentrationen von 0,16 M und 0,48 M waren zu gering, um ein Einsinken der AuCit-Ag Nanopartikel in das Substrat zu erreichen. Bei einer Konzentration von 0,7 M wurde beobachtet, dass in vereinzelt Arealen die Nanopartikel in das Substrat sanken. Eine Erhöhung der Reaktionszeit zeigte eine gesteigerte Bildung von pSi. Der Vergleich der Ergebnisse aus den Ätzversuchen der AuCit-Ag Kern-Schale Nanopartikeln, mit denen der AuCit Nanopartikel zeigte, dass der Zusatz von Silber in Form der Schale zu einer deutlichen stärkeren Bildung von porösem Silizium führte. Es wurde jedoch nicht festgestellt, dass das zusätzliche Silber zu einem Einsinken der Nanopartikel bei Verwendung von niedrigeren Wasserstoffperoxidkonzentrationen führte.

Tabelle 9: Überblick der Schichtdicken (REM und Kalkuliert) und Porositäten (Kalkuliert) der pSi von verschiedenen AuCit-Ag-Kern-Schale-Anordnungen. Die Werte für die Schichtdicken und Porositäten der jeweiligen Wasserstoffperoxidkonzentrationen wurden gemittelt.

Probe <sup>a</sup>	Anzahl Versuche	pSi Schichtdicke (REM) [nm]	pSi Schichtdicke (Kalk.) [nm]	Porosität (Kalk.) [%]
AuCit_Ag_0,16M_1h	2	809,5 ± 451,5	1418,5 ± 469,5	21,9 ± 7,1
AuCit_Ag_0,48M_1h	2	1953,5 ± 581,8	2763,5 ± 864,5	29,2 ± 1,4
AuCit_Ag_0,70M_30min	3	1249,4 ± 169,9	1838,3 ± 145,1	27,2 ± 3,7
AuCit_Ag_0,70M_1h	3	2036,0 ± 747,6	2730,7 ± 939,6	36,3 ± 4,4
AuCit_Ag_0,70M_2h	2	3390,7 ± 87,4	4190,5 ± 17,5	50,4 ± 1,9

<sup>a</sup>: Die Proben wurden entsprechend der verwendeten Goldnanopartikel, der Wasserstoffperoxidkonzentration, der Reaktionszeit und dem Versuch abgekürzt. Dies wird an Probe AuCit\_Ag\_0,16M\_1h erläutert: AuCit bezeichnet Goldnanopartikel hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln; 0,16M ist die verwendete Wasserstoffperoxidkonzentration; 1 h ist die Reaktionszeit. Die Abkürzung Ag steht für Silber und bedeutet, dass die Nanopartikel eine Silberschale besitzen.

## Metall-assistiertes chemisches Ätzen der TCG-Anordnungen

In diesem Kapitel wurde das Verhalten von sphärischen Goldnanopartikeln mit Größen von  $(210,0 \pm 16,9)$  nm beim MaCE von Si-Substraten untersucht. Diese Partikel wurden aus PNIPAM und Tetrachloridogoldsäure (Kapitel 3.1.4) hergestellt.

Wie bereits in den Kapiteln zuvor wurden zunächst die Wasserstoffperoxidkonzentrationen von 0,16 M bzw. 0,48 M im Hinblick auf ein Einsinken der TCG-Nanopartikel in das Substrat und die Bildung von pSi getestet. Nach einer Stunde bei einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M sanken kleinere Goldnanopartikel vollständig und größere Nanopartikel vereinzelt in das Si-Substrat (Abbildung 81 links) ein. Die Auswertung der pSi Schichten ergab Schichtdicken zwischen  $(465,3 \pm 10,6)$  nm und  $(850,3 \pm 76,8)$  nm. Eine Erhöhung der Wasserstoffperoxidkonzentration auf 0,48 M resultierte in vermehrten Bewegungen der Nanopartikel über die Substratoberfläche während des Ätzens (Abbildung 81 rechts). Durch die erhöhte Reaktionszeit könnten vermehrt Wasserstoffblasen entstanden sein. Aufgrund ihrer Interaktion mit den Goldnanopartikeln und dem Silizium könnte die Oberfläche beschädigt worden sein. In den Wiederholungsversuchen für die Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,48 M wurde ebenfalls eine Zerstörung der Substratoberfläche beobachtet. Die Reflexionsspektren von Versuch 1 und 2 zeigten keine Interferenzen (Appendix Abbildung 155). Versuch 3 zeigte Interferenzmaxima an Luft und die Verschiebung ihrer spektralen Lage in Pentan (Appendix Abbildung 156).

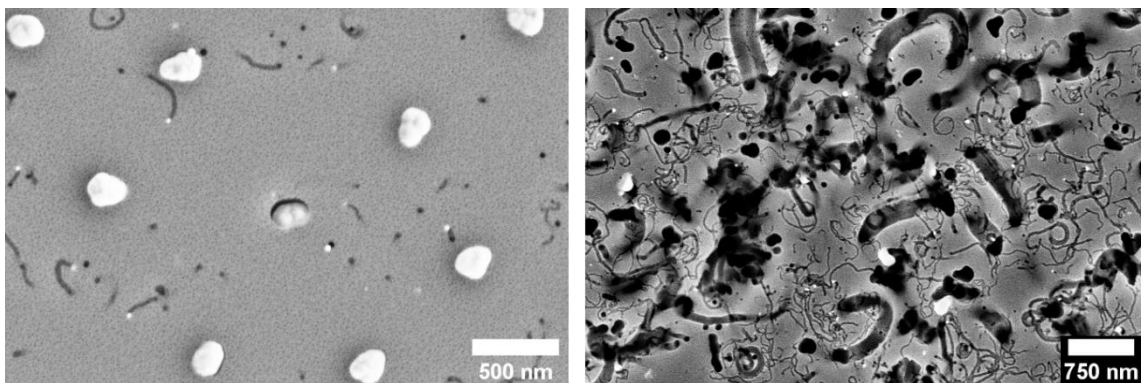


Abbildung 81: REM-Aufnahmen von TCG-Nanopartikelanordnungen nach dem Ätzen. Die Proben wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M (links) bzw. 0,48 M (rechts) geätzt.

Es hat sich gezeigt, dass die Nanopartikel bei einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M nicht in das Substrat sanken. Bei einer Konzentration von 0,48 M haben sich vermehrt Wasserstoffblasen gebildet und ihre Interaktion mit den Nanopartikeln zerstörte die Substratoberfläche. Aus diesen Gründen wurde als letzte Wasserstoffperoxidkonzentration 0,32 M gewählt.

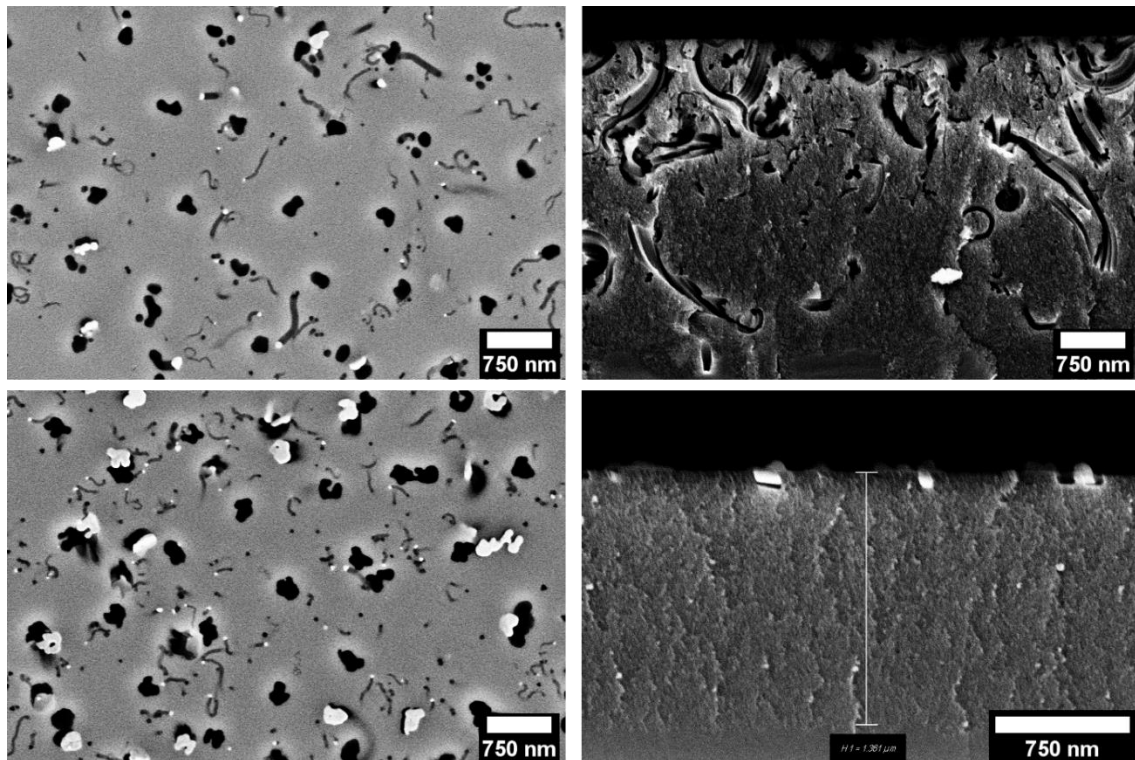


Abbildung 82: REM-Aufnahme (links) und REM-Aufnahme (rechts) des Querschnittes von TCG-Nanopartikelanordnungen nach dem Ätzen. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,32 M (oben) geätzt. REM-Aufnahmen der Wiederholungsmessung (unten).

Nach einer Stunde sank ein Teil der Nanopartikel in das Substrat und andere Partikel bewegten sich über die Substratoberfläche. Die Ätzrate zwischen den einzelnen Versuchen unterschieden sich dabei, wie der Vergleich, der mittels REM bestimmten pSi Schichtdicken zeigt. Der Schichtdicke von  $(3197,3 \pm 145,2)$  nm im ersten Versuch steht eine Schichtdicke von  $(1361,7 \pm 8,2)$  nm im zweiten Versuch gegenüber. Dieser Unterschied kann erneut mit der unterschiedlichen Goldkonzentrationen auf den Trägern begründet werden. In den Querschnitts REM-Aufnahmen von Versuch 1 (Abbildung 82 oben rechts) ist zu sehen, dass die Partikel, sobald sie in das Substrat gesunken sind, sich nicht mehr vertikal in dem Si-Substrat bewegten, sondern sich in

zufälliger Ordnung im Substrat verteilen. Die Bildung von Wasserstoffblasen könnte ein Grund für dieses Verhalten sein. Während der Reaktion entstand Wasserstoff. Dieser sammelte sich in Form einer Blase zunächst an der Si-Substratoberfläche an. Ab einer bestimmten Größe der Blasen wurde beobachtet, dass die Blase von der Substratoberfläche zur Oberfläche der Reaktionslösung stieg. Dies könnte eine Erschütterung verursacht haben, welche zur Richtungsänderung der Nanopartikel führte<sup>176</sup>. Ein anderer Grund könnte das Auftreten von Van-der-Waals-Kräften zwischen Metallkatalysator und Si-Substrat sein<sup>176</sup>. Eine weitere Möglichkeit für dieses Verhalten könnte in der Form der Partikel zu finden sein. Da diese nicht durchweg sphärisch waren, könnte ihre Anisotropie zur Bewegung während der Reaktion beigetragen haben. Welcher der genannten Effekte beteiligt bzw. dominant war, muss in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

Um den Einfluss der Ätzzeit auf den MaCE-Prozess zu untersuchen, wurde eine Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,32 M gewählt. Die Versuche 2 und 3 zeigten nach 30 min Reaktionszeit in den Reflexionsspektren keine verwertbaren Interferenzmuster. Dies weist auf eine Zerstörung der Substratoberfläche hin und zusätzliche REM-Aufnahmen bestätigten diese Hypothese (Appendix Abbildung 152). Das Reflexionsspektrum von Versuch 1 hingegen zeigte deutliche Interferenzen wie in Abbildung 83 zu sehen ist.

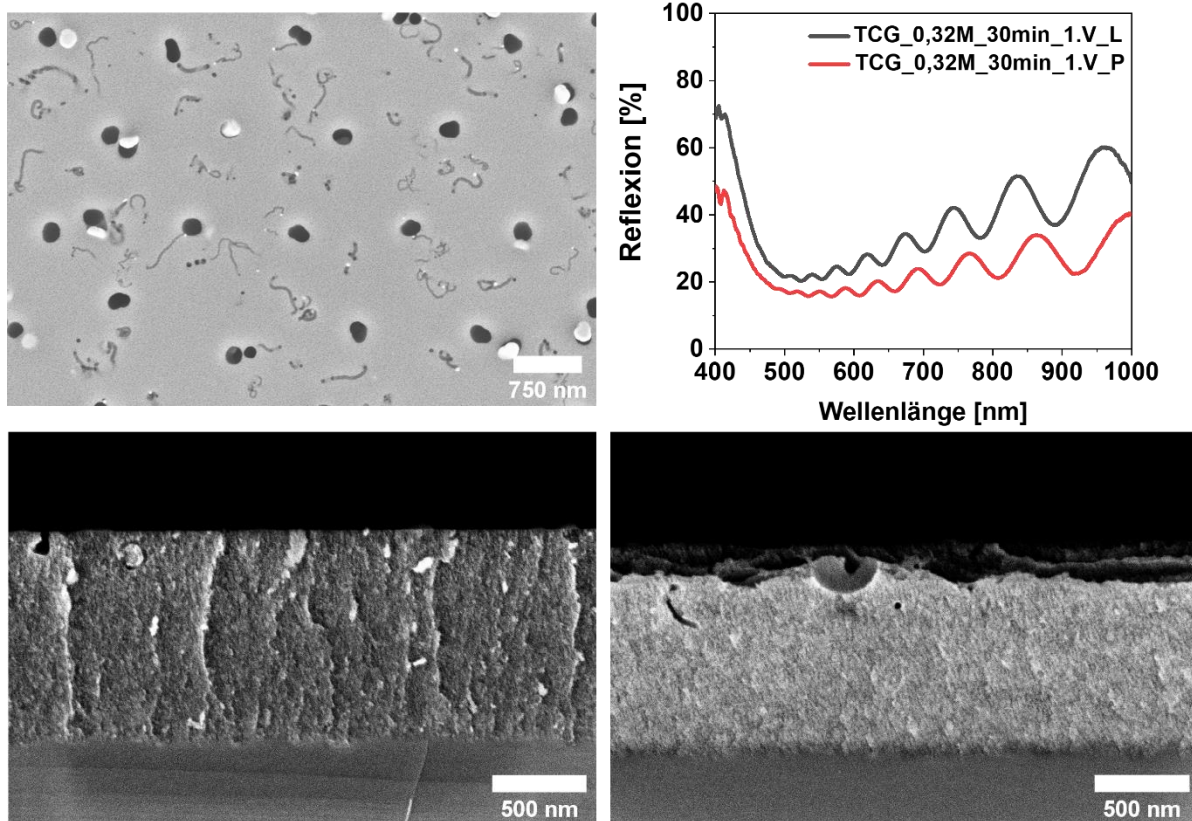


Abbildung 83: REM-Aufnahme (links oben) und Reflexionsspektren (rechts oben) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot) von TCG-NP-Anordnung nach dem Ätzen. Die Probe wurde für 30 Minuten bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,32 M geätzt. Zusätzliche REM-Aufnahmen vom Querschnitt der Probe (unten) an verschiedenen Stellen zeigen, dass die pSi Schicht inhomogen ist.

Eine Analyse der Proben mittels REM ergab, dass die Partikel nach 30 min zum Teil in das Substrat gesunken waren. Dies kann aus der Bildung von hexagonal angeordneten Löchern in Abbildung 83 (oben links) geschlossen werden. Die Querschnitts REM-Aufnahmen zeigten unterschiedliche Strukturen der Substratoberfläche. Abbildung 83 zeigt zwei verschiedene Bereiche derselben Probe, die das verdeutlichen. Während in der linken Aufnahme die pSi Schicht von beiden Seiten klar abgegrenzt war, und somit die Schichtdicke genau bestimmt werden konnte, war dies in der rechten Aufnahme nicht der Fall. Die rechte Aufnahme zeigte eine stark beschädigte Substratoberfläche, bei der Teile des Siliziums abgetragen waren. Somit war eine Analyse der Schichtdicke unmöglich. An diesem Beispiel wird deutlich, dass das Ätzverhalten nicht nur zwischen den NP-Anordnungen unterschiedlich ausfallen kann, sondern auch innerhalb einer NP-Anordnung.



Eine Erhöhung der Reaktionszeit auf zwei Stunden hatte zur Folge, dass die Substratoberfläche der Proben zerstört wurde (Appendix Abbildung 154).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit steigender Wasserstoffperoxidkonzentration und steigender Reaktionszeit vermehrt pSi gebildet wurde (siehe Tabelle 10) und die Partikel in das Substrat einsanken. Die durchschnittlichen pSi Schichtdicken nahmen nach einer Stunde Ätzzeit von  $(693,6 \pm 156,8)$  nm [0,16 M], zu  $(2279,5 \pm 917,8)$  nm [0,32 M] zu und schließlich  $(1445,0 \pm 52,8)$  nm [0,48 M] ab. Die niedrigere pSi Schichtdicke bei einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,48 M war vermutlich auf eine geringere Goldkonzentration auf der Probe zurückzuführen. In diesem Fall war die optimale Wasserstoffperoxidkonzentration für das Einsinken der Goldnanopartikel in die Si-Substrate im Bereich von 0,16 - 0,48 M. Im Vergleich mit den vorangegangenen beiden Nanopartikelanordnungen (AuCit und AuCit-Ag) waren die pSi Schichten bei Wasserstoffperoxidkonzentrationen von 0,16 M und 0,48 M deutlich höher. Darüber hinaus fand ein Einsinken der Goldnanopartikel bei deutlich geringeren Wasserstoffperoxidkonzentrationen statt. Um eine Begründung für dieses Verhalten zu finden, müssen weitere Untersuchungen erfolgen.

*Tabelle 10: Überblick der Schichtdicken (REM und SLIM) und Porositäten (SLIM) der pSi das durch MaCE von verschiedenen TCG-Anordnungen erhalten wurden. Die Werte für die Schichtdicken und Porositäten der jeweiligen Wasserstoffperoxidkonzentrationen wurden gemittelt.*

Probe <sup>a</sup>	Anzahl Versuche	pSi Schichtdicke (REM) [nm]	pSi Schichtdicke (Kalk.) [nm]	Porosität (Kalk.) [%]
TCG_0,16M_1h	2	$693,6 \pm 156,8$	$1309,5 \pm 268,5$	$19,9 \pm 2,4$
TCG_0,32M_30min	1	$1021,9 \pm 37,4$	1692,0	15,0
TCG_0,32M_1h	2	$2279,5 \pm 917,8$	$3424,0 \pm 1194,0$	$22,2 \pm 1,6$
TCG_0,48M_1h	1	$1445,0 \pm 52,8$	2104,0	24,5

<sup>a</sup>: Die Proben wurden entsprechend der verwendeten Goldnanopartikel, der Wasserstoffperoxidkonzentration, der Reaktionszeit und dem Versuch abgekürzt. Dies wird an Probe TCG\_0,16M\_1h erläutert: TCG bezeichnet Goldnanopartikel hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure; 0,16M ist die verwendete Wasserstoffperoxidkonzentration; 1 h ist die Reaktionszeit.

## Metall-assistiertes chemisches Ätzen der TCG-Ag-Anordnungen

In Abbildung 84 sind die REM-Aufnahmen von TCG-Ag Anordnungen nach der Reaktion bei einer Wasserstoffperoxidkonzentrationen von 0,16 M bzw. 0,48 M dargestellt. Nach einer Stunde Reaktionszeit konnte für keine der beiden Wasserstoffperoxidkonzentrationen eine intakte Substratoberfläche festgestellt werden. In allen Versuchen waren die Oberflächen stark beschädigt und es bildete sich über die gesamten Substrate eine Kraterstruktur.

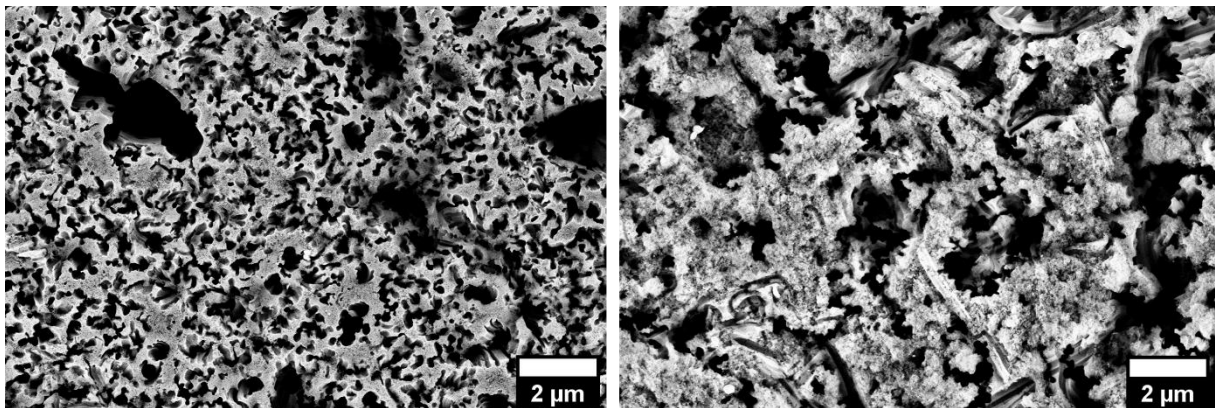


Abbildung 84: REM-Aufnahmen von TCG-Ag Nanopartikelanordnungen nach dem Ätzen. Die Proben wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M (links) bzw. 0,48 M (rechts) geätzt.

Während der Reaktion wurde eine vermehrte und im Vergleich zu den vorherigen Nanopartikelanordnungen (AuCit, AuCit-Ag und TCG) eine erhöhte Anzahl an Blasen beobachtet. Wie bei den AuCit-Ag Anordnungen führte die zusätzliche Silberschale zu einer Beschleunigung der Reaktion. Die Gruppe um Williams hat den Einfluss von verschiedenen HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Verhältnissen für MaCE mit Silberfilmen (~ 150 nm) und Goldfilmen (~ 300 nm) auf p-dotierten Silizium untersucht<sup>181</sup>. Sie haben die Verhältnisse als  $\rho = \frac{[HF]}{([HF]+[H_2O_2])}$  definiert und herausgefunden, dass bei niedrigerem  $\rho$  die Silberpartikel vermehrt zu Silberionen oxidiert werden und in der Folge in die Lösung und über die Substratoberfläche wandern. Dieses Verhalten resultierte in der Bildung einer Kraterstruktur. In dieser Arbeit wurde mit hohen  $\rho$ -Werte von über 0,9 gearbeitet, wohingegen in der Literatur die Substrate mit Lösungen mit  $\rho$ -Werten im Bereich von 0,50 - 0,75 geätzt wurde. Trotz der unterschiedlichen Werte kann nicht

ausgeschlossen werden, dass ein Teil der Silberschale oxidiert wurde. Gegen diese These spricht jedoch, dass bei den AuCit-Ag Anordnungen erst bei deutlich höheren Wasserstoffperoxidkonzentrationen und höherer Reaktionszeit eine Bildung der Kraterstruktur erfolgte. Zweifelsfrei führte die zusätzliche Silberschale zu einer Erhöhung der Reaktionsrate, ob diese jedoch auf die Oxidation von Silber zu Silberionen zurückzuführen ist, muss weiter untersucht werden.

Aufgrund der starken Reaktionen und der damit verbundenen Zerstörung der Substratoberfläche wurde als letzte Wasserstoffperoxidkonzentration 0,08 M gewählt. Reflexionsmessungen nach einer Ätzzeit von einer Stunde zeigten ausschließlich für den zweiten Versuch ein Interferenzmuster (Appendix Abbildung 161). Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Substratoberflächen der übrigen beiden Proben während der Reaktion zerstört wurden. Eine Analyse mittels REM konnte diese These teilweise bestätigen, wie in Abbildung 85 zu sehen ist. Für den ersten Versuch wurden Areale gefunden, in denen die Bildung von pSi bevorzugt wird. In anderen Arealen war ein teilweises Einsinken der Nanopartikel zu beobachten, welcher auf ein Elektropolieren an diesen Stellen schließen lässt. In Versuch 2 war ein Großteil der Nanopartikel auf der Substratoberfläche vorhanden, ohne dass ein Einsinken festgestellt wurde.

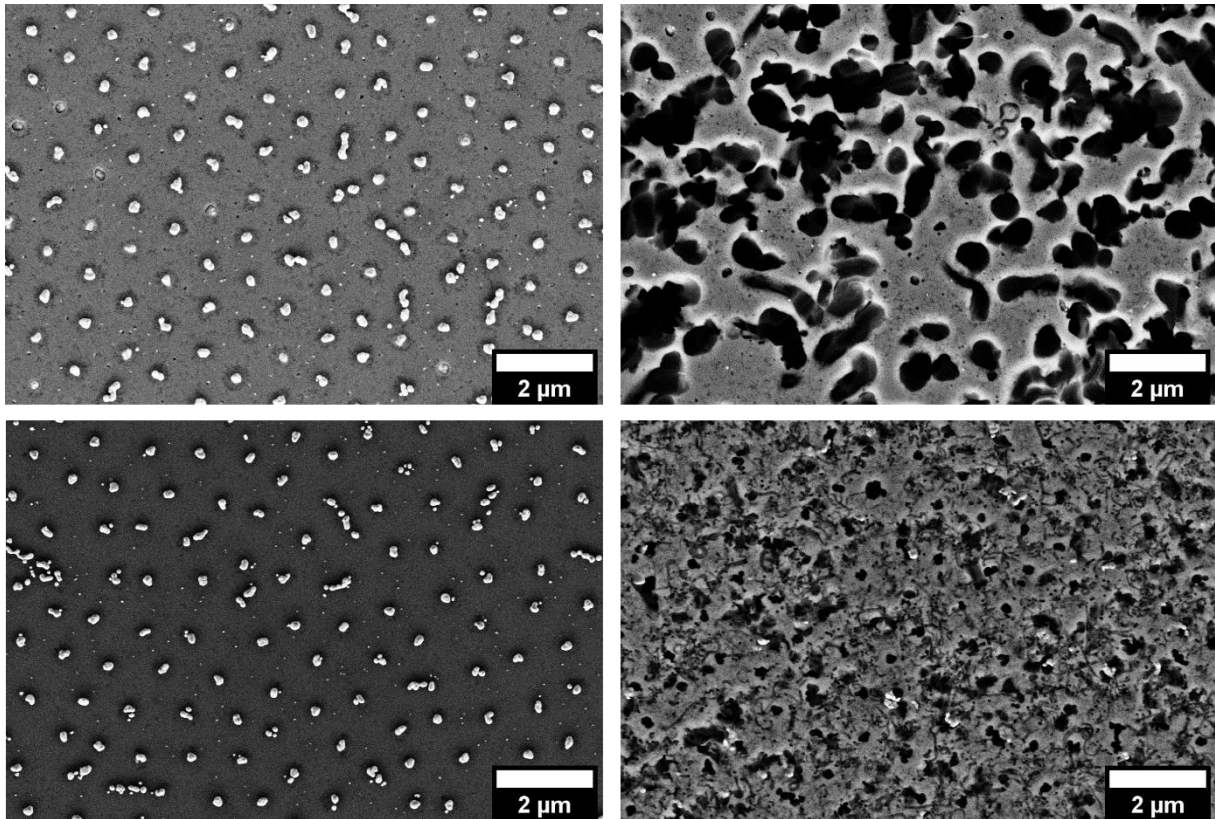


Abbildung 85: REM-Aufnahmen von TCG-Ag Anordnungen nach dem Ätzen. Die Proben wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,08 M geätzt. Die REM-Aufnahmen oben zeigen den ersten Versuch, die REM-Aufnahmen unten zeigen den zweiten (links) und dritten Versuch (rechts).

Die REM-Analyse der Schichtdicke des porösen Siliziums ergab  $(2210,0 \pm 92,3)$  nm für den zweiten Versuch. REM-Aufnahmen von Versuch 3 zeigten vereinzelt ein hexagonales Muster für die „Eintrittslöcher“ der Nanopartikel. Überlagert wurden diese von der Kraterstruktur, welche vermutlich durch die Interaktionen von Siliziumoberfläche, Nanopartikeln und Wasserstoffblasen entstanden ist. Für die unterschiedlichen Wechselwirkungen der Nanopartikel mit der Siliziumoberfläche waren vermutlich erneut die unterschiedlichen Goldkonzentrationen auf den Substraten verantwortlich. Weitere Untersuchungen, um die Goldkonzentrationen vor dem Ätzprozess eindeutig zu bestimmen sind nötig für die Erklärung dieser Ergebnisse. Dafür bieten sich zerstörungsfreie Elementaranalysen wie die Röntgenfluoreszenzanalyse an.

Den Einfluss der Reaktionszeit auf das MaCE für diese Nanopartikelanordnungen wurde mit einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,08 M untersucht. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten waren keine nennenswerten Interferenzen in den

Reflexionsspektren (Appendix Abbildung 159 und Abbildung 160) zu sehen. Die Analyse der REM-Aufnahmen (Appendix Abbildung 159 und Abbildung 160) bestätigten die Ergebnisse der Reflexionsmessungen. Die Oberflächen zeigten erhebliche Schäden durch die Interaktion der Nanopartikel mit der Substratoberfläche. Durch horizontale Bewegungen quer über das Substrat wurden die Oberflächen und damit die pSi Schichten dahingehend beschädigt, dass in den Reflexionsmessungen keine Signale detektiert werden konnten. Aufgrund der wiederholten Zerstörung der Substratoberfläche bedingt durch die erhöhte Reaktionsrate dieses Systems, wurde als dritte Reaktionszeit anders als bisher nicht zwei Stunden gewählt, sondern 15 Minuten.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 86 zeigten die Interaktionen zwischen Nanopartikeln und Substratoberfläche nach der Reaktion. In allen drei Versuchen wurde beobachtet, dass die Nanopartikel zum Teil in die Substrate einsanken, und dass sie sich über die Substratoberfläche und im Substrat unkoordiniert bewegten. Die Triebkraft für dieses Verhalten ist nicht eindeutig geklärt. Eine Möglichkeit ist die Bewegungen der Partikel innerhalb des Substrates aufgrund der Bildung von Wasserstoffblasen während der Reaktion und deren Interaktion mit Substrat und Nanopartikeln. Eine andere Möglichkeit, die Bewegungen der Nanopartikel innerhalb der Substrate zu erklären, sind auftretende Van-der-Waals Kräfte. Diese Phänomene wurde ebenfalls von der Gruppe um Kong beobachtet<sup>176</sup>. Die Schichtdicken des porösen Siliziums zeigten mit  $(1389,7 \pm 1,9)$  nm,  $(1310,7 \pm 121,2)$  nm und  $(1771,3 \pm 74,9)$  nm ähnliche Werte.

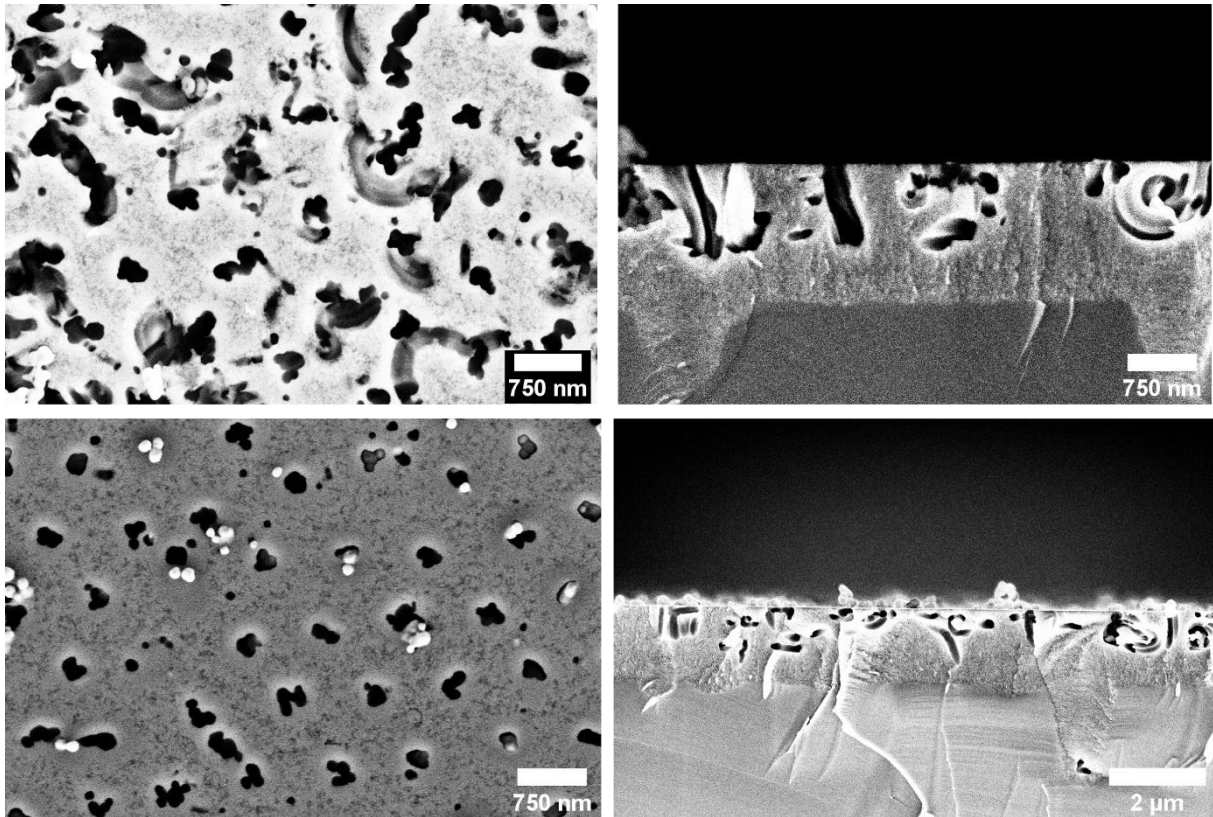


Abbildung 86: REM-Aufnahmen und REM-Aufnahme vom Querschnitt von TCG-Ag Anordnungen nach dem Ätzen. Die Proben wurde für 15 Minuten bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,08 M (oben: erster Versuch; unten: zweiter Versuch) geätzt.

Die Querschnitts REM-Aufnahmen in Abbildung 86 zeigen, dass die pSi Schicht an manchen Stellen inhomogen wuchs. Aufgrund der unkoordinierten Bewegungen der Nanopartikel in dem Substrat bildete sich ebenfalls die pSi Schicht ungerichtet im Substrat. Dadurch wuchs die pSi Schicht nicht konstant vertikal. Dies könnte ein weiterer Grund sein, dass sich die pSi Schichtdicken der REM-Aufnahmen signifikant von den Kalkulierten aus den Spektren unterschieden.

In diesem Abschnitt wurde das Ätzverhalten der Nanopartikel bei verschiedenen Wasserstoffperoxidkonzentrationen (0,08 M, 0,16 M und 0,48 M) untersucht. Nach einer Stunde Reaktionszeit waren in den Reflexionsspektren bei einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M sowie bei 0,48 M keine nennenswerten Signale zu erkennen. Zusätzliche REM-Aufnahmen zeigten, dass die Substratoberfläche fast vollständig zerstört war und sich eine Kraterstruktur gebildet hatte. Die Verringerung der Wasserstoffperoxidkonzentration auf 0,08 M führte teilweise zu einem Einsinken der Nanopartikel ohne eine vollständige Zerstörung der Substratoberfläche (15 min und 1 h). Nach einer Stunde Reaktionszeit betrug die

durchschnittliche pSi Schichtdicke ( $2210,0 \pm 92,3$ ) nm und nach 15 Minuten ( $1490,6 \pm 201,1$ ) nm. Die Untersuchung der Reaktionszeit bei einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,08 M nach einer Stunde Reaktionszeit zeigte deutliche Unterschiede auf das Einsinkverhalten der Nanopartikel zwischen den Wiederholungsversuchen. In Versuch 2 sind die Nanopartikel nicht in das Substrat eingesunken. Die REM-Aufnahmen von Versuch 3 zeigten deutlich die Beschädigung der Substratoberfläche und bei Versuch 1 sind die Nanopartikel an vereinzelt Stellen in das Substrat gesunken. Bei einer Reaktionszeit von 30 Minuten waren sämtliche Substratoberflächen stark beschädigt. Nach 15 Minuten Reaktionszeit wurden bei zwei Proben die Bildung von hexagonalen Löchern festgestellt, die auf das Einsinken der Nanopartikel in das Substrat zurückzuführen sind. Es wurde ebenfalls beobachtet, dass sich eine große Zahl an Nanopartikeln unkoordiniert über die Substratoberfläche bzw. im Substrat bewegt hat.

Darüber hinaus konnte beobachtet werden, dass bei Anordnungen, die eine zusätzliche Silberschale enthalten, sich vermehrt Wasserstoffblasen gebildet haben und auch die pSi Schichtdicken zunahmten. Die Silberschale sorgte dafür, dass sich pSi Schichtdicken von 1330 – 1700 nm bereits nach 15 min und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,08 M bildeten. Im Vergleich dazu wurden pSi Schichtdicken im Bereich von 465 -850 nm nach einer Stunde bei einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M für die NP-Anordnungen ohne Ag Schalen festgestellt. Der Zusatz von Silber in Form der Silberschale erhöhte die Bildungsgeschwindigkeit von porösem Silizium.

*Tabelle 11: Überblick der Schichtdicken (REM und SLIM) und Porositäten (SLIM) des pSi, welches durch Ätzen von verschiedenen TCG-Ag-Anordnungen erhalten wurden. Die Werte für die Schichtdicken und Porositäten der jeweiligen Wasserstoffperoxidkonzentrationen wurden gemittelt.*

Probe <sup>a</sup>	Anzahl Versuche	pSi Schichtdicke (REM) [nm]	pSi Schichtdicke (Kalk.) [nm]	Porosität (Kalk.) [%]
TCG_Ag_0,08M_15min	3	$1490,6 \pm 201,1$	$2427,0 \pm 254,7$	$8,8 \pm 3,6$
TCG_Ag_0,08M_1h	1	$2210,0 \pm 92,3$	3644,0	24,3

<sup>a</sup>: Die Proben wurden entsprechend der verwendeten Goldnanopartikel, der Wasserstoffperoxidkonzentration, der Reaktionszeit und dem Versuch abgekürzt. Dies wird an Probe TCG\_Ag\_0,08M\_15min erläutert: TCG bezeichnet Goldnanopartikel hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure; 0,08M ist die verwendete Wasserstoffperoxidkonzentration; 15 min ist die Reaktionszeit. Die Abkürzung Ag steht für Silber und bedeutet, dass die Nanopartikel eine Silberschale besitzen.

In zukünftigen Arbeiten sollten einige Parameter verändert beziehungsweise genauer untersucht werden, um das Problem der Oberflächenzerstörung durch Wasserstoffblasenbildung und damit einhergehender Bewegungen der Nanopartikel im und über dem Substrat zu reduzieren. Eine Möglichkeit die Ätzrate zu ändern, ist die Variation der HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Verhältnisse. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für das jeweilige System drei verschiedene Verhältnisse genutzt. Ein Screening von weiteren Verhältnissen könnte dazu beitragen, Konzentrationen zu finden bei der die Nanopartikel einsinken und die Substratoberfläche nicht zerstört wird. Ein andere Möglichkeit, die Zerstörung der Substratoberfläche zu reduzieren, ist die Verwendung von Ethanol oder Isopropanol als „Tensid“ in der Reaktionslösung<sup>182,183</sup>. Der Alkohol benetzt hier die Substratoberfläche und verhindert so, dass die Wasserstoffblasen sich an der Substratoberfläche bilden beziehungsweise mit diesen wechselwirken.

Darüber hinaus könnte für die Zerstörung der Substratoberflächen nach dem Ätzen auch die hier genutzte Durchführung der Experimente mit verantwortlich sein. In allen Experimenten wurden die Proben mit MilliQ® Wasser gewaschen. Im Anschluss wurden die Proben mit Stickstoff getrocknet. Es ist möglich, dass die Zerstörung der Oberfläche infolge des Trocknens der Probe nach der Behandlung mit Wasser erfolgte. Aufgrund der großen Oberflächenspannung des Wassers treten Kapillarkräfte während des Trocknens auf, die die Struktur der pSi Schicht zerstören können<sup>184</sup>. Es ist bekannt, dass dieser Effekt für die Deformation von Si-Nanodrähten verantwortlich ist<sup>185</sup>. Eine Möglichkeit dies zu verhindern wäre, das Waschen mit einem Lösemittel mit niedrigerer Oberflächenspannung wie beispielsweise Pentan durchzuführen. Um dies zu bestätigen, sind weitere Untersuchungen nötig.



## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Energie induzierte Nanopartikel-Substrat Interaktionen untersucht. Dazu wurden Nanopartikelanordnungen aus Goldnanopartikeln und Goldkern-Silberschale Nanopartikeln auf Silizium-basierten Substraten hergestellt und im Weiteren verschiedenen Energien in Form von Wärme oder chemischen Reaktionen ausgesetzt.

