

**Anwendungen von  
Single-Source-Precursoren und  
porösem anodischem Aluminiumoxid  
in der Synthese anorganischer Nanostrukturen**

Dissertation zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
im Fachbereich Biologie und Chemie  
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von  
Dipl.-Chem. Christoph Erk  
aus Aschaffenburg

Mai 2010

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2006 bis Mai 2010 am Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin und am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Sabine Schlecht.

Erstgutachter: Prof. Dr. Sabine Schlecht

Zweitgutachter: Prof. Dr. Siegfried Schindler

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit eigenständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen durchgeführt zu haben. Die Arbeit wurde zuvor keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt.

Gießen, den 26. Mai 2010

Christoph Erk

## Danksagung

Ich möchte allen Personen danken, die auf verschiedenste Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Prof. Dr. Sabine Schlecht danke ich für die Betreuung dieser Doktorarbeit, für gute Ideen und konstruktive Diskussionen sowie für die uneingeschränkte Unterstützung bei allen chemischen und verwandten Fragestellungen. Insbesondere für die großen forschenden Freiheiten und die Teilnahme an vielen wissenschaftlichen Tagungen bin ich sehr dankbar.

Herrn Prof. Dr. Siegfried Schindler danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens, Herrn Prof. Dr. Bernd Smarsly und Herrn Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl für den Beitritt zur Prüfungskommission.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für finanzielle Unterstützung.

Prof. Dr. Martin Steinhart danke ich für viele gute Tipps und konstruktive Diskussionen.

Paul Miclea, Marcel Dyrba, Christian Bohley und insbesondere Eric Yau danke ich für die gute Unterstützung bei Messung und Auswertung der Plasmonenresonanzspektren von Gold-Nanopartikeln.

Kornelia Sklarek gilt mein Dank für die Präparation und Bereitstellung zahlreicher Aluminiumoxidtemplate.

Herrn Dr. Andreas Berger danke ich für die gründlichen TEM-Untersuchungen an den erbiumdotierten Yttriumoxidnanoröhren.

Alexander Weiß und Dr. Tilman Sauerwald möchte ich für die sehr gute Zusammenarbeit beim Konzipieren und Untersuchen der Feuchtesensoren und für das Korrekturlesen dieser Arbeit danken.

Frau Prof. Dr. Beate Paulus und ihren Mitarbeitern danke ich für den interessanten theoretischen Beitrag zum  $\text{PbF}_2$ .

Dr. Holger Lange danke ich für die sehr erfolgreichen Kooperationen bei der Energy-Upconversion und der oberflächenverstärkten Ramanspektroskopie, für die fruchtbaren

wissenschaftlichen Diskussionen, für gründliche und ehrliche Korrekturarbeit an dieser Dissertation und für die gemeinsame Organisation des DFG-SPP 1165-Mitarbertreffens in Berlin.

Den (ehemaligen) Studenten Christian Rohner, Stephan Hegenbarth, Matthias Buchholz, Katharina Mette und Sofia Martin Caba danke ich für ihre synthetische Unterstützung.

PD Dr. Carsten Korte und Nicole Schichtel danke ich für die schnelle und unkomplizierte Einarbeitung am Rasterelektronenmikroskop in Gießen.

Dr. Christoph Böttcher und seinen Mitarbeitern in Berlin sowie Dr. Herbert Hofmeister aus Halle danke ich besonders für die gründliche und engagierte Einarbeitung in die Transmissionselektronenmikroskopie, die mir bei meiner Dissertation sehr weitergeholfen hat.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe in Berlin und in Gießen, Inge Kanakaris-Wirtl, Rita Friese, Maekele Yosef, Ivan Angelov, Marina Artamonova, Meike Roskamp, Denis Petri, Weizhe Meng, Biswa Nath Ghosh, Christian Rohner, Marcel Nebe, Bernadette Landschreiber, Gwyneth Schulz, Hubert Wörner, Dr. Michael Serafin, Dr. Wolfgang Herrendorf, Michaela Jakubowski, Petra Grundmann, Sven Kroker und Günther Koch danke ich für die freundliche Aufnahme, die stets kollegiale Arbeitsatmosphäre und viele schöne Erlebnisse auch neben der Arbeit in der Universität.

Meinem Kollegen Christian Rohner und Gwyneth Schulz gilt zudem insbesondere mein Dank für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meiner guten Freundin Dr. Meike Roskamp danke ich für unsere gemeinsame Zeit an der Universität, für viele gute Tipps und anregende Diskussionen und für ihre Unterstützung beim Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ich möchte meinen Eltern Ursula und Heinrich sowie meinem Bruder Thomas danken, deren uneingeschränkter Unterstützung ich mir immer sicher sein konnte. Unser Verhältnis bedeutet mir unbeschreiblich viel.