Sphärische Goldnanopartikel mit einer Größe von  $(44,3 \pm 4,6)$  nm wurden nass-chemisch synthetisiert<sup>37,109</sup> und mittels einer darauffolgenden Ligandenaustauschreaktion mit Polystyrol funktionalisiert. Durch eine anschließende Schleuderbeschichtung der NP-Dispersion auf verschiedene Silizium-basierte Substrate konnten quasi-hexagonal angeordnete Goldnanopartikelanordnungen erhalten werden, die für die Untersuchung des Einflusses von thermischer Energie auf die Nanopartikel-Substrat Wechselwirkungen genutzt wurden. Des Weiteren konnten mit Hilfe von Poly-*N*-Isopropylacrylamid (PNIPAM) Mikrogelen hexagonale Goldnanopartikelanordnungen auf p-dotiertem Silizium generiert werden, welche für das Metall-assistierte chemische Ätzen (MaCE) verwendet wurden. Dazu wurden zunächst PNIPAM Mikrogele nach einer Literaturvorschrift hergestellt<sup>115,116</sup> und mit Hilfe von Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln sowie Tetrachloridogoldsäure wurden dann quasi hexagonal angeordnete Goldnanopartikelmuster auf Substraten erzeugt. Eine Kombination von PNIPAM Mikrogelen mit Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln lieferte Substrate mit Mustern aus halbschalenförmigen Nanopartikeln (AuCit-Anordnungen) mit einem Durchmesser von  $(377,6 \pm 13,2)$  nm, wohingegen der Einsatz des Goldsalzes zu sphärischen Partikeln (TCG-Anordnungen) mit einem Durchmesser von  $(210,0 \pm 16,9)$  nm führte. Durch eine zusätzliche Wachstumsreaktion mit Silbernitrat konnten Gold-Silber Kern-Schale Nanopartikel (AuCit-Ag und TCG-Ag Anordnungen) erhalten werden.

Die Nanopartikelanordnungen wurden im Weiteren für die Untersuchung des Einflusses von Energieeinträgen auf die Nanopartikel-Substrate Wechselwirkungen verwendet. Hierfür wurden zuerst sphärische, mit Polystyrol funktionalisierte Goldnanopartikelanordnungen auf Gläsern bzw. Silizium erhitzt (erste Form des Energieeintrages). Bei den Substraten handelte es sich konkret um drei verschiedene

Gläser mit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen (Kalk-Natron Glas:  $T_g = 529\text{ °C}$ ; AF45:  $T_g = 662\text{ °C}$ ; AF32:  $T_g = 712\text{ °C}$ ) sowie einem p-dotierten Silizium Träger. Begonnen wurden die Experimente mit Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) der Glassubstrate. In den folgenden Experimenten wurden die Temperaturen auf die Glasübergangstemperatur beziehungsweise über sie hinaus erhöht. In begleitenden Transmissionsmessungen, die zu verschiedenen Zeitpunkten (nach 5 min, 1 h, 2 h, 4 h und 8 h) während der thermischen Behandlung erfolgten, wurde zunächst eine Änderung der spektralen Position der Plasmonenresonanz der Goldnanopartikel (LSPR) zu niedrigeren Wellenlängen (nach 5 min) und im Anschluss zu höheren Wellenlängen (5 min bis 8 h) beobachtet. Die Proben wurden hierzu aus dem Ofen genommen, abkühlen gelassen, spektroskopisch untersucht und danach weiter erhitzt. Die Änderung der LSPR in den ersten 5 min konnte mit der Entfernung des Polystyrolliganden erklärt werden. Die anschließende Verschiebung der LSPR zu höheren Wellenlängen konnte mittels AFM-Messungen auf ein Einsinken der Nanopartikel in die Glassubstrate zurückgeführt werden. Es konnte gezeigt werden, dass mit steigenden Temperaturen und zunehmender Zeit die Partikel tiefer in das Substrat einsanken. Ein weiterer Effekt, der beobachtet wurde, ist, dass für Substrate mit hoher Glasübergangstemperatur höhere Temperaturen für die thermische Behandlung gewählt werden mussten, damit die Nanopartikel in das Substrat einsinken konnten. Während die Partikel auf dem Kalk-Natron Glas bereits vor der  $T_g$  durchschnittlich ( $19,7 \pm 3,2$ ) nm in das Substrat sanken, musste bei den beiden anderen Gläsern die Temperatur auf  $50\text{ °C}$  (AF45) beziehungsweise  $75\text{ °C}$  (AF32) über ihre  $T_g$  erhöht werden, um Einsinktiefen von ( $13,9 \pm 1,4$ ) nm beziehungsweise ( $6,3 \pm 1,4$ ) nm zu erreichen. Eine abschließende Erklärung für dieses Verhalten konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden und erfordert weitere Experimente. Neben den Nanopartikel-Substrat Interaktionen wurden ebenfalls die Wechselwirkungen zwischen den Nanopartikeln im Hinblick auf Sintereffekte untersucht. Sintereffekte konnten bei Proben beobachtet werden, die auf  $637\text{ °C}$  und höher erhitzt wurden. Anhand der Partikelgrößenverteilungen und der REM-Aufnahmen war keine eindeutige Zuordnung der Veränderungen in den Goldnanopartikeln zu einem Sintermechanismus möglich. Neben den Glassubstraten wurde auch p-dotiertes Silizium als Substrat verwendet. Diese Proben wurden für 8 h auf  $700\text{ °C}$ ,  $800\text{ °C}$  und  $900\text{ °C}$  erhitzt. Die Nanopartikel sanken nach 8 h bei einer Temperatur von  $900\text{ °C}$  bis zu ( $2,5 \pm 0,9$ ) nm in die native Siliziumdioxidschicht und

nicht in das Silizium ein. Nach 8 h bei 900 °C wurde die Bildung einer  $(104,9 \pm 3,9)$  nm dicken Siliziumdioxidschicht festgestellt, jedoch konnte keine Ummantelung der Nanopartikel mit  $\text{SiO}_2$  oder die Bildung von Poren in der  $\text{SiO}_2$  Schicht beobachtet werden. Dies steht im Gegensatz zu veröffentlichten Ergebnissen zu thermisch bedingten Wechselwirkungen zwischen Goldnanopartikeln und Silizium<sup>137</sup>. Die Untersuchung und Charakterisierung der Sintereffekte mit Hilfe von REM-Aufnahmen ließ auch bei den Siliziumsubstraten keine eindeutige Zuordnung der Veränderungen in den Goldnanopartikeln zu einem Sintermechanismus zu.

In zukünftigen Arbeiten würde es sich anbieten weitere Temperaturen und längere Reaktionszeiten für die thermische Behandlung der Proben zu testen, um ein weiteres Einsinken der Partikel in die Glassubstrate zu fördern, eine Ummantelung der Partikel mit  $\text{SiO}_2$  auf Silizium zu erreichen und die Sintereffekte zwischen den Partikeln besser einordnen zu können.

Für die Untersuchung der Energie induzierten Nanopartikel-Substrat Interaktionen wurde darüber hinaus ein zweiter Energieeintrag in Form des Metall-assistierten chemischen Ätzens gewählt. Vier verschiedene Nanopartikelanordnungen auf Silizium-Substraten (AuCit-, AuCit-Ag-, TCG- und TCG-Ag Anordnungen) wurden hierfür mit unterschiedlichen Ätzlösungen, die unterschiedliche Konzentrationen für Wasserstoffperoxid ( $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ : 0,16 M – 1,43 M) und dieselbe Konzentration für Flusssäure ( $c(\text{HF}) = 13,5$  M) besaßen, für unterschiedlich lange Zeiträume ( $t = 5 - 65$  min) behandelt.

Die ersten Ätzversuche mit den AuCit-Nanopartikelanordnungen (hemisphärische Goldnanopartikel) zeigten, dass sich poröses Silizium bildete und dessen Schichtdicke mit steigender Wasserstoffperoxidkonzentration bei einer Reaktionszeit von einer Stunde zunahm. Eine Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M führte dabei zu keinem Einsinken der Nanopartikel in das Substrat, während eine Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,48 M in ein partielles Einsinken der Nanopartikel in das Substrat resultierte. Eine weitere Erhöhung der Wasserstoffperoxidkonzentration auf 0,91 M förderte das Einsinken der hemisphärischen Goldnanopartikel in das Substrat, so dass Muster von hexagonal angeordneten Löchern erhalten werden konnten. Wurde die Reaktionszeit von einer auf zwei Stunden angehoben, so wurde die Substratoberfläche vermutlich durch vermehrte

Wasserstoffblasenbildung und deren Interaktionen mit Nanopartikeln und Substrat zerstört.

Ähnliche Ergebnisse zeigte die Untersuchung der AuCit-Ag NP-Anordnungen (hemisphärische Goldnanopartikel mit Silberschale). Während bei einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M kein Einsinken der Nanopartikel in das Substrat stattfand, konnte ab einer Konzentration von 0,48 M an einigen Stellen ein Einsinken beobachtet werden. Im Vergleich zum AuCit-System konnte durch das zusätzliche Silber in Form der Silberschale eine gesteigerte Bildung von pSi erreicht werden. Als dritte Wasserstoffperoxidkonzentration wurde  $c = 0,7$  M gewählt. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde war ein Teil der Partikel vollständig in das Substrat eingesunken, während der andere Teil unverändert an der Substratoberfläche vorlag.

Die dritten Goldnanopartikelanordnungen, welche auf ihr Verhalten im MaCE getestet wurden, waren die TCG-NP-Anordnungen. Bei einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M förderten die Goldnanopartikel zwar die Bildung von porösem Silizium, sanken aber nicht in das Substrat ein. Eine Erhöhung der Konzentration auf 0,48 M führte zu einer Zerstörung der Substratoberfläche. Erst durch die Verwendung einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,32 M in den Ätzversuchen konnte ein Einsinken der Partikel nach einer Reaktionsdauer von einer Stunde erzielt werden.

Zuletzt wurden die TCG-Ag NP-Anordnungen (sphärische Goldnanopartikel mit Silberschale) untersucht. Nach einer Stunde Reaktionszeit waren die Substratoberflächen sowohl bei einer Wasserstoffperoxidkonzentration von  $c = 0,16$  M als auch bei  $c = 0,48$  M zerstört. Eine Verringerung der Wasserstoffperoxidkonzentration auf  $c = 0,08$  M bewirkte hingegen, dass die Partikel nach einer Stunde teilweise in das Substrat eingedrungen waren.

Allgemein konnte festgestellt werden, dass die Anordnungen mit sphärischen NP im Vergleich zu den halbschalenförmigen NP bei der Verwendung von wesentlich geringeren Wasserstoffperoxidkonzentrationen in das Substrat sanken. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass der Zusatz von Silber in Form einer Silberschale die Bildung von pSi beschleunigte. In zukünftigen Arbeiten sollten weitere HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Verhältnisse getestet werden, um mildere Reaktionsbedingungen zu finden. Als weitere Maßnahme sollte die Zugabe von Ethanol oder Isopropanol in die Ätzlösung

in Betracht gezogen werden. Dadurch könnten wahrscheinlich die durch Wasserstoffblasen verursachten Erschütterungen reduziert und die Bewegungen von Nanopartikeln über das Substrat und im Substrat minimiert werden. Die Zerstörung der Substratoberfläche während des Trocknens könnte durch eine Behandlung der Probe mit Pentan statt Wasser nach der Reaktion verhindert werden. Dadurch würden die auf die poröse Schicht einwirkenden Kräfte während des Trocknungsprozesses deutlich vermindert werden.

## 5. Material und experimentelle Methoden

### 5.1 Chemikalien

Alle eingesetzten Chemikalien wurden kommerziell erworben und sofern nicht anders angegeben ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Tabelle 12: Eingesetzte Chemikalien, Hersteller und Reinheit/Konzentration.

Chemikalien	Hersteller	Reinheit / Konzentration
Cetyltrimethylammoniumchlorid	TCI	> 95 %
Ethanol	Carl Roth	> 99,8 %
Flusssäure	Merck	48 %
Hydrochinon	Carl Roth	> 99 %
Iod	Carl Roth	> 99,8 %
Isopropanol	Labochem International	p. A.
N-Isopropylacrylamid	Sigma Aldrich	99 %
Kaliumiodid	Carl Roth	99,999%
Kaliumpersulfat	Sigma Aldrich	> 99 %
Methanol	Sigma Aldrich	> 99,6 %
N, N'-Methylenbisacrylamid	Sigma Aldrich	99 %
Milli-Q® Wasser	/	18,2 MΩ*cm
Oleylamin	Acros	70-80 %
Thiolterminiertes Polystyrol 50	Polymer Source Inc.	M <sub>N</sub> : 50.000 D; M <sub>W</sub> : 51.000 D
Salpetersäure	Sigma Aldrich	> 65 %
Salzsäure	Merck	37 %
Schwefelsäure	Carl Roth	96 %
Silbernitrat	Labochem International	Pure Ep
Tetrachloridogoldsäure	Alfa Aesar	> 99,99 %
Tetraethoxysilan	Sigma Aldrich	> 99 %
Toluol	Merck	For Analysis
Tris Natriumcitrat Dihydrat	Sigma Aldrich	> 99 %
Wasserstoffperoxid	Sigma Aldrich	30 %

## 5.2 Geräte und Verbrauchsmaterialien

### Filter

Die in dieser Arbeit verwendeten Versapor® Membranfilter besitzen eine Porengröße von 0,2 µm bzw. 0,8 µm und wurden beim Hersteller Life Sciences erworben. Die Filter wurden genutzt, PNIPAM zu säubern.

### Siliziumbasierte Substrate

Die siliziumbasierten Substrate wurden kommerziell erhalten und vor dem Benutzen in einer Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid (3:1) Lösung gereinigt. Einzelheiten der verschiedenen Substrate können aus der nachfolgenden Tabelle entnommen werden.

*Tabelle 13: Übersicht der verschiedenen eingesetzten Silizium-basierten Substrate und deren Eigenschaften.*

Substrat	Typ	Widerstand [mΩcm <sup>-1</sup> ]	Glasübergangstemperatur T <sub>g</sub> [°C]	Dicke [mm]	Hersteller
Si-Wafer	p- Wafer	1 - 5	/	0,525	Sil'Tronix
Deckglas	Glas	/	529	1,000	Carl Roth
AF32	Glas	/	717	0,500	Schott
AF45	Glas	/	662	0,700	Schott

### Spin Coater

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Spin Coater handelt es sich um das Modell POLOSPRO V4.02 Spin150i von der Firma SPS Europe.

### Rasterelektronenmikroskop (REM)

Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopaufnahmen wurden am Zeiss Elektronenmikroskop Model Gemini Ultra Plus mit dem InLens und dem SE2 Detektor aufgenommen.

Hochauflösende Querschnitts REM-Aufnahmen wurden auf dem FEI DualBeam Helios NanoLab 600i System an der FSU Jena aufgenommen. Die Proben wurden von Shiva Choupanian aus der Gruppe von Prof. Dr. Carsten Ronning gemessen.

Rastertransmissionselektronenaufnahmen wurden mit dem FEI DualBeam Helios NanoLab 600i System durchgeführt. Die Probe (Goldnanopartikel mit Polystyrolligand) wurde dazu 1:100 verdünnt und ein Tropfen wurde auf einem Kupfer TEM Grid mit Kohlenstofffilm aufgebracht und trocknen lassen.

Die Aufnahmen wurden mit der frei verfügbaren Software ImageJ bearbeitet und die Radialverteilungen (PlugIn: Radial Distribution Function) und die Partikelgrößenverteilungen bestimmt.

### **Rasterkraftmikroskop (AFM)**

Rasterkraftmikroskopieaufnahmen wurden am Nanosurf FlexAFM 3 mit dem Nanosurf C3000 Controller aufgenommen. Für die Messungen der Proben wurde der intermittierenden Modus ( im Englischen als „intermittent contact mode“ oder als „tapping mode“ bezeichnet) genutzt. Es wurde ein Aluminium Tap150Al-G Cantilever verwendet mit einer Resonanzfrequenz von 150 kHz und einer Kraftkonstante von 5 N/m. Die Höhenprofile wurden mit der frei verfügbaren Software Gwyddion erstellt und ausgewertet.

### **UV-Vis Spektrometer**

Alle Spektren für die Verfolgung der PNIPAM/AuCit Konzentration vor und nach der thermischen Behandlung aus Kapitel 3.1.3 über die Zeit wurden auf dem Perkin Elmer 1050 Spektrometer aufgenommen.

Alle Spektren außer jenen, die für die Verfolgung der PNIPAM/AuNP Konzentration aufgenommen wurden, wurden mit dem faseroptischen Spektrometer von OceanView aufgenommen.



### **Energiedispersives Röntgenspektrometer (EDX)**

Die Energiedispersiven Röntgenspektrometrie Analysen wurden am FEI DualBeam Helios NanoLab 600i System mit dem Large Area Oxford Instruments X-MaxN Silicon Drift Detektor durchgeführt. Die Daten wurden mit AZtec® ausgewertet, einer kommerziell erhältlichen Software von Oxford Instruments. Die Proben wurden von Shiva Choupanian aus der Gruppe von Prof. Dr. Carsten Ronning gemessen.

### **Atomemissionsspektrometer (ICP-MS)**

Die Konzentration der Gold-Polystyrol-Lösung wurde mit ICP-MS ermittelt. Die Probe wurde hierfür in ein Becherglas vorgelegt und in Königswasser (6 mL Salzsäure [37%] und 2 mL Salpetersäure [65 %]) gelöst und auf 25 mL mit MiliQ® Wasser (18,2 MΩ\*cm) aufgefüllt. Die Messung wurde am Perkin Elmer 5300DV ICP OES mit einer Cyclon Kammer und einem MiraMist-Zerstäuber durchgeführt. Für die Auswertung wurde die Wellenlänge Au242.795 nm verwendet. Die Stammlösung für Gold ist: ICP Standard 1 g/L (HAuCl<sub>4</sub>) in 7 % HCl, Charge: OC319768.

### **Ofen**

Für die thermische Behandlung in den Kapiteln 3.1.3 und 3.1.4 wurde der Thermolyne Ofen (Model Nr.: FB1310M-33) von Thermo Scientific verwendet. Die Experimente der thermischen Behandlung wurden mit dem MLW Elektro Ofen vom Typ LM 212.11 der Firma VEB Elektro Bad Frankenhausen durchgeführt.

### **Sputterer**

Für Kohlenstoffbeschichtungen der Proben für die Analyse mittels Rasterelektronenmikroskopie wurde der Quorum Q150R ES Sputterer benutzt.

### **Zentrifuge**

Zum Zentrifugieren wurden die gekühlte Highspeed Zentrifuge Sigma 3K30 von Sartorius und die MiniSpin Zentrifuge von Eppendorf verwendet.

## **Ultraschallbad**

Bei dem hier verwendeten Ultraschallbad handelt es sich um das Bandelin Sonorex Digitec.

## 5.3 Synthesen

### 5.3.1 Sphärische Goldnanopartikel in Toluol

Eine Lösung aus Oleylamin (14,5 mL, 21,9 mmol) in Toluol (250,0 mL) wurde unter Rühren in einem Ölbad auf 130 °C zum Sieden erhitzt. Im Anschluss wurde eine Lösung aus Tetrachloridogoldsäure (250,0 mg, 0,65 mmol) in Toluol (5,0 mL) und Oleylamin (6,0 mL, 14,8 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionslösung färbte sich von gelb nach tiefrot. Nach einer Stunde wurde das Ölbad entfernt und die Lösung kühlte auf Raumtemperatur (RT) ab.

Danach wurde die Lösung in 30,0 mL Fraktionen unterteilt, mit jeweils 10,0 mL MeOH versetzt und bei 5000 rpm für 15 min zentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen und das Pellet in Toluol resuspendiert. Die Reaktionslösung wurde so von 270,0 mL auf 20,0 mL reduziert.

Daraufhin wurde die Lösung gröÙenselektiv mit MeOH ausgefällt. Dazu wurde die Lösung bei 5000 rpm für 15 min zentrifugiert. Das Pellet und der Überstand wurden getrennt, das Pellet in Toluol resuspendiert und als erste Fraktion erhalten. Zu dem Überstand wurde MeOH (1,5 mL) gegeben und erneut bei 5000 rpm für 15 min zentrifugiert. Der Überstand und das Pellet wurden erneut getrennt und wie oben beschrieben vorgegangen, bis sich keine weiteren Fraktionen mehr abtrennen lieÙen.

Die Partikel wurden gefiltert (Versapor® Spritzenfilter mit einer PorengröÙe von 0,2 µm), spektroskopisch untersucht und Fraktionen gleicher GröÙe wurden zusammengeführt.

### 5.3.2 Saatwachstum von Goldnanopartikeln in Toluol

Um die zuvor hergestellten Goldnanopartikel auf 44 nm zu vergrößern, wurde im nächsten Schritt eine Wachstumsreaktion durchgeführt.

In einem typischen Ansatz wurde zunächst eine Lösung aus Toluol (640,0 mL) und Oleylamin (20,0 mL, 60,8 mmol) auf 140 °C zum Sieden erhitzt. Als Saatpartikel

wurden die aufgereinigten Goldnanopartikel aus 5.3.1 verwendet. Die Konzentration wurde eingestellt, indem die obigen Partikel mit Toluol so verdünnt wurden, dass am Absorptionsmaximum (525 nm) eine Absorbanz von 0,95 vorlag.

Zu der Reaktionslösung aus Toluol und Oleylamin wurden 4,0 mL Saatlösung zugegeben und danach eine Lösung aus Tetrachloridogoldsäure (276,8 mg, 0,69 mmol) in Toluol (34,0 mL) und Oleylamin (10,0 mL, 30,4 mmol) mit 10,4 mL/h zugetropft. Die Farbe der Reaktionslösung änderte sich während der Zugabe von hellrot über dunkelrot nach braun/blau. Nach dem Abkühlen war die Lösung nahezu farblos und am Boden waren Rückstände zu beobachten. Im Anschluss wurde die Lösung für 10 min im Ultraschallbad behandelt was dazu führte, dass die Rückstände wieder in Lösung gingen. Um die Lösung zu reinigen, wurde sie bei 5000 rpm für 15 min zentrifugiert und das Pellet in Toluol resuspendiert. Das Volumen der Lösung wurde so von 700,0 mL auf 40,0 mL reduziert.

### **5.3.3 Goldnanopartikel mit Polystyrolhülle (PS)**

Die Partikel aus 5.3.2 wurden für 15 min bei 5000 rpm zentrifugiert, der Überstand verworfen und das Pellet in 30,0 mL einer thiolendfunktionalisierten Polystyrol-Toluol-Lösung (PS:  $m = 20,0$  mg;  $M = 50.000$  g/mol) resuspendiert. Die Lösung wurde unter Stickstoffatmosphäre und Rühren auf 180 °C erhitzt und dort für 5 min gehalten. Die Farbe der Lösung änderte sich von blau/violett zu dunkelrot. Nach Abkühlen der Lösung wurde diese wie unter 5.3.1 beschrieben, größenselektiv mit MeOH ausgefällt, um eine engere Größenverteilung der Partikel zu erhalten. Die Fraktionen wurde mit Hilfe eines Spritzenfilters mit einer Porengröße von 0,2 µm gereinigt. Die entsprechende Fraktion wurde durch Bedampfen mit Stickstoff auf ~ 1 mL aufkonzentriert.

### **5.3.4 Anordnung der Au/PS Partikel auf verschiedene Substrate mittels Schleuderbeschichtung**

Die unter 5.3.3 hergestellten Goldnanopartikel wurden durch Schleuderbeschichtung auf verschiedene siliziumbasierte Substrate aufgetragen. Zunächst wurden die entsprechenden Substrate über Nacht in Carro'scher-Lösung (96 % Schwefelsäure und 30 % Wasserstoffperoxid im Verhältnis 3:1) gereinigt. Zur Herstellung der Proben wurde 15 µL Goldkolloidlösung mittels Schleuderbeschichtung bei 3000 rpm auf 2 x 2 cm große Substrate für 1 min aufgetragen.

### **5.3.5 Synthese von PNIPAM Mikro Gel**

*N*-Isopropylacrylamid (15,0 g, 132,6 mmol) wurde in *n*-Hexan (15,0 mL) bei 70 °C umkristallisiert, bevor es für die Reaktion verwendet wurde. *N*-Isopropylacrylamid (2,7 g, 23,4 mmol) und *N, N'*-Methylenbisacrylamid (100,0 mg, 0,7 mmol) wurden in Milli-Q® Wasser (130,0 mL, 18,2 MΩ\*cm) gelöst und für 1 h unter Rühren mit Stickstoff gespült. Im Anschluss wurde eine wässrige Lösung Kaliumperoxodisulfat (40,0 mg, 0,2 mmol, 4,0 mL) in die Reaktionslösung gespritzt und in Stickstoffatmosphäre unter Rühren für 4 h bei 70 °C erhitzt. Danach wurde die Lösung mittels Zentrifugation (13000 rpm, 20 min, 3-mal) aufgereinigt. Die gereinigte Lösung wurde abschließend mit einem Spritzenfilter mit einer Porengröße von 0,8 µm gereinigt.

### **5.3.6 Synthese von PNIPAM unterstützten Au-Anordnungen aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln**

Zunächst wurde das aus 5.3.5 hergestellte PNIPAM mit Milli-Q® Wasser (18,2 MΩ\*cm) im Verhältnis 3.5/100 (3.5 Teile Präkursor-Lösung auf 100 Teile Gesamtlösung) gemischt. Danach wurde die PNIPAM/Präkursor-Lösung mittels Schleuderbeschichtung auf die verschiedenen Substrate aufgebracht. Typischerweise wurde 80,0 µL der PNIPAM-Lösung auf ein 2 x 2 cm großes Substrat gegeben, dazu wurde 10,0 µL EtOH gegeben und solange gewartet, bis sich die Lösung gleichmäßig

auf dem Substrat verteilt hat und die PNIPAM Schicht geschlossen war. Daraufhin wurde das Substrat 5 min bei 500 rpm und 30 s bei 3000 rpm schleuderbeschichtet.

Im nächsten Schritt wurde die Probe mit einer Lösung (150,0  $\mu\text{L}$ ) aus Tetraethoxysilan (TEOS, 30,0  $\mu\text{L}$ ) in *iso*-Propanol (2,0 mL) für 2 h bei 100 °C behandelt.

Im Anschluss wurde eine Goldkolloidlösung nach der Turkevich Methode hergestellt<sup>108</sup>. Zu diesem Zweck wurde Tetrachloridogoldsäure (78,9 mg) in Milli-Q-Wasser (200,0 mL, 18,2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) gelöst und unter starkem Rühren zum Sieden erhitzt. Es wurde eine wässrige tri-Natriumcitrat Dihydrat Lösung (228,0 mg in 20,0 mL Milli-Q<sup>®</sup> Wasser [18,2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ]) zugegeben und für weitere 30 min erhitzt, was zu einer dunkelroten Verfärbung führte. Die Goldlösung wurde auf RT kühlen lassen und bei 6 °C gelagert. Die mit TEOS funktionalisierte Probe wurde kopfüber für 24 h in die Goldkolloidlösung eingelegt, danach mit Milli-Q<sup>®</sup> Wasser (18,2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) gewaschen und  $\text{N}_2$  getrocknet.

Auf die Probe wurde EtOH (100,0  $\mu\text{L}$ ) gegeben und die Probe wurde angezündet.

Zuletzt wurde die Probe bei 500 °C für 15 min im Ofen erhitzt

Die Au NP-Anordnung wurde danach für 5 min in einer 1:50 verdünnten  $\text{KI}/\text{I}_2$  Lösung getaucht, danach mit Milli-Q<sup>®</sup> Wasser (18,2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) gereinigt und mit Stickstoff getrocknet, um überschüssige Goldpartikel zu entfernen. Die Prozedur wurde 2-mal wiederholt. Die  $\text{KI}/\text{I}_2$  Lösung wurde wie folgt hergestellt: KI (74,0 mg, 0,5 mmol) und  $\text{I}_2$  (40,0 mg, 0,16 mmol) wurden in Milli-Q<sup>®</sup> Wasser (10,0 mL, 18,2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) gelöst und für 1 h im Ultraschallbad behandelt.

### **5.3.7 Synthese von PNIPAM unterstützten Au-Anordnungen aus $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$**

Es wurde Tetrachloridogoldsäure (5,0 mg/mL; 10,0 mg/mL; 15,0 mg/mL) in Milli-Q<sup>®</sup> Wasser (18,2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) gelöst. Danach wurde die jeweilige Lösung mit der Lösung aus 5.3.5 im Verhältnis 3.5/100 (3.5 Teile Präkursor-Lösung auf 100 Teile Gesamtlösung) gemischt. Danach wurde die PNIPAM/Präkursor-Lösung mittels Schleuderbeschichtung auf die verschiedenen Substrate aufgebracht. Typischerweise wurde 80  $\mu\text{L}$  der jeweiligen PNIPAM/Präkursor-Lösung auf ein 2 x 2 cm großes

Substrat gegeben, dazu wurde 10,0  $\mu\text{L}$  EtOH gegeben und solange gewartet, bis sich die Lösung gleichmäßig auf dem Substrat verteilt hat und die PNIPAM Schicht geschlossen war. Daraufhin wurde das Substrat 5 min bei 500 rpm und 30 s bei 3000 rpm schleuderbeschichtet. Im letzten Schritt wurden die Proben für 15 min bei 500 °C thermisch behandelt.

### **5.3.8 Synthese von PNIPAM unterstützten Au-Ag Kern-Schale Anordnungen**

Die in 5.3.6 und 5.3.7 hergestellten Gold Anordnungen wurden für 5 min in eine Lösung aus  $\text{AgNO}_3$  (1,0 mL, 10 mmol/L), Hydrochinon (1,0 mL, 20 mmol/L) und CTAC (0,1 mL, 40 mmol/L) gegeben, danach mit Milli-Q® Wasser (18,2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) gespült und im Anschluss mit Stickstoff getrocknet.

## **5.4 Energieeinträge**

### **5.4.1 Thermische Behandlung**

Für die thermische Behandlung wurden die Goldnanopartikel mit Polystyrolhülle aus Vorschrift 5.3.4 gewählt. Die Temperaturprogramme wurden entsprechend den eingesetzten Substraten und deren Glasübergangstemperaturen gewählt und sind nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 14: Übersicht der eingesetzten siliziumbasierten Träger für die thermischen Experimente, die dazugehörigen Glasübergangstemperaturen sowie die Experimentaltemperaturen.

Substrat	Glasübergangstemperatur T <sub>g</sub> [ °C]	Experimentaltemperaturen [ °C]
Deckglas	529	475, 500, 525
AF45	662	637, 662, 687, 712
AF32	717	692, 717, 767, 792
p-Typ Silizium	/	700, 800, 900

In allen Experimenten wurde eine Gesamtdauer von 8 h gewählt mit Unterbrechungen an ausgewählten Zeitpunkten (5 min, 1 h, 2 h, 4 h und 8 h) um Transmissionsspektren aufzunehmen. Dazu wurden die Proben aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt.

#### 5.4.2 Metall-assistiertes chemisches Ätzen

In einem typischen Experiment wurde die Probe zunächst in einem Plastikpetriglas vorgelegt und fixiert. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung hergestellt, welche aus einer Mischung aus Flusssäure, Wasserstoffperoxid und Milli-Q® Wasser (18,2 MΩ\*cm) besteht. Vor dem Einsatz des Wasserstoffperoxids wurde es 30 min auf RT wärmen lassen. In den Experimenten wurde die Flusssäurekonzentration konstant bei 13,5 M gehalten und die Wasserstoffperoxidkonzentration abhängig vom System im Bereich von 0,08 – 0,91 M variiert. Es wurden 4,0 mL der hergestellten Reaktionslösung zur Probe gegeben und zwischen 15 min bis 2 h ruhen lassen. Die Reaktionslösung wurde dabei so hergestellt, dass sie 13,5 M Flusssäure und die entsprechende Wasserstoffperoxidkonzentration enthielt. Im Anschluss wurde die Probe aus der Lösung entnommen, mit Milli-Q® Wasser (18,2 MΩ\*cm) gespült und im Anschluss mit Stickstoff getrocknet.



Tabelle 15: Übersicht der für das chemische Ätzen verwendeten Proben, der Fluorwasserstoffsäurekonzentration, der Wasserstoffperoxidkonzentrationen und der Reaktionszeiten.

Probe	c(HF) [M]	c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) [M]	Zeit
AuCit	13,5	0,16	1 h
AuCit	13,5	0,48	1 h
AuCit	13,5	0,91	30 min, 1 h, 2 h
AuCit_Ag	13,5	0,16	1 h
AuCit_Ag	13,5	0,48	1 h
AuCit_Ag	13,5	0,70	30 min, 1 h, 2 h
TCG	13,5	0,16	1 h
TCG	13,5	0,32	30 min, 1 h, 2 h
TCG	13,5	0,48	1 h
TCG_Ag	13,5	0,08	15 min, 30 min, 1 h
TCG_Ag	13,5	0,16	1 h
TCG_Ag	13,5	0,48	1 h

## 6. Appendix

### 6.1 Literaturverzeichnis

1. Xia, Y., Yang, H. & Campbell, C. T. Nanoparticles for catalysis. *Acc. Chem. Res.* **46**, 1671–1672 (2013).
2. Das, M., Shim, K. H., An, S. S. A. & Yi, D. K. Review on gold nanoparticles and their applications. *Toxicol. Environ. Health Sci.* **3**, 193–205 (2011).
3. Halperin, W. P. Quantum size effects in metal particles. *Rev. Mod. Phys.* **58**, 533–606 (1986).
4. Roduner, E. Size matters: Why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 583–592 (2006).
5. Hoepfner, S. *et al.* Metal nanoparticles, nanowires, and contact electrodes self-assembled on patterned monolayer templates - A bottom-up chemical approach. *Adv. Mater.* **14**, 1036–1041 (2002).
6. Petryayeva, E. & Krull, U. J. Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing-A review. *Anal. Chim. Acta* **706**, 8–24 (2011).
7. Geng, X. *et al.* Fabrication of antireflective layers on silicon using metal-assisted chemical etching with in situ deposition of silver nanoparticle catalysts. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **103**, 98–107 (2012).
8. Balasundaram, K. *et al.* Photonic crystal membrane reflectors by magnetic field-guided metal-assisted chemical etching. *Appl. Phys. Lett.* **103**, (2013).
9. Birner, A., Busch, K. & Müller, F. Photonische Kristalle. *Phys. Blätter* **55**, 27–33 (1999).
10. Nair, R. V. & Vijaya, R. Photonic crystal sensors: An overview. *Prog. Quantum Electron.* **34**, 89–134 (2010).
11. Joannopoulos, J. D., Villeneuve, P. R. & Fan, S. Photonic crystals putting a new

- twist on light NATURE Joannopoulos 386143a0.pdf. *Nature* **386**, 143–149 (1997).
12. Kannegulla, A. & Cheng, L. J. Metal assisted focused-ion beam nanopatterning. *Nanotechnology* **27**, 1–6 (2016).
  13. Stepanov, A. L. *et al.* Synthesis of porous silicon by ion implantation. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **40**, 155–164 (2015).
  14. Choupanian, S., Nagel, A., Möller, W., Pacholski, C. & Ronning, C. The disappearance and return of nanoparticles upon low energy ion irradiation. *Nanotechnology* **33**, 1–7 (2022).
  15. Kasani, S., Curtin, K. & Wu, N. A review of 2D and 3D plasmonic nanostructure array patterns: Fabrication, light management and sensing applications. *Nanophotonics* **8**, 2065–2089 (2019).
  16. Li, W. *et al.* A Review of Recent Applications of Ion Beam Techniques on Nanomaterial Surface Modification: Design of Nanostructures and Energy Harvesting. *Small* **15**, 1–24 (2019).
  17. Corma, A. & Garci, H. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 2096–2126 (2008).
  18. Kaiser, J. P., Diener, L. & Wick, P. Nanoparticles in paints: A new strategy to protect façades and surfaces? *J. Phys. Conf. Ser.* **429**, (2013).
  19. Koponen, I. K., Jensen, K. A. & Schneider, T. Comparison of dust released from sanding conventional and nanoparticle-doped wall and wood coatings. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* **21**, 408–418 (2011).
  20. Lu, P. J., Huang, S. C., Chen, Y. P., Chiueh, L. C. & Shih, D. Y. C. Analysis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in cosmetics. *J. Food Drug Anal.* **23**, 587–594 (2015).
  21. Miura, K. Aquatic risk assessment of 2-sulfonato fatty acid methyl ester sodium salt (MES). *J. Oleo Sci.* **56**, 123–128 (2007).
  22. Chellaram, C. *et al.* Significance of Nanotechnology in Food Industry. *APCBEE Procedia* **8**, 109–113 (2014).