Meiner Freundin Sabine danke ich für ihre große Geduld, ihr großes Verständnis und die wunderschöne Zeit seit wir uns kennen.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>10</b>
1.1	Motivation und Einleitung	10
1.2	Synthese und Charakterisierung von Nanopartikeln	13
1.2.1	Synthesestrategien für nanostrukturierte Materialien	13
1.2.2	Charakterisierungsmethoden für Nanopartikel	16
1.3	Poröses Aluminiumoxid	21
1.3.1	Herstellung von porösem Aluminiumoxid (AAO)	21
1.3.2	Verwendung von AAO zur Synthese von Nanomaterialien	24
1.4	Single-Source-Precursoren zur Synthese anorganischer Materialien	27
 <b>2</b>	 <b>Synthese von Gold-Nanopartikeln in Blockcopolymer- Nanofasern</b>	 <b>30</b>
2.1	Einführung in das Arbeitsgebiet	30
2.1.1	Phasenseparation in amphiphilen Blockcopolymeren	30
2.1.2	Blockcopolymere als Template für die Anordnung von Nanopartikeln	32
2.1.3	Blockcopolymere und AAO als Template zur Erzeugung hierarchischer Nanostrukturen	34
2.1.4	Optische Eigenschaften von Gold- und Silber-Nanostrukturen	36
2.1.5	Herstellung von Gold- und Silber-Nanostrukturen	40
2.2	Ergebnisse und Diskussion	43
2.2.1	Auswahl des Single-Source-Precursors	44
2.2.2	Auswahl des Blockcopolymers	47
2.2.3	Herstellung und Charakterisierung von Au@PS-P <sup>i</sup> MMA- Nanofasern	49
2.2.4	Der Bildungsmechanismus von Au@PS-P <sup>i</sup> MMA-Nanofasern	54
2.2.5	Optische Eigenschaften von Au@PS-P <sup>i</sup> MMA-Nanofasern	70

<b>3</b>	<b>Bildung von kubischem <math>\beta</math>-PbF<sub>2</sub> aus einem Single-Source-Precursor</b>	<b>82</b>
	3.1 Modifikationen von PbF <sub>2</sub>	82
	3.2 Element- und metallorganische Blei(II)-Verbindungen	84
	3.3 Untersuchungen zur Bildung von $\beta$ -PbF <sub>2</sub>	86
 <b>4</b>	 <b>Synthese Er<sup>3+</sup>-dotierter Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoröhren zur Energy-Upconversion</b>	 <b>97</b>
	4.1 Einführung in das Arbeitsgebiet	97
	4.1.1 Prinzipien der Energy-Upconversion (UC)	97
	4.1.2 Lanthanoid-basierende UC-Materialien und ihre Anwendungen	98
	4.1.3 Nanokristalline UC-Materialien	101
	4.2 Ergebnisse und Diskussion	103
	4.2.1 Synthesestrategie und Auswahl von Matrixmaterialien und Precursoren	103
	4.2.2 Charakterisierung von Er:Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nanoröhren	108
	4.2.3 Untersuchungen zur UC	115
	4.2.4 Infiltration von Gold-Nanopartikeln in Er:Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -modifiziertes AAO	118
 <b>5</b>	 <b>Poröse Goldelektroden auf AAO-Membranen</b>	 <b>122</b>
	5.1 Einführung in das Arbeitsgebiet	122
	5.1.1 Poröse oxidische Materialien in der Feuchte- und Gassensorik	122
	5.1.2 Erzeugung poröser Gold-Nanostrukturen durch Entlegierungsmethoden	126
	5.2 Ergebnisse und Diskussion	128
	5.2.1 Herstellung poröser Goldelektroden auf AAO-Membranen	128
	5.2.2 Charakterisierung goldbeschichteter AAO-Membranen als Feuchtesensoren	139

<b>6</b>	Zusammenfassung	153
<b>7</b>	Summary	156
<b>8</b>	Experimenteller Teil	158
	8.1 Abkürzungen	158
	8.2 Chemikalien und Materialien	160
	8.3 Synthesen	162
	8.3.1 Synthese von Goldmesitylen [Au <sub>5</sub> Mes <sub>5</sub> ]-2 THF und Silbermesitylen [Ag <sub>4</sub> Mes <sub>4</sub> ]	162
	8.3.2 Bildung von 2,2',4,4',6,6'-Hexamethylbiphenyl	164
	8.3.3 Synthese von Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)selenophenolat]	165
	8.3.4 Synthese von Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]	166
	8.3.5 Synthese von Yttrium- und Erbiumtrifluoracetat Trihydrat	167
	8.3.6 Modifizierung von Anodisc <sup>TM</sup> -Membranen mit Mercaptopropyltrimethoxysilan	168
	8.3.7 Herstellung von <i>green dip</i>	168
	8.3.8 Synthese von Au@PS-b-P <sup>i</sup> MMA-Nanofasern	168
	8.3.9 Synthese von β-PbF <sub>2</sub> aus Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]	170
	8.3.10 Synthese von Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , YF <sub>3</sub> , NaYF <sub>4</sub> und Er <sup>3+</sup> -dotierten Matrixmaterialien	171
	8.3.11 Synthese von Dodecanthiol-koordinierten 6 nm-Goldkolloiden	174
	8.3.12 Infiltration von Gold-Nanopartikeln in Er:Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -modifiziertes AAO	175
	8.3.13 Erzeugung poröser Goldfilme auf Anodisc <sup>TM</sup> -Membranen	175
	8.4 Charakterisierungsmethoden	177
	8.4.1 NMR-Spektroskopie	177
	8.4.2 Massenspektrometrie	177
	8.4.3 Elementaranalyse	177
	8.4.4 Transmissionselektronenmikroskopie	178

8.4.5 Rasterelektronenmikroskopie	178
8.4.6 Röntgenpulverdiffraktometrie	178
8.4.7 Raman-Spektroskopie	179
8.4.8 Vis-Absorptionsspektroskopie	179
8.4.9 Simulationen von Extinktionsspektren	180
8.4.10 Upconversion-Fluoreszenzspektroskopie	180
8.4.11 Thermoanalyse-Methoden	180
8.4.12 Charakterisierung der AAO-Feuchtesensoren	180
<b>9 Literatur</b>	<b>186</b>
<b>10 Anhang</b>	<b>199</b>
10.1 Abbildungen	199
10.2 Publikationen, Posterbeiträge, Vorträge	203

# 1 Einführung

## 1.1 Motivation und Einleitung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, anorganische, elementorganische und metallorganische Einkomponentenvorstufen (engl.: SSP = *Single-Source-Precursor*) und poröses, anodisch oxidiertes Aluminiumoxid (engl.: AAO = *Anodic Aluminum Oxide*) zu nutzen, um anorganische und kompositische Nanomaterialien herzustellen. Es sollte untersucht werden, wie die Bildung kleiner kristalliner Partikel der Zielverbindungen aus den Vorstufen erfolgt und kontrolliert werden kann. Ein weiteres Ziel war es zu zeigen, dass anisotrope und komplexe oder hierarchisch aufgebaute Nanomaterialien mithilfe solcher Systeme synthetisiert werden können.

Die Verwendung poröser fester Template zur Herstellung von Nanopartikeln (NP) einer gewünschten Form ist ein sehr weit verbreitetes Verfahren, da es auf diese Weise gelingen kann, Produkte einheitlicher Form herzustellen. Oftmals weisen die Porenstrukturen neben einer einheitlichen Porengröße bereits ein weit reichendes Ordnungsprinzip auf, so dass die Produkte, z.B. Nanodrähte oder Nanoröhren, nach der Synthese makroskopisch geordnet vorliegen.

SSP als Edukte für Synthesen nanoskopischer Produkte besitzen ebenfalls einige wesentliche Vorteile. Sie können bei ihrer Synthese mit etablierten Methoden aufgereinigt werden und führen im Falle einer definierten Zersetzungsreaktion direkt zu reinen Produkten. Die milden Bedingungen, die für die Bildung von Produkten aus SSP zumeist ausreichen, erlauben oftmals eine hohe Kontrolle über den Verlauf der Reaktionen. Nebenprodukte der thermischen Umsetzung verdampfen zumeist vollständig unter den herrschenden Bedingungen. Damit entfällt die aufwendige Aufreinigung der synthetisierten NP.

Anorganische Nanomaterialien, z. B. Metall-, Metalloxid- oder Halbleiter-NP, weisen aufgrund ihrer geringen Größe oft neuartige Eigenschaften auf, die im klassischen Festkörper nicht bekannt sind. Daher erfuhr die Forschung auf diesem Gebiet in den letzten Jahren einen starken Schub. Die Charakteristika nanokristalliner Materialien lassen sich auf verschiedenen Anwendungsgebieten ausnutzen, z. B. in der Katalyse, in der Sensorik, auf dem Gebiet des Magnetismus und in der Optoelektronik. Sie beeinflussen die Transporteigenschaften und die Biokompatibilität der Materialien und geben daher neue Impulse für die Energieforschung und die Medizin. Die Idee, die Synthesestrategien auf die Herstellung makroskopisch

geordneter Nanostrukturen, hierarchischer Überstrukturen und Kompositmaterialien auszuweiten, gründet in verschiedenen Aspekten. Zum einen kombinieren Hybridmaterialien, z. B. aus anorganischen NP und Polymeren, oftmals die erwünschten Eigenschaften beider Komponenten. In diesem Fall könnte zum Beispiel interessantes optisches Verhalten der NP mit der einfachen Verarbeitung der Polymere kombiniert werden. Dies würde die Integration der Nanomaterialien in Anwendungen erleichtern. Ein weiterer Aspekt ist für die Grundlagenforschung sehr interessant. Wenn es gelingt, NP in Matrixmaterialien einzubringen und gezielt zu positionieren, könnten Übergänge vom Verhalten isolierter Partikel zum Verhalten von Partikelansammlungen untersucht werden. Transportphänomene könnten beobachtet und gesteuert werden. Indem die Ausdehnung der Nanostrukturen nur in eine oder zwei Dimensionen zugelassen wird, ist es außerdem möglich, richtungsabhängige „Nanoeffekte“ untersuchen zu können.

In dieser Arbeit sind vier verschiedene Hauptbereiche bearbeitet worden und im Folgenden beschrieben.

### *1) Synthese von Gold-Nanopartikeln in Blockcopolymer (BCP)-Nanofasern*

Im ersten Teil wird eine Synthese vorgestellt, bei der ein komplexes Templatsystem aus mesoporösem Aluminiumoxid und einem amphiphilen BCP in Kombination mit einem metallorganischen SSP für Gold dazu genutzt wird, kompositische Nanofasern herzustellen, in denen geordnete Ketten aus monodispersen Gold-NP in der Polymermatrix eingebettet sind. Die Entwicklung einfacher und günstiger Synthesen für solche Materialien kann für die Forschung und auch für die technische Entwicklung von immenser Bedeutung sein, da makroskopisch ausgedehnte Anordnungen von Metall-NP sehr interessante optische Eigenschaften aufweisen, bisher aber nur mit aufwendigen, meist lithographischen Methoden in kleinen Dimensionen hergestellt und untersucht werden können.

### *2) Bildung von kubischem $PbF_2$ aus einem Single-Source-Precursor*

Im zweiten Teil werden Untersuchungen zur Bildung von kubischem  $\beta$ - $PbF_2$  aus einem SSP vorgestellt. Die precursorgestützte Syntheseroute stellt eine Möglichkeit dar,  $\beta$ - $PbF_2$ , das als sehr guter Fluoridionenleiter bekannt ist, bereits bei geringen Temperaturen ab etwa 100 °C herzustellen.