23. Berekaa, M. M. Nanotechnology in Food Industry ; Advances in Food processing , Packaging and Food Safety Review Article Nanotechnology in Food Industry ; Advances in Food processing , Packaging and Food Safety Nanotechnology is emerging as a rapidly. *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* **4**, 345–357 (2015).
24. Vinod, C. P., Vysakh, A. B. & Sreedhala, S. Model nanoparticles in catalysis. *Met. Nanoparticles Clust. Adv. Synth. Prop. Appl.* **24**, 165–199 (2017).
25. Prasad Yadav, T., Manohar Yadav, R. & Pratap Singh, D. Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites. *Nanosci. Nanotechnol.* **2**, 22–48 (2012).
26. Arole, V. M. & Munde, S. V. Fabrication of Nanomaterials Top-Down and Bottom-Up Approaches - An Overview. *JAASTMaterial Sci. (Special Issue)* **1**, 2–89 (2014).
27. Chirea, M., Pereira, C. M. & Silva, F. Hydrogen bonding: A bottom-up approach for the synthesis of films composed of gold nanoparticles. *J. Nano Res.* **2**, 115–128 (2008).
28. Corriu, R. J. P. & Leclercq, D. Recent developments of molecular chemistry for sol-gel processes. *Angew. Chemie (International Ed. English)* **35**, 1420–1436 (1996).
29. Diao, Y., Walawender, W. P., Sorensen, C. M., Klabunde, K. J. & Ricker, T. Hydrolysis of magnesium methoxide. Effects of toluene on gel structure and gel chemistry. *Chem. Mater.* **14**, 362–368 (2002).
30. Wu, Z. *et al.* Structure and chemical transformation in cerium oxide nanoparticles coated by surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB): An X-ray absorption spectroscopic study. *J. Phys. Chem. B* **106**, 4569–4577 (2002).
31. Song, K. C. & Kim, J. H. Synthesis of high surface area tin oxide powders via water-in-oil microemulsions. *Powder Technol.* **107**, 268–272 (2000).
32. Gui, Z. *et al.* Synthesis and characterization of reduced transition metal oxides and nanophase metals with hydrazine in aqueous solution. *Mater. Res. Bull.* **38**, 169–176 (2003).
33. Han, M. Y., Quek, C. H., Huang, W., Chew, C. H. & Gan, L. M. A simple and

- effective chemical route for the preparation of uniform nonaqueous gold colloids. *Chem. Mater.* **11**, 1144–1147 (1999).
34. Topp, K. Dissertation: Kolloidale Goldnanopartikel - Synthese, Charakterisierung und Wirkung in Polymer/ Fulleren-Solarzellen. *Dissertation* 1–140 (2011).
  35. Arshadi, S., Moghaddam, J. & Eskandarian, M. LaMer diagram approach to study the nucleation and growth of Cu<sub>2</sub>O nanoparticles using supersaturation theory. *Korean J. Chem. Eng.* **31**, 2020–2026 (2014).
  36. Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L. & O'Connor, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chem. Rev.* **104**, 3893–3946 (2004).
  37. Stanglmair, C., Scheeler, S. P. & Pacholski, C. Seeding growth approach to gold nanoparticles with diameters ranging from 10 to 80 nanometers in organic solvent. *Eur. J. Inorg. Chem.* 3633–3637 (2014) doi:10.1002/ejic.201402467.
  38. Wang, Y., Zhang, M., Lai, Y. & Chi, L. Advanced colloidal lithography: From patterning to applications. *Nano Today* **22**, 36–61 (2018).
  39. Glass, R., Möller, M. & Spatz, J. P. Block copolymer micelle nanolithography. *Nanotechnology* **14**, 1153–1160 (2003).
  40. Lohmüller, T. *et al.* Nanopatterning by block copolymer micelle nanolithography and bioinspired applications. *Biointerphases* **6**, MR1–MR12 (2011).
  41. Vogel, N. *et al.* Ordered Arrays of Gold Nanostructures from Interfacially Assembled Au@PNIPAM Hybrid Nanoparticles. *Langmuir* **28**, 8985–8993 (2012).
  42. Halperin, A., Kröger, M. & Winnik, F. M. Poly( N -isopropylacrylamid)-Phasendiagramme: 50 Jahre Forschung . *Angew. Chemie* **127**, 15558–15586 (2015).
  43. Sun, B., Lin, Y., Wu, P. & Siesler, H. W. A FTIR and 2D-IR spectroscopic study on the microdynamics phase separation mechanism of the poly(N-isopropylacrylamide) aqueous solution. *Macromolecules* **41**, 1512–1520 (2008).
  44. Sierra-Martin, B., Retama, J. R., Laurenti, M., Fernández Barbero, A. & López Cabarcos, E. Structure and polymer dynamics within PNIPAM-based microgel

- particles. *Adv. Colloid Interface Sci.* **205**, 113–123 (2014).
45. Rey, M., Fernandez-Rodriguez, M. A., Karg, M., Isa, L. & Vogel, N. Poly- N-isopropylacrylamide Nanogels and Microgels at Fluid Interfaces. *Acc. Chem. Res.* (2020) doi:10.1021/acs.accounts.9b00528.
  46. Quint, S. B. & Pacholski, C. Extraordinary long range order in self-healing non-close packed 2D arrays. *Soft Matter* **7**, 3735–3738 (2011).
  47. Pacholski, C. Two-dimensional arrays of poly(N-isopropylacrylamide) microspheres: Formation, characterization and application. *Zeitschrift fur Phys. Chemie* **229**, 283–300 (2015).
  48. Wang, Y. & Zhou, W. A review on inorganic nanostructure self-assembly. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 1563–1583 (2010).
  49. Hong, Y. K. *et al.* Controlled two-dimensional distribution of nanoparticles by spin-coating method. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 844–846 (2002).
  50. Leggett, G. J. Scanning near-field photolithography—surface photochemistry with nanoscale spatial resolution. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 1150–1161 (2006).
  51. Tiwari, P. *et al.* Structural modification of poly (methyl methacrylate) due to electron irradiation. *Meas. J. Int. Meas. Confed.* **51**, 1–8 (2014).
  52. Gangnaik, A. S., Georgiev, Y. M. & Holmes, J. D. New Generation Electron Beam Resists: A Review. *Chem. Mater.* **29**, 1898–1917 (2017).
  53. Prieto, G. *et al.* Design and Synthesis of Copper–Cobalt Catalysts for the Selective Conversion of Synthesis Gas to Ethanol and Higher Alcohols. *Angew. Chemie* **126**, 6515–6519 (2014).
  54. Jahn, S. R. Thermisches Verhalten mono- und bimetallischer Nanopartikel für die Katalyse. *Dissertation* (2015).
  55. Wynblatt, P. & Gjostein, N. A. Supported Metal Crystallites. *Prog. solid state Chem.* 21–58 (1975).
  56. Wynblatt, P. & Gjostein, N. A. Particle growth in model supported metal catalysts-I. Theory. *Acta Metall.* **24**, 1165–1174 (1976).
  57. Wynblatt, P. Particle growth in model supported metal catalysts-II. Comparison

- of experiment with theory. *Acta Metall.* **24**, 1175–1182 (1976).
58. Hansen, T. W., Delariva, A. T., Challa, S. R. & Datye, A. K. Sintering of catalytic nanoparticles: Particle migration or ostwald ripening? *Acc. Chem. Res.* **46**, 1720–1730 (2013).
  59. Campbell, C. T., Parker, S. C. & Starr, D. E. The effect of size-dependent nanoparticle energetics on catalyst sintering. *Science (80-. )*. **298**, 811–814 (2002).
  60. Parker, S. C. & Campbell, C. T. Kinetic model for sintering of supported metal particles with improved size-dependent energetics and applications to Au on TiO<sub>2</sub> (110). *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **75**, 1–15 (2007).
  61. Ruckenstein, E. & Pulvermacher, B. Kinetics of crystallite sintering during heat treatment of supported metal catalysts. *AIChE J.* **19**, 356–364 (1973).
  62. Ruckenstein, E. & Pulvermacher, B. Growth kinetics and the size distributions of supported metal crystallites. *J. Catal.* **29**, 224–245 (1973).
  63. Harris, P. J. F. Growth and structure of supported metal catalyst particles. *Int. Mater. Rev.* **40**, 97–115 (1995).
  64. Kaplan, W. D., Chatain, D., Wynblatt, P. & Carter, W. C. A review of wetting versus adsorption, complexions, and related phenomena: The rosetta stone of wetting. *J. Mater. Sci.* **48**, 5681–5717 (2013).
  65. Chatain, D. & Ghetta, V. Morphologies Adopted by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single-Crystal Surfaces in Contact with Cu Droplets. *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 961–964 (2002).
  66. Saiz, E., Cannon, R. M. & Tomsia, A. P. Reactive spreading in ceramic/metal systems. *Oil Gas Sci. Technol.* **56**, 89–96 (2001).
  67. Saiz, E., Tomsia, A. P. & Cannon, R. M. Ridging effects on wetting and spreading of liquids on solids. *Acta Mater.* **46**, 2349–2361 (1998).
  68. Herring, C. & Kingston, W. E. The physics of powder metallurgy. *WE Kingston, Ed. McGraw Hill, New York* (1951).
  69. Saylor, D. M. & Rohrer, G. S. Measuring the influence of grain-boundary misorientation on thermal groove geometry in ceramic polycrystals. *J. Am.*

- Ceram. Soc.* **82**, 1529–1536 (1999).
70. S., S. C. Grains, phases, and interfaces: An introduction of microstructure. *Trans. Metall. Soc. AIME* **175**, 15–51 (1948).
  71. Dimova-Malinovska, D., Sendova-Vassileva, M., Tzenov, N. & Kamenova, M. Preparation of thin porous silicon layers by stain etching. *Thin Solid Films* **297**, 9–12 (1997).
  72. Li, X. & Bohn, P. W. Metal-assisted chemical etching in HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produces porous silicon. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2572–2574 (2000).
  73. Huang, Z., Geyer, N., Werner, P., De Boer, J. & Gösele, U. Metal-assisted chemical etching of silicon: A review. *Adv. Mater.* **23**, 285–308 (2011).
  74. Harada, Y., Li, X., Bohn, P. W. & Nuzzo, R. G. Catalytic amplification of the soft lithographic patterning of Si. Nonelectrochemical orthogonal fabrication of photoluminescent porous Si pixel arrays. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8709–8717 (2001).
  75. Chattopadhyay, S., Li, X. & Bohn, P. W. In-plane control of morphology and tunable photoluminescence in porous silicon produced by metal-assisted electroless chemical etching. *J. Appl. Phys.* **91**, 6134–6140 (2002).
  76. Chartier, C., Bastide, S. & Lévy-Clément, C. Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Electrochim. Acta* **53**, 5509–5516 (2008).
  77. Peng, K. *et al.* Metal-particle-induced, highly localized site-specific etching of Si and formation of single-crystalline Si nanowires in aqueous fluoride solution. *Chem. - A Eur. J.* **12**, 7942–7947 (2006).
  78. Peng, K., Lu, A., Zhang, R. & Lee, S. T. Motility of metal nanoparticles in silicon and induced anisotropic silicon etching. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 3026–3035 (2008).
  79. Xia, X. H., Ashruf, C. M. A., French, P. J. & Kelly, J. J. Galvanic cell formation in silicon/metal contacts: The effect on silicon surface morphology. *Chem. Mater.* **12**, 1671–1678 (2000).
  80. Geyer, N., Fuhrmann, B., Leipner, H. S. & Werner, P. Ag-mediated charge transport during metal-assisted chemical etching of silicon nanowires. *ACS Appl.*



- Mater. Interfaces* **5**, 4302–4308 (2013).
81. Zhang, G. X. Porous Silicon: Morphology and Formation Mechanisms. in *Modern Aspects of Electrochemistry* (eds. Vayenas, C. G., White, R. E. & Gamboa-Adelco, M. E.) 65–133 (Springer US, 2006). doi:10.1007/978-0-387-31701-4\_2.
  82. Sailor, M. J. *Porous silicon in practice: preparation, characterization and applications*. (John Wiley & Sons, 2012).
  83. Kolasinski, K. W. The mechanism of galvanic / metal-assisted etching of silicon. *Nanoscale Res. Lett.* 1–8 (2014).
  84. Kolasinski, K. W. Electron transfer during metal-assisted and stain etching of silicon. *Semicond. Sci. Technol.* **31**, 1–9 (2016).
  85. Fang, H., Wu, Y., Zhao, J. & Zhu, J. Silver catalysis in the fabrication of silicon nanowire arrays. *Nanotechnology* **17**, 3768–3774 (2006).
  86. Cruz, S., Hönig-d'Orville, A. & Müller, J. Fabrication and Optimization of Porous Silicon Substrates for Diffusion Membrane Applications. *J. Electrochem. Soc.* **152**, 418–424 (2005).
  87. Chang, S. W., Chuang, V. P., Boles, S. T., Ross, C. A. & Thompson, C. V. Densely packed arrays of ultra-high-aspect-ratio silicon nanowires fabricated using block-copolymer lithography and metal-assisted etching. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 2495–2500 (2009).
  88. Peng, K., Huang, Z. & Zhu, J. Fabrication of Large-Area Silicon Nanowire p-n Junction Diode Arrays. *Adv. Mater.* **16**, 73–76 (2004).
  89. Peng, K. & Zhu, J. Simultaneous gold deposition and formation of silicon nanowire arrays. *J. Electroanal. Chem.* **558**, 35–39 (2003).
  90. Peng, K. & Zhu, J. Morphological selection of electroless metal deposits on silicon in aqueous fluoride solution. *Electrochim. Acta* **49**, 2563–2568 (2004).
  91. Peng, K. *et al.* Fabrication of single-crystalline silicon nanowires by scratching a silicon surface with catalytic metal particles. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 387–394 (2006).
  92. Huang, Z. *et al.* Large-scale Si<sub>1-x</sub>Gex quantum dot arrays fabricated by

- templated catalytic etching. *Nanotechnology* **17**, 1476–1480 (2006).
93. Huang, Z. *et al.* Extended arrays of vertically aligned Sub-10 nm diameter [100] Si nanowires by metal-assisted chemical etching. *Nano Lett.* **8**, 3046–3051 (2008).
  94. Hadjersi, T. Oxidizing agent concentration effect on metal-assisted electroless etching mechanism in HF-oxidizing agent-H<sub>2</sub>O solutions. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 4156–4160 (2007).
  95. Willets, K. A. & Van Duyne, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 267–297 (2007).
  96. Mie, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* **4**, 377–445 (1908).
  97. Ghosh, S. K. & Pal, T. Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: From theory to applications. *Chem. Rev.* **107**, 4797–4862 (2007).
  98. Nordlander, P., Oubre, C., Prodan, E., Li, K. & Stockman, M. I. Plasmon hybridization in nanoparticle dimers. *Nano Lett.* **4**, 899–903 (2004).
  99. Riikonen, S., Romero, I. & García De Abajo, F. J. Plasmon tunability in metallodielectric metamaterials. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **71**, 4–9 (2005).
  100. Fong, K. E. & Yung, L. Y. L. Localized surface plasmon resonance: A unique property of plasmonic nanoparticles for nucleic acid detection. *Nanoscale* **5**, 12043–12071 (2013).
  101. Myroshnychenko, V. *et al.* Modelling the optical response of gold nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1792–1805 (2008).
  102. Paes, T. F., Beloto, A. F., de Souza Galvao, E. C. & Berni, L. A. Simple method for measuring the porosity, thickness and refractive index of porous silicon, based on the Fabry-Pérot interference spectrum. *Rev. Bras. Apl. Vacuo* **35**, 117–122 (2016).
  103. Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L. & Joy, D. Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). *Scanning Microsc. Nanotechnol. Tech. Appl.* 1–40 (2007)

doi:10.1007/978-0-387-39620-0\_1.

104. Mac Fhionnlaoich, N., Qi, R. & Guldin, S. Application of the Spatial Distribution Function to Colloidal Ordering. *Langmuir* **35**, 16605–16611 (2019).
105. Weiler, M. Herstellung und Charakterisierung von plasmonischen Nanomaterialien. *Dissertation* (2015).
106. Kulkarni, S. K. *Nanotechnology - Principles and Practices*. (Springer, 2014).
107. Yang, C. W., Hwang, I. S., Chen, Y. F., Chang, C. S. & Tsai, D. P. Imaging of soft matter with tapping-mode atomic force microscopy and non-contact-mode atomic force microscopy. *Nanotechnology* **18**, 1–8 (2007).
108. Turkevich, J., Stevenson, P. C. & Hillier, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* **11**, 55–75 (1951).
109. Hiramatsu, H. & Osterloh, F. E. A simple large-scale synthesis of nearly monodisperse gold and silver nanoparticles with adjustable sizes and with exchangeable surfactants. *Chem. Mater.* **16**, 2509–2511 (2004).
110. Murray, C. B., Norris, D. J. & Bawendi, M. G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706–8715 (1993).
111. Desbiens, J., Ritcey, A. M. & La, V. Two-Dimensional Self-Organization of Polystyrene-Capped Gold Nanoparticles. *Langmuir* 2843–2850 (2007).
112. Vericat, C., Vela, M. E., Benitez, G., Carro, P. & Salvarezza, R. C. Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 1805–1834 (2010).
113. Quint, S. B. & Pacholski, C. A chemical route to sub-wavelength hole arrays in metallic films. *J. Mater. Chem.* **19**, 5906–5908 (2009).
114. Zhang, G., Wang, D., Gu, Z. Z., Hartmann, J. & Möhwald, H. Two-dimensional non-close-packing arrays derived from self-assembly of biomineralized hydrogel spheres and their patterning applications. *Chem. Mater.* **17**, 5268–5274 (2005).
115. Weiler, M., Quint, S. B., Klenk, S. & Pacholski, C. Bottom-up fabrication of

- nanohole arrays loaded with gold nanoparticles: extraordinary plasmonic sensors. *Chem. Commun.* **50**, 15419–15422 (2014).
116. Pelton, R. H. & Chibante, P. Preparation of aqueous latices with N-isopropylacrylamide. *Colloids and Surfaces* **20**, 247–256 (1986).
  117. Heskins, M. & Guillet, J. E. Solution Properties of Poly(N-isopropylacrylamide). *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* **2**, 1441–1455 (1968).
  118. Wei, W. *et al.* A novel thermo-responsive hydrogel based on salectan and poly(N-isopropylacrylamide): Synthesis and characterization. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **125**, 1–11 (2015).
  119. Luechinger, M., Prins, R. & Pirngruber, G. D. Functionalization of silica surfaces with mixtures of 3-aminopropyl and methyl groups. *Microporous Mesoporous Mater.* **85**, 111–118 (2005).
  120. Zook, J. M., Rastogi, V., MacCuspie, R. I., Keene, A. M. & Fagan, J. Measuring agglomerate size distribution and dependence of localized surface plasmon resonance absorbance on gold nanoparticle agglomerate size using analytical ultracentrifugation. *ACS Nano* **5**, 8070–8079 (2011).
  121. Amendola, V., Pilot, R., Frasconi, M., Maragò, O. M. & Iatì, M. A. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: A review. *J. Phys. Condens. Matter* **29**, (2017).
  122. Green, T. A. Gold etching for microfabrication. *Gold Bull.* **47**, 205–216 (2014).
  123. Mura, G., Stangoni, M., Ciappa, M. & Fichtner, W. On the behaviour of the selective iodine-based gold etch for the failure analysis of aged optoelectronic devices. *Microelectron. Reliab.* **43**, 1771–1776 (2003).
  124. Eidelloth, W. & Sandstrom, R. L. Wet etching of gold films compatible with high T<sub>c</sub> superconducting thin films. *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1632–1634 (1991).
  125. Gabette, L., Segaud, R., Fadloun, S., Avale, X. & Besson, P. Gold Wet Etch Optimization on 200mm Substrates for MEMS Applications. *ECS Trans.* **25**, 337–344 (2009).
  126. Otto, K., Oja Acik, I., Krunk, M., Tõnsuaadu, K. & Mere, A. Thermal decomposition study of H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O and AgNO<sub>3</sub> as precursors for plasmonic

- metal nanoparticles. *J. Therm. Anal. Calorim.* **118**, 1065–1072 (2014).
127. Balderas-Valadez, R. F., Nagel, A., Kanehira, Y., Bald, I. & Pacholski, C. Poly-N-isopropylacrylamide colloidal arrays as templates for droplet-assisted fabrication of plasmonic nanostructure patterns. 1–4 (2022) doi:10.1039/x0xx00000x.
128. Deegan, R. D. *et al.* Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature* **389**, 827–829 (1997).
129. Yakhno, T. A., Sanina, O. A., Volovik, M. G., Sanin, A. G. & Yakhno, V. G. Thermographic investigation of the temperature field dynamics at the liquid-air interface in drops of water solutions drying on a glass substrate. *Tech. Phys.* **57**, 915–922 (2012).
130. Cha, S. K. *et al.* Au-ag core-shell nanoparticle array by block copolymer lithography for synergistic broadband plasmonic properties. *ACS Nano* **9**, 5536–5543 (2015).
131. Rahm, M., Hoffmann, R. & Ashcroft, N. W. Atomic and Ionic Radii of Elements 1–96. *Chem. - A Eur. J.* **22**, 14625–14632 (2016).
132. De Vreede, L. J., Van Den Berg, A. & Eijkel, J. C. T. Nanopore fabrication by heating Au particles on ceramic substrates. *Nano Lett.* **15**, 727–731 (2015).
133. Karakouz, T. *et al.* Mechanism of morphology transformation during annealing of nanostructured gold films on glass. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 4656–4665 (2013).
134. Karakouz, T., Tesler, A. B., Bendikov, T. A., Vaskevich, A. & Rubinstein, I. Highly stable localized plasmon transducers obtained by thermal embedding of gold island films on glass. *Adv. Mater.* **20**, 3893–3899 (2008).
135. Karakouz, T., Holder, D., Gomanovsky, M., Vaskevich, A. & Rubinstein, I. Morphology and refractive index sensitivity of gold island films. *Chem. Mater.* **21**, 5875–5885 (2009).
136. Karakouz, T., Maoz, B. M., Lando, G., Vaskevich, A. & Rubinstein, I. Stabilization of gold nanoparticle films on glass by thermal embedding. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 978–987 (2011).

137. Bowker, M. *et al.* Encapsulation of Au nanoparticles on a silicon wafer during thermal oxidation. *J. Phys. Chem. C* **117**, 21577–21582 (2013).
138. Tregouet, C. *et al.* Diffusiophoresis of gold in silica driven by the nanometric interfacial layer. *21st Int. Conf. Miniaturized Syst. Chem. Life Sci. MicroTAS 2017* 269–270 (2017).
139. Le-The, H. *et al.* Engulfment control of platinum nanoparticles into oxidized silicon substrates for fabrication of dense solid-state nanopore arrays. *Nanotechnology* **30**, (2019).
140. Mullins, W. W. Theory of Thermal Grooving. *J. Appl. Phys.* **28**, 333–339 (1957).
141. Vladimirova, N., Malagoli, A. & Mauri, R. Diffusiophoresis of two-dimensional liquid droplets in a phase-separating system. *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **60**, 2037–2044 (1999).
142. Okamoto, H. & Massalski, T. B. The Au-Si (Gold-Silicon) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **4**, 190–198 (1983).
143. Gerlach, W. & Goel, B. Gold silicon phase diagram. *Solid State Electron.* **10**, 589–592 (1967).
144. Ryu, S. & Cai, W. A gold-silicon potential fitted to the binary phase diagram. *J. Phys. Condens. Matter* **22**, (2010).
145. Heath, E. G. The composition of the gold-silicon eutectic. *J. Electron. Control* **11**, 13–15 (1961).
146. Anantamula, R. P., Johnson, A. A., Gupta, S. P. & Horylev, R. J. The gold-silicon phase diagram. *J. Electron. Mater.* **4**, 445–463 (1975).
147. Madams, C. J., Morgan, D. V. & Howes, M. J. Migration of gold atoms through thin silicon oxide films. *J. Appl. Phys.* **45**, 5088–5090 (1974).
148. Coleman, M. V. & Thomas, D. J. D. The Structure of Silicon Oxide Films. *Phys. Status Solidi* **22**, 593–602 (1967).
149. Cachard, A., Roger, J. A., Pivot, J. & Dupuy, C. H. S. Analysis of evaporated silicon oxide films by means of (d, p) nuclear reactions and infrared spectrophotometry. *Phys. Status Solidi* **5**, 637–644 (1971).

150. Morita, M., Ohmi, T., Hasegawa, E., Kawakami, M. & Ohwada, M. Growth of native oxide on a silicon surface. *J. Appl. Phys.* **68**, 1272–1281 (1990).
151. Ligenza, J. R. & Spitzer, W. G. The mechanisms for silicon oxidation in steam and oxygen. *J. Phys. Chem. Solids* **14**, 131–136 (1960).
152. Deal, B. E. & Grove, A. S. General relationship for the thermal oxidation of silicon. *J. Appl. Phys.* **36**, 3770–3778 (1965).
153. Julies, B. A., Adams, D. & Mayer, J. W. The effect of Au thickness and annealing conditions on SiO<sub>2</sub> formation in the Au/Si system. *Thin Solid Films* **469–470**, 282–289 (2004).
154. Helms, C. R. & Deal, B. E. *The physics and chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> interface*. (Plenum Pub Corp, 1988).
155. Yang, C., Wong, C. P. & Yuen, M. M. F. Printed electrically conductive composites: Conductive filler designs and surface engineering. *J. Mater. Chem. C* **1**, 4052–4069 (2013).
156. Zheng, Q. & Mauro, J. C. Viscosity of glass-forming systems. *J. Am. Ceram. Soc.* **100**, 6–25 (2017).
157. Haiss, W., Thanh, N. T. K., Aveyard, J. & Fernig, D. G. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from extinction spectra. *Anal. Chem.* **79**, 4215–4221 (2007).
158. Ringe, E. *et al.* Plasmon length: A universal parameter to describe size effects in gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1479–1483 (2012).
159. Jana, J., Ganguly, M. & Pal, T. Enlightening surface plasmon resonance effect of metal nanoparticles for practical spectroscopic application. *RSC Adv.* **6**, 86174–86211 (2016).
160. Kraus, W. A. & Schatz, G. C. Plasmon resonance broadening in small metal particles. *J. Chem. Phys.* **79**, 6130–6139 (1983).
161. Novo, C., Funston, A. M., Pastoriza-Santos, I., Liz-Marzán, L. M. & Mulvaney, P. Influence of the medium refractive index on the optical properties of single gold triangular prisms on a substrate. *J. Phys. Chem. C* **112**, 3–7 (2008).

162. Adam, G. & Gibbs, J. H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *J. Chem. Phys.* **43**, 139–146 (1965).
163. Datye, A. K., Xu, Q., Kharas, K. C. & McCarty, J. M. Particle size distributions in heterogeneous catalysts: What do they tell us about the sintering mechanism? *Catal. Today* **111**, 59–67 (2006).
164. Granqvist, C. G. & Buhrman, R. A. Size Distributions for Supported Metal Catalysts. *J. Catal.* **42**, 477–479 (1976).
165. Nakamura, M., Yamada, M. & Amano, A. Size distribution of platinum dispersed on charcoal and its effect on the dehydrogenation of 2,3-dimethylbutane. *J. Catal.* **39**, 125–133 (1975).
166. Zeng, P., Zajac, S., Clapp, P. C. & Rifkin, J. A. Nanoparticle sintering simulations. *Mater. Sci. Eng. A* **252**, 301–306 (1998).
167. Liu, H. B., José-Yacamán, M., Perez, R. & Ascencio, J. A. Studies of nanocluster coalescence at high temperature. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **77**, 63–67 (2003).
168. Yang, L., Gan, Y., Zhang, Y. & Chen, J. K. Molecular dynamics simulation of neck growth in laser sintering of different-sized gold nanoparticles under different heating rates. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **106**, 725–735 (2012).
169. Nakaso, K., Shimada, M., Okuyama, K. & Deppert, K. Evaluation of the change in the morphology of gold nanoparticles during sintering. *J. Aerosol Sci.* **33**, 1061–1074 (2002).
170. Klyuev, V. P. & Pevzner, B. Z. The influence of aluminum oxide on the thermal expansion, glass transition temperature, and viscosity of lithium and sodium aluminoborate glasses. *Glas. Phys. Chem.* **28**, 207–220 (2002).
171. Mi-Tang, W. & Jin-Shu, C. Viscosity and thermal expansion of rare earth containing soda-lime-silicate glass. *J. Alloys Compd.* **504**, 273–276 (2010).
172. Reiser, J. T. *et al.* Effects of Al:Si and (Al + Na):Si ratios on the properties of the international simple glass, part I: Physical properties. *J. Am. Ceram. Soc.* **104**, 167–182 (2021).



173. Cheng, J., Xiao, Z., Yang, K. & Wu, H. Viscosity, fragility and structure of Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses of increasing Al/Si ratio. *Ceram. Int.* **39**, 4055–4062 (2013).
174. Morita, M., Ohmi, T., Hasegawa, E. & Teramoto, A. Native oxide growth on silicon surface in ultrapure water and hydrogen peroxide. *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 2392–2394 (1990).
175. Irene, E. A., Massoud, H. Z. & Tierney, E. Silicon Oxidation Studies: Silicon Orientation Effects on Thermal Oxidation. *J. Electrochem. Soc.* **133**, 1253–1256 (1986).
176. Kong, L. *et al.* Minimizing Isolate Catalyst Motion in Metal-Assisted Chemical Etching for Deep Trenching of Silicon Nanohole Array. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 20981–20990 (2017).
177. Cichoszewski, J., Reuter, M., Schwerdt, F. & Werner, J. H. Role of catalyst concentration on metal assisted chemical etching of silicon. *Electrochim. Acta* **109**, 333–339 (2013).
178. Cai, J. & Qi, L. Recent advances in antireflective surfaces based on nanostructure arrays. *Mater. Horizons* **2**, 37–53 (2015).
179. Lin, H., Wu, F., Gao, P. & Shen, W. Shape-Controlled Silicon Microwire Arrays from Au-Ag-Catalyzed Metal-Assisted Chemical Etching for Radial Junction Solar Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* **2**, 5871–5876 (2019).
180. Kim, J. *et al.* Au / Ag Bilayered Metal Mesh as a Si Etching Catalyst for Controlled Fabrication of Si Nanowires. *ACS Nano* **5**, 3222–3229 (2011).
181. Williams, M. O., Hiller, D., Bergfeldt, T. & Zacharias, M. How the Oxidation Stability of Metal Catalysts Defines the Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon. *J. Phys. Chem. C* 9296–9299 (2017) doi:10.1021/acs.jpcc.6b12362.
182. Yoon, S. S., Lee, Y. B. & Khang, D. Y. Etchant wettability in bulk micromachining of Si by metal-assisted chemical etching. *Appl. Surf. Sci.* **370**, 117–125 (2016).
183. Romano, L. & Stampanoni, M. Microfabrication of X-ray optics by metal assisted chemical etching: A review. *Micromachines* **11**, (2020).
184. Bellet, D. & Canham, L. Controlled drying: The key to better quality porous

semiconductors. *Adv. Mater.* **10**, 487–490 (1998).

185. Togonal, A. S., He, L., Roca I Cabarrocas, P. & Rusli. Effect of wettability on the agglomeration of silicon nanowire arrays fabricated by metal-assisted chemical etching. *Langmuir* **30**, 10290–10298 (2014).

## 6.2 Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Schematische Darstellung des LaMer Diagramms für die Bildung von monodispersen Nanopartikeln. Die Monomerkonzentration ist über die Zeit aufgetragen und die Bildung der Nanopartikel und ihr Wachstum ist in drei Phasen unterteilt. In Phase 1 steigt die Monomerkonzentration, in Phase 2 erreicht die Nukleation ihr Maximum und in Phase 3 wachsen die Partikel. Verändert übernommen aus Referenz <sup>35</sup> ..... 5
- Abbildung 2: Schematische Darstellung der Herstellung von Nanostrukturen mittels BCML<sup>40</sup>. Im ersten Schritt bilden die Block-Copolymere in organischem Lösungsmittel über einer kritischen Konzentration Mizellen. Daraufhin lagert sich hydrophiles Metallsalz im Inneren der Mizellen an. Die Mizellen werden im Anschluss mittels Tauchbeschichtung auf einem Substrat angeordnet. Im letzten Schritt erfolgt eine Plasmabehandlung, bei der das Polymer entfernt wird und das Metallsalz zu Metallnanopartikeln reduziert wird. .... 7
- Abbildung 3: Vereinfachte, schematische Darstellung zur Herstellung von Goldnanopartikelanordnungen aus PNIPAM und Goldnanopartikeln. Verändert übernommen aus Referenz<sup>41</sup>. Im ersten Schritt (a) werden Goldnanopartikel in einer zweistufigen Synthese (1. Saatpartikelreaktion; 2. Wachstumsreaktion) hergestellt. Daraufhin (b) werden um die Goldnanopartikel eine PNIPAM Schale gebildet. Im Anschluss (c) werden die Kern-Schale Partikel über einem Langmuir Trog auf einem Substrat angeordnet und letztlich abgebrannt. .... 8
- Abbildung 4: Strukturformel von Poly-N-Isopropylacrylamid (PNIPAM)..... 9
- Abbildung 5: Vereinfachte, schematische Darstellung des Verhaltens von PNIPAM Kolloiden über bzw. unter der unteren kritischen Lösungstemperatur. Unter der unteren kritischen Lösungstemperatur befinden sich die Partikel in einem gequollenen Zustand und oberhalb in einem kollabierten Zustand. .... 10
- Abbildung 6: Vereinfachte, schematische Darstellung von PNIPAM Mikrogel in Lösung (a), an der Luft-Wasser Phasengrenzfläche (b) und auf einem Substrat (c). In Lösung (a) liegen die PNIPAM Partikel sphärisch vor. An der Luft-Wasser Phasengrenzfläche liegt PNIPAM in abgeflachter Form vor, da es ein weiches Mikrogel ist. Auf dem Substrat (c) liegt PNIPAM nach dem Trocknen ebenfalls in abgeflachter Form vor. Im

Vergleich zu den PNIPAM Partikel an der Luft-Wasser Phasengrenzfläche sind die PNIPAM Partikel auf dem Substrat kleiner, da sie nicht mehr gequollen sind. .... 11

Abbildung 7: Schematischer Verlauf der Selbstorganisation von PNIPAM Mikrogel nach Zugabe von Ethanol sowie die Photographie einer fertigen Probe <sup>46</sup>. Nachdem ein Tropfen wässriger PNIPAM Lösung auf ein Substrat gegeben wurde und Ethanol zugefügt wurde, teilt sich der Tropfen aufgrund eines Gradienten in der Oberflächenspannung in kleinere Tropfen. Mit fortschreitender Zeit bildet sich ein hochgeordnetes, zweidimensionales PNIPAM Muster. .... 12

Abbildung 8: Schematische Darstellung von a) einem Tauchbeschichtungsprozess und b) einem Schleuderbeschichtungsprozess. Im Tauchbeschichtungsprozess (a) scheiden sich Partikel durch das Herausziehen eine Substrates ab. Das Substrat wird dabei mit einer konstanten Geschwindigkeit aus der Lösung gezogen. Bei der Schleuderbeschichtung (b) wird ein Substrat zum Rotieren gebracht und eine Flüssigkeit in der Mitte platziert. Ein Zusammenspiel aus Fliehkräften, Kapillarkräften und der Verdampfung von Lösemittel verteilt die Lösung gleichmäßig über das Substrat. .... 13

Abbildung 9: Schematische Darstellung der Elektronenstrahlolithographie für die Herstellung nanostrukturierter Oberflächen<sup>6</sup>. Im ersten Schritt wird der Fotolack (Maske) auf das Substrat aufgebracht. Nach der Aushärtung wird die Maske mit Hilfe eines Elektronenstrahls in die gewünschte Form gebracht. Im dritten Schritt werden die mit dem Elektronenstrahl behandelten Areale entfernt. Danach wird die Probe mit Gold bedampft. Im fünften Schritt wird das überschüssige Gold und die Kunststoffschicht entfernt. .... 15

Abbildung 10: Schematische Darstellung des „Top-down“ Verfahrens Ionenstrahlätzen. Als erstes wird das Substrat mit dem gewünschten Metall beschichtet. Im Anschluss wird mittels eines fokussierten Ionenstrahls die Struktur in das Metall geätzt<sup>12</sup>. .... 16

Abbildung 11: Schematische Darstellung der Partikel Migration / Koaleszenz (oben) und der Ostwaldreifung (unten)<sup>54</sup>. Bei der Partikel Migration / Koaleszenz bildet sich ein großer Partikel aus zwei kleineren Partikeln. Die Ostwald Reifung kennzeichnet sich dadurch, dass die Adatome kleinere Partikel verlassen und sich an großen Partikeln anlagern. Verändert übernommen aus Referenz <sup>54</sup>. .... 18

Abbildung 12: Schematische Darstellung der Metallinsel auf dem oxidischen Substrat:  $R\sin\theta$  bezeichnet den Radius einer sphärischen Metallinsel an der

Substratgrenzfläche und $\theta$ ist der dazugehörige Kontaktwinkel. Verändert übernommen aus Referenz <sup>54</sup> .....	19
Abbildung 13: Schematische, dreidimensionale Darstellung der Dreiphasengrenze zwischen Atmosphäre, Substrat und Metall. Hierbei sind $n_i$ die Einheitsvektoren der Drehmomente $\partial\gamma_i\partial t_i$ <sup>64,69</sup> .....	24
Abbildung 14: Stromdichte-Potential Kurve für elektrochemisches Ätzen von Silizium in Flusssäure <sup>81</sup> . Die Kurve ist in drei Abschnitte unterteilt abhängig von Potential und Stromdichte: a) Bildung von porösem Silizium, b) Übergangsbereich und c) Elektropolieren.....	28
Abbildung 15: Allgemeine Darstellung des Metall-assistierten Ätz-Mechanismus nach Referenz <sup>73</sup> .Im ersten Schritt wird das Oxidationsmittel an der Metalloberfläche reduziert. Die dadurch generierten positiven Löcher diffundieren durch das Metall (2) an die Grenzfläche zwischen Edelmetall und Silizium und dann in das Silizium. Silizium wird durch die positiven Löcher oxidiert und diffundiert durch die Flusssäure von der Metall-Silizium Grenzfläche weg (3). Sofern der Verbrauch an Löchern an der Grenzfläche (4) kleiner ist als die Löcher Injektion, diffundieren die positiven Löcher von der Edelmetall-Silizium Grenzfläche zu Bereichen ohne Edelmetall bzw. an die Seitenwände.....	29
Abbildung 16: Schematisches Model des nach Kolasinski stattfindenden MaCE Prozesses <sup>83</sup> . Während des Ätzprozesses sammelt sich Ladung an der Grenzfläche zwischen Nanopartikel und Silizium an. Dieses generiert ein elektrisches Feld, welches den Ätzprozess ermöglicht. ....	30
Abbildung 17: Vereinfachte Darstellung von verschiedenen durch Ätzen entstehende Nano/Mikrostrukturen induziert durch Metallkatalysatoren mit verschiedenen Formen vor und nach dem Ätzen: a) Sphärischer Partikel; b) Stäbchen; c) Film mit Löchern. .....	32
Abbildung 18: Schematische Darstellung der Wechselwirkung von Licht mit der Elektronenwolke eines sphärischen Nanopartikels <sup>95</sup> .....	33
Abbildung 19: Energiediagramm der Plasmonenkopplung zweier Goldnanopartikel <sup>100</sup> . Die Annäherung zweier Goldnanopartikel führt zum Mischen und der Aufspaltung der dipolaren Moden. Die Partikel hybridisieren und spalten in vier „Plasmonenorbitale“. .....	34
Abbildung 20: Vereinfachte schematische Darstellung der Interaktionen eines Elektronenstrahls mit einer Probe in der Elektronenmikroskopie. Die Wechselwirkung	

von Primärelektronen kann zur Generierung von Rückstreuелеktronen, Bremsstrahlung, charakteristischer Röntgenstrahlung und Sekundärelektronen führen. <sup>54,103</sup> .....	37
Abbildung 21: Das Diagramm links zeigt beispielhaft, eine mittels ImageJ umgewandelte REM-Aufnahme als Binärbild. Diagramm links zeigt die theoretisch, ermittelte radiale Verteilungsfunktion aus einem Binärbild. ....	38
Abbildung 22: Vereinfachte, schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskops <sup>54</sup> . Der Cantilever rastert über die zu untersuchende Probe. Auf den Cantilever ist ein Laser gerichtet. Die Auslenkung des Cantilevers wird durch den Laser an einen Detektor gegeben, der für die Bilderzeugung verantwortlich ist.....	39
Abbildung 23: Syntheseroute von PS funktionalisierten Goldnanopartikeln. Im 1. Schritt wurde eine Saatlösung aus Oleylamin, Toluol und Tetrachloridogoldsäure hergestellt und die resultierenden AuNP gröÙenselektiv mit Methanol ausgefällt. Im 2. Schritt wurde eine monodisperse Fraktion der Saatlösung für die Wachstumsreaktion genutzt, gefolgt von der Funktionalisierung der AuNP mit Polystyrol und einer erneuten gröÙenselektiven Ausfällung mit Methanol. ....	44
Abbildung 24: TEM-Aufnahme von Goldnanopartikeln mit Oleylaminliganden nach der Wachstumsreaktion (links). Die Partikelgrößenverteilung (mitte) zeigte eine durchschnittlichen Partikeldurchmesser von $(44,3 \pm 4,6)$ nm. Die Plasmonenresonanz im Absorptionsspektrum lag bei 545 nm (rechts).....	45
Abbildung 25: Hexagonale Anordnung von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln, die aus AuNP-Dispersionen mit verschiedenen Partikelkonzentrationen resultierten. Eine zu hohe Partikelkonzentration führte zu einer Doppel- bzw. Multilage (links). Eine zu geringe Partikelkonzentration führte dazu, dass die Oberfläche nicht vollständig mit Partikeln bedeckt war (Mitte). Eine Goldnanopartikelkonzentration von 21 mg/L führte zur Ausbildung einer Monolage (rechts). ....	46
Abbildung 26: REM-Aufnahme von hexagonal angeordneten PNIPAM Sphären auf Silizium (links); die dazugehörige Partikelgrößenverteilung ergab einen Partikeldurchmesser von $(764,8 \pm 12,5)$ nm (mitte), sowie Radialverteilung der hexagonal angeordneten PNIPAM Sphären (rechts).....	47
Abbildung 27: Veränderung des hydrodynamischen Durchmessers der synthetisierten PNIPAM Partikel mit der Temperatur ermittelt mittels DLS.....	48

Abbildung 28: AFM-Aufnahme von hexagonal angeordneten PNIPAM Sphären auf einem Siliziumwafer, Maßstab: 1 µm x 1 µm (links) und dazugehörige dreidimensionale Ansicht (rechts).....	49
Abbildung 29: Thermogravimetrische Analyse von PNIPAM Mikrogel. Die TGA zeigte zwei signifikante Stufen des Masseverlustes von PNIPAM. In der ersten Stufe (45 °C bis 165 °C; Masseverlust von 12,5 %) wurde Wasser freigesetzt und in der zweiten zersetzte sich PNIPAM (315 °C bis 465 °C; Masseverlust von 69,7 %). .....	49
Abbildung 30: Schematische Darstellung der Herstellung von Goldnanopartikelmustern. a) Hexagonale Anordnung von PNIPAM nach der Schleuderbeschichtung. b) Hexagonale Anordnung von PNIPAM nach der Behandlung mit Tetraethylorthosilikat. c) Mit Goldnanopartikeln gefüllte PNIPAM Sphären.....	51
Abbildung 31: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von hexagonal angeordneten PNIPAM Sphären (a), mit TEOS behandelten hexagonal, angeordneten PNIPAM Sphären (b), sowie hexagonal, angeordneten PNIPAM Sphären nach 24 h Befüllen mit Natriumcitrat-stabilisierten AuNP (c) auf Silizium. Diagramm d) zeigte die Transmissionsspektren von mit Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln gefüllten PNIPAM Sphären vor der thermischen Behandlung auf Glas. Die Füllzeiten betragen 30 min (schwarz), 1 h (rot), 4 h (grün), 8 h (lila) und 24 h (gelb).....	52
Abbildung 32: Schematische Darstellung der Herstellung von Goldnanopartikelmustern. a) Mit Goldnanopartikeln gefüllte PNIPAM Sphären. b) Mit Goldnanopartikeln gefüllte PNIPAM Sphären nach Zugabe von Ethanol und Anzünden. c) Hexagonal angeordnete Goldnanopartikel nach der thermischen Behandlung. d) Hexagonal angeordnete Goldnanopartikel nach der Behandlung mit KI/I <sub>2</sub> Lösung.....	53
Abbildung 33: Transmissionsspektren von Goldnanopartikelanordnungen hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikel und PNIPAM nach der thermischen Behandlung auf Glas. Die Füllzeiten betragen 30 min (schwarz), 1 h (rot), 4 h (grün), 8 h (lila) und 24 h (gelb).....	54
Abbildung 34: REM-Aufnahmen der AuNP-PNIPAM-Partikel auf Glas nach 15 min bei 500 °C: a) 30 min Füllzeit; b) 1 h Füllzeit; c) 4 h Füllzeit; d) 8 h Füllzeit; e) 24 h Füllzeit. In Diagramm f) ist der Verlauf der Partikeldurchmesser über die Füllzeit aufgetragen. ....	56

Abbildung 35: REM-Aufnahme und Partikelgrößenverteilung der durch PNIPAM und Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln hergestellten Goldnanopartikelmuster auf Silizium nach dem Ätzen mit KI/I <sub>2</sub> -Lösung.....	56
Abbildung 36: Graphische Darstellung der Synthese von AuNP-Anordnungen aus PNIPAM und Tetrachloridogoldsäure. In Schritt a) wird zunächst die PNIPAM Dispersion mit der Tetrachloridogoldsäurelösung vermischt und anschließend mittels Schleuderbeschichtung auf den Silizium Träger aufgebracht. In Schritt b) findet die thermische Behandlung bei 500 °C für 15 min statt.....	58
Abbildung 37: REM-Aufnahmen von hexagonalen Goldnanopartikelanordnungen hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure und PNIPAM. Die Aufnahme oben links zeigt die Goldnanopartikelanordnung hergestellt mit einer Präkursorkonzentration von 5 mg/mL. Die Aufnahme oben rechts zeigt die Goldnanopartikelanordnung hergestellt mit einer Präkursorkonzentration von 10 mg/mL. Die Aufnahme unten zeigt die Goldnanopartikelanordnung hergestellt mit einer Präkursorkonzentration von 15 mg/mL.....	60
Abbildung 38: Schematische Darstellung der Eigenschaften eines trocknenden Tropfens. a) Trocknender Tropfen mit konstantem Kontaktradius. b) Trocknender Tropfen mit einer kapillaren Konvektionsströmung. c) Trocknender Tropfen mit Marangoni Konvektionsströmung. Verändert übernommen aus Referenz <sup>127</sup> . ....	62
Abbildung 39: Querschnitts REM-Aufnahme eines Goldnanopartikels mit Silberschale (hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln) und dazugehöriges EDX Mapping (rot: Kohlenstoff, grün: Silizium[oben] und Gold [unten], lila: Gallium, orange: Platin, gelb: Silber).....	65
Abbildung 40: Querschnitts REM-Aufnahme von Goldnanopartikel mit Silberschale (hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure) und dazugehöriges EDX Mapping (grün: Silizium, gelb: Gallium, blau:Platin, lila: Gold, rot: Silber). ....	66
Abbildung 41: Schematische Darstellung für die Bildung von Goldnanopartikelanordnungen aus PNIPAM und Natriumcitrat stabilisierten Goldnanopartikeln (a) und PNIPAM und Tetrachloridogoldsäure (b). In (a) sammeln sich die Natriumcitrat-stabilisierten AuNPs vermehrt an den freien Polymerketten an. Dies führt nach der thermischen Behandlung zur Ausbildung einer Halbschale. Bei der Herstellung von Goldnanopartikelmustern aus PNIPAM und TCG sind die Ionen homogen im Kern der PNIPAM Sphäre verteilt. Nach der thermischen Behandlung	



entsteht so ein sphärischer Partikel. Die unterschiedliche Ansammlung am/im PNIPAM kommt durch die Größenunterschiede zwischen AuNP und  $[\text{AuCl}_4]^-$  Ion zustande. . 67