### 3) *Synthese Er<sup>3+</sup>-dotierter Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoröhren zur Energy-Upconversion*

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie mit Hilfe von AAO aus Erbium- und Yttriumnitrat auf sehr einfachem Wege dünnwandige Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoröhren hergestellt werden können. Die Nanoröhren zeigen den für das Material typischen Effekt der *Energy-Upconversion* (UC), d.h. sie sind in der Lage, z. B. durch sequentielle Absorption langwelliger Photonen ein Photon kürzerer Wellenlänge zu emittieren. Es wird auch gezeigt, dass durch einen weiteren Infiltrationsschritt Gold-NP in die AAO-Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix eingebracht werden können, so dass ein optisch sehr interessantes Kompositmaterial entsteht, das anisotrope optische Eigenschaften aufweist.

### 4) *Poröse Goldelektroden auf porösen Aluminiumoxid-Membranen*

Im letzten Teil der Arbeit wird ein neues und sehr einfaches Verfahren vorgestellt, mit dem aus kommerziell erhältlichen AAO-Membranen und etwa 100 nm dünnem 18 karätigem Blattgold (75 Gewichtsprozent (gew%) Gold und 25 gew% Silber) ein Kondensator mit einem porösen Dielektrikum aus AAO und porösen Goldelektroden hergestellt werden kann. Auf diese Weise wurde die Eignung von AAO-Membranen als Feuchtesensoren untersucht.

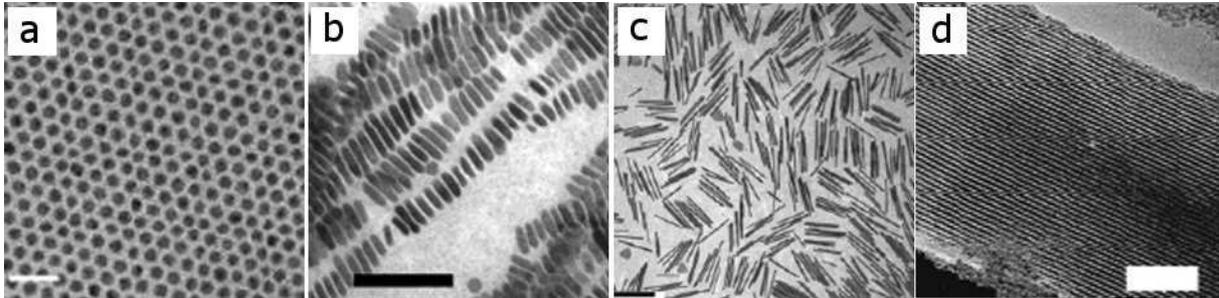
## 1.2 Synthese und Charakterisierung von Nanopartikeln

Das Interesse an Nanotechnologie und Nanomaterialien wächst seit Jahren immer stärker an und somit auch die Expertise auf dem Gebiet der Synthese. Aufgrund der Tatsache, dass die Eigenschaften nanoskaliger Materialien stark von Größe und Form der Partikel abhängen, existieren für nahezu jede Art von Material bereits Synthesemethoden, mithilfe derer sich die Bildung von NP bestimmter Größe und Form steuern lässt. Auch die Komplexität der hergestellten Materialien nimmt stetig zu, vor allem durch die wachsende Bedeutung der hybriden und kompositischen Nanomaterialien. Dies stellt neben der Synthese auch die Analytik der hergestellten Produkte vor immer neue Aufgaben. In den folgenden Abschnitten soll ein allgemeiner Überblick über die verschiedenen Strategien und Methoden der NP-Synthese und -Charakterisierung gegeben werden. Die in dieser Arbeit eingesetzten Verfahren sollen dabei besondere Erwähnung finden.

### 1.2.1 Synthesestrategien für nanostrukturierte Materialien

In der Fachliteratur werden die Syntheserouten für nanostrukturierte Materialien in zwei grundlegend verschiedene Ansätze unterteilt. Mit dem sogenannten *Bottom-Up*-Ansatz bezeichnet man den Aufbau von Nanostrukturen aus kleineren Bausteinen wie Atomen, Ionen, Molekülen oder kleineren NP. Einen großen Raum nehmen hierbei Syntheserouten ein, bei denen das Wachstum der Partikel durch Reduktion eines Metallsalzes, durch Ausfällen des gewünschten Produktes oder durch Start einer Polykondensation initiiert und anschließend auf der Nanometerskala kontrolliert wird. Dies kann bei nasschemischen Synthesen z. B. durch Micellen oder oberflächenaktive Liganden geschehen, die das freie Wachstum und unkontrolliertes Aggregieren der Partikel behindern und die hohe Oberflächenenergie der gebildeten Nanokristallite teilweise kompensieren. Viele der in der Literatur beschriebenen Synthesen für sphärische und anisotrope Metall-NP oder Halbleiter-Quantenpunkte (engl.: QD = *Quantum Dots*) sowie auch die sehr bekannten Synthesen von mesoporösen oxidischen Materialien basieren auf diesen Grundlagen. In Abb. 1.1 sind transmissionselektronenmikroskopische (TEM-) Aufnahmen aus einigen wichtigen Arbeiten dargestellt, in denen NP und Nanostrukturen mit sehr hoher Kontrolle über Größe und Form hergestellt werden konnten.<sup>1-6</sup> Darunter befinden sich monodisperse, sphärische Goldkolloide

(a), stapelweise angeordnete, kolloidale Cobalt-Nanodisks (b), Gold-Nanostäbe (c) und mesoporöses Siliziumoxid (d).