Abbildung 42: Vereinfachter, schematischer Verlauf des Einsinkens von Nanoblättchen bei erhöhten Temperaturen nach de Vreede<sup>132</sup> (links: Goldblättchen auf  $\text{SiO}_2$ ; mitte: Entnetzung zu sphärischen Partikel nach Temperatureinfluss auf  $\text{SiO}_2$ ; rechts: Einsinken des Partikels bei weiterem Temperatureinfluss in das  $\text{SiO}_2$  unter Verringerung des Durchmessers)..... 70

Abbildung 43: Schematische, vereinfachte Darstellung des diffusiophoresischen Modells nach Tregouet und Le-The<sup>138</sup>. Der Goldnanopartikel sinkt in das Siliziumsubstrat (links). Zwischen Goldnanopartikel und Siliziumsubstrat hat sich eine nanometer-dünne  $\text{SiO}_2$  Schicht gebildet, durch welche Oberflächenatome des Goldpartikels zur Oberfläche diffundieren. Das rechte Bild zeigt die schematische Darstellung zwischen Nanopartikel-Substrat-Luft Grenzfläche. Durch die Diffusion und das Abdampfen des Goldnanopartikels wird eine Kraft induziert, die das Partikel nach unten in das Substrat drückt. .... 71

Abbildung 44: Empirisch ermitteltes Au-Si-Phasendiagramm. Verändert übernommen aus Referenz<sup>142</sup>. Unterhalb von 363 °C liegen Gold und Silizium in fester Form vor. Zwischen 0 Atom% Si bis 18,6 % über 363 °C bis 1064 °C ist eine Konode unter der Gold flüssig und Silizium fest vorliegt. Von 18,6 Atom% Si bis 100 % im Bereich von 363 °C bis 1414 °C ist eine weitere Kurve unter dieser liegt Gold flüssig und Silizium fest vor. Oberhalb der Kurve liegen Gold und Silizium flüssig vor. .... 72

Abbildung 45: Schematischer Verlauf des Wachstums einer nativen Siliziumdioxidschicht bei erhöhten Temperaturen in Anwesenheit von Nanopartikeln. Die  $\text{SiO}_2$  Schicht wächst von dem Silizium Substrat weg und ummantelt die Goldpartikel nicht vollständig. Die Partikel sinken mit der Zeit in das Substrat und formen Poren..... 73

Abbildung 46: Simulierte Schmelztemperaturen von sphärischen Goldnanopartikeln über ihren Partikeldurchmesser. Mit kleiner werdendem Durchmesser verringert sich die simulierte Schmelztemperatur. Verändert übernommen aus Referenz<sup>155</sup>..... 74

Abbildung 47: Transmissionsspektren der Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Kalk-Natron-Deckglas ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb) bei einer Temperatur von 475 °C. Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen gelassen, ein Spektrum aufgenommen und dann weiter erhitzt..... 76

Abbildung 48: AFM-Aufnahme (links) der Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikel auf Kalk-Natron Glas nach 8 h bei 475 °C (1.Versuch) und Entfernung der AuNP durch Behandlung mit Königswasser. Dazugehöriges Höhenprofil (rechts) entlang, der in der rechten Abbildung in Rot gekennzeichneten Linie.....	78
Abbildung 49: Transmissionsspektren der Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikel auf Kalk-Natron-Deckglas ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb) und dazugehörige AFM-Aufnahme der Kalk-Natron Glas Oberfläche nach der Behandlung bei 500 °C (oben, nach 8 h) und bei 525°C (unten, nach 8 h). Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt. Die AFM-Aufnahme wurde nach der Behandlung mit Königswasser angefertigt und sind rechts neben den Transmissionsspektren dargestellt. ....	79
Abbildung 50: Simulierter Verlauf der Änderung der spektralen Position der LSPR von AuNP (44 nm) auf Siliziumdioxid (links) und schematische Simulationsparameter (mitte, rechts). Mit zunehmendem Einsinken der Nanopartikel ist eine Verschiebung der LSPR zu höheren Wellenlängen zu beobachten. Bei dem Substrat handelt es sich um Siliziumdioxid. Der Abstand zwischen dem Mittelpunkt der Partikel beträgt 44 nm. Der Simulationsbereich ist im mittleren Bild grün eingezeichnet und beträgt 88 nm. In der Simulation wird von nackten Goldnanopartikeln ausgegangen, also Partikeln ohne Liganden.....	80
Abbildung 51: Querschnitts REM-Aufnahme von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Kalk-Natron Glas nach einer Reaktionszeit von 8 h bei einer Temperatur von 525 °C. ....	81
Abbildung 52: Einsinktiefen der Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikel auf Kalk-Natron Glas über die Zeit bei 525 °C (links) und nach 8 h thermischer Behandlung bei den Temperaturen 475 °C, 500 °C und 525 °C (rechts). Die Einsinktiefen wurden aus den mittels AFM analysierten Höhenprofilen ermittelt.....	82
Abbildung 53: REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Kalk-Natron Glas nach 8 h thermischer Behandlung. Die Temperaturen betragen 475°C (oben), 500°C (mitte) und 525°C (unten). ....	84
Abbildung 54: Entwicklung des Partikeldurchmessers der Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikel auf Kalk-Natron Glas für die thermische Behandlung bei	

Temperaturen von 25 °C, 475 °C, 500 °C und 525 °C (links). Entwicklung der Partikeldurchmesser der polystyrolfunktionalisierten Goldnanopartikel auf Kalk Natron Glas über die Zeit bei 525 °C (rechts). .....	85
Abbildung 55: Transmissionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf AF45 ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb) thermischer Behandlung. Dargestellt sind die Proben für 637 °C (oben links), 662 °C (oben rechts), 687 °C (unten links) und 712 °C (unten rechts). Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen gelassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt.....	86
Abbildung 56: AFM-Aufnahmen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF45 nach 8 h thermischer Behandlung und auflösen der AuNP in Königswasser. Die Temperaturen betragen 637 °C (oben links), 662 °C (oben rechts), 687 °C (unten links) und 712 °C (unten rechts).....	87
Abbildung 57: Einsinktiefen der Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikel auf Glas AF45 nach 8 h thermischer Behandlung bei den Temperaturen 637 °C, 662 °C, 687 °C und 712 °C (links) und über die Zeit bei 712 °C (rechts) Die Einsinktiefen wurden aus den AFM Höhenprofilen ermittelt. ....	88
Abbildung 58: Querschnitts-REM-Aufnahme von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF45 nach einer Reaktionszeit von 8 h bei einer Temperatur von 712 °C. ....	89
Abbildung 59: REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF45 nach 8 h thermischer Behandlung. Die Temperaturen betragen 637 °C (erste Reihe), 662 °C (zweite Reihe), 687 °C (dritte Reihe) und 712 °C (vierte Reihe).....	90
Abbildung 60: Theoretischer Verlauf der Partikelgrößenverteilungen für Ostwald Reifung (links) und Partikelmigration Koaleszenz (rechts) <sup>163</sup> .....	91
Abbildung 61: REM-Aufnahme von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF45 nach einer Reaktionszeit von 8 h bei 662 °C.....	92
Abbildung 62: Entwicklung der Partikeldurchmesser der Polystyrol,funktionalisierten Goldnanopartikel auf Glas AF45 durch thermische Behandlung mit den Temperaturen 25 °C, 637 °C, 662 °C, 687 °C und 712 °C (links). Entwicklung der Partikeldurchmesser der polystyrolfunktionalisierten Goldnanopartikel auf Glas AF45 mit der Zeit bei 712 °C (rechts).....	92

Abbildung 63: Transmissionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf AF32 ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb) thermischer Behandlung. Dargestellt sind die Proben für 692 °C (oben links), 717 °C (oben rechts), 767 °C (unten links) und 792 °C (unten rechts). .....	93
Abbildung 64: REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF32 nach 8 h thermischer Behandlung. Die Temperaturen betragen 692 °C (oben links), 717 °C (unten links), 767 °C (oben rechts) und 792°C (unten rechts).....	95
Abbildung 65: Änderungen der spektralen Position der LSPR Maxima der polystyrolfunktionalisierten Goldpartikelanordnungen auf den Substraten Kalk-Natron Glas (oben links), AF32 (oben rechts) und AF45 (unten) über die Zeit bei ausgewählten Experimentalttemperaturen. Die Verschiebungen der Lage der LSPR-Maxima auf der Wellenlängenskala aus den drei Messungen wurden gemittelt. ....	96
Abbildung 66: AFM-Aufnahmen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Si-Wafer nach 8 h thermischer Behandlung. Die Temperaturen betragen 700 °C (oben links), 800 °C (oben rechts) und 900 °C (unten). Die AFM-Aufnahmen zeigen die Substratoberflächen nach der Behandlung mit Königswasser.....	101
Abbildung 67: Querschnitt REM-Aufnahme von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Silizium Wafer nach 8 h thermischer Behandlung bei 900 °C und dazugehöriges EDX Mapping (Grün: Silizium, Rot: Sauerstoff; Türkis: Gallium, Blau: Platin, Dunkelblau: Gold).....	103
Abbildung 68: REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Silizium Wafer nach 8 h thermischer Behandlung. Die Temperaturen betragen 700 °C (oben), 800 °C (mitte) und 900 °C (unten). .....	104
Abbildung 69: REM-Aufnahme (links) und Reflexionsspektren (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot) der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln auf Si-Substraten. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt. ....	108
Abbildung 70: Querschnitts-REM-Aufnahme der porösen Schicht, die sich durch Ätzen einer Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln gebildet hat. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-	

Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt.....	109
Abbildung 71: REM-Aufnahme (links) und Reflexionsspektren (rechts) an Luft (schwarz) und Pentan (rot) der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln nach dem Ätzen. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,48 M geätzt. ....	110
Abbildung 72: REM-Aufnahme (links oben), REM-Aufnahme eines Querschnitts (links unten), Radialverteilung vor (rot) und nach (schwarz) MaCE (rechts oben) und Reflexionsspektren (rechts unten) an Luft (schwarz) und Pentan (rot) von Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln auf Si-Substraten nach dem Ätzen. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,91 M geätzt. ....	111
Abbildung 73: REM-Aufnahme von hexagonal angeordneten PNIPAM Sphären auf Silizium. ....	113
Abbildung 74: REM-Aufnahme von Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln auf Silizium mit Hilfe von PNIPAM. Die Goldnanopartikelanordnung wurde mit KI/I <sub>2</sub> Lösung behandelt. ....	114
Abbildung 75: REM-Aufnahmen (links) und Reflexionsspektren (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot) von Goldnanopartikelanordnungen hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln nach dem Ätzen. Die Proben wurden für 30 min (oben) bzw. 2 h (unten) bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,91 M geätzt. ....	116
Abbildung 76: REM-Aufnahme (links) und Reflexionsspektren (rechts) an Luft (schwarz) und Pentan (rot) von Goldnanopartikel mit Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt. ....	120
Abbildung 77: REM-Aufnahme von AuCit-Ag-Kern-Schale Anordnungen auf Si-Substraten nach dem Ätzen. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt.....	121

Abbildung 78: REM-Aufnahme von AuCit-Ag Kern-Schale Anordnungen nach dem Ätzen. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,7 M geätzt. Gezeigt sind verschiedene Areale der selben Probe. ....	123
Abbildung 79: REM-Aufnahme (links oben) von AuCit-Ag Kern-Schale Anordnungen nach dem Ätzen. Die Probe wurde für zwei Stunden bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,7 M geätzt. REM-Aufnahmen der Wiederholungsversuche (oben rechts; unten). ....	124
Abbildung 80: Entwicklung der pSi Schichtdicken mit zunehmender Wasserstoffperoxidkonzentration für die AuCit-Ag Nanopartikelanordnungen auf Si-Substraten nach dem Ätzen bei einer Ätzzeit von 1h (links) und bei konstanter Wasserstoffperoxidkonzentration (0,7 M) über die Zeit (rechts). ....	125
Abbildung 81: REM-Aufnahmen von TCG-Nanopartikelanordnungen nach dem Ätzen. Die Proben wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M (links) bzw. 0,48 M (rechts) geätzt. ..	127
Abbildung 82: REM-Aufnahme (links) und REM-Aufnahme (rechts) des Querschnittes von TCG-Nanopartikelanordnungen nach dem Ätzen. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,32 M (oben) geätzt. REM-Aufnahmen der Wiederholungsmessung (unten). ....	128
Abbildung 83: REM-Aufnahme (links oben) und Reflexionsspektren (rechts oben) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot) von TCG-NP-Anordnung nach dem Ätzen. Die Probe wurde für 30 Minuten bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,32 M geätzt. Zusätzliche REM-Aufnahmen vom Querschnitt der Probe (unten) an verschiedenen Stellen zeigen, dass die pSi Schicht inhomogen ist.....	130
Abbildung 84: REM-Aufnahmen von TCG-Ag Nanopartikelanordnungen nach dem Ätzen. Die Proben wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M (links) bzw. 0,48 M (rechts) geätzt. ....	132
Abbildung 85: REM-Aufnahmen von TCG-Ag Anordnungen nach dem Ätzen. Die Proben wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,08 M geätzt. Die REM-Aufnahmen oben zeigen den ersten Versuch, die REM-Aufnahmen unten zeigen den zweiten (links) und dritten Versuch (rechts). ....	134

Abbildung 86: REM-Aufnahmen und REM-Aufnahme vom Querschnitt von TCG-Ag Anordnungen nach dem Ätzen. Die Proben wurde für 15 Minuten bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,08 M (oben: erster Versuch; unten: zweiter Versuch) geätzt. ....	136
Abbildung 87: Absorptionsspektrum der nach Hiramatsu und Osterloh synthetisierten Goldsaatnanopartikel in Oleylamin und Toluol. ....	203
Abbildung 88: REM-Aufnahme von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Silizium und dazugehörige Radialverteilung. ....	203
Abbildung 89: Absorptionsspektrum der synthetisierten wässrigen, Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikel nach Turkevich. ....	204
Abbildung 90: Transmissionsspektren von mit Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikel gefüllten PNIPAM Sphären an verschiedenen Zeitpunkten. Links: Vor der thermischen Behandlung. Rechts: Nach der thermischen Behandlung. 2. Versuch. ....	204
Abbildung 91: Transmissionsspektren von mit Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikel gefüllten PNIPAM Sphären an verschiedenen Zeitpunkten. Links: Vor der thermischen Behandlung. Rechts: Nach der thermischen Behandlung. 3. Versuch. ....	205
Abbildung 92: Auftragung des hydrodynamischen Durchmessers der synthetisierten PNIPAM Partikel und Goldsalz gefüllter PNIPAM Partikel (schwarz: kein Goldsalz, rot: Goldsalzkonzentration von 5 mg/mL, blau: Goldsalzkonzentration von 10 mg/mL und grün: Goldsalzkonzentration von 15 mg/mL) über die Temperatur. ....	205
Abbildung 93 Partikelgrößenverteilung der REM-Aufnahme aus Abbildung 37 oben links. Die REM-Aufnahme zeigt Goldnanopartikel nach der thermischen Behandlung bei 500 °C nach 15 min. Die Goldnanopartikel wurden mittels PNIPAM und Tetrachloridogoldsäure (5 mg/mL) auf Silizium hergestellt. ....	206
Abbildung 94: Partikelgrößenverteilung der REM-Aufnahme aus Abbildung 37 oben rechts. Die REM-Aufnahme zeigt Goldnanopartikel nach der thermischen Behandlung bei 500 °C nach 15 min. Die Goldnanopartikel wurden mittels PNIPAM und Tetrachloridogoldsäure (c = 10 mg/mL) auf Silizium hergestellt. Das linke Diagramm zeigt die PGV der Goldnanopartikel, die sich innerhalb der PNIPAM Sphäre gebildet und das rechte Diagramm die PGV der Nanopartikel, die sich außerhalb der PNIPAM Sphäre gebildet hat. ....	206

Abbildung 95: Partikelgrößenverteilung der REM-Aufnahme aus Abbildung 37 unten. Die REM-Aufnahme zeigt Goldnanopartikel nach der thermischen Behandlung bei 500 °C nach 15 min. Die Goldnanopartikel wurden mittels PNIPAM und Tetrachloridogoldsäure (15 mg/mL) auf Silizium hergestellt. ....	207
Abbildung 96: Transmissionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF32 ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb). Dargestellt sind die Proben für 475 °C. Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt. ....	207
Abbildung 97 : Transmissionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Kalk-Natron Glas ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb). Dargestellt sind die Proben für 500 °C (oben links und oben rechts) 525 °C (unten links und unten rechts). Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt. ....	208
Abbildung 98: Radiale Verteilungsfunktion der AFM-Aufnahme aus Abbildung 49 rechts unten. Die AFM-Aufnahme zeigt die Substratoberfläche der Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikel auf Kalk-Natron Glas nach 8 h bei 525 °C und Entfernung der AuNP durch Behandlung mit Königswasser. ....	208
Abbildung 99: Transmissionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Kalk-Natron Glas ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila). Dargestellt sind die Proben für 525 °C. Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt. Die Proben wurden im Anschluss mit Königswasser behandelt und mittels AFM vermessen. ....	209
Abbildung 100: AFM-Aufnahmen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Kalk-Natron Glas nach der thermischen Behandlung bei 525 °C nach 5 min (oben links), 1 h (oben rechts), 2 h (unten links) und 4 h (unten rechts). Die AFM-Aufnahmen zeigen die Substratoberflächen nach der Behandlung mit Königswasser. ....	210
Abbildung 101: REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Kalk-Natron Glas nach der thermischen Behandlung (525 °C) für 5 min (oben) und 1 h (unten). ....	211



Abbildung 102: REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Kalk-Natron Glas nach der thermischen Behandlung (525 °C) für 2 h (oben) und 4 h (unten). .....	211
Abbildung 103: Transmissionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF45 ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb). Dargestellt sind die Proben für 637 °C (oben links und oben rechts) und 662 °C (unten links und unten rechts). Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt. ....	212
Abbildung 104: Transmissionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF45 ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb). Dargestellt sind die Proben für 687 °C (oben links und oben rechts) und 712 °C (unten links und unten rechts). Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt. ....	212
Abbildung 105: Transmissionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF45 ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila). Dargestellt sind die Proben für 712 °C. Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt. Die Proben wurden im Anschluss mit Königswasser behandelt und mittels AFM vermessen.....	213
Abbildung 106: AFM-Aufnahmen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF45 nach der thermischen Behandlung bei 712 °C nach 5 min (oben links), 1 h (oben rechts), 2 h (unten links) und 4 h (unten rechts). Die AFM-Aufnahmen zeigen die Substratoberflächen nach der Behandlung mit Königswasser.....	214
Abbildung 107: REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF45 nach der thermischen Behandlung (712 °C) für 5 min (oben) und 1 h (unten).....	215
Abbildung 108 REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF45 nach der thermischen Behandlung (712 °C) für 2 h (oben) und 4 h (unten). ....	215
Abbildung 109: Transmissionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF32 ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb). Dargestellt sind die Proben	

für 692 °C (oben links und oben rechts) 717 °C (unten links und unten rechts). Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt. ....	216
Abbildung 110: Transmissionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF32 ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb). Dargestellt sind die Proben für 767 °C (oben links und oben rechts) 792 °C (unten links und unten rechts). Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt. ....	216
Abbildung 111: Transmissionsspektren von von Polystyrol funktionalisierten Goldanordnungen auf Glas AF32 ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila). Dargestellt sind die Proben für 792 °C. Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt. Die Proben wurden im Anschluss mit Königswasser behandelt und mittels AFM vermessen.....	217
Abbildung 112: AFM-Aufnahmen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF32 nach 8 h thermischer Behandlung. Die Temperaturen betragen 692 °C (oben links), 717 °C (oben rechts), 767 °C (unten links) und 792 °C (unten rechts). Die AFM-Aufnahmen zeigen die Substratoberflächen nach der Behandlung mit Königswasser. ....	218
Abbildung 113: AFM-Aufnahmen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF32 nach der thermischen Behandlung bei 792 °C nach 5 min (oben links), 1 h (oben rechts), 2 h (unten links) und 4 h (unten rechts). Die AFM-Aufnahmen zeigen die Substratoberflächen nach der Behandlung mit Königswasser. ....	219
Abbildung 114: REM-Aufnahme vom Querschnitt von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF32 nach einer Reaktionszeit von 8 h bei einer Temperatur von 792 °C. ....	220
Abbildung 115: REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF32 nach der thermischen Behandlung (792 °C) für 5 min (oben) und 1 h (unten). ....	220
Abbildung 116: REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF32 nach der thermischen Behandlung (792 °C) für 2 h (oben) und 4 h (unten). ....	221

Abbildung 117: Reflexionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Silizium ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb). Dargestellt sind die Proben für 700 °C. Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt. ....	221
Abbildung 118: Reflexionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Silizium ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb). Dargestellt sind die Proben für 800 °C. Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt. ....	222
Abbildung 119: Reflexionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Silizium ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb). Dargestellt sind die Proben für 900 °C. Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt. ....	222
Abbildung 120: Reflexionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Silizium ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila). Dargestellt sind die Proben für 900 °C. Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt. Die Proben wurden im Anschluss mit Königswasser behandelt und mittels AFM vermessen. ....	223
Abbildung 121: AFM-Aufnahmen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Silizium nach der thermischen Behandlung bei 900 °C nach 5 min (oben links), 1 h (oben rechts), 2 h (unten links) und 4 h (unten rechts). Die AFM-Aufnahmen zeigen die Substratoberflächen nach der Behandlung mit Königswasser.....	224
Abbildung 122: REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Silizium nach der thermischen Behandlung (900 °C) für 5 min (oben) und 1 h (unten).....	225
Abbildung 123: REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Silizium nach der thermischen Behandlung (900 °C) für 2 h (oben) und 4 h (unten). ....	225
Abbildung 124: REM-Aufnahmen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Silizium nach 8 h bei einer thermischen Behandlung von 800 °C.....	226

Abbildung 125: REM-Aufnahmen der Goldnanopartikelanordnung (links) hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und Reflexionsspektren (rechts) an Luft (schwarz). Die Proben wurden für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt. ....	226
Abbildung 126: REM-Aufnahmen der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln. Die Proben wurden für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,48 M geätzt Die linke Aufnahme zeigt den zweiten Versuch und die rechte Aufnahme zeigt den dritten Versuch.....	227
Abbildung 127 Reflexionsspektren der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln. Die Proben wurden für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,48 M geätzt Das linke Spektrum zeigt den zweiten Versuch und das rechte Spektrum zeigt den dritten Versuch.....	227
Abbildung 128: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts REM-Aufnahme (unten) der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für 30 Minuten bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,91 M geätzt. ....	228
Abbildung 129: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts REM-Aufnahme (unten) der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für 30 Minuten bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,91 M geätzt. ....	228
Abbildung 130: REM-Aufnahmen vor (links) und nach (rechts) dem Metall assistierten chemischen Ätzen der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln. Die Proben wurden für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,91 M geätzt. Die REM Aufnahmen wurden für die Bestimmung der Radialverteilungen aus Abbildung 72 genutzt.....	229
Abbildung 131: REM-Aufnahmen nach dem Ätzen mit KI/I <sub>2</sub> Lösung der Goldnanopartikelanordnungen hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehörige Radialverteilung. ....	229

Abbildung 132: REM-Aufnahmen nach dem Metall assistierten chemischen Ätzen der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehörige Radialverteilungen. Die Proben wurden für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,91 M geätzt. ....	230
Abbildung 133: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts REM-Aufnahme (unten) der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,91 M geätzt. ....	231
Abbildung 134: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts REM Aufnahme (unten) der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,91 M geätzt. ....	231
Abbildung 135: Querschnitts REM-Aufnahme (unten) der Goldnanopartikel Kern-Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt. ....	232
Abbildung 136: REM-Aufnahmen von Goldnanopartikel Silberschale Anordnung (links) hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und Reflexionsspektren (rechts) an Luft (schwarz) und Pentan (rot). Die Proben wurden für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt. ....	233
Abbildung 137: Querschnitts REM-Aufnahme von Goldkern-Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln. Die Probe (3.Versuch) wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt. ....	233
Abbildung 138: REM-Aufnahme der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,48 M geätzt. ....	234

Abbildung 139: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts REM Aufnahme (unten) der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,48 M geätzt. ....234

Abbildung 140: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts REM Aufnahme (unten) der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,48 M geätzt. ....235

Abbildung 141: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts REM Aufnahme (unten) der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für 30 Minuten bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,7 M geätzt. ....235

Abbildung 142: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts REM Aufnahme (unten) der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für 30 Minuten bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,7 M geätzt. ....236

Abbildung 143: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts REM Aufnahme (unten) der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für 30 Minuten bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,7 M geätzt. ....236

Abbildung 144: Reflexionsspektrum an Luft (schwarz) und in Pentan (rot) der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,7 M geätzt. ....237

Abbildung 145: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts REM-Aufnahme (unten) der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,7 M geätzt. ....237

Abbildung 146: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts REM-Aufnahme (unten) der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,7 M geätzt. ....238

Abbildung 147: REM-Aufnahme vom Querschnitt der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für zwei Stunden bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,7 M geätzt. ....238

Abbildung 148: Querschnitts REM-Aufnahme der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für zwei Stunden bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,7 M geätzt. ....239

Abbildung 149: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts REM-Aufnahme (unten) der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt. ....240

Abbildung 150: Querschnitts REM-Aufnahme der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure und dazugehöriges Reflexionsspektrum an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt.....240

Abbildung 151: REM-Aufnahme (links) und Querschnitts REM-Aufnahme der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt. ....241

Abbildung 152: REM-Aufnahmen der Goldnanopartikelanordnung (links) hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure und dazugehörige Reflexionsspektren (rechts) an Luft (schwarz). Die Proben wurden für 30 Minuten bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,32 M geätzt. ....241

Abbildung 153: Reflexionsspektren der Goldnanopartikelanordnungen hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure. Die Proben wurden für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,32 M geätzt.....	242
Abbildung 154: REM-Aufnahmen von TCG-Nanopartikelanordnungen nach dem Ätzen. Die Proben wurden für zwei Stunden bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,32 M geätzt. ....	242
Abbildung 155: REM-Aufnahmen der Goldnanopartikelanordnung (links) hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure und dazugehörige Reflexionsspektren (rechts) an Luft (schwarz). Die Proben wurden für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,48 M geätzt. ....	243
Abbildung 156: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts REM-Aufnahme (unten) der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt. ....	243
Abbildung 157: Reflexionsspektren der Goldnanopartikel Silberschale Anordnungen hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure. Die Proben wurden für 15 Minuten bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,08 M geätzt.....	244
Abbildung 158: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts REM-Aufnahme (unten) der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für 15 Minuten bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,08 M geätzt. ....	245
Abbildung 159: REM-Aufnahmen der Goldnanopartikel Silberchale Anordnung (links) hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure und dazugehörige Reflexionsspektren (rechts) an Luft (schwarz). Die Proben wurden für 30 Minuten bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,08 M geätzt. ....	245
Abbildung 160: REM-Aufnahme der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung (links) hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure und dazugehörige Reflexionsspektren (rechts) an Luft (schwarz). Die Probe wurde für 30 Minuten bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,08 M geätzt. ....	246



Abbildung 161: Reflexionsspektren der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung (links) hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure an Luft (schwarz) und in Pentan (rot) und Querschnitts REM Aufnahme (unten rechts). Die Proben wurden für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,08 M geätzt.....	246
Abbildung 162: Reflexionsspektren der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure an Luft. Die Proben wurden für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt.....	247
Abbildung 163: REM-Aufnahmen der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure. Die Proben wurden für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt.....	247
Abbildung 164: Reflexionsspektren der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure an Luft. Die Proben wurden für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt.....	248

## 6.3 Abkürzungsverzeichnis

### Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscopy)
Ag	Silber
AgNO <sub>3</sub>	Silbernitrat
ATRP	Atom Transfer Polymerisation
Au	Gold
AuS	Goldsalz (HAuCl <sub>4</sub> * 3 H <sub>2</sub> O)
a.u.	Willkürliche Einheit (Arbitrary unit)
bzw.	Beziehungsweise
CTA	Kettentransfermittel
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CTAC	Cetyltrimethylammoniumchlorid
DDA	Diskrete Dipol Annäherung
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DLVO	Dejarguin-Landau-Verwey-Overbeek
DPN	Dip Pen Nanolithography
DTA	Differenz Thermoanalyse
DTG	Derivative Thermogravimetrie
EBL	Elektronenstrahlolithografie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EOT	Effective Optical Thickness
et al.	Et alii (lat.) – und andere
EtOH	Ethanol
HAuCl <sub>4</sub> * 3 H <sub>2</sub> O	Tetrachloridogoldsäure
hcp	Hexagonal dichteste Packung
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Wasserstoffperoxid
HF	Fluorwasserstoff
I	Initiator

ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
<i>Im</i>	Imaginärteil
ITO	Indiumzinnoxid
KPS	Kaliumperoxodisulfat
LCST	Untere kritische Lösungstemperatur
LM	Lösungsmittel
MaCE	Metall unterstütztes chemisches Ätzen (Metall-assisted chemical etching)
MeOH	Methanol
MBA	N,N-Methylenbisacrylamid
MS	Massenspektrometrie
NP	Nanopartikel
NG	Normales Glas
OR	Ostwald Reifung
Ox	Oxidation
PDMS	Polydimethylsiloxan
PMK	Partikelmigration/Koaleszenz
PNIPAM	Poly-N-Isopropylacrylamid
PTFE	Polytetrafluorethylen
PS	Polystyrol
pSi	Poröses Silizium
RAFT	Reversibler Additions Fragmentierungs Transfer
REM	Rasterelektronenmikroskopie
<i>Re</i>	Realteil
Red	Reduktion
RP	Rückenstein-Pulvermacher
RT	Raumtemperatur
Si	Silizium
SiO <sub>2</sub>	Siliziumdioxid
SPBCL	Scanning Probe Block Copolymer Lithography
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie

VDW	Van der Waals
WG	Wynblatt-Gjostein
1D	Eindimensional
2D	Zweidimensional

## Einheiten und Symbole

$a$	Atomdurchmesser
$\alpha$	Polarisierbarkeit
$\alpha_{1,2}$	Geometriefaktoren
$b_{ij}$	Kollisionsrate von i- und j-atomigen Partikeln
$\beta$	Monomer Abspaltrate
$\beta'$	Diffusionsrate Monomer
$c$	Konzentration
$c^*$	Keimbildungskonzentration
$c_{grenz}^*$	Keimbildungskonzentration am Maximum
$c_s$	Übersättigungskonzentration
$c_{sk}$	Monomerkonzentration an Kante von Metallinseln
$\bar{c}_s$	Monomerkonzentration fern von oxidischem Substrat
$c_p^{eq}$	Gleichgewichtskonzentration Adatome auf unendlich großem Partikel
cm	Zentimeter
$D_{1,P,S,i,j}$	Verschiedene Diffusivitäten
$d_{ij}^2$	Durchmesser der entsprechenden Partikel/Substrat Grenzfläche von Atomen j und i
$\delta$	Delta Funktion
$D_{st}^{1/2}$	Diffusionsdistanz
$e^-$	Elektron
$\varepsilon$	Dielektrische Antwort eines Partikels
$\varepsilon_m$	Dielektrische Konstante Umgebungsmaterial
F	Kraft
Gew%	Gewichtsprozent
h	Stunden

Hz	Hertz
k	Kilo
$k_B$	Boltzmann Konstante
$K_{ij}$	Ratenkonstante
L	Schichtdicke poröses Silizium
$Ln$	Distanz (Ratengleichungen)
m	Meter
M	Molar entspricht mol/L
min	Minuten
mg	Milligramm
mL	Milliliter
Mol	Stoffmengeneinheit
m $\Omega$	Milli Ohm
n	Brechungsindex
N	Newton
$n_k$	Partikelzahl mit k Atomen pro Oberflächensegment
nm	Nanometer
$OF_p$	Oberfläche Partikel Metallinsel
R1	Rest 1
s	Sekunden
T	Temperatur
t	Zeit
$\vec{t}_i$	Vektor der Ebene der i-ten Grenzfläche
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$V_p$	Volumen Partikel
$\gamma_i$	Grenzflächenenergien von i-ter Grenzfläche
$\gamma_m$	Oberflächenenergie Metall
$\varphi_i$	Winkel der entsprechenden Phase ( i = Substrat, Atmosphäre, Metall)
$v$	Geschwindigkeit
$\Omega$	Atomares Volumen des Metalls in Restkörper
$\theta$	Kontaktwinkel
$\mu\text{m}$	Mikrometer
%	Prozent

[ ]<sub>m,n</sub>

Ketten verschiedener Längen

## 6.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der eingesetzten siliziumbasierten Substrate für die thermische Behandlung, die dazugehörigen Glasübergangstemperaturen sowie für diethermische Behandlung verwendeten Temperaturen.....	75
Tabelle 2: Übersicht der mittels AFM analysierten Einsinktiefen der Goldnanopartikelanordnungen und der spektralen Position der zugehörigen LSPR-Maxima für das Kalk-Natron Glas.....	83
Tabelle 3: Übersicht der mittels AFM analysierten Einsinktiefen der Goldnanopartikelanordnungen und der spektralen Position der zugehörigen LSPR-Maxima für das AF45 Glas.....	89
Tabelle 4: Übersicht der mittels AFM bestimmten Einsinktiefen der Goldnanopartikelanordnungen und der spektralen Positionen der zugehörigen LSPR-Maxima für das AF32 Glas.....	94
Tabelle 5 Übersicht der LSPR-Maxima der Goldnanopartikelanordnungen und ihrer korrespondierenden Einsinktiefen auf Kalk-Natron Glas ( $T = 525\text{ °C}$ ), AF45 ( $T = 712\text{ °C}$ ) und AF32 ( $T = 792\text{ °C}$ ).....	97
Tabelle 6: Chemische Zusammensetzungen der verwendeten Gläser NG, AF45 und AF32 in Gewichtsprozent (Gew%) laut Hersteller.....	98
Tabelle 7: Chemische Zusammensetzungen der verwendeten Gläser NG, AF45 und AF32 laut EDX.....	99
Tabelle 8: Überblick der Schichtdicken (REM und SLIM kalkuliert) und Porositäten (SLIM kalkuliert) von pSi das durch MaCE von verschiedenen AuCit-Anordnungen hergestellt wurde. Die Werte für die Schichtdicken und Porositäten der jeweiligen Wasserstoffperoxidkonzentrationen wurden gemittelt. ....	118
Tabelle 9: Überblick der Schichtdicken (REM und Kalkuliert) und Porositäten (Kalkuliert) der pSi von verschiedenen AuCit-Ag-Kern-Schale-Anordnungen. Die Werte für die Schichtdicken und Porositäten der jeweiligen Wasserstoffperoxidkonzentrationen wurden gemittelt. ....	126
Tabelle 10: Überblick der Schichtdicken (REM und SLIM) und Porositäten (SLIM) der pSi das durch MaCE von verschiedenen TCG-Anordnungen erhalten wurden. Die Werte für die Schichtdicken und Porositäten der jeweiligen Wasserstoffperoxidkonzentrationen wurden gemittelt. ....	131

Tabelle 11: Überblick der Schichtdicken (REM und SLIM) und Porositäten (SLIM) des pSi, welches durch Ätzen von verschiedenen TCG-Ag-Anordnungen erhalten wurden. Die Werte für die Schichtdicken und Porositäten der jeweiligen Wasserstoffperoxidkonzentrationen wurden gemittelt. ....	137
Tabelle 12: Eingesetzte Chemikalien, Hersteller und Reinheit/Konzentration. ....	144
Tabelle 13: Übersicht der verschiedenen eingesetzten Silizium-basierten Substrate und deren Eigenschaften.....	145
Tabelle 14: Übersicht der eingesetzten siliziumbasierten Träger für die thermischen Experimente, die dazugehörigen Glasübergangstemperaturen sowie die Experimentaltemperaturen. ....	154
Tabelle 15: Übersicht der für das chemische Ätzen verwendeten Proben, der Fluorwasserstoffsäurekonzentration, der Wasserstoffperoxidkonzentrationen und der Reaktionszeiten.....	155
Tabelle 16: Überblick der Schichtdicken (REM und Kalkuliert) und Porositäten (Kalkuliert) der pSi von verschiedenen AuCit-Anordnungen.....	232
Tabelle 17: Überblick der Schichtdicken (REM und Kalkuliert) und Porositäten (Kalkuliert) der pSi von verschiedenen AuCit-Ag-Anordnungen. ....	239
Tabelle 18: Überblick der Schichtdicken (REM und Kalkuliert) und Porositäten (Kalkuliert) der pSi von verschiedenen TCG-Anordnungen.....	244
Tabelle 19: Überblick der Schichtdicken (REM und Kalkuliert) und Porositäten (Kalkuliert) der pSi von verschiedenen TCG-Ag-Anordnungen. ....	248



## 6.5 Spektren, Partikelgrößenverteilungen, AFM- und REM-Aufnahmen

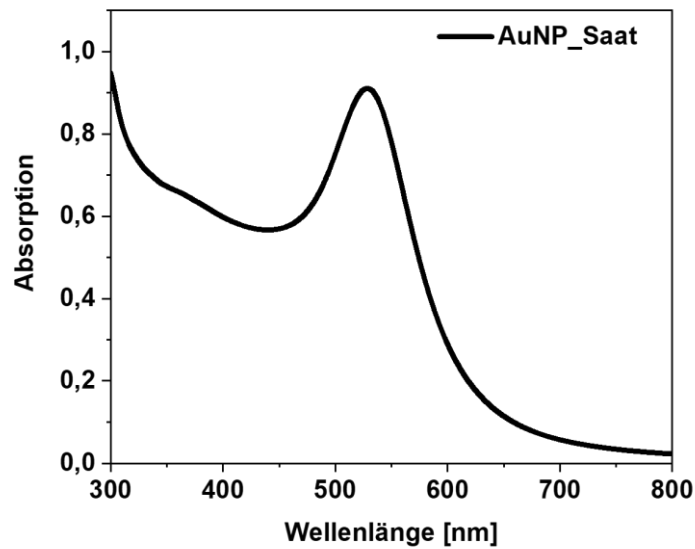


Abbildung 87: Absorptionsspektrum der nach Hiramatsu und Osterloh synthetisierten Goldsaatnanopartikel in Oleylamin und Toluol.

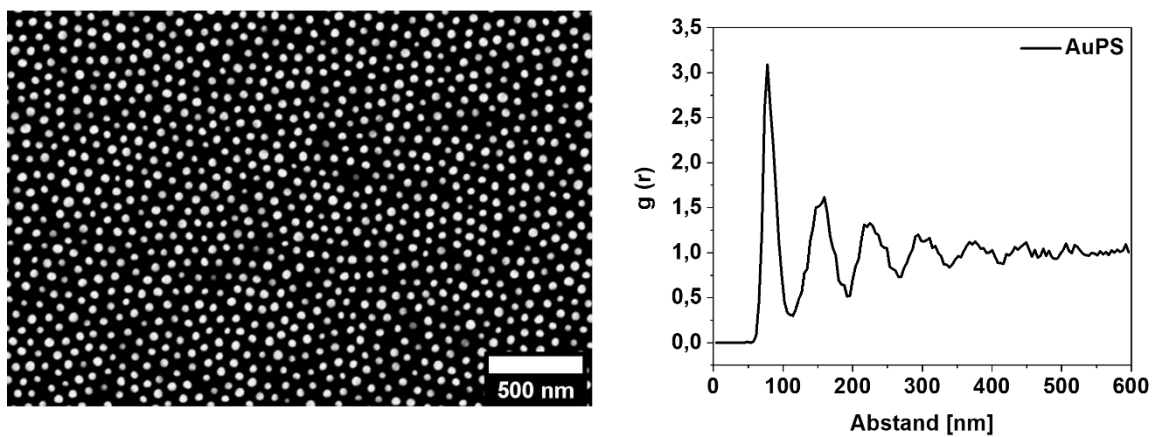


Abbildung 88: REM-Aufnahme von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Silizium und dazugehörige Radialverteilung.

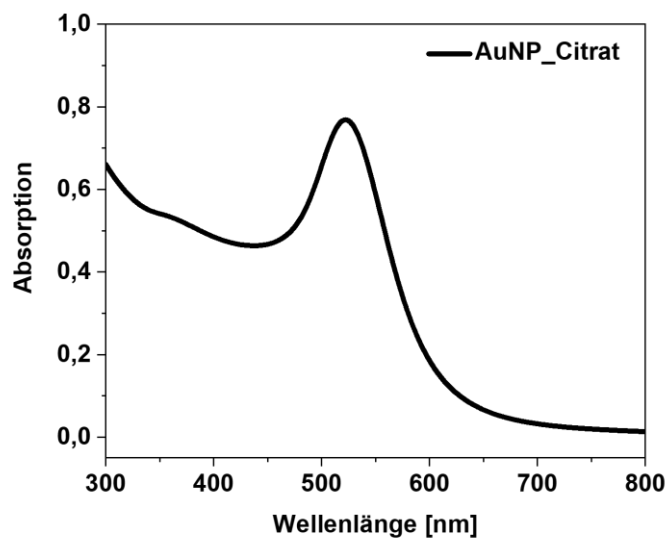


Abbildung 89: Absorptionsspektrum der synthetisierten wässrigen, Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikel nach Turkevich.

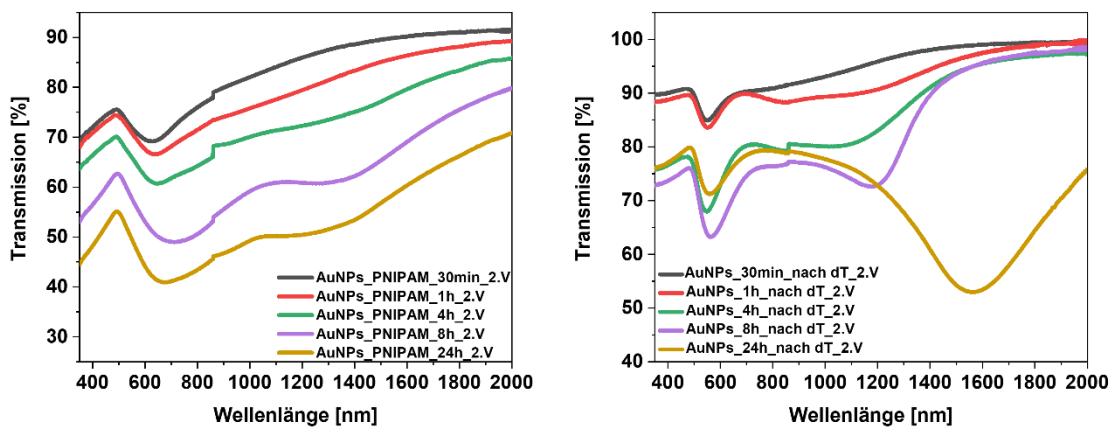


Abbildung 90: Transmissionsspektren von mit Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikel gefüllten PNIPAM Sphären an verschiedenen Zeitpunkten. Links: Vor der thermischen Behandlung. Rechts: Nach der thermischen Behandlung. 2. Versuch.

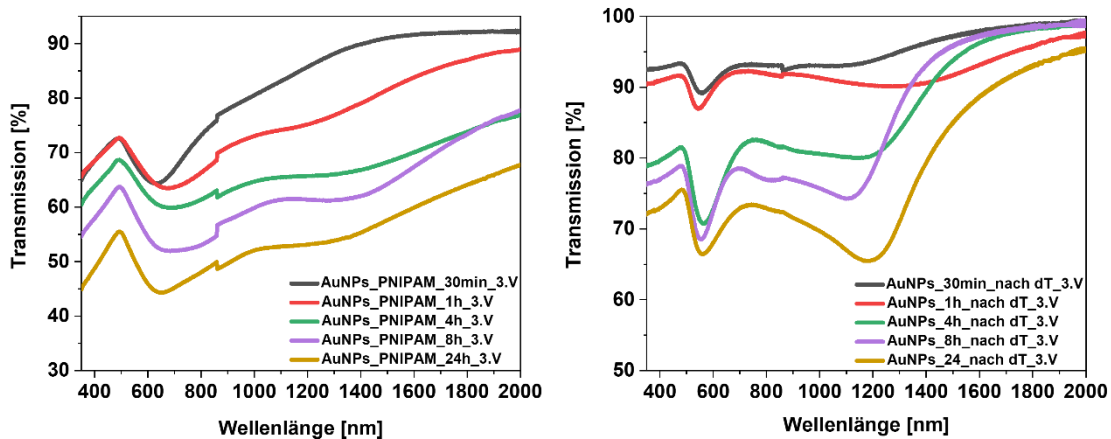


Abbildung 91: Transmissionsspektren von mit Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikel gefüllten PNIPAM Sphären an verschiedenen Zeitpunkten. Links: Vor der thermischen Behandlung. Rechts: Nach der thermischen Behandlung. 3. Versuch.

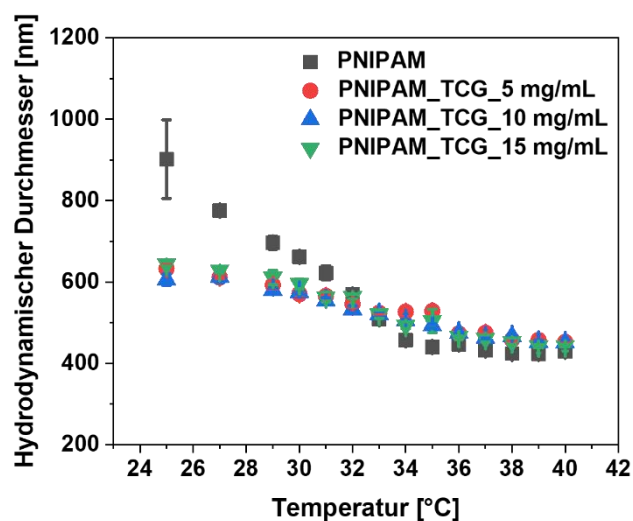


Abbildung 92: Auftragung des hydrodynamischen Durchmessers der synthetisierten PNIPAM Partikel und Goldsalz gefüllter PNIPAM Partikel (schwarz: kein Goldsalz, rot: Goldsalzkonzentration von 5 mg/mL, blau: Goldsalzkonzentration von 10 mg/mL und grün: Goldsalzkonzentration von 15 mg/mL) über die Temperatur.

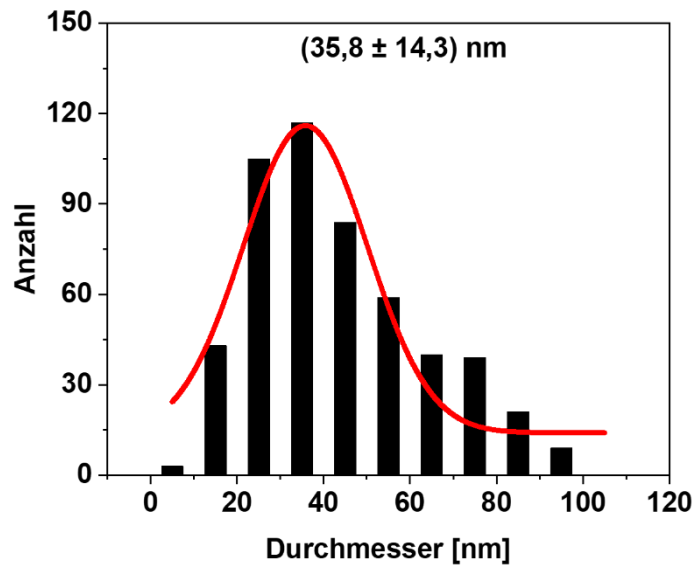


Abbildung 93 Partikelgrößenverteilung der REM-Aufnahme aus Abbildung 37 oben links. Die REM-Aufnahme zeigt Goldnanopartikel nach der thermischen Behandlung bei 500 °C nach 15 min. Die Goldnanopartikel wurden mittels PNIPAM und Tetrachloridogoldsäure (5 mg/mL) auf Silizium hergestellt.

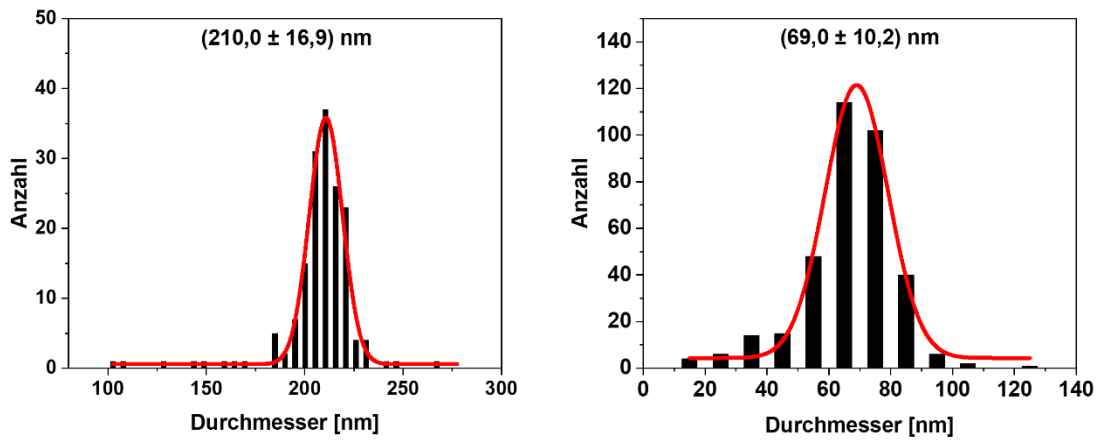


Abbildung 94: Partikelgrößenverteilung der REM-Aufnahme aus Abbildung 37 oben rechts. Die REM-Aufnahme zeigt Goldnanopartikel nach der thermischen Behandlung bei 500 °C nach 15 min. Die Goldnanopartikel wurden mittels PNIPAM und Tetrachloridogoldsäure ( $c = 10 \text{ mg/mL}$ ) auf Silizium hergestellt. Das linke Diagramm zeigt die PGV der Goldnanopartikel, die sich innerhalb der PNIPAM Sphäre gebildet und das rechte Diagramm die PGV der Nanopartikel, die sich außerhalb der PNIPAM Sphäre gebildet hat.

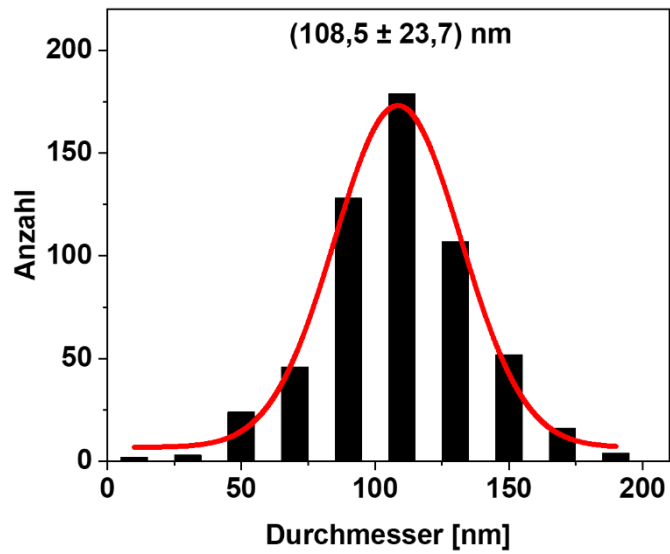


Abbildung 95: Partikelgrößenverteilung der REM-Aufnahme aus Abbildung 37 unten. Die REM-Aufnahme zeigt Goldnanopartikel nach der thermischen Behandlung bei 500 °C nach 15 min. Die Goldnanopartikel wurden mittels PNIPAM und Tetrachloridogoldsäure (15 mg/mL) auf Silizium hergestellt.

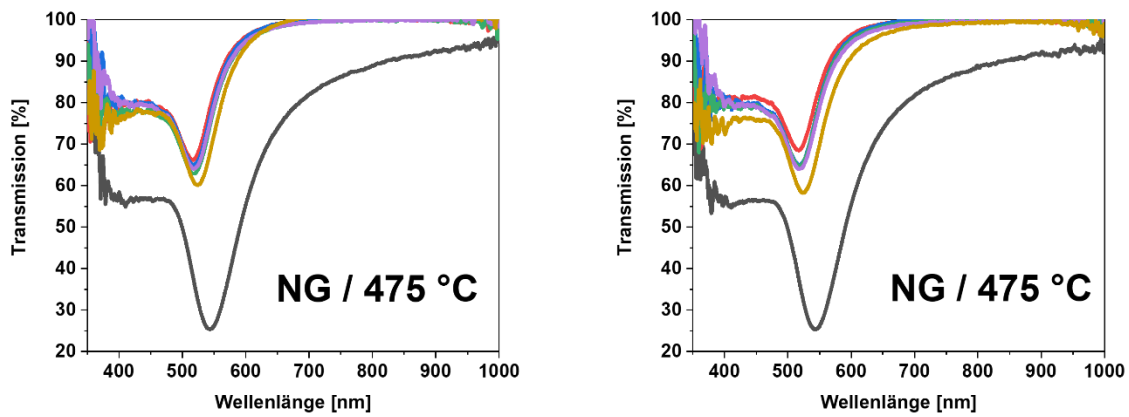


Abbildung 96: Transmissionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF32 ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb). Dargestellt sind die Proben für 475 °C. Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt.

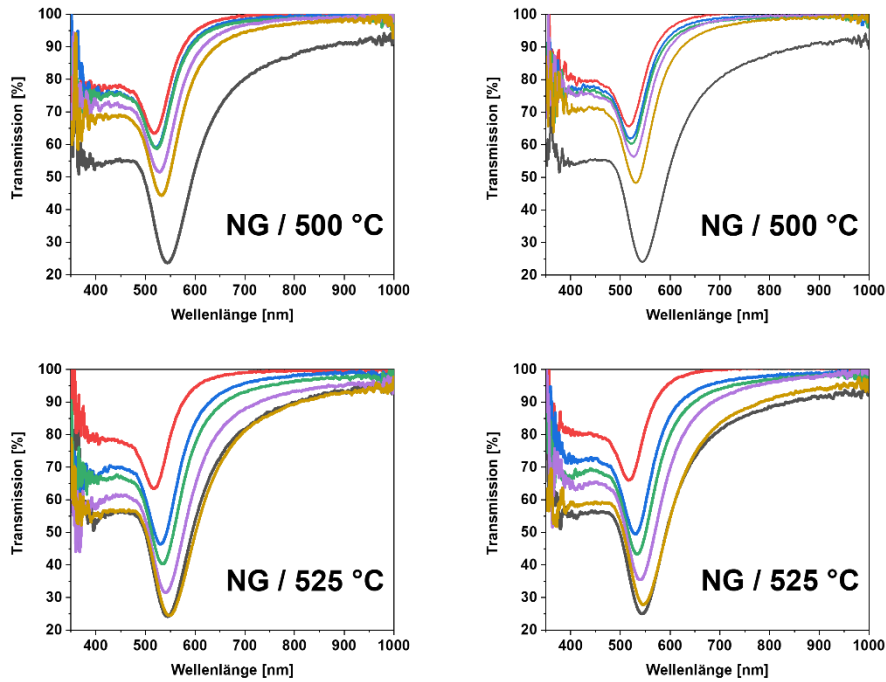


Abbildung 97 : Transmissionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Kalk-Natron Glas ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb). Dargestellt sind die Proben für 500 °C (oben links und oben rechts) 525 °C (unten links und unten rechts). Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt.

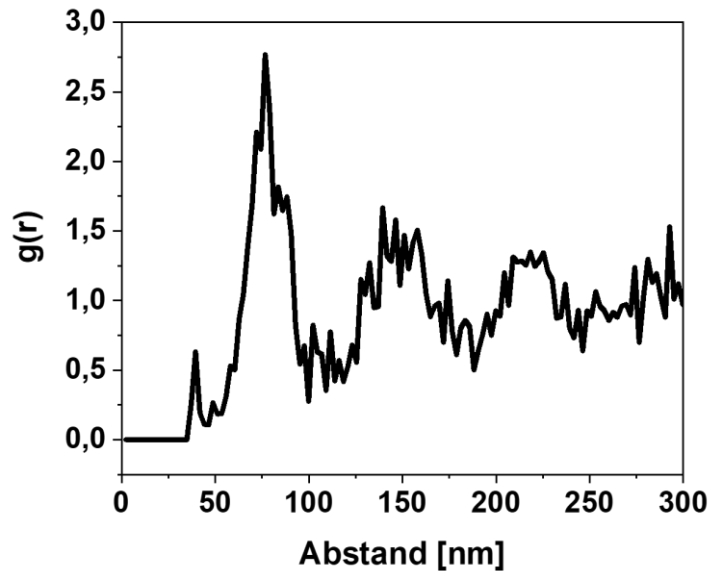


Abbildung 98: Radiale Verteilungsfunktion der AFM-Aufnahme aus Abbildung 49 rechts unten. Die AFM-Aufnahme zeigt die Substratoberfläche der Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikel auf Kalk-Natron Glas nach 8 h bei 525 °C und Entfernung der AuNP durch Behandlung mit Königswasser.

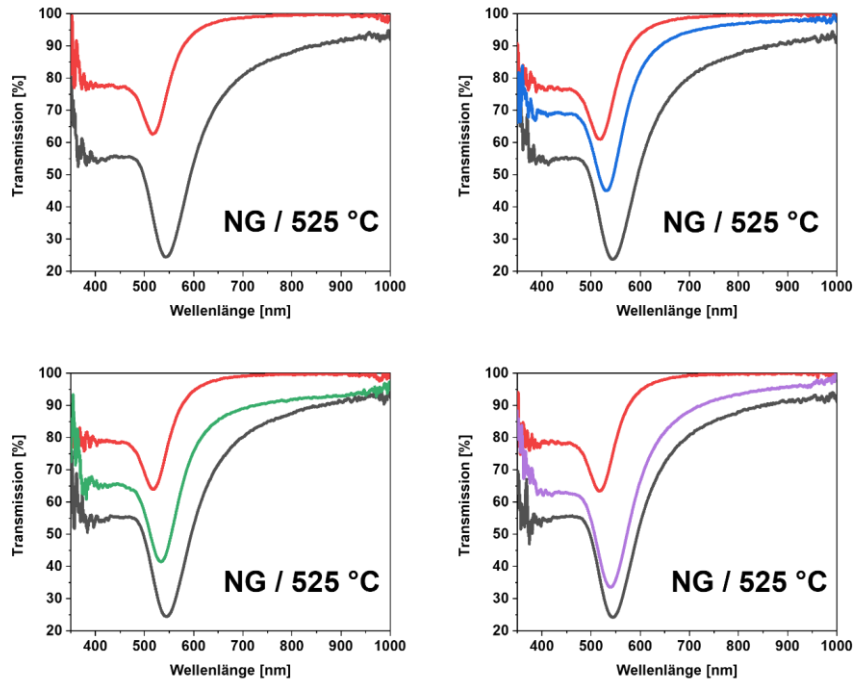


Abbildung 99: Transmissionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Kalk-Natron Glas ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila). Dargestellt sind die Proben für 525 °C. Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt. Die Proben wurden im Anschluss mit Königswasser behandelt und mittels AFM vermessen.

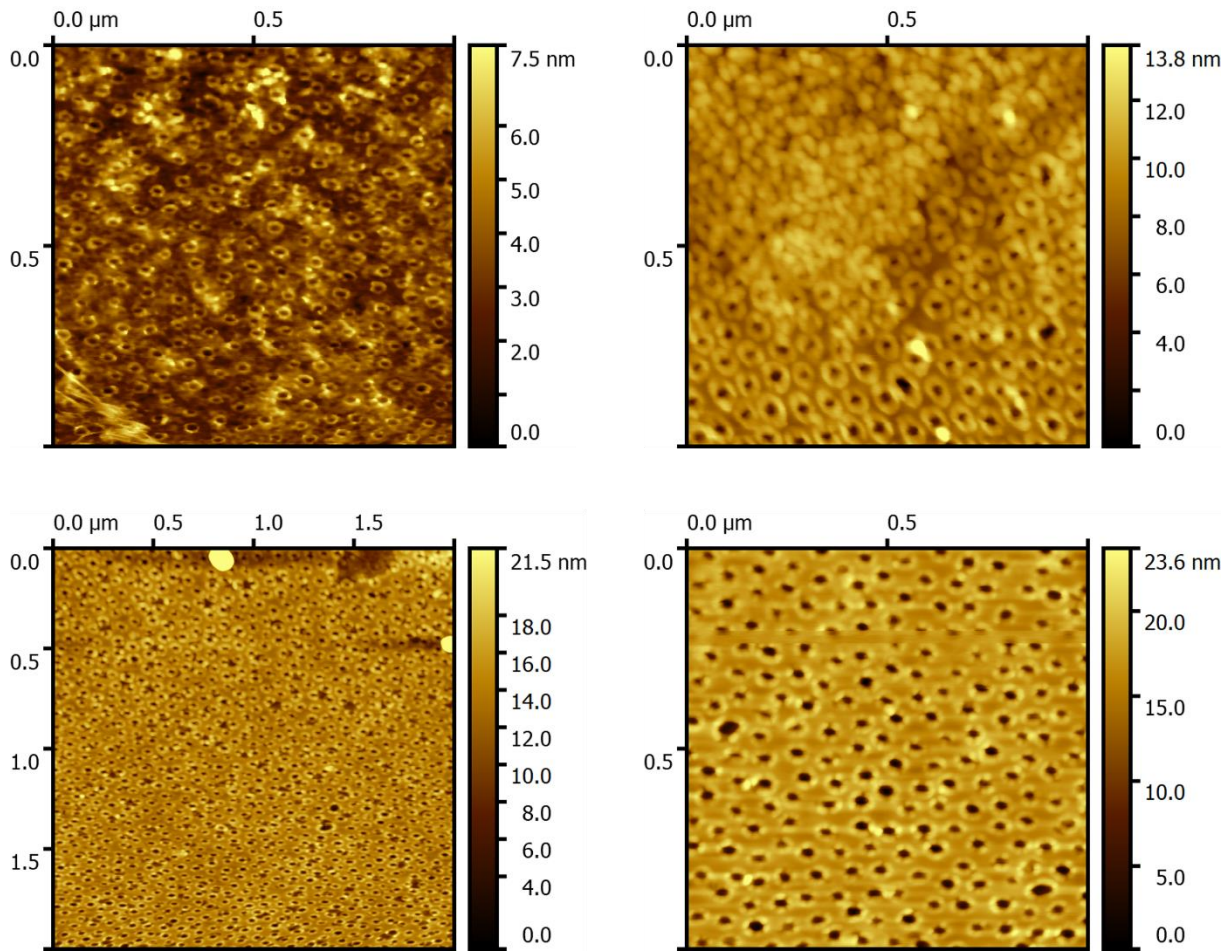


Abbildung 100: AFM-Aufnahmen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Kalk-Natron Glas nach der thermischen Behandlung bei 525 °C nach 5 min (oben links), 1 h (oben rechts), 2 h (unten links) und 4 h (unten rechts). Die AFM-Aufnahmen zeigen die Substratoberflächen nach der Behandlung mit Königswasser.



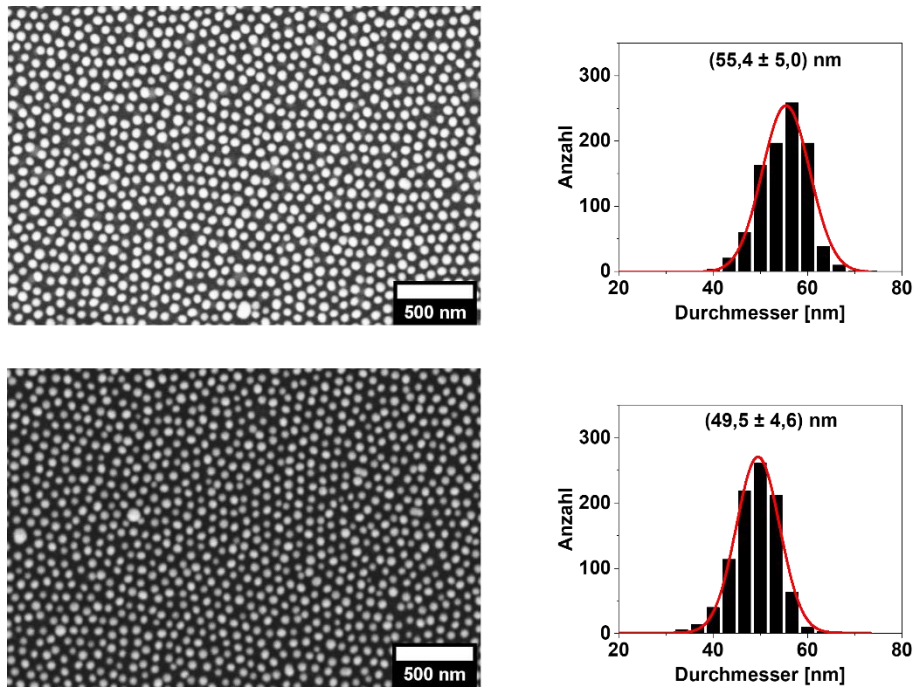


Abbildung 101: REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Kalk-Natron Glas nach der thermischen Behandlung (525 °C) für 5 min (oben) und 1 h (unten).

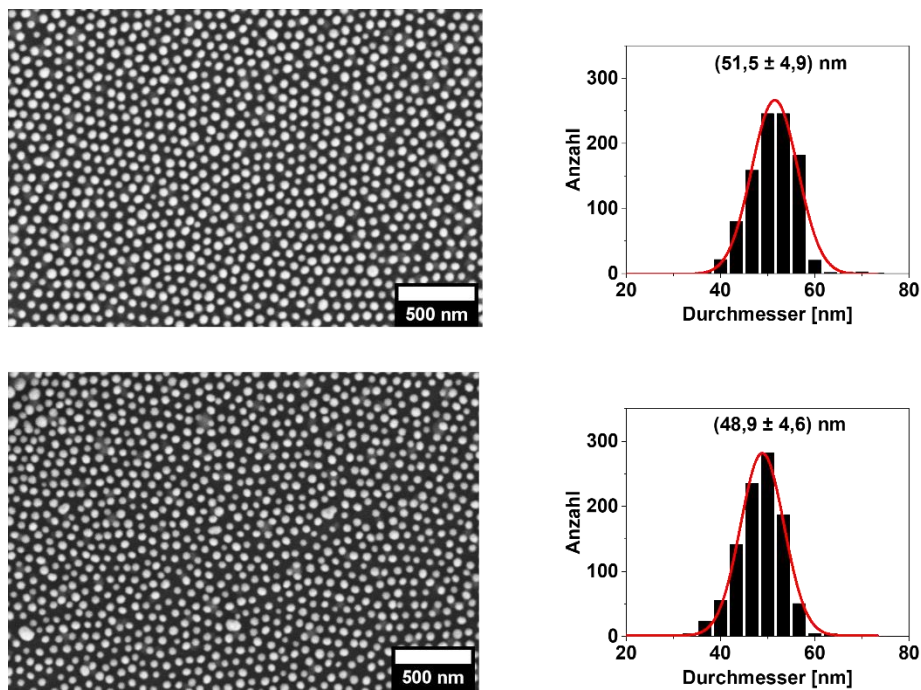


Abbildung 102: REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Kalk-Natron Glas nach der thermischen Behandlung (525 °C) für 2 h (oben) und 4 h (unten).

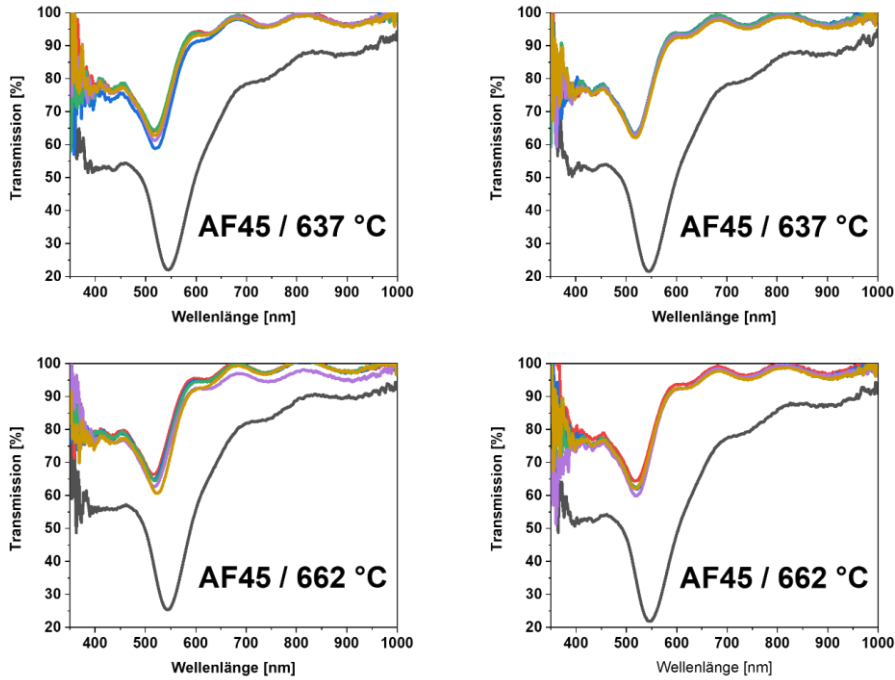


Abbildung 103: Transmissionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF45 ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb). Dargestellt sind die Proben für 637 °C (oben links und oben rechts) und 662 °C (unten links und unten rechts). Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt.

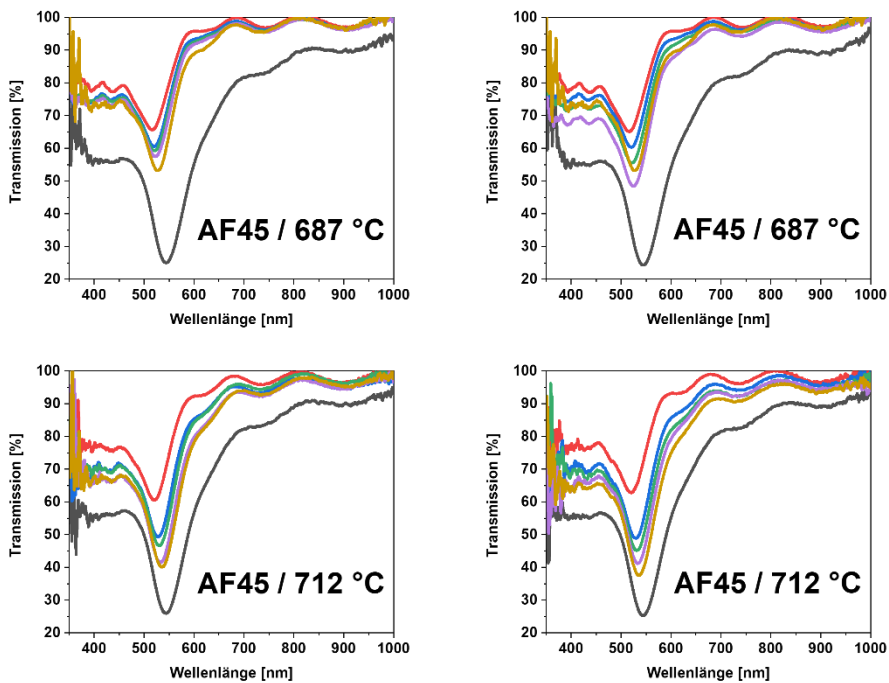


Abbildung 104: Transmissionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF45 ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb). Dargestellt sind die Proben für 687 °C (oben links und oben rechts) und 712 °C (unten links und unten rechts). Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt.

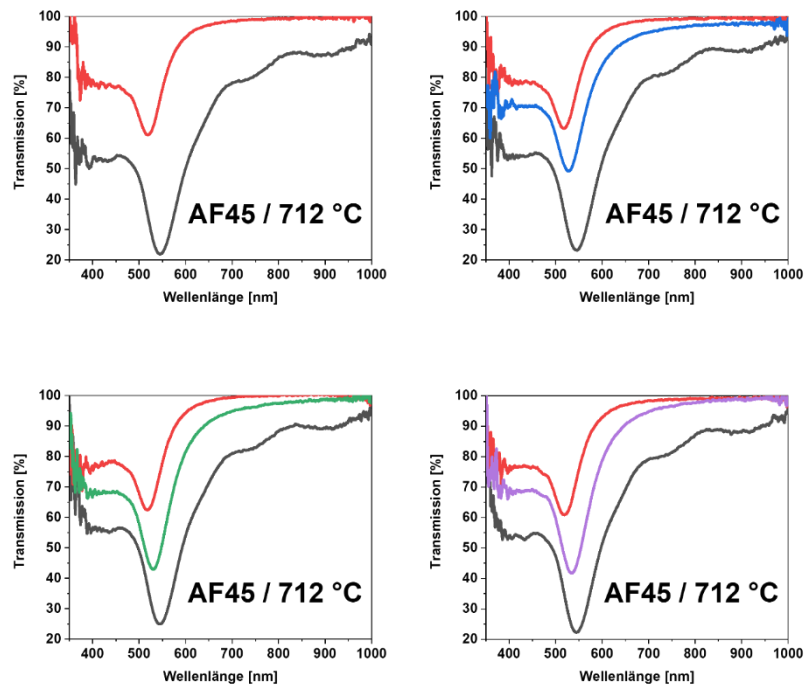


Abbildung 105: Transmissionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF45 ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila). Dargestellt sind die Proben für 712 °C. Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt. Die Proben wurden im Anschluss mit Königswasser behandelt und mittels AFM vermessen.

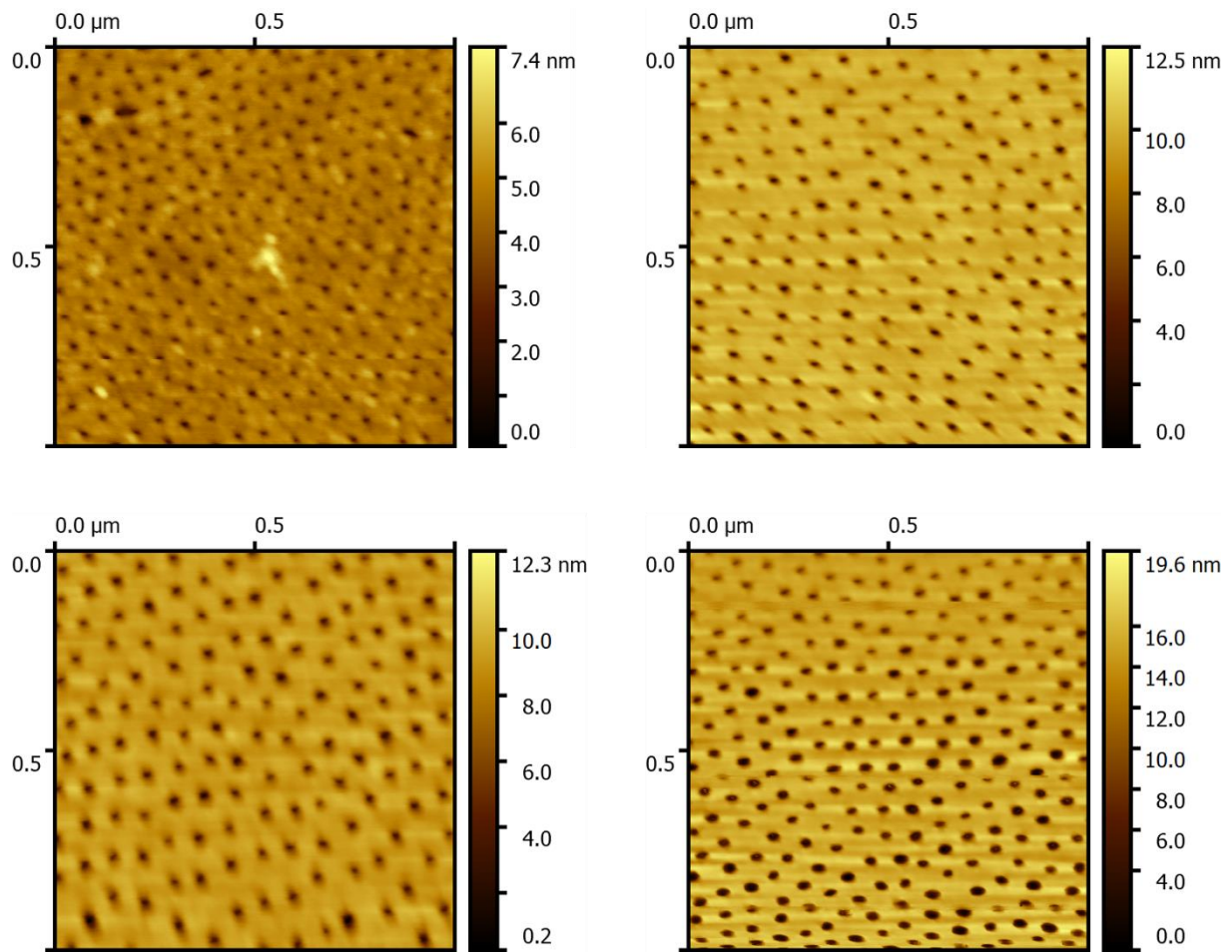


Abbildung 106: AFM-Aufnahmen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF45 nach der thermischen Behandlung bei 712 °C nach 5 min (oben links), 1 h (oben rechts), 2 h (unten links) und 4 h (unten rechts). Die AFM-Aufnahmen zeigen die Substratoberflächen nach der Behandlung mit Königswasser.

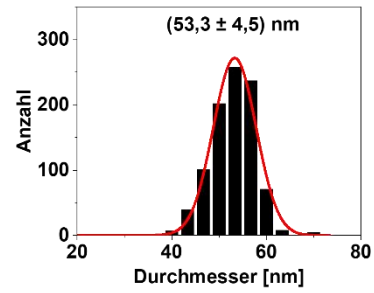
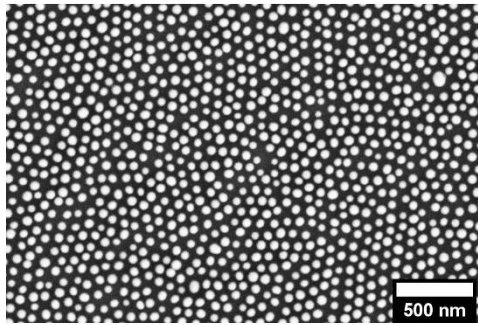
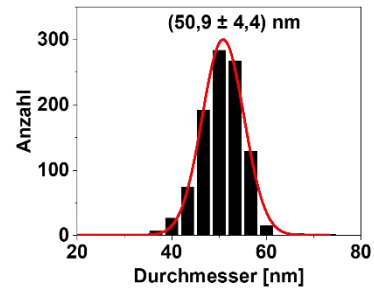
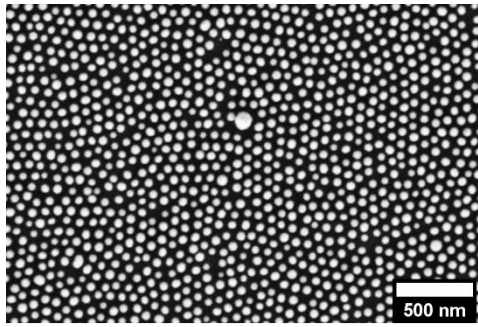


Abbildung 107: REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF45 nach der thermischen Behandlung (712 °C) für 5 min (oben) und 1 h (unten).

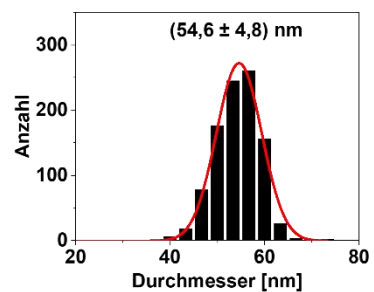
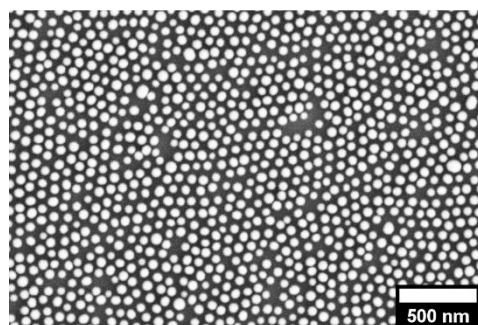
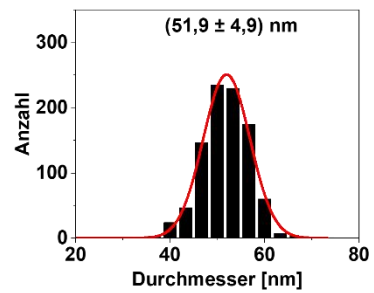
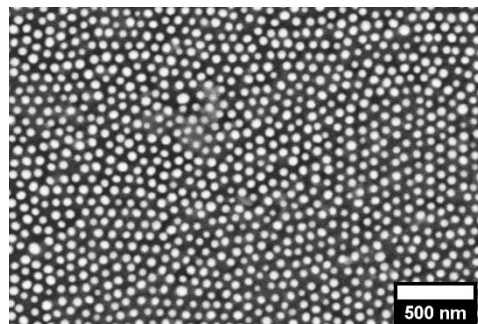


Abbildung 108 REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF45 nach der thermischen Behandlung (712 °C) für 2 h (oben) und 4 h (unten).

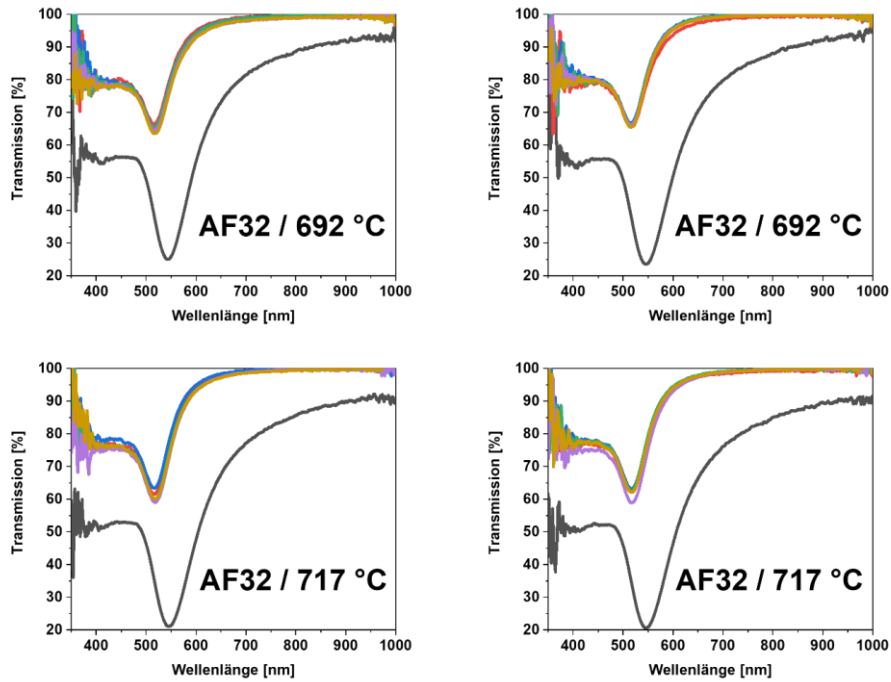


Abbildung 109: Transmissionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF32 ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb). Dargestellt sind die Proben für 692 °C (oben links und oben rechts) 717 °C (unten links und unten rechts). Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt.