**Abbildung 1.1: TEM-Aufnahmen von NP und mesoporösen Materialien mit sehr geringer Form- und Größendispersität. (a) Dodecylthiol-kordinierte Au-NP nach *Stucky*<sup>1</sup> (Maßstab 20 nm); (b) Cobalt-Nanodisks nach *Alivisatos*<sup>2</sup> (Maßstab 100 nm); (c) Au-Nanostäbe nach *Murphy*<sup>3</sup> (Maßstab 500 nm); (d) mesoporöses Siliziumoxid nach *Stucky*<sup>4</sup> (Maßstab 100nm).**

Der Einsatz harter Template (v. a. AAO, aber auch makroporöses Silizium oder ionenstrahlgeätzte Polymermembranen) für die Herstellung von Nanodrähten und Nanoröhren, ist ebenfalls sehr weit verbreitet und kann vor allem bei der elektrochemischen Abscheidung der Produkte aus Elektrolytlösungen oder bei der Synthese von Materialien durch Abscheidung aus der Gasphase effizient eingesetzt werden.<sup>7-12</sup> Auch Kombinationen AAO-gestützter und zusätzlich micellar gesteuerter Synthesen sind in der Literatur beschrieben und haben neuartige nanostrukturierte Materialien hervorgebracht.<sup>13</sup> Ebenfalls zu den *Bottom-Up*-Methoden können die Abscheidung dünner Filme per *Chemical/Physical Vapor Deposition* (CVD/PVD), *Atomic Layer Deposition* (ALD) und *Vapor-Liquid-Solid-Growth* (VLS)-Methoden gezählt werden.<sup>14-20</sup> Mit letztgenannten Verfahren lassen sich auf geeigneten Substraten großflächig und parallel angeordnete Nanodrähte herstellen. In Abhängigkeit von der Orientierung des Substrats und der kristallographischen Eigenschaften des Produktes können die Nanodrähte eine einheitliche Kristallorientierung aufweisen. ZnO,<sup>20</sup> GaAs<sup>19</sup> und Si<sup>18</sup> sind Materialien, für die VLS-Methoden zahlreich in der Literatur beschrieben sind.

In dieser Arbeit wurden in der Regel Lösungen von SSP in AAO infiltriert und nach Verdampfen der Lösungsmittel thermisch zu den Produkten umgesetzt. Aufgrund der großen Bedeutung der AAO-Template und der SSP für die Synthesen in dieser Arbeit werden diese Systeme im Folgenden noch genauer behandelt.

Das Gegenstück zu den oben beschriebenen Methoden stellt der sogenannte *Top-Down*-Ansatz dar. Hierbei werden die Nanomaterialien aus *bulk*-Material erzeugt, indem das makroskopische Ausgangsmaterial mithilfe verschiedener physikalischer und chemischer Methoden zerkleinert oder mit einer Nanostrukturierung versehen wird. Eine Möglichkeit,

poröse Filme herzustellen, besteht beispielsweise darin, zunächst eine Legierung oder Mischung zur Filmerzeugung zu verwenden, aus der anschließend eine Komponente durch selektives Ätzen entfernt wird.<sup>21-33</sup> Bei eutektischen Mischungen können so durch gezieltes Abkühlen und anschließendes Ätzen beispielsweise Nanodrähte der einen Komponente erhalten werden. Die Arbeitsgruppe um *Hassel* hat in den letzten Jahren auf diesem Gebiet neue Syntheserouten entwickelt.<sup>21-27</sup>

Mit Kugelmühen lassen sich mikrokristalline Partikel zu NP zerkleinern oder auch durch den hohen Energieeintrag beim Mahlen NP verschiedener Verbindungen aus den grobkristallinen reinen Eduktpulvern herstellen.<sup>34</sup> Auch Lithographiemethoden, wie die Elektronenstrahl-<sup>35,36</sup> und die Laserlithographie,<sup>9</sup> zählen zu den *Top-Down*-Ansätzen und können mithilfe von Fotomasken zur Erzeugung sehr feiner und präziser Nanostrukturen auf Substraten dienen. Mithilfe des *Focussed Ion Beam Milling* (FIB) ist es möglich, nanoskopische Strukturierungen, z. B. in Metallfilmen zu erzeugen.<sup>37</sup> Diese Methoden sind aktuell Schlüsseltechnologien für die Erzeugung definierter Metallnanostrukturen. In Abb. 1.2 sind rasterelektronenmikroskopische (REM-) Aufnahmen zweier Strukturen dargestellt, die per Elektronenstrahlithographie präpariert wurden.

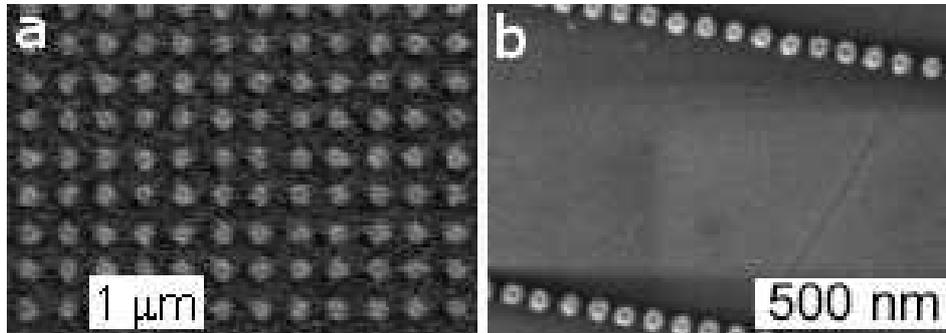


Abbildung 1.2: REM-Aufnahmen per Elektronenstrahlithographie hergestellter Metallnanostrukturen; (a) zweidimensionales Gitter aus Au-NP;<sup>36</sup> (b) Ketten von Ag-NP.<sup>35</sup>

Auch in der vorliegenden Arbeit ist ein *Top-Down*-Ansatz zur Anwendung gekommen, nämlich das selektive Entfernen von Silber aus dünnen Gold/Silber-Filmen durch Ätzen mit ethanolischer Iod-Lösung zur Erzeugung eines porösen Goldfilms.