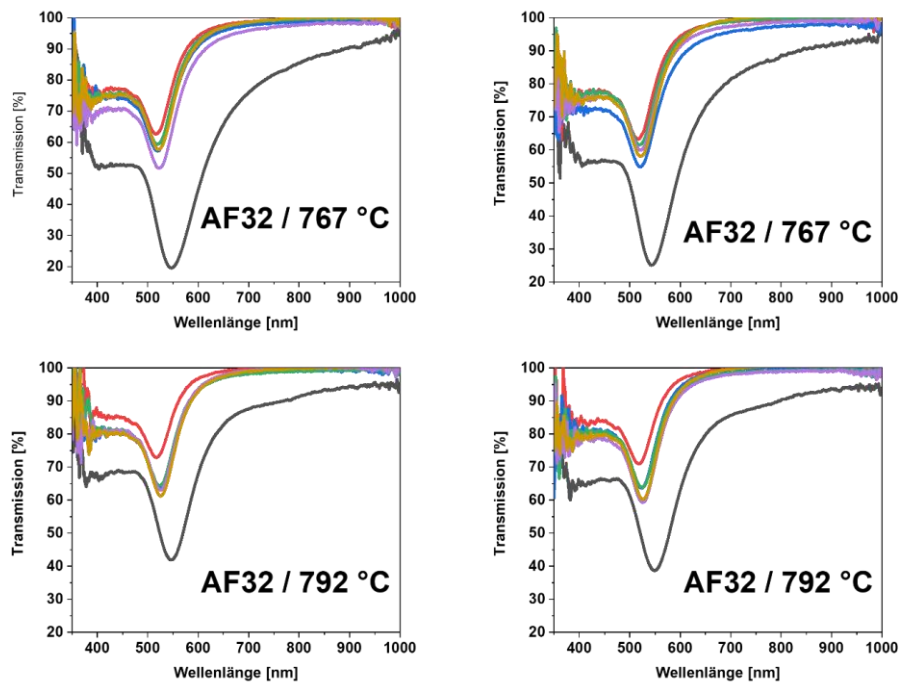


Abbildung 110: Transmissionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF32 ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb). Dargestellt sind die Proben für 767 °C (oben links und oben rechts) 792 °C (unten links und unten rechts). Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt.

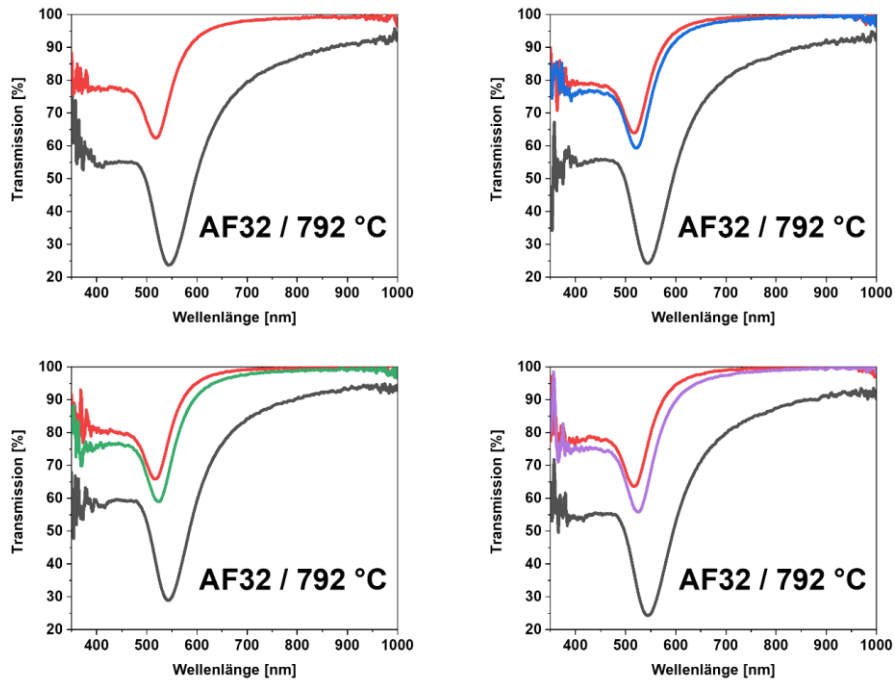


Abbildung 111: Transmissionsspektren von von Polystyrol funktionalisierten Goldanordnungen auf Glas AF32 ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila). Dargestellt sind die Proben für 792 °C. Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt. Die Proben wurden im Anschluss mit Königswasser behandelt und mittels AFM vermessen.

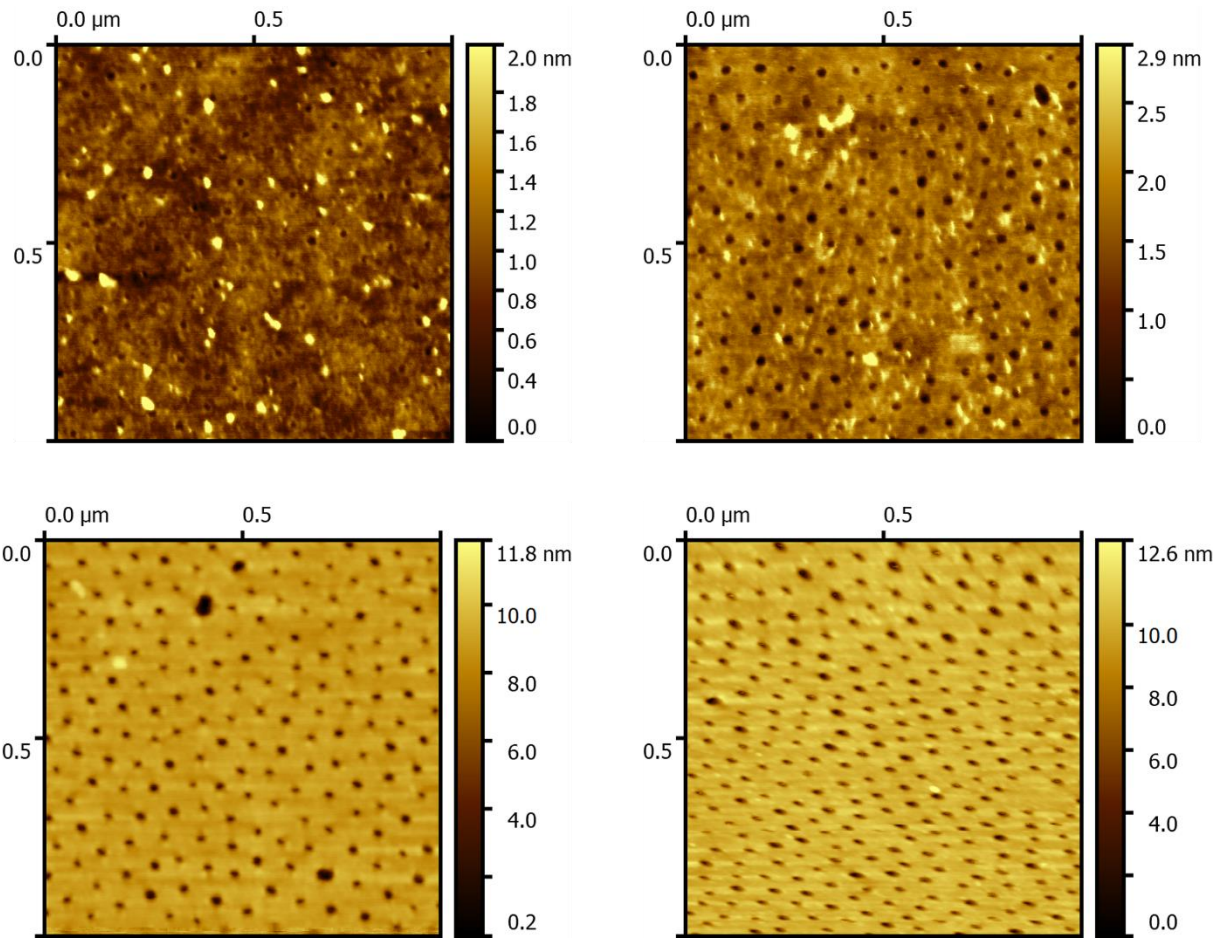


Abbildung 112: AFM-Aufnahmen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF32 nach 8 h thermischer Behandlung. Die Temperaturen betragen 692 °C (oben links), 717 °C (oben rechts), 767 °C (unten links) und 792 °C (unten rechts). Die AFM-Aufnahmen zeigen die Substratoberflächen nach der Behandlung mit Königswasser.



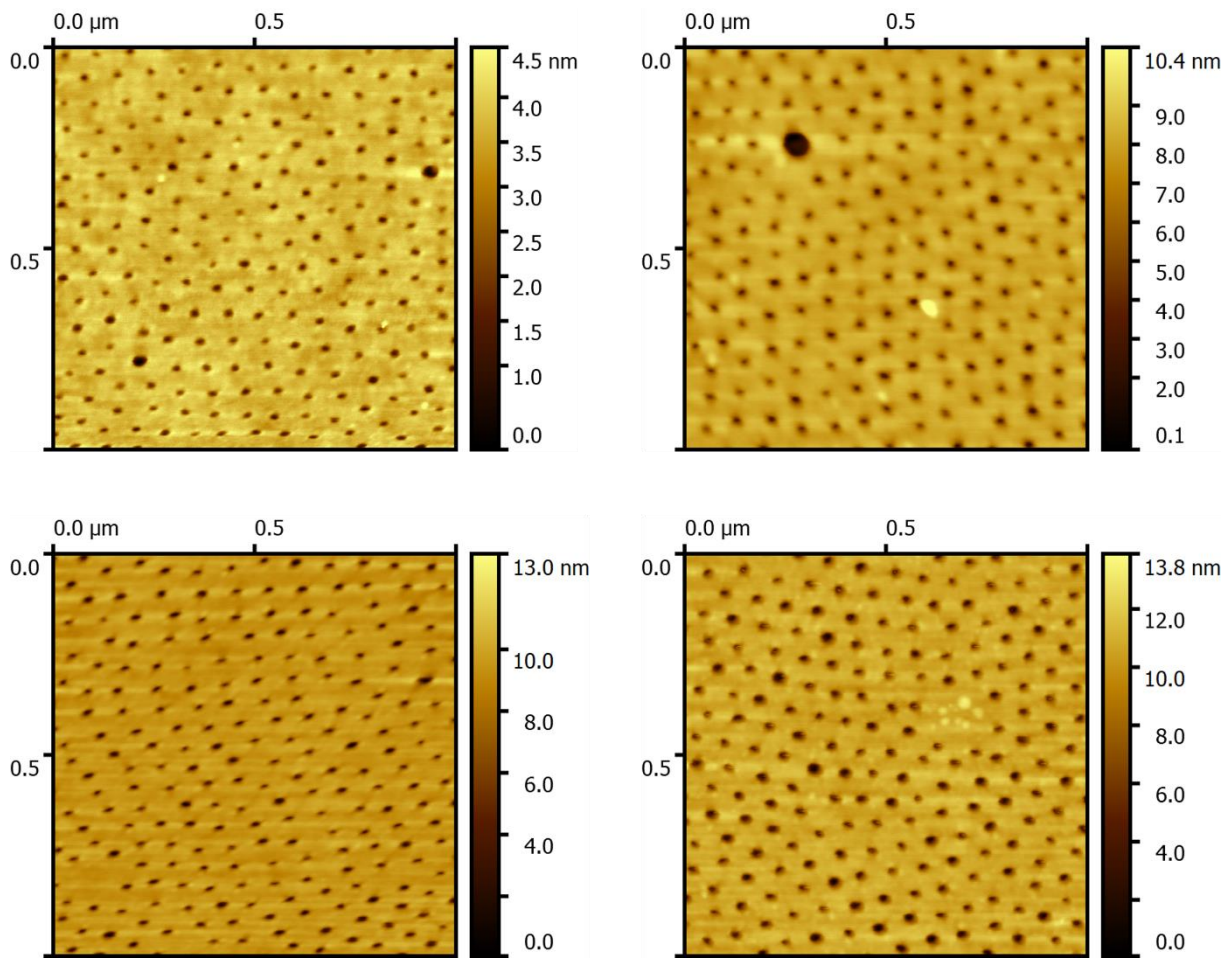


Abbildung 113: AFM-Aufnahmen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF32 nach der thermischen Behandlung bei 792 °C nach 5 min (oben links), 1 h (oben rechts), 2 h (unten links) und 4 h (unten rechts). Die AFM-Aufnahmen zeigen die Substratoberflächen nach der Behandlung mit Königswasser.

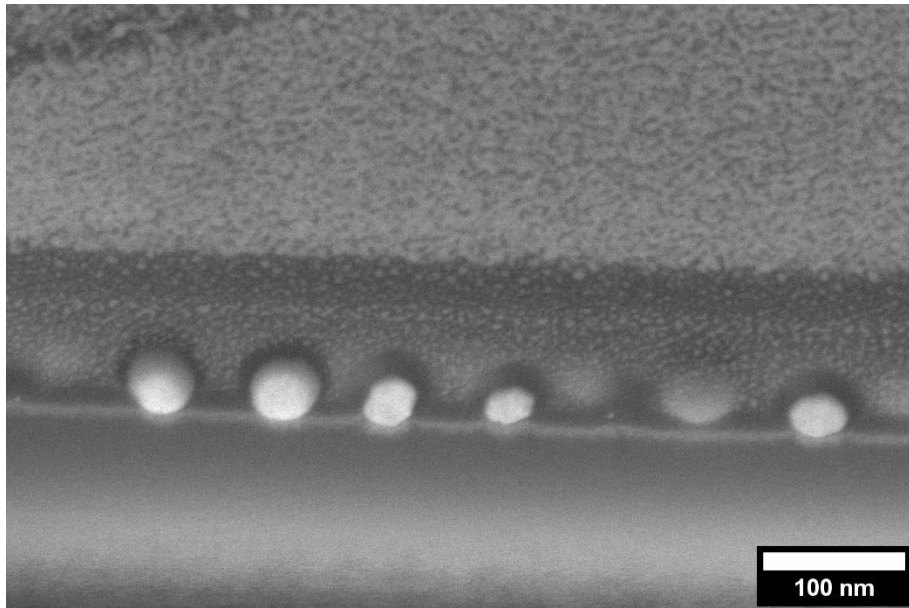


Abbildung 114: REM-Aufnahme vom Querschnitt von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF32 nach einer Reaktionszeit von 8 h bei einer Temperatur von 792 °C.

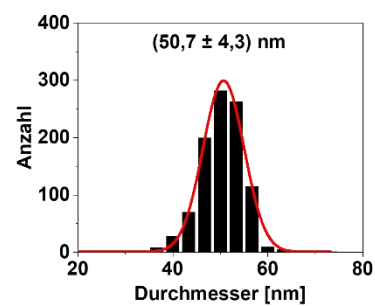
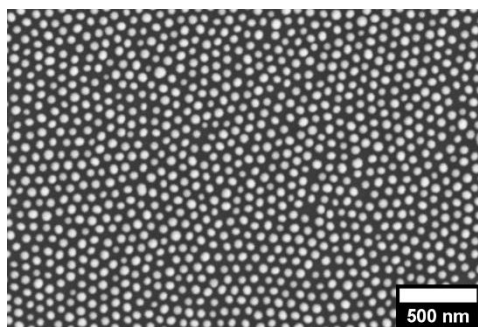
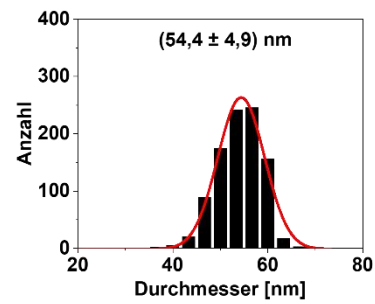
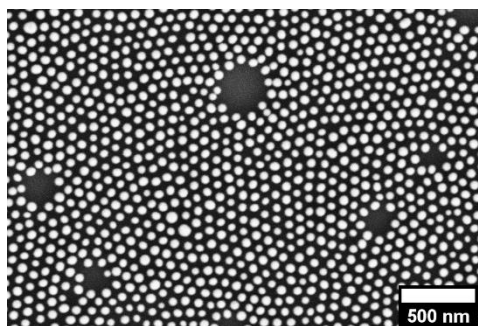


Abbildung 115: REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF32 nach der thermischen Behandlung (792 °C) für 5 min (oben) und 1 h (unten).

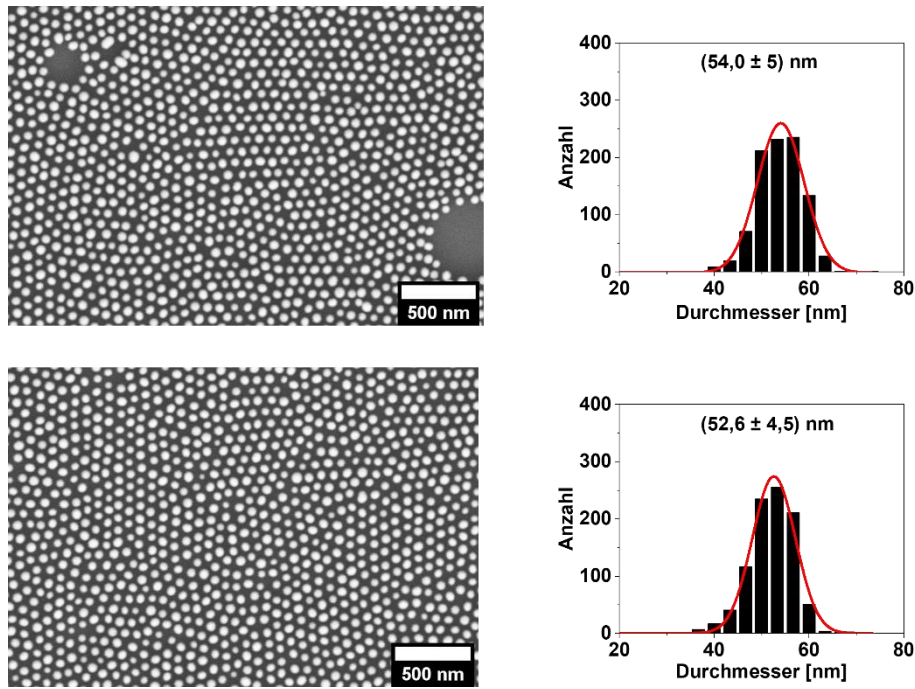


Abbildung 116: REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas AF32 nach der thermischen Behandlung (792 °C) für 2 h (oben) und 4 h (unten).

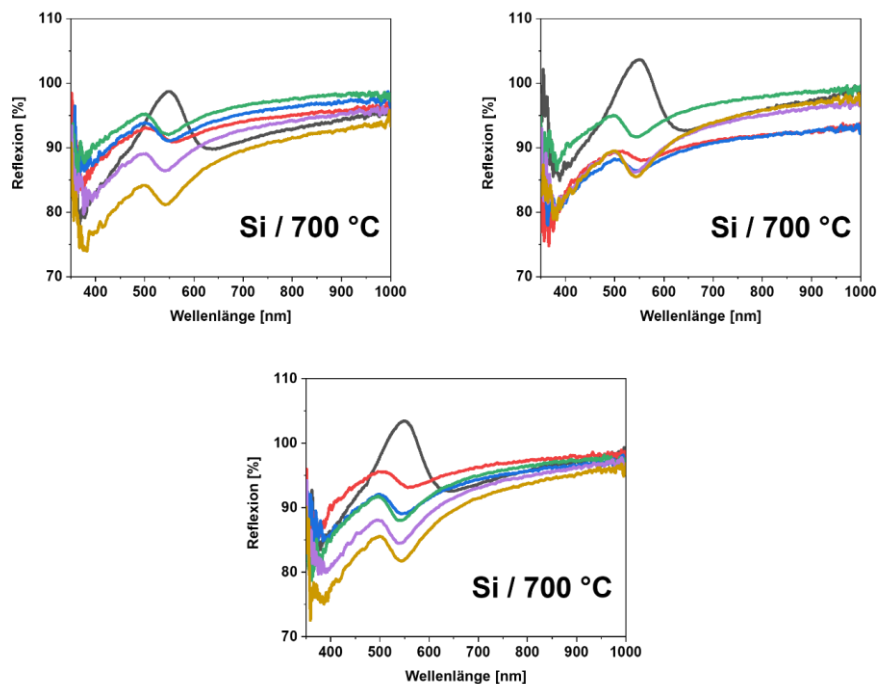


Abbildung 117: Reflexionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Silizium ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb). Dargestellt sind die Proben für 700 °C. Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt.

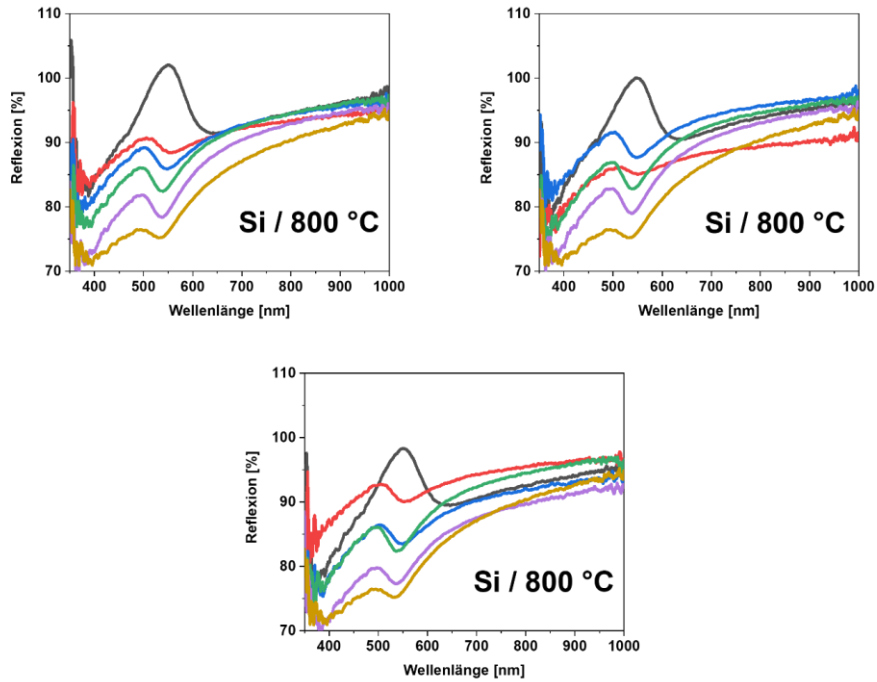


Abbildung 118: Reflexionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Silizium ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb). Dargestellt sind die Proben für 800 °C. Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt.

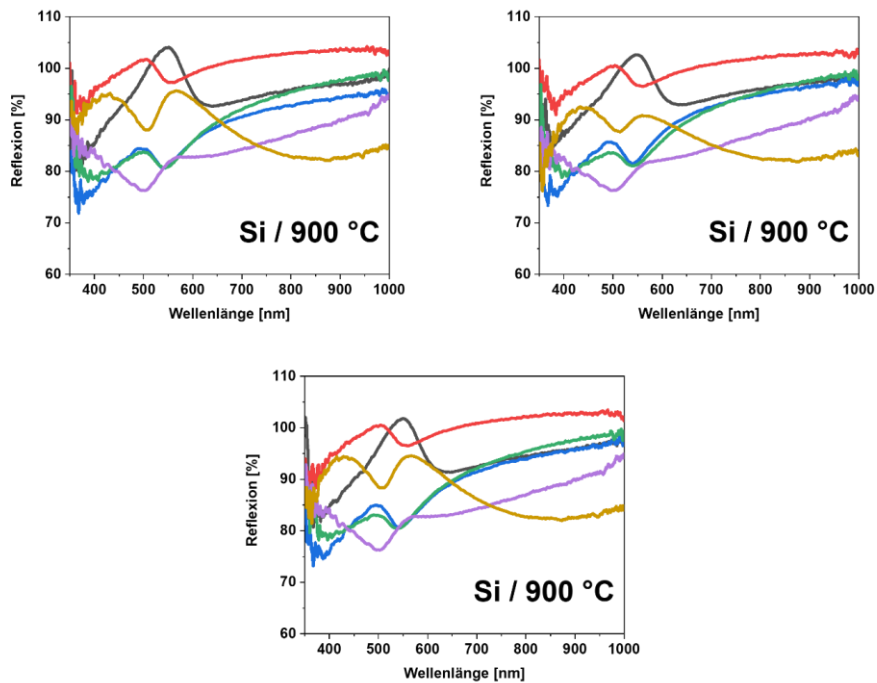


Abbildung 119: Reflexionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Silizium ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila) und 8 h (gelb). Dargestellt sind die Proben für 900 °C. Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt.

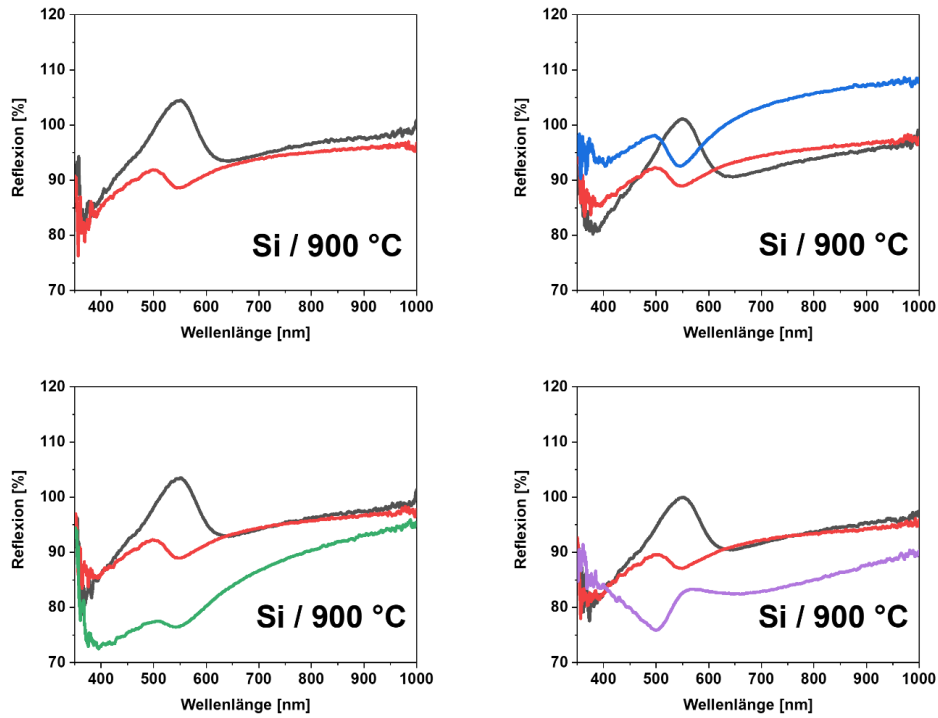


Abbildung 120: Reflexionsspektren von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Silizium ohne Temperatureinfluss (schwarz), sowie nach 5 min (rot), 1 h (blau), 2 h (grün), 4 h (lila). Dargestellt sind die Proben für 900 °C. Die Proben wurden zur Analyse aus dem Ofen genommen, abkühlen lassen, ein Spektrum aufgenommen und weiter erhitzt. Die Proben wurden im Anschluss mit Königswasser behandelt und mittels AFM vermessen.

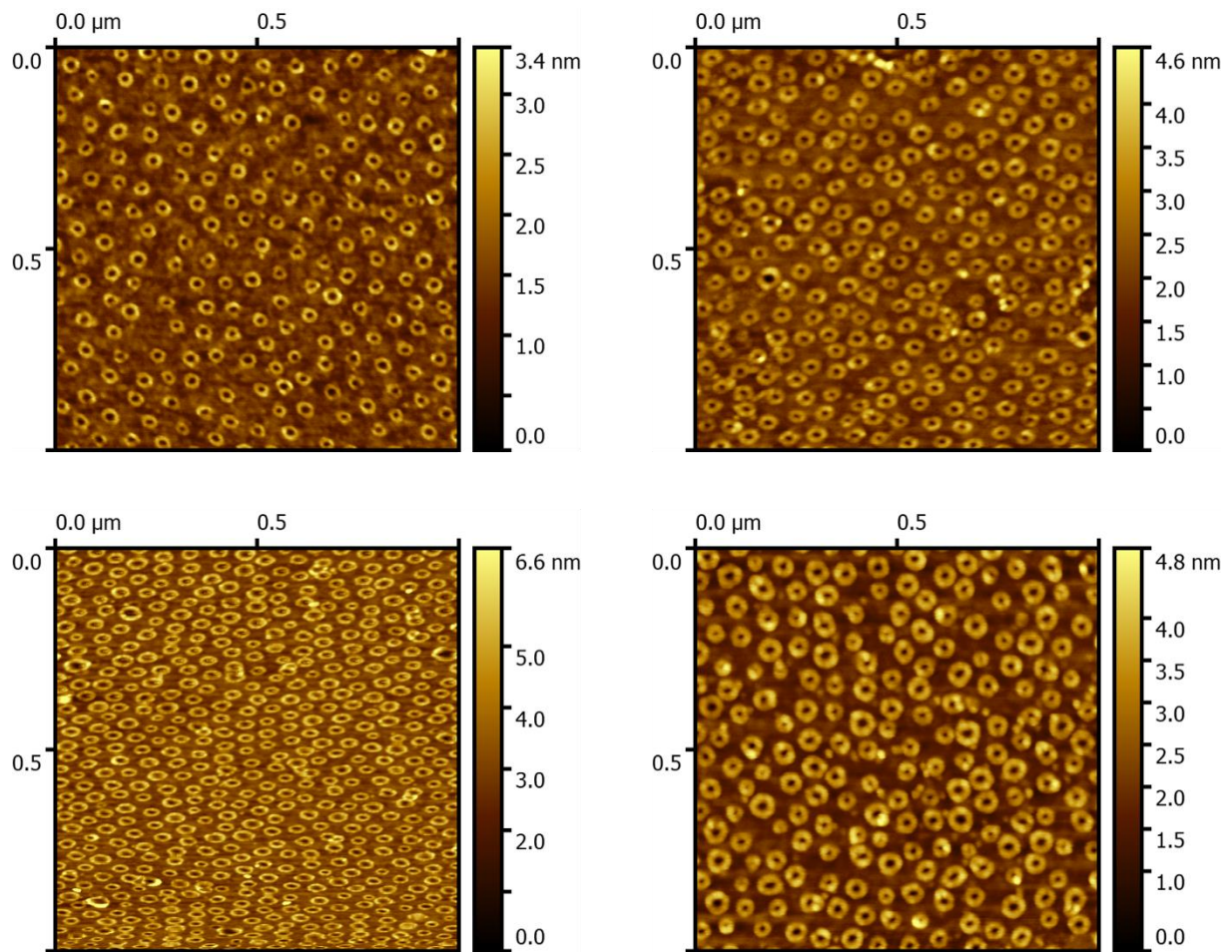


Abbildung 121: AFM-Aufnahmen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Silizium nach der thermischen Behandlung bei 900 °C nach 5 min (oben links), 1 h (oben rechts), 2 h (unten links) und 4 h (unten rechts). Die AFM-Aufnahmen zeigen die Substratoberflächen nach der Behandlung mit Königswasser.

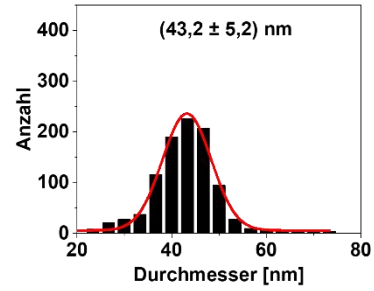
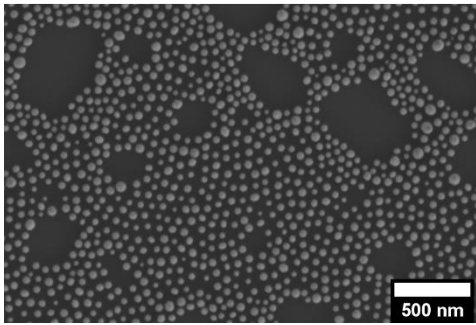
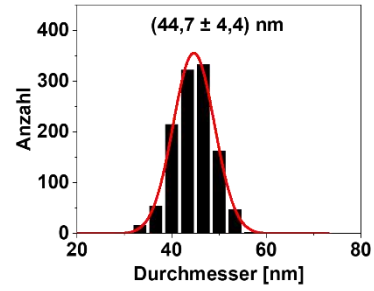
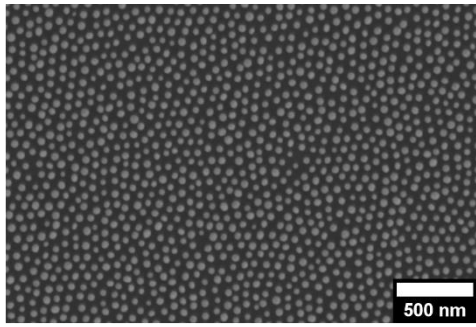


Abbildung 122: REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Silizium nach der thermischen Behandlung (900 °C) für 5 min (oben) und 1 h (unten).

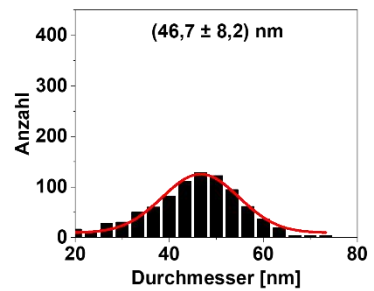
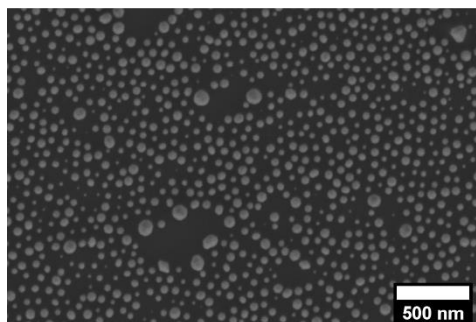
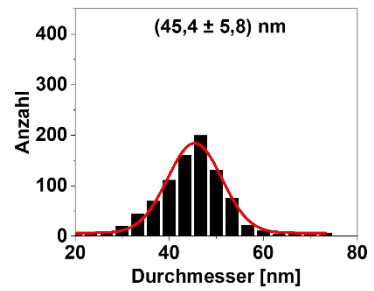
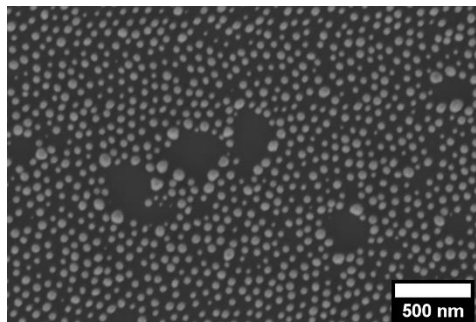


Abbildung 123: REM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Silizium nach der thermischen Behandlung (900 °C) für 2 h (oben) und 4 h (unten).

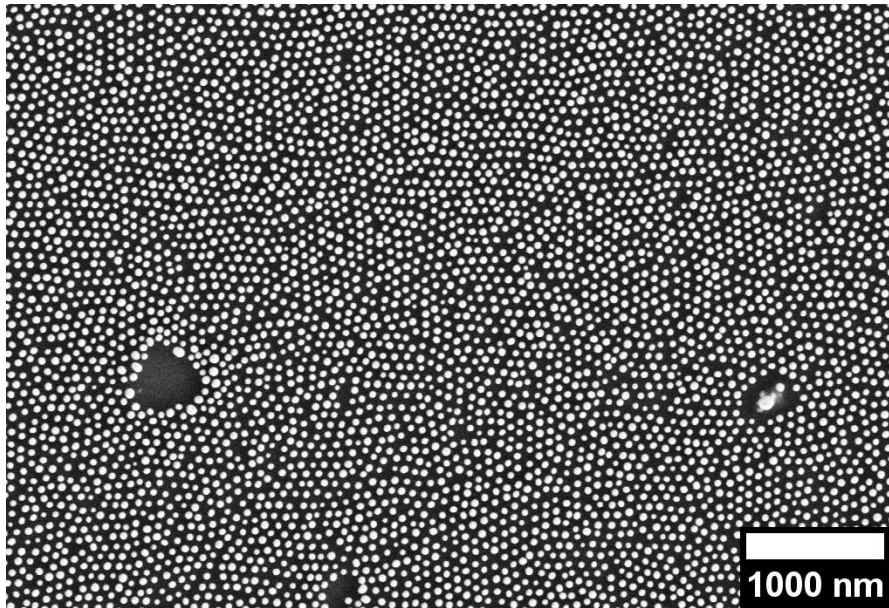


Abbildung 124: REM-Aufnahmen von Polystyrol funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Silizium nach 8 h bei einer thermischen Behandlung von 800 °C.

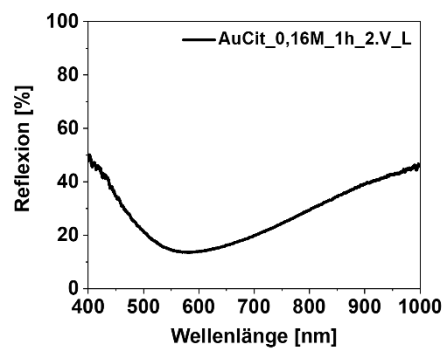
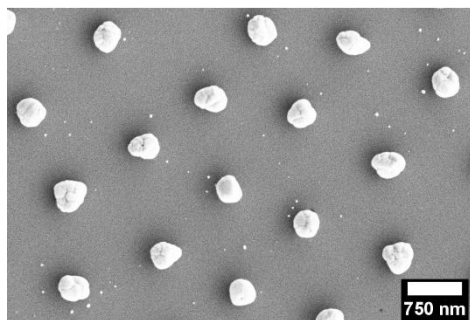
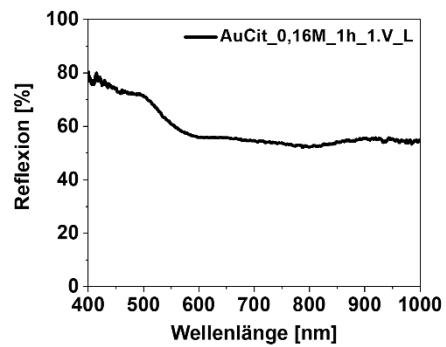
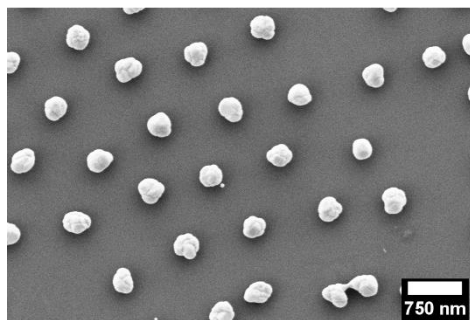


Abbildung 125: REM-Aufnahmen der Goldnanopartikelanordnung (links) hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und Reflexionsspektren (rechts) an Luft (schwarz). Die Proben wurden für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt.



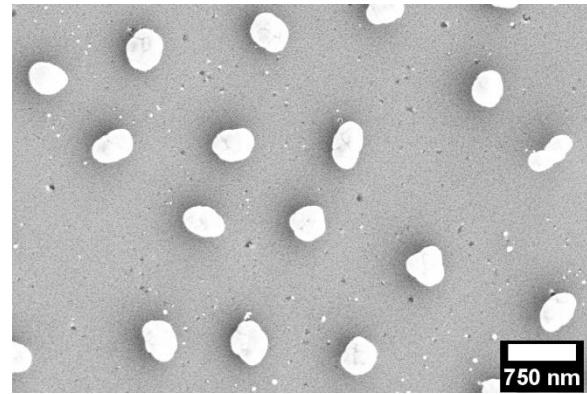
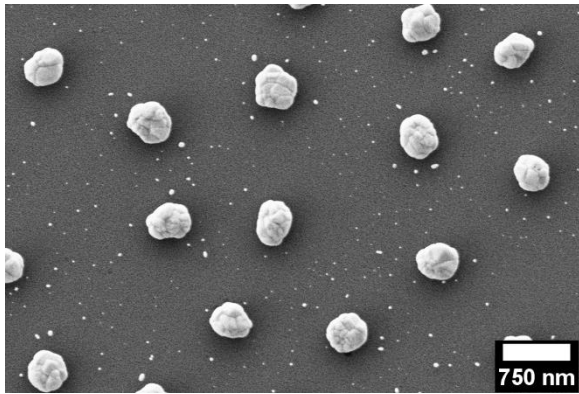


Abbildung 126: REM-Aufnahmen der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln. Die Proben wurden für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,48 M geätzt. Die linke Aufnahme zeigt den zweiten Versuch und die rechte Aufnahme zeigt den dritten Versuch.

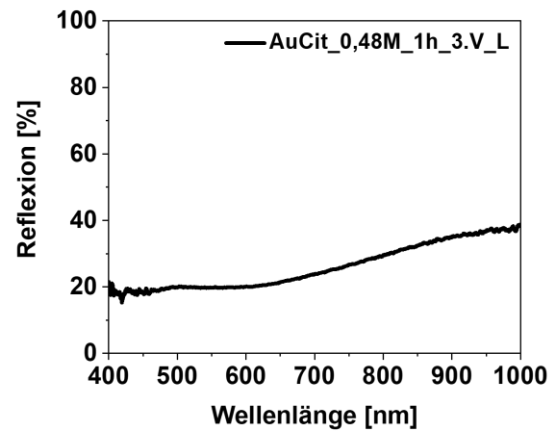
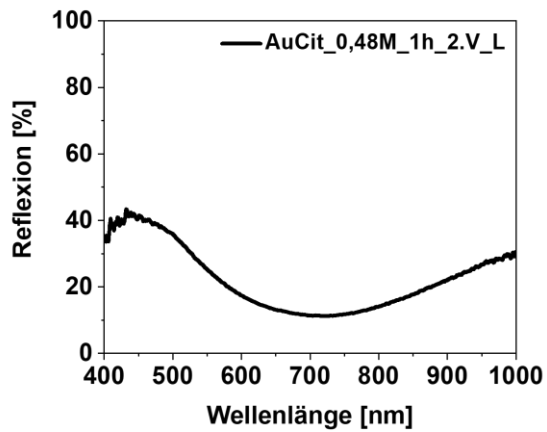


Abbildung 127 Reflexionsspektren der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln. Die Proben wurden für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,48 M geätzt. Das linke Spektrum zeigt den zweiten Versuch und das rechte Spektrum zeigt den dritten Versuch.

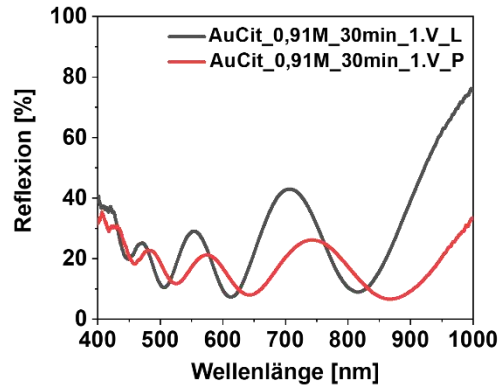
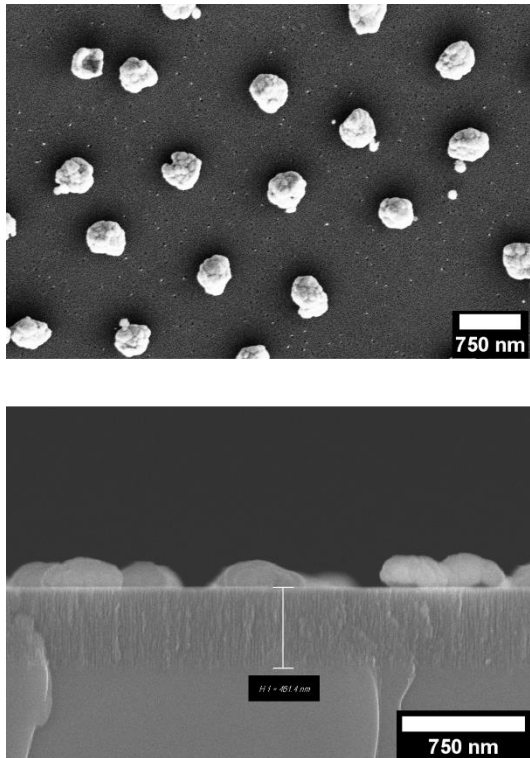


Abbildung 128: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts REM-Aufnahme (unten) der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für 30 Minuten bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,91 M geätzt.

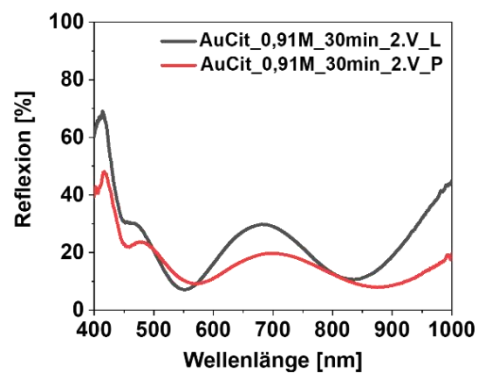
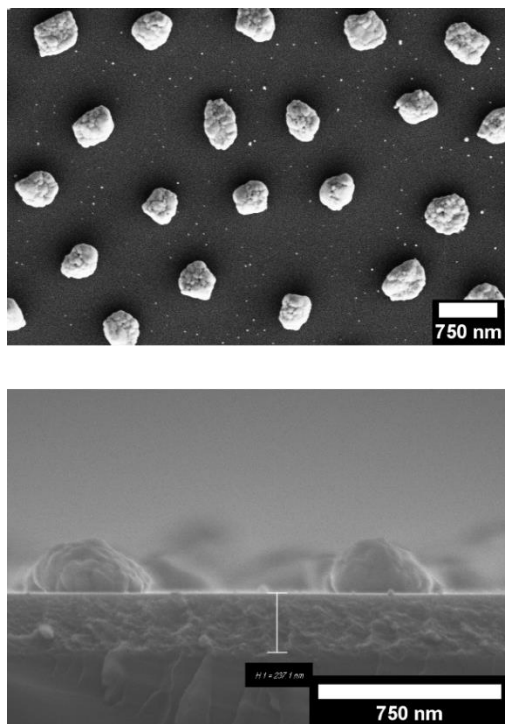


Abbildung 129: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts REM-Aufnahme (unten) der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für 30 Minuten bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,91 M geätzt.

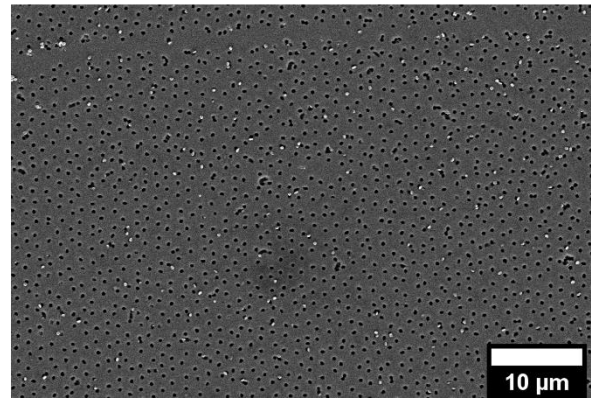
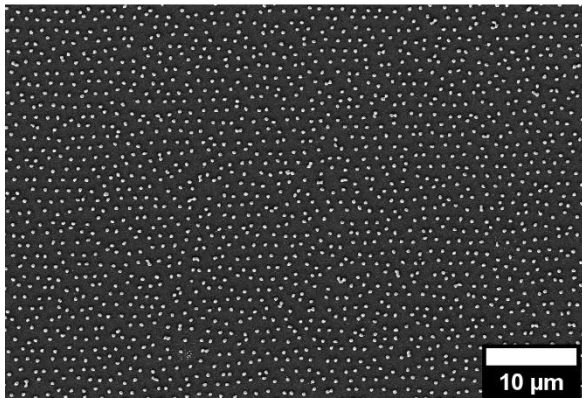


Abbildung 130: REM-Aufnahmen vor (links) und nach (rechts) dem Metall assistierten chemischen Ätzen der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln. Die Proben wurden für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,91 M geätzt. Die REM Aufnahmen wurden für die Bestimmung der Radialverteilungen aus Abbildung 72 genutzt.

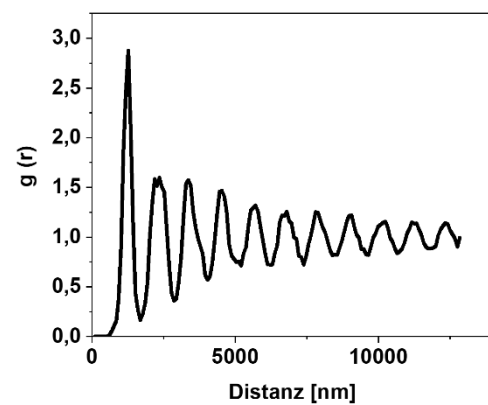
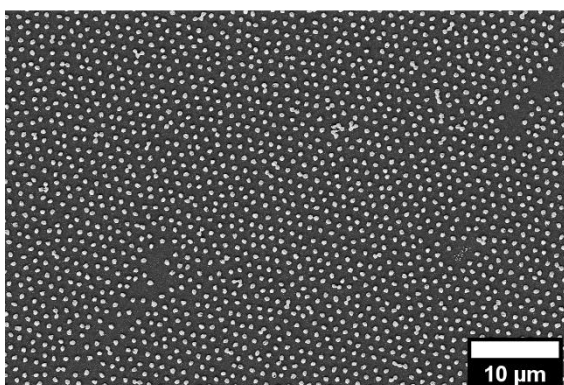
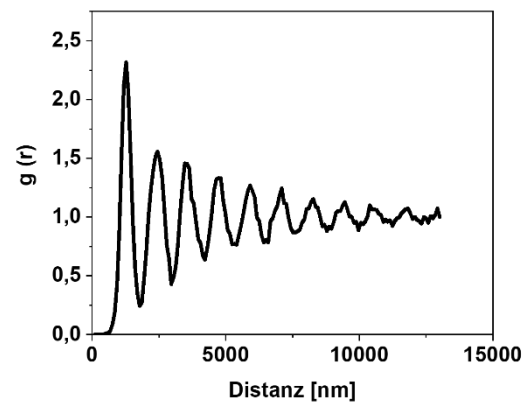
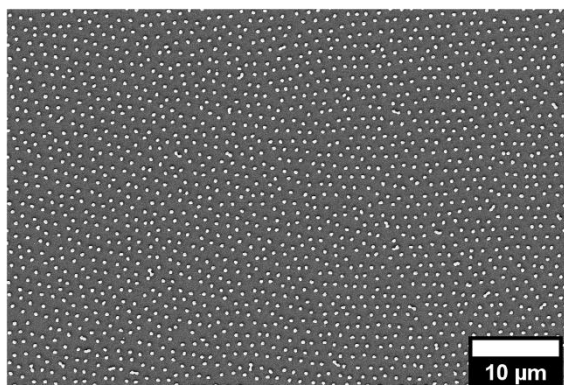


Abbildung 131: REM-Aufnahmen nach dem Ätzen mit KI/2 Lösung der Goldnanopartikelanordnungen hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehörige Radialverteilung.

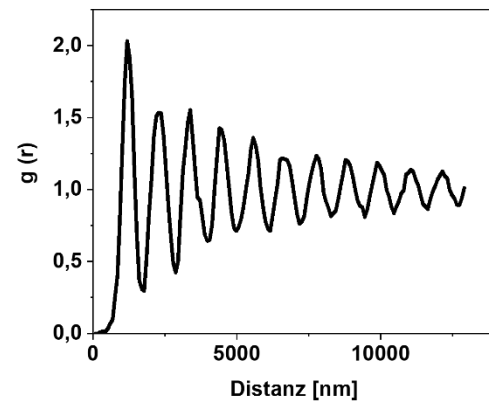
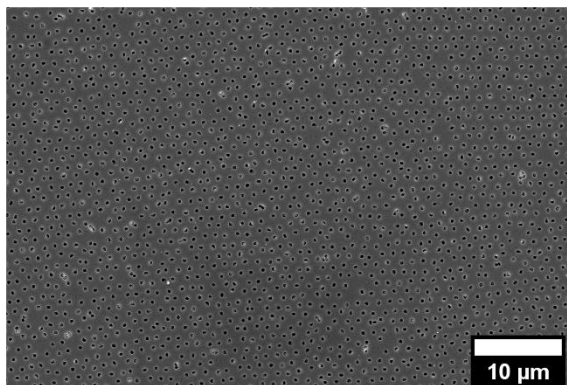
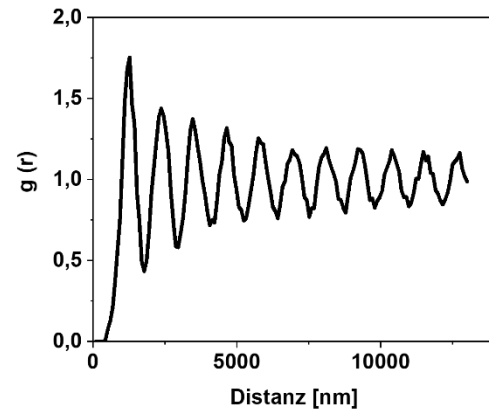
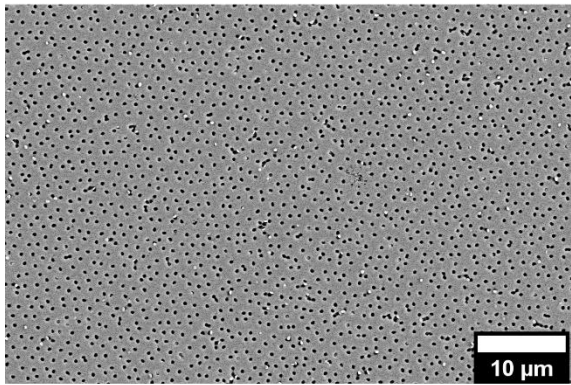


Abbildung 132: REM-Aufnahmen nach dem Metall assistierten chemischen Ätzen der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehörige Radialverteilungen. Die Proben wurden für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,91 M geätzt.

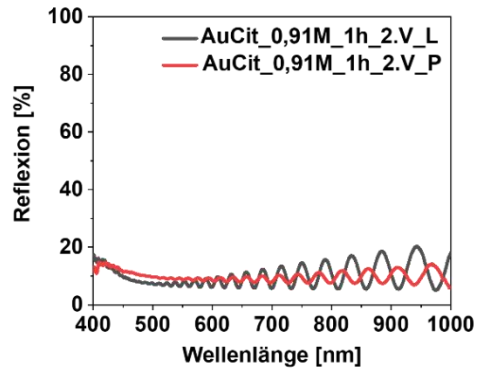
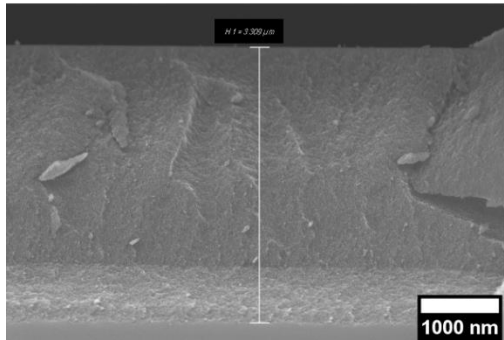
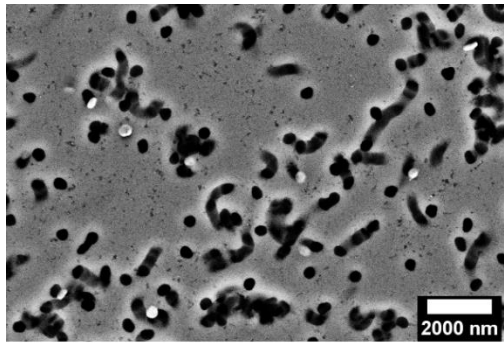


Abbildung 133: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts-REM-Aufnahme (unten) der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,91 M geätzt.

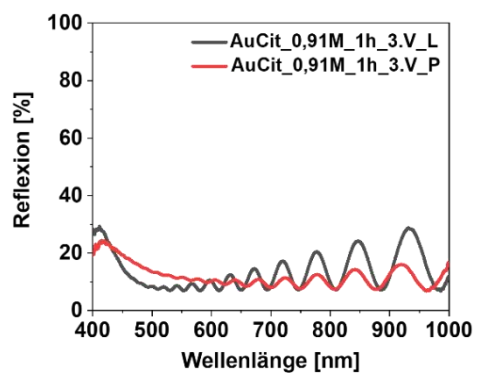
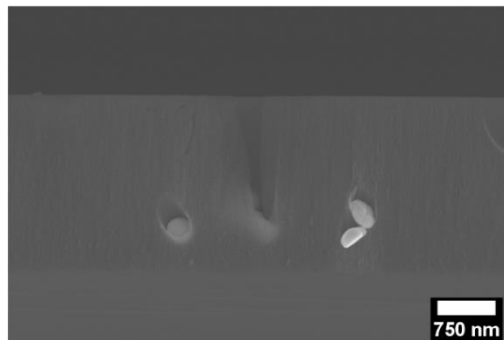
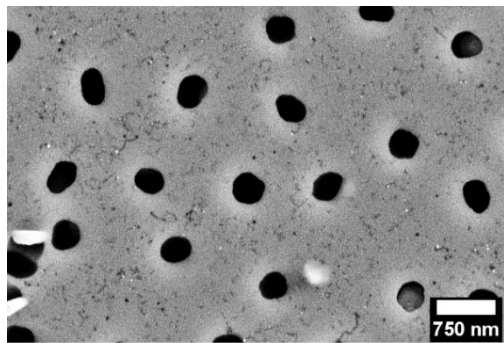


Abbildung 134: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts-REM-Aufnahme (unten) der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,91 M geätzt.

Tabelle 16: Überblick der Schichtdicken (REM und Kalkuliert) und Porositäten (Kalkuliert) der pSi von verschiedenen AuCit-Anordnungen.

Probe <sup>a</sup>	pSi Schichtdicke (REM) [nm]	pSi Schichtdicke (Kalk.) [nm]	Porosität (Kalk.) [%]
AuCit_0,16M_1h_3.V	198,2 ± 4,1	/	/
AuCit_0,48M_1h_1.V	377,6 ± 117,9	771,0	17,5
AuCit_0,91M_30min_1.V	435,0 ± 36,1	597,0	16,6
AuCit_0,91M_30min_2.V	242,3 ± 4,0	502,0	17,0
AuCit_0,91M_30min_3.V	265,8 ± 17,1	427,0	12,7
AuCit_0,91M_1h_1.V	1992,0 ± 40,2	2710,0	35,1
AuCit_0,91M_1h_2.V	3280,0 ± 26,5	4395,0	38,1
AuCit_0,91M_1h_3.V	2105,7 ± 25,1	2765,0	35,9

<sup>a</sup>: Die Proben wurden entsprechend der verwendeten Goldnanopartikel, der Wasserstoffperoxidkonzentration, der Reaktionszeit und dem Versuch abgekürzt. Dies wird an Probe AuCit\_0,16M\_1h erläutert: AuCit bezeichnet Goldnanopartikel hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln; 0,16M ist die verwendete Wasserstoffperoxidkonzentration; 1 h ist die Reaktionszeit. V steht für den Versuch.

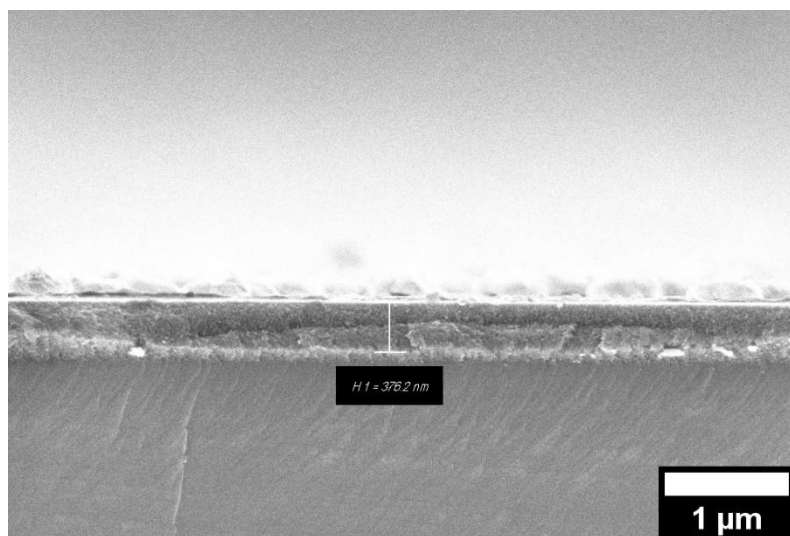


Abbildung 135: Querschnitts REM-Aufnahme (unten) der Goldnanopartikel Kern-Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt.

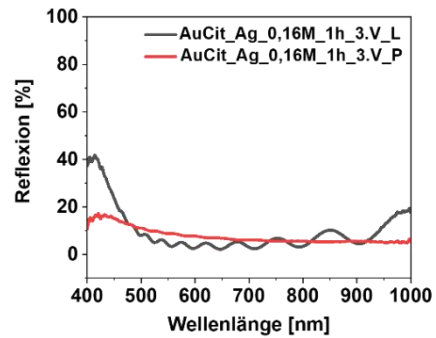
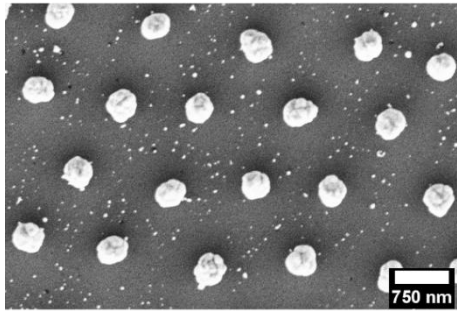
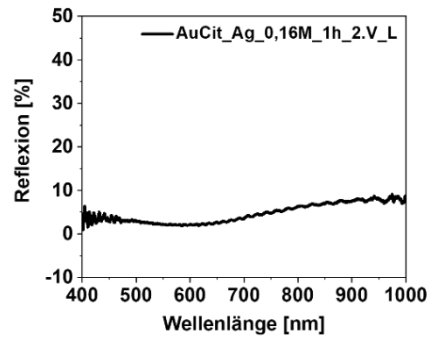
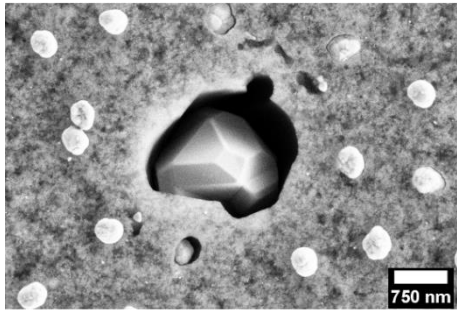


Abbildung 136: REM-Aufnahmen von Goldnanopartikel Silberschale Anordnung (links) hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und Reflexionsspektren (rechts) an Luft (schwarz) und Pentan (rot). Die Proben wurden für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt.

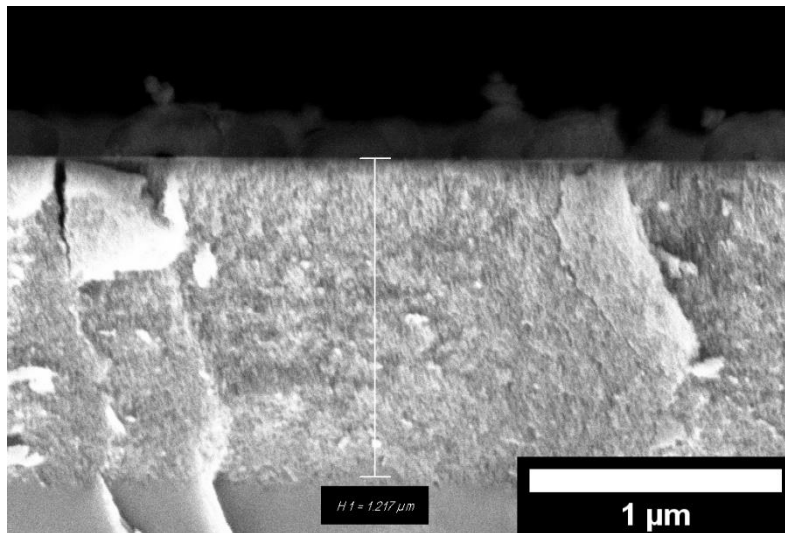


Abbildung 137: Querschnitts-REM-Aufnahme von Goldkern-Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln. Die Probe (3. Versuch) wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt.

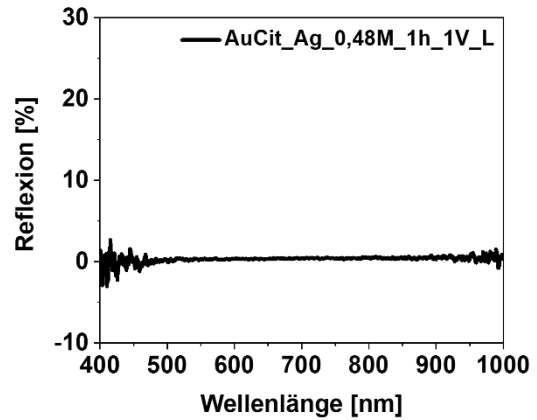
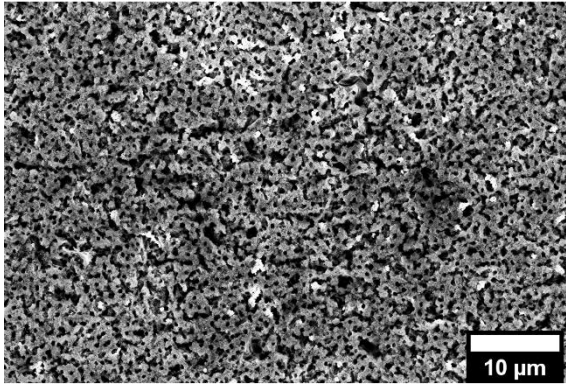


Abbildung 138: REM-Aufnahme der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,48 M geätzt

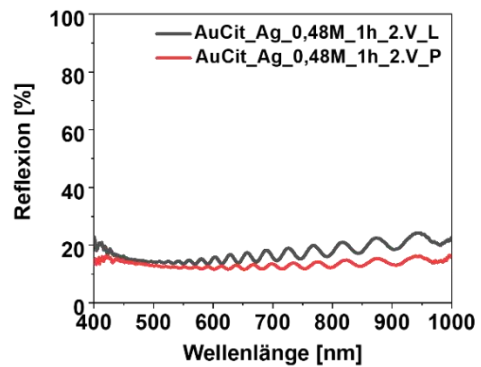
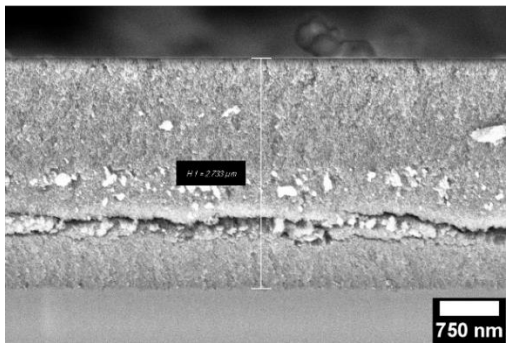


Abbildung 139: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts REM Aufnahme (unten) der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,48 M geätzt.



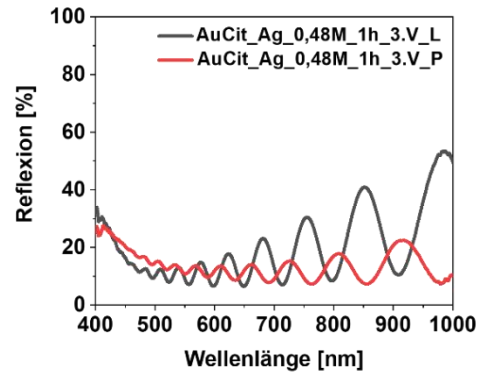
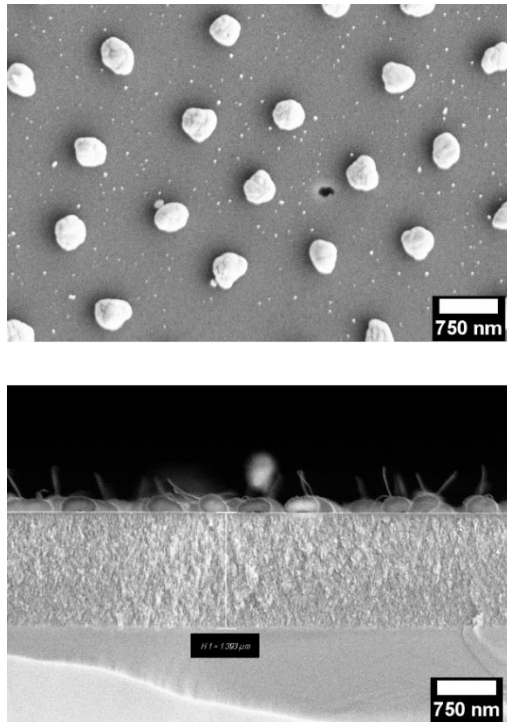


Abbildung 140: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts REM Aufnahme (unten) der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,48 M geätzt.

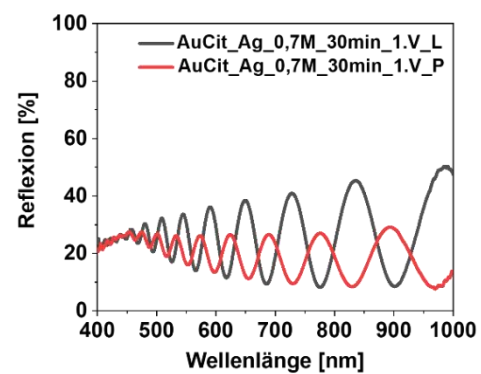
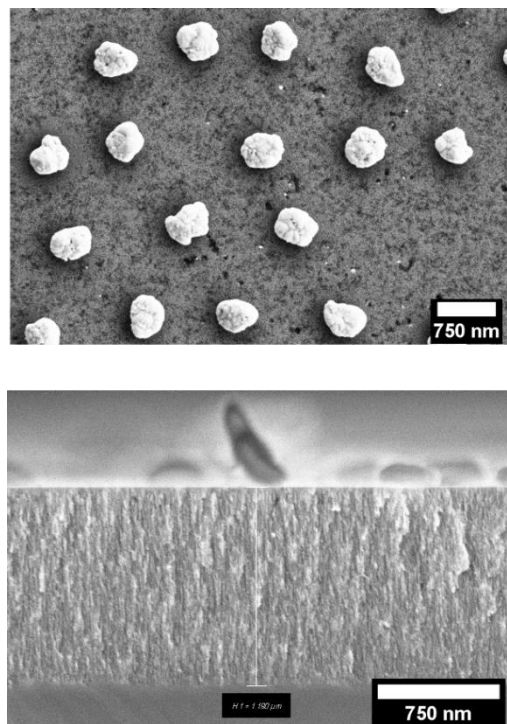


Abbildung 141: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts REM Aufnahme (unten) der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für 30 Minuten bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,7 M geätzt.

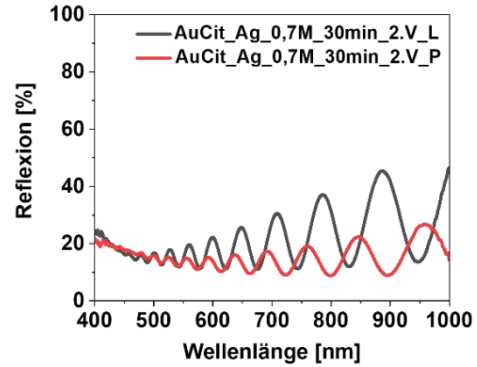
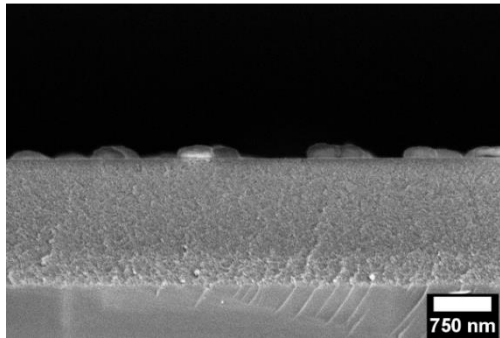
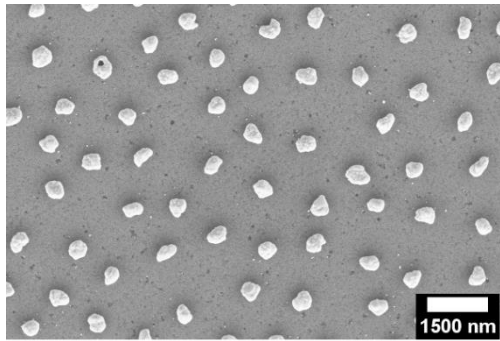


Abbildung 142: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts REM Aufnahme (unten) der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für 30 Minuten bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,7 M geätzt.

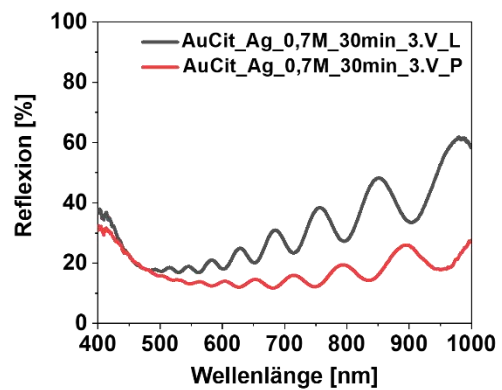
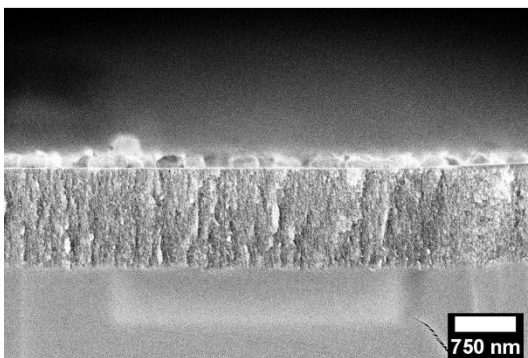
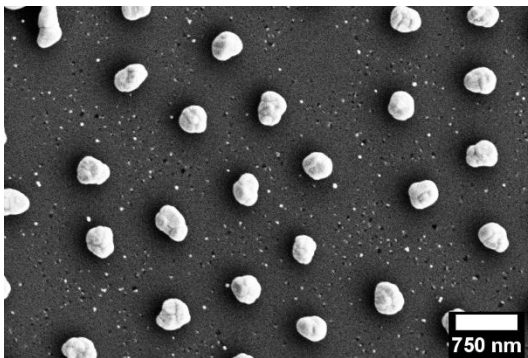


Abbildung 143: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts REM Aufnahme (unten) der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für 30 Minuten bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,7 M geätzt.

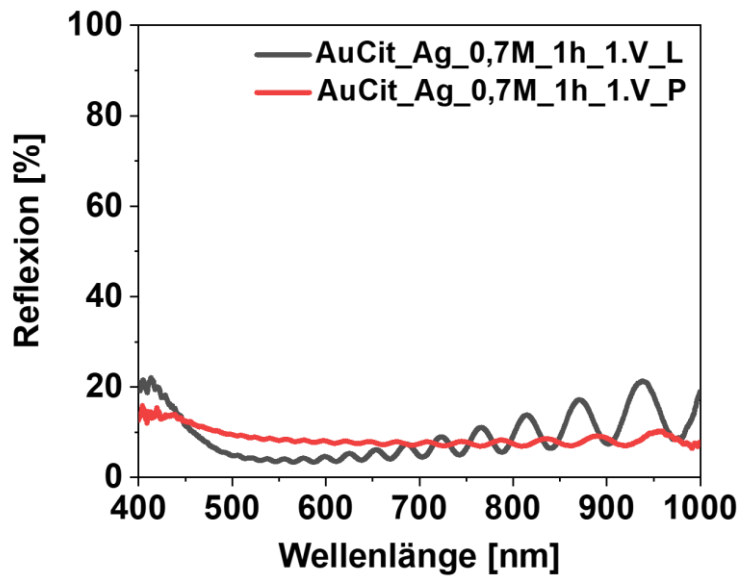


Abbildung 144: Reflexionsspektrum an Luft (schwarz) und in Pentan (rot) der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,7 M geätzt.

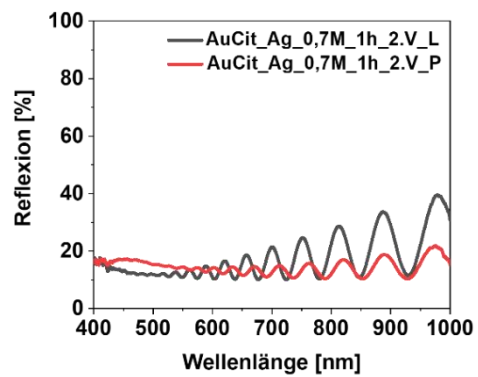
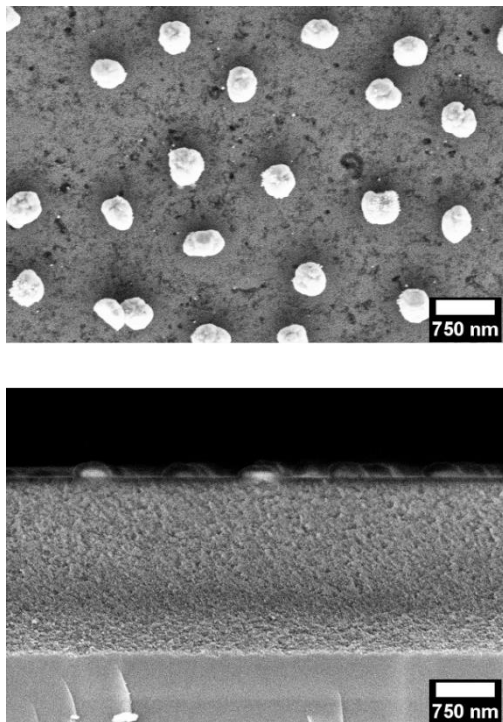


Abbildung 145: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts REM-Aufnahme (unten) der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,7 M geätzt.

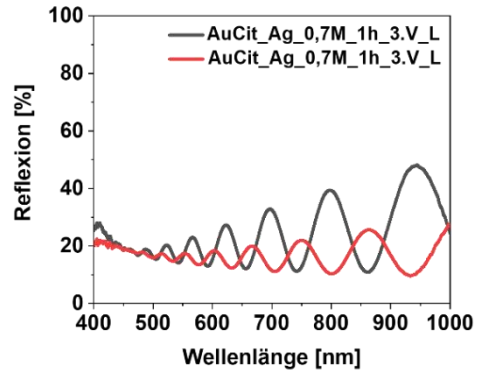
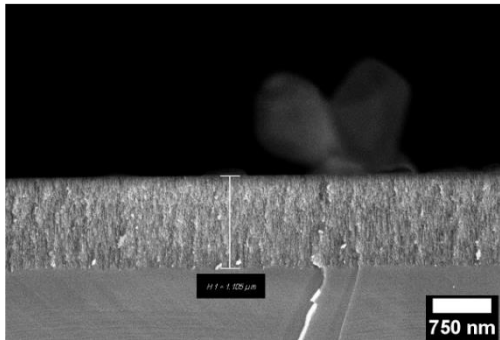
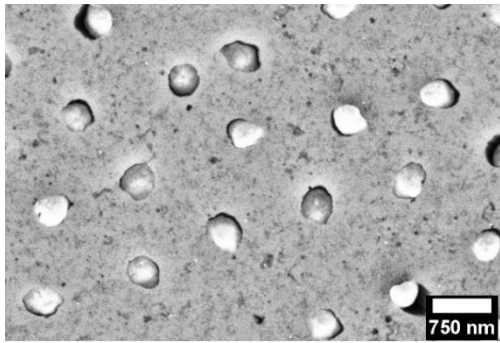


Abbildung 146: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts-REM-Aufnahme (unten) der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,7 M geätzt.

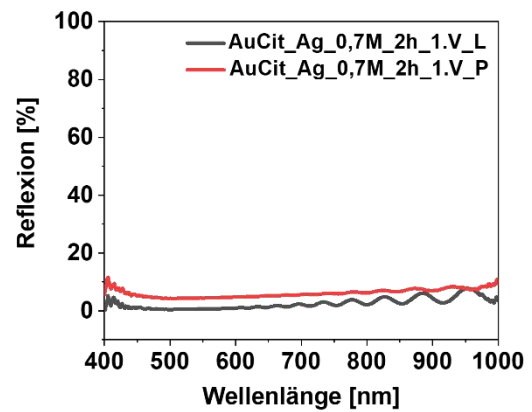
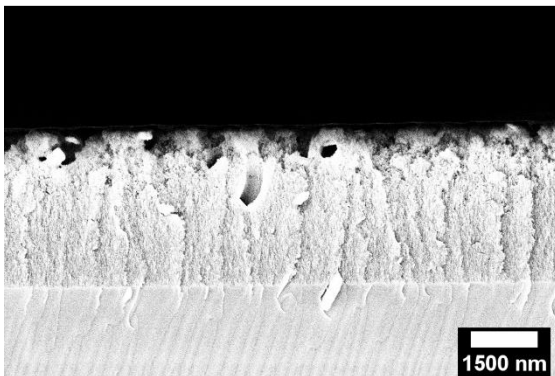


Abbildung 147: REM-Aufnahme vom Querschnitt der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für zwei Stunden bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,7 M geätzt.

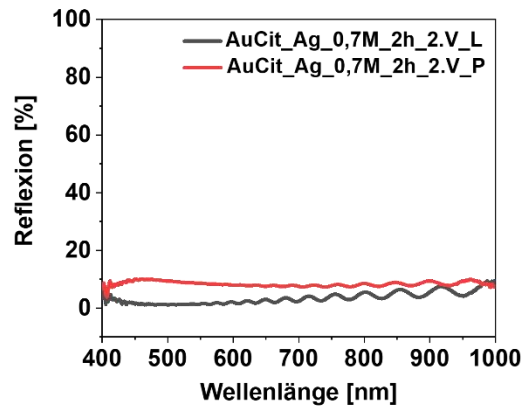
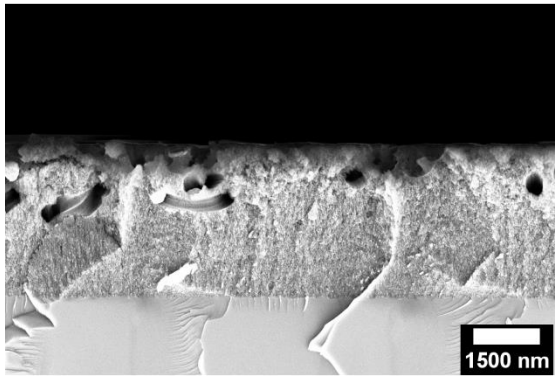


Abbildung 148: Querschnitts REM-Aufnahme der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln und dazugehöriges Reflexionsspektrum an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für zwei Stunden bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,7 M geätzt.

Tabelle 17: Überblick der Schichtdicken (REM und Kalkuliert) und Porositäten (Kalkuliert) der pSi von verschiedenen AuCit-Ag-Anordnungen.

Probe <sup>a</sup>	pSi Schichtdicke (REM) [nm]	pSi Schichtdicke (Kalk.) [nm]	Porosität (Kalk.) [%]
AuCit_Ag_0,16M_1h_1.V	357,9 ± 29,7	949,0	14,8
AuCit_Ag_0,16M_1h_3.V	1261,0 ± 32,8	1888,0	28,9
AuCit_Ag_0,48M_1h_2.V	2535,3 ± 143,3	3628,0	27,8
AuCit_Ag_0,48M_1h_3.V	1371,7 ± 36,7	1899,0	30,6
AuCit_Ag_0,70M_30min_1.V	1132,3 ± 3,4	1679,0	29,6
AuCit_Ag_0,70M_30min_2.V	1489,7 ± 23,2	2030,0	30,1
AuCit_Ag_0,70M_30min_3.V	1126,3 ± 23,1	1806,0	22,0
AuCit_Ag_0,70M_1h_1.V	2854,7 ± 133,4	3788,0	41,5
AuCit_Ag_0,70M_1h_2.V	2206,0 ± 68,6	2899,0	36,6
AuCit_Ag_0,70M_1h_3.V	1047,2 ± 45,6	1505,0	30,7
AuCit_Ag_0,70M_2h_1.V	3303,3 ± 67,8	4173,0	52,3
AuCit_Ag_0,70M_2h_2.V	3478,0 ± 38,5	4208,0	48,5

<sup>a</sup>: Die Proben wurden entsprechend der verwendeten Goldnanopartikel, der Wasserstoffperoxidkonzentration, der Reaktionszeit und dem Versuch abgekürzt. Dies wird an Probe AuCit\_Ag\_0,16M\_1h erläutert: AuCit bezeichnet Goldnanopartikel hergestellt aus Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln; 0,16M ist die verwendete Wasserstoffperoxidkonzentration; 1 h ist die Reaktionszeit. Die Abkürzung Ag steht für Silber und bedeutet, dass die Nanopartikel eine Silberschale besitzen. V steht für Versuch.