Durch geschicktes Kombinieren von *Bottom-Up*- und *Top-Down*-Methoden können auch NP hergestellt werden, die auf direktem Wege bisher noch nicht zugänglich gemacht werden konnten. *Lu et al.* haben z. B. in einer kolloidalen Synthese Nanowürfel aus Gold/Silber-Legierung synthetisiert und durch anschließendes selektives Ätzen des Silbers verschiedene poröse Nanowürfel hergestellt.<sup>31</sup>

## 1.2.2 Charakterisierungsmethoden für Nanopartikel

### *Mikroskopische Methoden*

Für die Charakterisierung nanostrukturierter Systeme steht eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung, die je nach Art des Materials und nach Art der Strukturierung Anwendung finden können und in der Lage sind, verschiedene Informationen über die Proben zu liefern.

Eine in dieser Arbeit häufig genutzte Methode ist die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Da NP aufgrund ihrer Ausdehnung von weniger als 100 nm die Auflösungsgrenze von sichtbarem Licht unterschreiten, können Lichtmikroskope außer bei der Untersuchung sehr langer Nanofasern nicht mehr für die Abbildung von NP verwendet werden. Die Lösung dieses Problems stellt die Verwendung hochenergetischer Elektronen zur Abbildung dar. Bei der TEM werden Elektronen aus einer Kathode generiert und mit Beschleunigungsspannungen von ca. 100 kV bei biologischen Proben und ca. 200 kV bis 400 kV bei materialwissenschaftlichen Untersuchungen auf eine Anode beschleunigt. Durch ein Loch in der Anode treten die Elektronen in den Strahlengang des Mikroskops ein, durchstrahlen die Probe und können auf einem elektrolumineszenten Schirm oder einem *Charge-Coupled-Device* (CCD)-Chip abgebildet werden. Das optische System in einem TEM besteht aus einem Strahlengang aus Blenden und elektromagnetischen Linsen, mit denen der Elektronenstrahl manipuliert werden kann. Beim Durchgang durch die Probe werden die Elektronen an den Kernen und den Elektronen der Probenatome gestreut, so dass in einer Hellfeld-Abbildung (der Primärelektronenstrahl wird zur Bilderzeugung verwendet) diese Bereiche im Bild dunkel erscheinen. Wie stark der Kontrast im Bild tatsächlich ist, hängt von der Probendicke, der -zusammensetzung und ggf. den Kristallorientierungen ab. Bei ausreichend hohen Vergrößerungen kann die Transmissionselektronenmikroskopie dazu genutzt werden, um atomare Auflösung zu erreichen oder um Kristallebenen der Probe abzubilden. Grundlage hierfür ist die Interferenz von Primärstrahl und gebeugten Strahlen in der Bildebene und der daraus resultierende Phasenkontrast. Der limitierende Faktor für die maximal erreichbare Auflösung bei der TEM ist nicht die Wellenlänge der Strahlung, wie bei der Lichtmikroskopie, sondern vielmehr die mangelnde Qualität der Linsen, die nicht mit unendlicher Präzision gefertigt werden können. Die Frage, wie die Auflösung dennoch weiter verbessert werden kann, wird intensiv untersucht. Der wesentliche Ansatz ist die Korrektur von sphärischer und chromatischer Aberration der Objektivlinse, die das für die Auflösung

entscheidende optische Bauteil darstellt. In modernen, kommerziell erhältlichen Mikroskopen ist mittlerweile eine Punktauflösung von 150 pm möglich.

Zur Charakterisierung von NP lässt man in der Regel kolloidale Lösungen oder Suspensionen der NP auf dem sogenannten *TEM-Grid* eintrocknen. Dabei handelt es sich um ein feinmaschiges Kupfernetz, auf das ein dünner Kohlefilm aufgedampft wurde. Dieser Probenträger leitet die Elektronen gut ab und ist zwischen den Kupferstegen sehr transparent. Biologische Proben, die auch zum größten Teil aus Kohlenstoff bestehen, werden meist mit Schwermetallsalzen angefärbt, um im TEM einen stärkeren Kontrast zu liefern. Wenn mit dem TEM kristallographische Untersuchungen an Proben durchgeführt werden sollen, die nicht *per se* nanokristallin sind, können diese z.B. mit Ionenmühlen ausgedünnt werden. Hochauflösende Elektronenmikroskopie kann an Bereichen mit einer Dicke bis zu etwa 50 nm ausgeführt werden.

Zusätzlich zur Elektronenbeugung, die zur Identifizierung kristalliner Substanzen mit dem TEM herangezogen werden kann, sind oft weitere analytische Methoden mit dem TEM verknüpft. Mithilfe der energiedispersiven Röntgenanalyse (engl.: EDX = *Energy-dispersive X-Ray Analysis*) kann die Elementzusammensetzung der Probe qualitativ und bei schweren Elementen (etwa ab dem Schwefel) quantitativ bis auf 1 at% genau bestimmt werden. Durch den Beschuss mit hochenergetischen Elektronen werden aus inneren Schalen der Probenatome Elektronen herausgeschlagen und bei der Relaxation wird für das Element typische Röntgenstrahlung emittiert. Mithilfe der Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl.: EELS = *Electron Energy Loss Spectroscopy*) können auch chemische Eigenschaften der Probe, z.B. strukturelle Fragestellungen bei leichten Elementen, untersucht werden. Beim sog. *EDX-Mapping* oder der energiegefilterten TEM (engl.: EFTEM = *Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy*) wird das Bild nur aus Röntgenstrahlung oder Elektronen bestimmter Energie aufgebaut, so dass die Anwesenheit bestimmter Elemente im Bild lokalisiert werden kann. Hierbei ist mittlerweile eine Ortsauflösung von 1 nm möglich. Ein Überblick über die Technik und die Methoden der TEM ist z. B. bei *Williams* und *Carter* gegeben.<sup>38</sup>