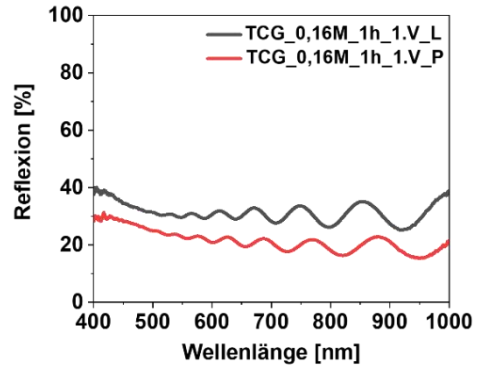
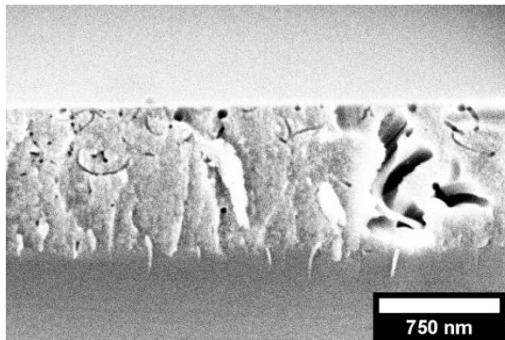
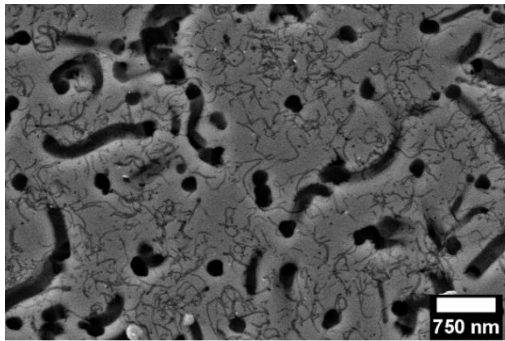


Abbildung 149: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts-REM-Aufnahme (unten) der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt.

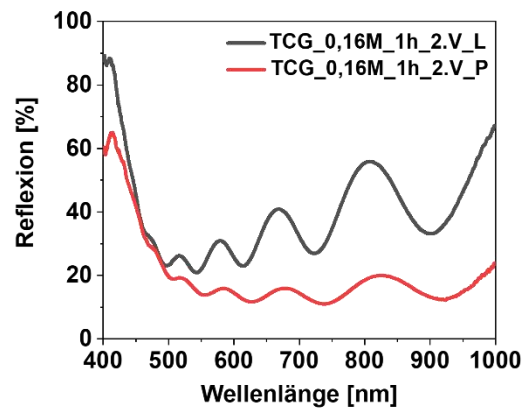
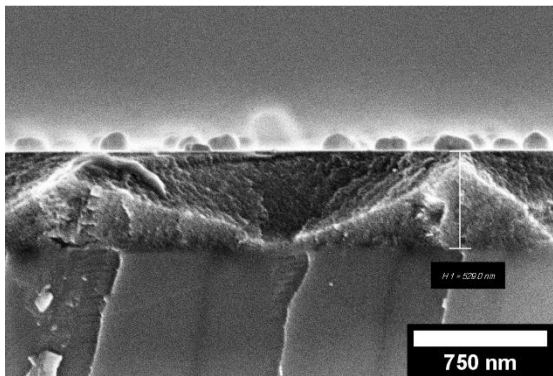


Abbildung 150: Querschnitts-REM-Aufnahme der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure und dazugehöriges Reflexionsspektrum an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt.

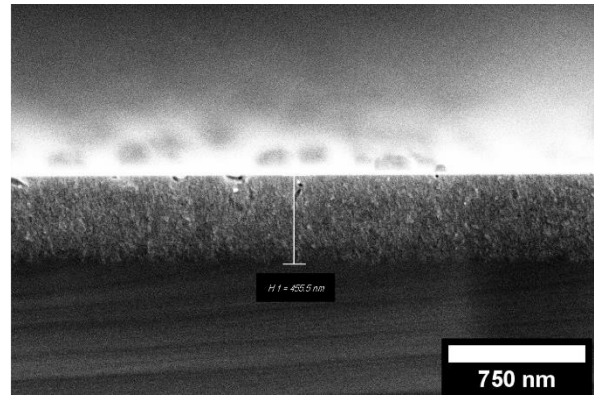
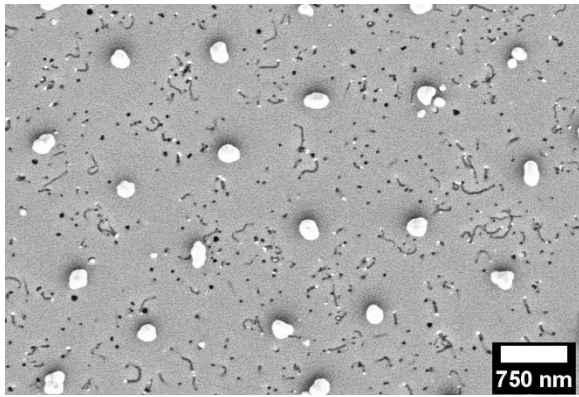


Abbildung 151: REM-Aufnahme (links) und Querschnitts-REM-Aufnahme der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt.

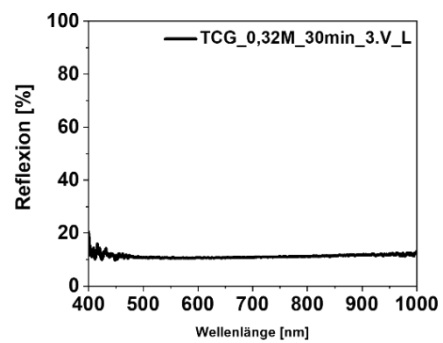
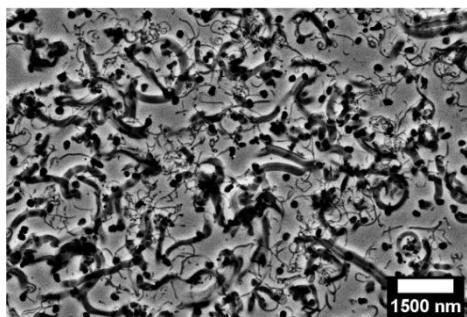
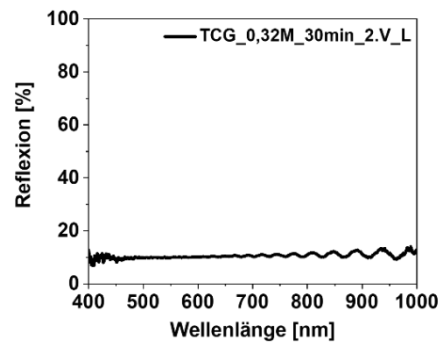
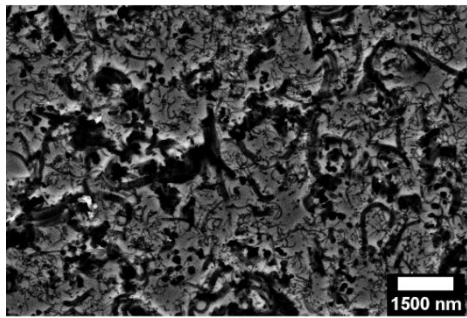


Abbildung 152: REM-Aufnahmen der Goldnanopartikelanordnung (links) hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure und dazugehörige Reflexionsspektren (rechts) an Luft (schwarz). Die Proben wurden für 30 Minuten bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,32 M geätzt.

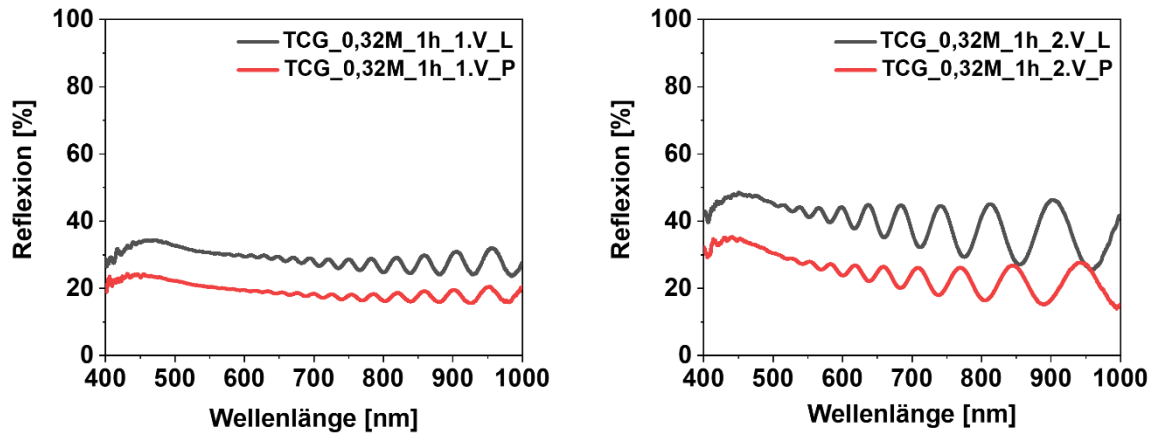


Abbildung 153: Reflexionsspektren der Goldnanopartikelanordnungen hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure. Die Proben wurden für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,32 M geätzt.

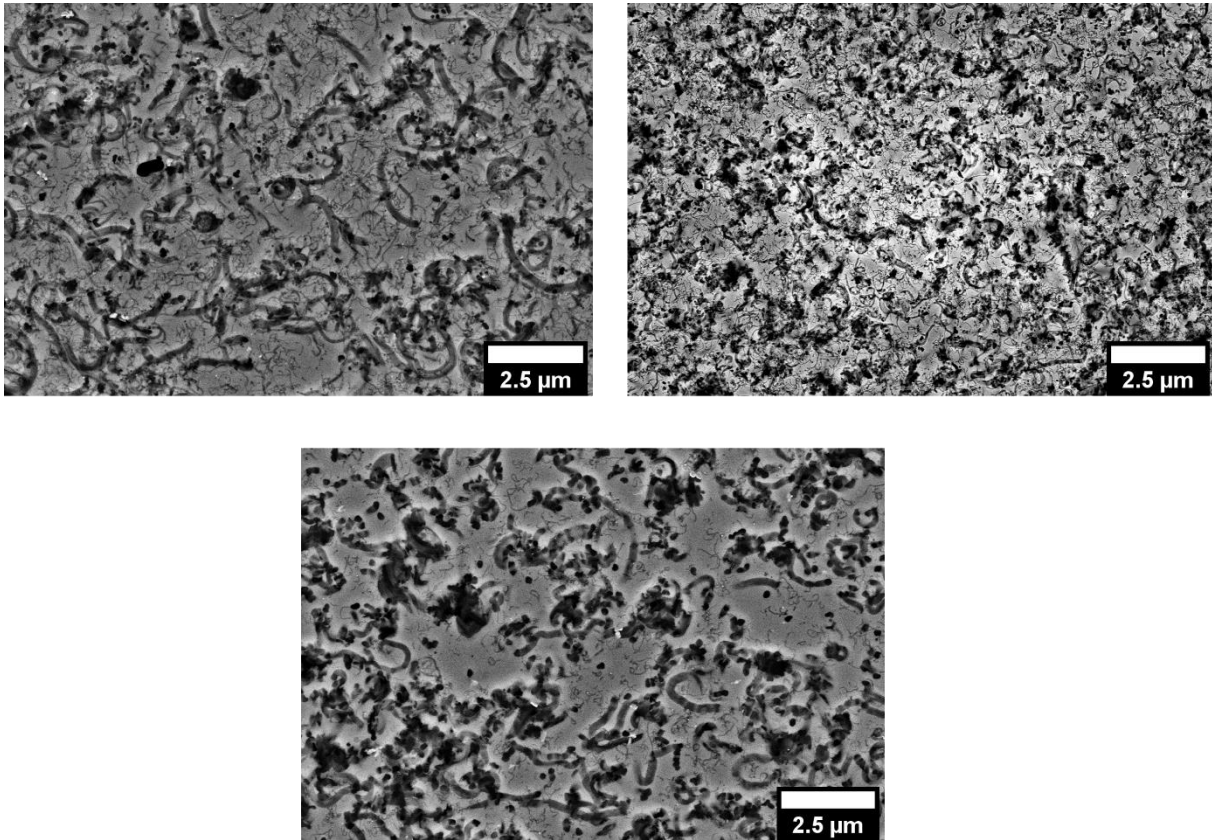


Abbildung 154: REM-Aufnahmen von TCG-Nanopartikelanordnungen nach dem Ätzen. Die Proben wurden für zwei Stunden bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,32 M geätzt.



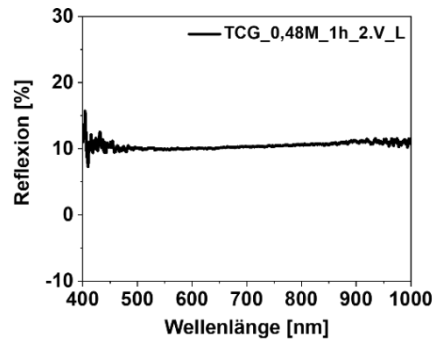
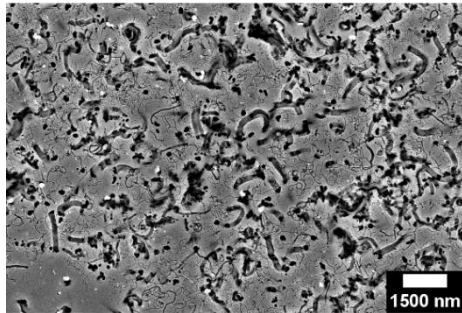
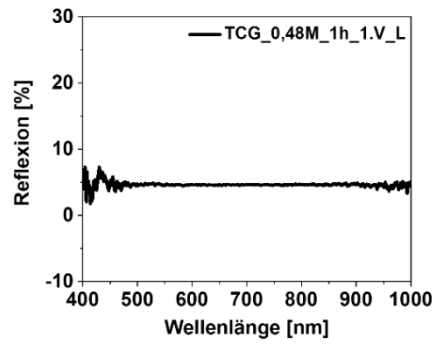
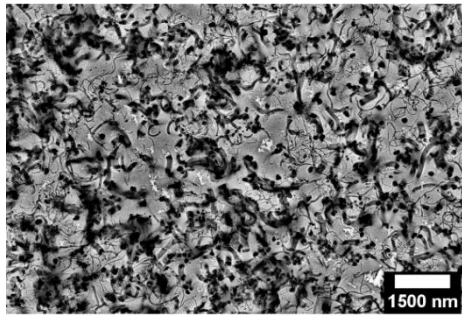


Abbildung 155: REM-Aufnahmen der Goldnanopartikelanordnung (links) hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure und dazugehörige Reflexionsspektren (rechts) an Luft (schwarz). Die Proben wurden für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,48 M geätzt.

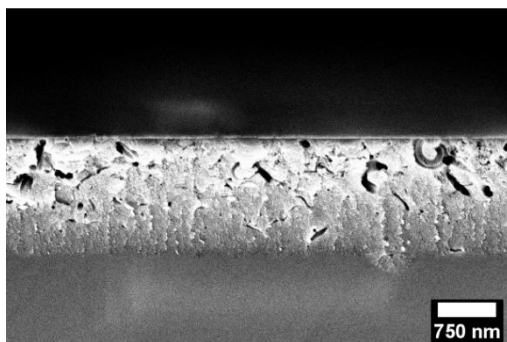
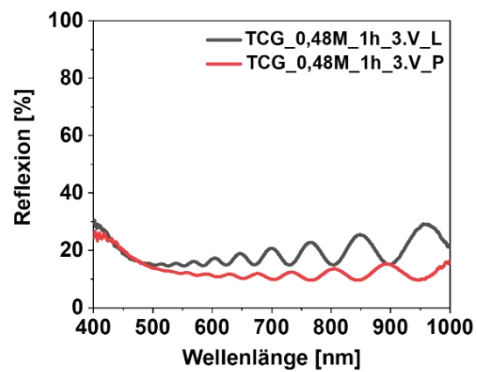
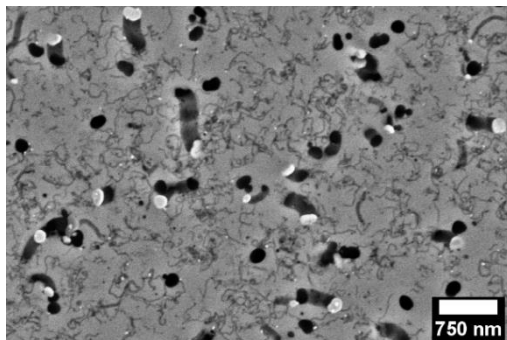


Abbildung 156: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts-REM-Aufnahme (unten) der Goldnanopartikelanordnung hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt.

Tabelle 18: Überblick der Schichtdicken (REM und Kalkuliert) und Porositäten (Kalkuliert) der pSi von verschiedenen TCG-Anordnungen.

Probe <sup>a</sup>	pSi Schichtdicke (REM) [nm]	pSi Schichtdicke (Kalk.) [nm]	Porosität (Kalk.) [%]
TCG_0,16M_1h_1.V	850,3 ± 76,8	1578,0	17,5
TCG_0,16M_1h_2.V	536,8 ± 7,3	1041,0	22,3
TCG_0,16M_1h_3.V	465,3 ± 10,6	/	/
TCG_0,32M_30min_1.V	1021,9 ± 37,4	1692,0	15,0
TCG_0,32M_1h_1.V	3197,3 ± 145,2	4618,0	23,7
TCG_0,32M_1h_2.V	1361,7 ± 8,2	2230,0	20,6
TCG_0,48M_1h_3.V	1445,0 ± 52,8	2104,0	24,5

<sup>a</sup>: Die Proben wurden entsprechend der verwendeten Goldnanopartikel, der Wasserstoffperoxidkonzentration, der Reaktionszeit und dem Versuch abgekürzt. Dies wird an Probe TCG\_0,16M\_1h erläutert: TCG bezeichnet Goldnanopartikel hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure; 0,16M ist die verwendete Wasserstoffperoxidkonzentration; 1 h ist die Reaktionszeit. V steht für Versuch.

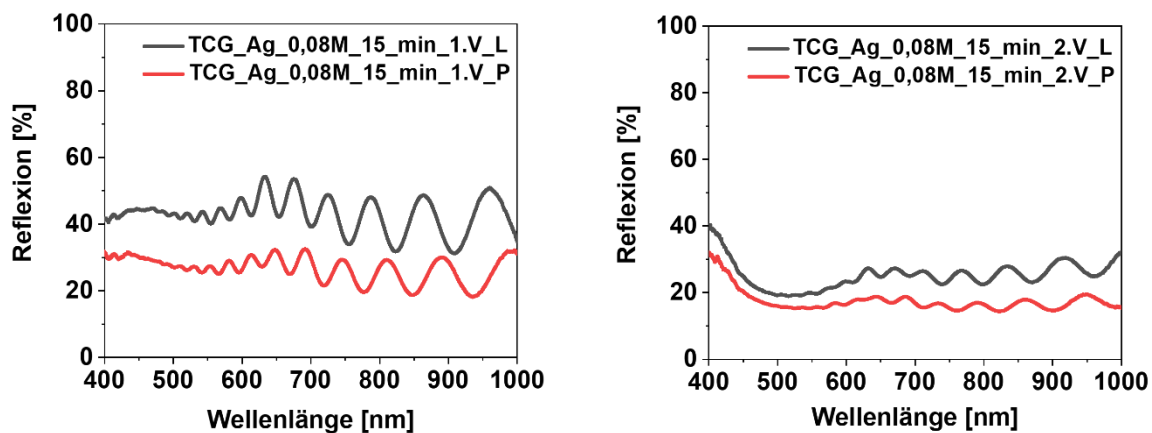


Abbildung 157: Reflexionsspektren der Goldnanopartikel Silberschale Anordnungen hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure. Die Proben wurden für 15 Minuten bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,08 M geätzt.

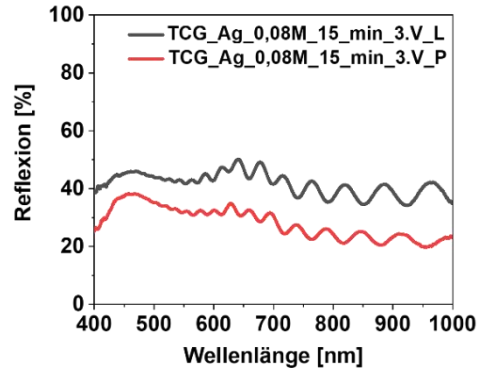
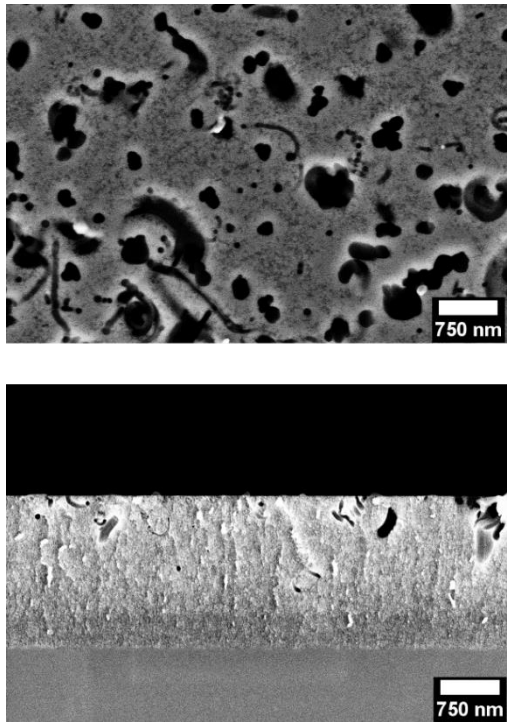


Abbildung 158: REM-Aufnahme (oben) und Querschnitts REM-Aufnahme (unten) der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure und dazugehöriges Reflexionsspektrum (rechts) an Luft (schwarz) und in Pentan (rot). Die Probe wurde für 15 Minuten bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,08 M geätzt.

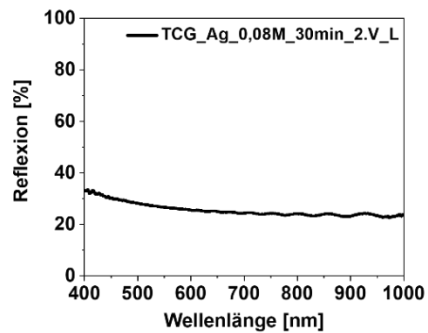
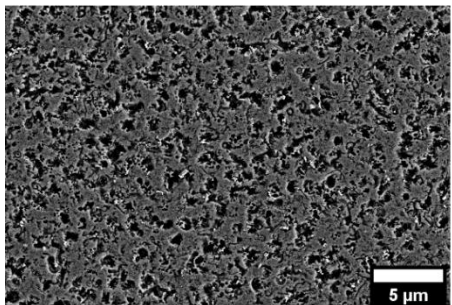
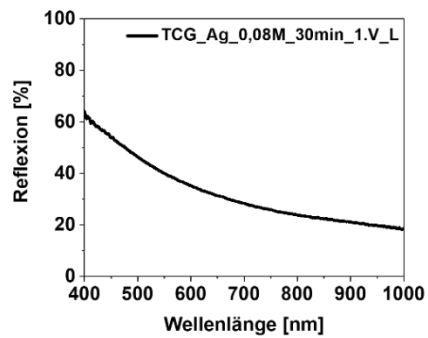
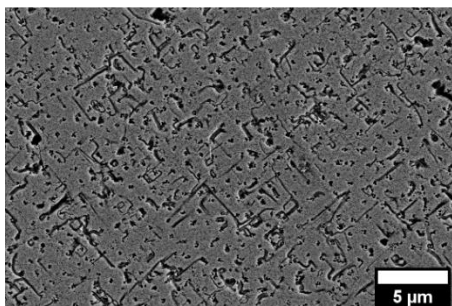


Abbildung 159: REM-Aufnahmen der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung (links) hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure und dazugehörige Reflexionsspektren (rechts) an Luft (schwarz). Die Proben wurden für 30 Minuten bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,08 M geätzt.

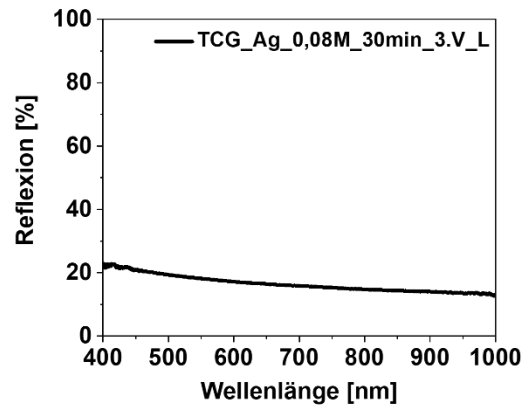
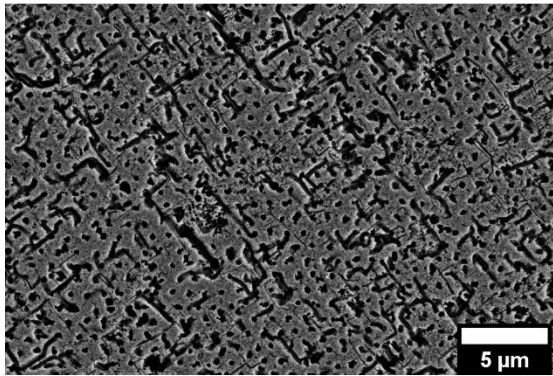


Abbildung 160: REM-Aufnahme der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung (links) hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure und dazugehörige Reflexionsspektren (rechts) an Luft (schwarz). Die Probe wurde für 30 Minuten bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,08 M geätzt.

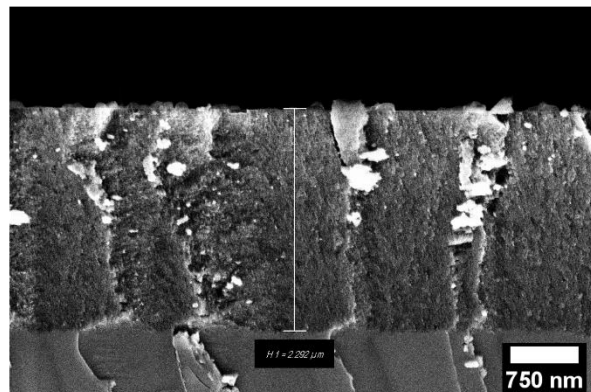
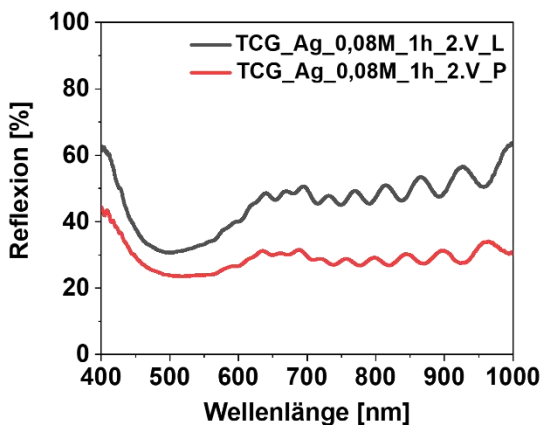
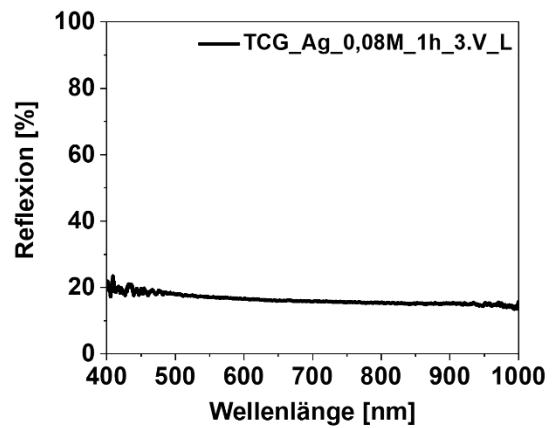
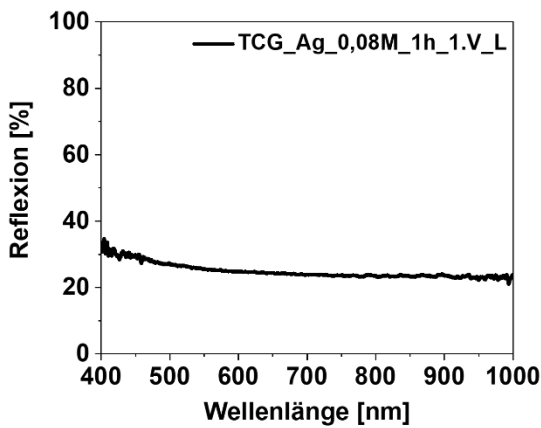


Abbildung 161: Reflexionsspektren der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung (links) hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure an Luft (schwarz) und in Pentan (rot) und Querschnitts-REM Aufnahme (unten rechts). Die Proben wurden für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,08 M geätzt.

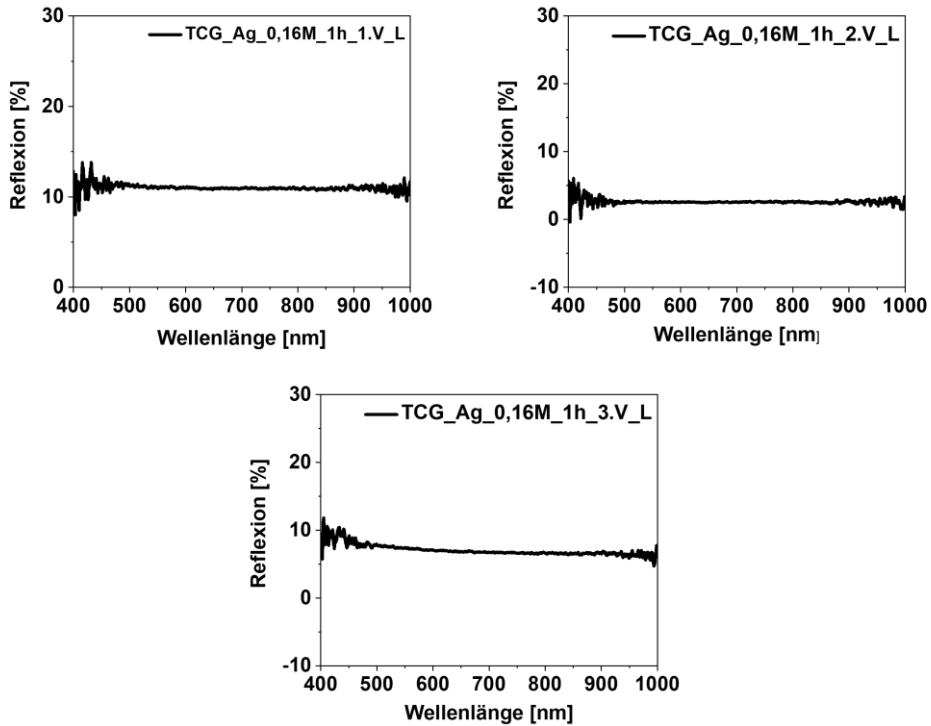


Abbildung 162: Reflexionsspektren der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure an Luft. Die Proben wurden für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt.

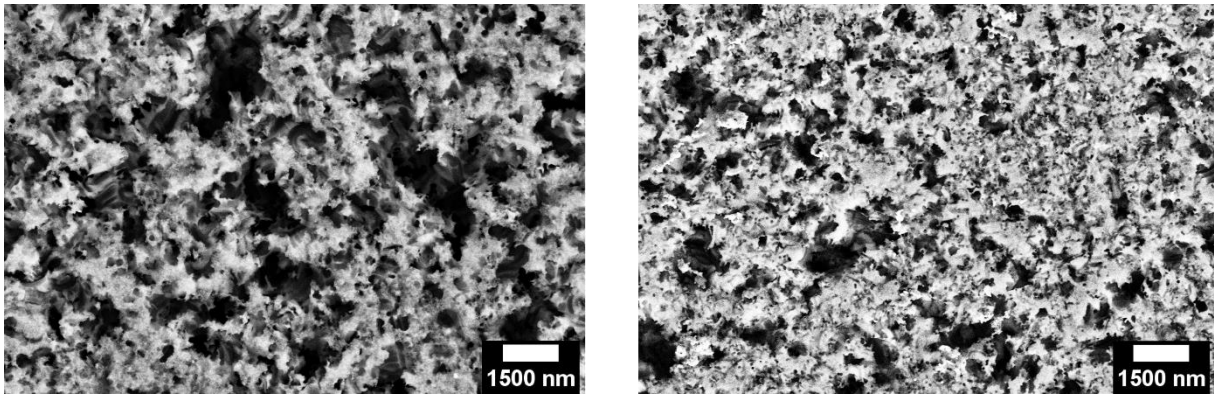


Abbildung 163: REM-Aufnahmen der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure. Die Proben wurden für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt.

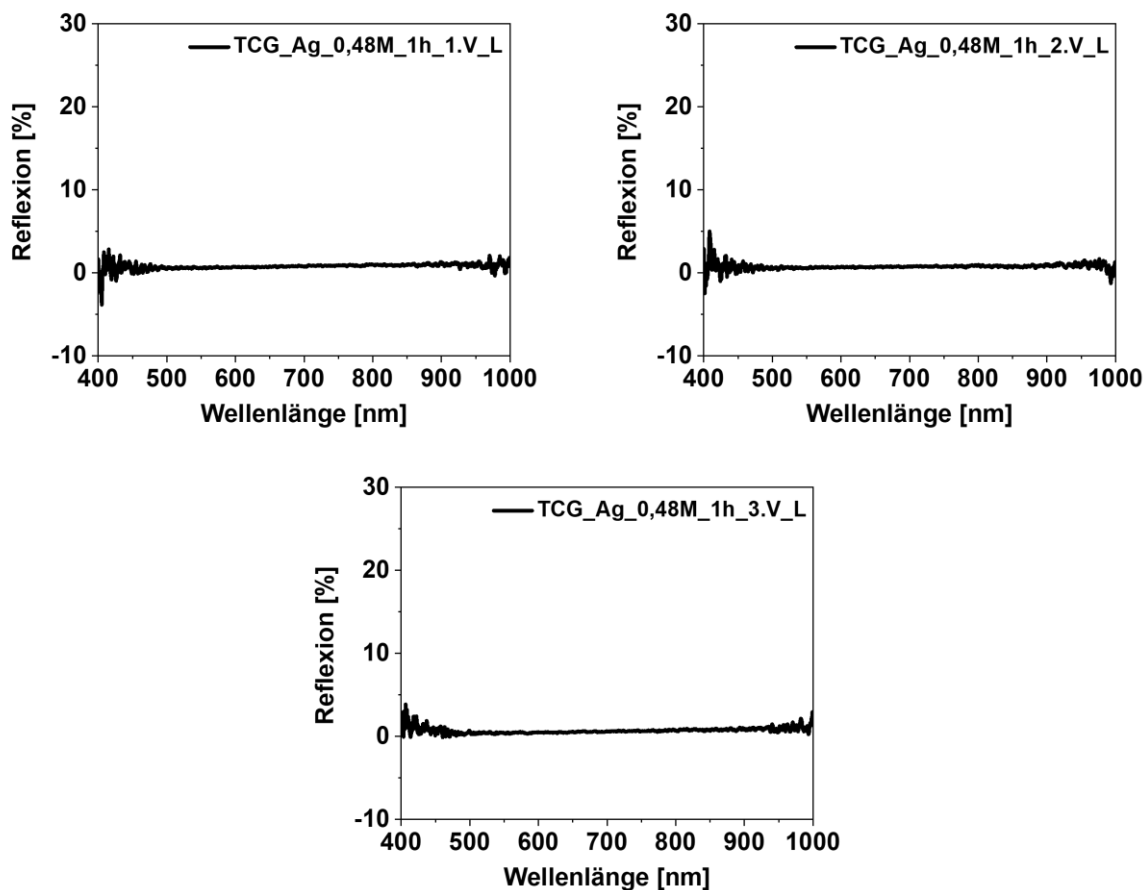


Abbildung 164: Reflexionsspektren der Goldnanopartikel Silberschale Anordnung hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure an Luft. Die Proben wurden für eine Stunde bei einer HF-Konzentration von 13,5 M und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,16 M geätzt.

Tabelle 19: Überblick der Schichtdicken (REM und Kalkuliert) und Porositäten (Kalkuliert) der pSi von verschiedenen TCG-Ag-Anordnungen.

Probe <sup>a</sup>	pSi Schichtdicke (REM) [nm]	pSi Schichtdicke (Kalk.) [nm]	Porosität (Kalk.) [%]
TCG_Ag_0,08M_15min_1.V	1389,7 ± 1,9	2207,0	9,1
TCG_Ag_0,08M_15min_2.V	1310,7 ± 121,2	2290,0	4,2
TCG_Ag_0,08M_15min_3.V	1771,3 ± 74,9	2784,0	13,0
TCG_Ag_0,08M_1h_2.V	2210,0 ± 92,3	3644,0	24,3

<sup>a</sup>: Die Proben wurden entsprechend der verwendeten Goldnanopartikel, der Wasserstoffperoxidkonzentration, der Reaktionszeit und dem Versuch abgekürzt. Dies wird an Probe TCG\_0,08M\_15min erläutert: TCG bezeichnet Goldnanopartikel hergestellt aus Tetrachloridogoldsäure; 0,16M ist die verwendete Wasserstoffperoxidkonzentration; 15min ist die Reaktionszeit. V steht für Versuch.

## 6.6 Veröffentlichungen

### Journals

Shiva Choupanian, Alessandro Nagel, Wolfhard Möller, Claudia Pacholski, Carsten Ronning, The disappearance and return of nanoparticles upon low energy ion irradiation. *Nanotechnology*, **33**, 035703, (2021).

Robin Schürmann, Alessandro Nagel, Sabrina Juergensen, Anisha Pathak, Stephanie Reich, Claudia Pacholski, and Ilko Bald, Microscopic understanding of Reaction Rates Observed in Plasmon Chemistry of Nanoparticle-Ligand Systems. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126, 5333 – 5342, (2022).

Ruth Fabiola Balderas-Valadez, Alessandro Nagel, Yuya Kanehira, Ilko Bald, Claudia Pacholski, Poly-*N*-Isopropylacrylamide colloidal arrays as templates for droplet-assisted fabrication of plasmonic nanostructure patterns. Preprint; Chemistry 2022. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2022-5382g>. Zusätzlich ist das Manuskript bei dem Journal *Advanced Materials Technologies* zur Veröffentlichung angenommen.

### Konferenzbeiträge

Alessandro Nagel, Claudia Pacholski. Nanoparticle substrate interactions: thermal treatment of gold nanoparticle arrays on different silicon-based substrates. *Bunsen-Tagung 2021: Multi-Scale Modelling & Physical Chemistry of Colloids*.

## 6.7 Danksagung

In diesem Abschnitt möchte ich allen Personen danken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Zuallererst möchte ich mich bei Frau Dr. Pacholski bedanken. Ich möchte mich bei dir bedanken, dass du mir die Chance gegeben hast diese Arbeit anzufertigen, dass du mich in deiner Gruppe willkommen geheißen hast und mich immer für die Arbeit motivieren konntest.

Ich möchte mich auch bei Prof. Dr. Taubert bedanken, dass er sich bereit erklärt hat meine Doktorarbeit zu begleiten und der Erstgutachter dieser Arbeit ist. Des Weiteren danke ich Prof. Löhmannsröben und seiner Arbeitsgruppe der Physikalischen Chemie und dem InnoFSpec, dass ich Teil ihrer Arbeitsgruppen sein durfte.

Weiterer Dank gilt Prof. Dr. Horst Weller, dass er die diese Dissertation als externer Gutachter bewertet. Ich möchte außerdem Prof. Dr. Heiko Möller, Prof. Dr. Ilko Bald, und Prof. Dr. Michael Kumke danken, dass sie Teil des Prüfungsausschusses sind.

Darüber hinaus möchte ich meinen Kollegen und Freunden Dr. Fabiola Balderas-Valadez, Dr. Peter Werner, Dr. Nabarun Polley und Melissa Monks danken. Ohne eure Unterstützung, eure Diskussionen und eure Hilfe wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Ich danke Susanne Lubahn für die ICP-OES Messungen und Prof. Dr. Christian Dreyer sowie Dr. Felix Behrendt für die TGA-Messungen.

Ich möchte ebenfalls unseren Kooperationspartnern Prof. Dr. Carsten Ronning und Shiva Choupanian an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena danken für die stetigen Diskussionen unserer Ergebnisse sowie die zahlreichen Messungen an ihrem Elektronenmikroskop. Ich danke auch Dr. Martin Hafermann für die angefertigten Simulationen.

Ich möchte mich außerdem bei der DFG bedanken, dass sie mir die Möglichkeit gegeben haben im Rahmen dieses Projektes meine Dissertation anfertigen zu können.

Zuletzt möchte ich meiner Familie danken. Ohne die stetige Unterstützung meiner Eltern und meiner Schwester hätte ich diese Arbeit nicht geschafft. Vielen Dank.



## 6.8 Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation eigenständig und ohne unzulässige Hilfe von Dritten sowie ohne Zuhilfenahme von nicht gekennzeichneten Hilfsmitteln angefertigt zu haben; alle wörtlichen und sinngemäßen Formulierungen bzw. Gedanken sind als solche gekennzeichnet.

Diese Arbeit wurde weder im Inland noch im Ausland zur Erlangung des Doktorgrades eingereicht. Ich erkenne die Promotionsordnung der Universität Potsdam an.

Potsdam 19.06.2023

---

Alessandro Nagel