Wenn Information von der Oberfläche einer Probe erhalten oder Nanostrukturierung auf Substratoberflächen untersucht werden soll, die nicht mit Elektronen durchstrahlt werden können, bietet sich die Rasterelektronenmikroskopie (REM) an. Die Probe wird dabei durch einen fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Das Bild entsteht durch Sekundärelektronen oder Rückstreuielektronen von der Probenoberfläche, die durch eine Objektivlinse oberhalb der Probe gesammelt werden, so dass ein dreidimensionaler Eindruck des Objekts entsteht.

Das Bild ist also keine zweidimensionale Projektion der Probe wie bei der TEM. Die Beschleunigungsspannungen bei der REM betragen in der Regel 5 kV bis 20 kV, so dass die Eindringtiefe der Elektronen deutlich geringer ist und verstärkt inelastische Streuung an der Oberfläche auftritt. Die EDX liefert in Kombination mit dem REM die Elementzusammensetzung der Oberfläche bis zu einer Dicke von wenigen Nanometern. Moderne Rasterelektronenmikroskope erreichen eine Auflösung von 1 nm. Grundlagen und Anwendungen der REM werden z. B. bei *Reichert* und *Reimer* detailliert vorgestellt.<sup>39</sup>

Neben den elektronenmikroskopischen Methoden existieren weitere Mikroskopiearten, die sehr hohe Auflösungen erreichen können. Dazu gehören die Rasterkraftmikroskopie<sup>40</sup> (engl.: AFM = *Atomic Force Microscopy*) und die Rastertunnelmikroskopie<sup>41</sup> (engl.: STM = *Scanning Tunneling Microscopy*). Die Proben werden auf ein sehr glattes Substrat aufgebracht und mit feinen Sonden abgefahren, wobei Änderungen im Höhenprofil zu einem detektierbaren Signal führen. Bei der AFM wird die Kraft, die zwischen Sonde und Probe wirkt, gemessen, bei der STM liegt zwischen Probe bzw. Substrat und der Sonde eine Spannung an und der Tunnelstrom zwischen Probe und Sonde wird bestimmt. Beide Methoden erreichen atomare Auflösung und eignen sich weniger gut für stark agglomerierte oder sehr inhomogene Proben.

### *Röntgenbeugungsmethoden*

Zur Untersuchung der kristallinen Natur nanoskaliger Proben kann die Röntgenpulverdiffraktometrie (RPD) herangezogen werden. Die erhaltenen Diffraktogramme nanoskaliger Pulver geben direkt Aufschluss über Natur und Reinheit der vorliegenden Phase und können mit Referenzproben aus verschiedenen Datenbanken verglichen werden. Typische Effekte, die in Pulverdiffraktogrammen nanokristalliner Proben auftreten können, sind Reflexverbreiterungen, Verschiebungen der Reflexlagen und bei orientierten Proben Textureffekte. Bei Partikeln einheitlicher Form können mithilfe der Debye-Scherrer-Gleichung<sup>42</sup> aus den Halbwertsbreiten der Reflexe die Partikelgrößen abgeschätzt werden. Bei sehr kleinen Partikeln in der Analysesubstanz können Reflexverbreiterungen so stark sein, dass benachbarte Reflexe zu einem verschmelzen, dass kleine Reflexaufspaltungen, z.B. durch minimale Abweichungen von höherer Symmetrie, nicht mehr erkennbar sind oder dass schwache Reflexe verschwinden. Wenn Proben während der Messung eine Vorzugsorientierung aufweisen (z.B. Nanodrähte, die senkrecht auf einem Substrat oder

bevorzugt entlang einer kristallographischen Achse gewachsen sind), weichen die relativen Reflexintensitäten von denen des perfekten Pulvers ab und geben Aufschluss über die Orientierungen oder bevorzugten Wachstumsrichtungen in einer Probe.

Eine weitere Beugungsmethode, die sich vor allem zur Untersuchung von Partikelgrößen und von Periodizität in nanostrukturierten Proben eignet, ist die Röntgenkleinwinkelstreuung (engl.: SAXS = *Small Angle X-Ray Scattering*). Sie wird vor allem bei Überstrukturen aus NP und bei Materialien mit geordneter mesoskopischer Porenstruktur (z. B. SBA-15) angewendet, um Gitterkonstanten und Symmetrie der Überstrukturen zu ermitteln.

### *Kolloidale Systeme*

In vielen Fällen, vor allem bei kolloidalen NP oder Suprastrukturen aus kolloidal hergestellten Partikeln, liegen NP nicht als einfache kristalline oder amorphe Körper vor, sondern weisen eine Kern-Schale-Struktur mit anorganischem und kristallinem Kern und meist organischer Ligandenhülle auf. Für viele Fragestellungen, wie z.B. die Wechselwirkung mit Oberflächen oder die chemische Reaktivität, ist die Beschaffenheit der Ligandenhülle oder das Verhalten des Partikels mit Ligandenhülle als Gesamtheit entscheidend, weshalb sich auch analytische Methoden zu deren Charakterisierung etabliert haben. Die Dynamische Lichtstreuung (DLS) liefert den hydrodynamischen Radius eines Kolloids in Lösung, d.h. die Ausdehnung des NP mit Oberflächenliganden und Solvathülle.<sup>43</sup> Zusätzlich ist die Größenverteilung der NP zugänglich. Wenn die NP in ausreichend hohen Konzentrationen oder Mengen zur Verfügung stehen, lassen sich auch die spektroskopischen Eigenschaften der Liganden z. B. mit Magnetischer Kernresonanz- (engl.: NMR = *Nuclear Magnetic Resonance*) oder Infrarot- (IR) Spektroskopie untersuchen. Oft weisen an NP gebundene und freie Liganden unterschiedliche Spektren auf und können so gezielt untersucht werden.

### *Festkörperanalytische Methoden*

Zusätzlich zu diesen Methoden stehen die Standard-Methoden der Festkörperanalytik zur Verfügung. Hierzu gehören thermische Analysemethoden wie die Thermogravimetrische Analyse (TGA) oder die Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: DSC = *Differential Scanning Calorimetry*) zur Bestimmung von thermischen Zersetzungspunkten oder

Phasenübergängen und der entsprechenden Umwandlungsenthalpien. Messungen physikalischer Größen, die an kompakten Materialien durchgeführt werden müssen, wie die Bestimmungen der elektrischen oder thermischen Leitfähigkeit, können ebenso an kompaktierten nanoskaligen Pulvern durchgeführt werden.

### *Spektroskopische Methoden zur Charakterisierung optischer Eigenschaften*

Eine zentrale Rolle in der Nanotechnologie spielen die optischen Eigenschaften von NP und nanostrukturierten Materialien. Sie begründen auf vielen Gebieten die Motivation zur Erforschung neuer Synthesen und Anwendungen. Sowohl die Plasmonenresonanzfrequenz von Metall-NP (siehe Abschnitt 2.1.3) als auch die Absorptions- und Emissionsmaxima von Halbleiter-QD hängen sehr stark von Größe, Form und chemischer Umgebung der NP ab.<sup>44</sup> Auch bei Leuchtstoffen kann Nanostrukturierung einen Einfluss auf die Fluoreszenzeigenschaften ausüben.<sup>45</sup> Daher stellen die UV/Vis-Absorptionsspektroskopie (UV = Ultraviolett, engl.: Vis = *Visible*) und die Fluoreszenzspektroskopie zwei der wichtigsten Methoden für die Charakterisierung von NP dar. Eine weitere Methode, die zwar nicht primär zur Untersuchung von NP eingesetzt wird, aber dennoch sehr nützlich für die Untersuchung von Prozessen an der Oberfläche von Edelmetall-NP sein kann, ist die *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy* (SERS).<sup>46</sup> Die SERS nutzt aus, dass bei Verwendung einer geeigneten Anregungswellenlänge die Intensitäten der Ramanbanden um mehrere Größenordnungen verstärkt werden können, wenn sich die Analyten im optischen Nahfeld, d.h. unmittelbar auf der Oberfläche eines Gold- oder Silbersubstrats befinden. Die Anregungswellenlänge sollte dabei am langwelligen Rand der Plasmonenbande des Edelmetalls liegen. Ein SERS-Spektrum kann sich auch qualitativ vom klassischen Ramanspektrum einer Verbindung unterscheiden und wichtige Informationen darüber liefern, ob und in welcher Orientierung sich ein Ligand an der Oberfläche befindet.

### 1.3 Poröses Aluminiumoxid

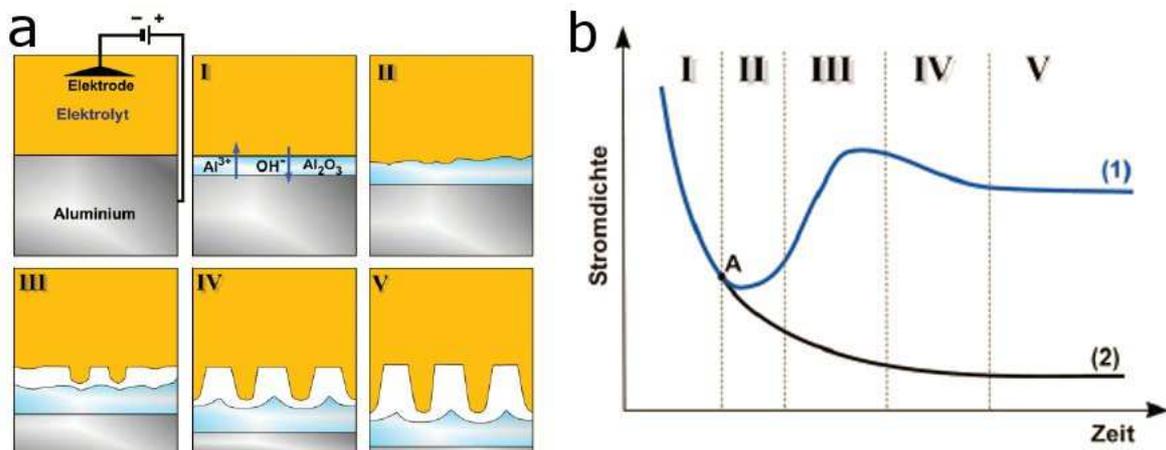
Poröse Aluminiumoxidtemplate haben sich in der Synthese eindimensional ausgedehnter Nanostrukturen seit Jahren bewährt. Da sie sich mit einheitlichen Porendurchmessern ( $D_p$ ) und geordneten Porenstrukturen herstellen lassen, stellen sie ein gut definiertes Templatsystem für die Synthese aber auch für die anschließende Charakterisierung eines geordneten Ensembles dar. Das Material ist stabil gegenüber organischen Lösungsmitteln, kann aber im basischen sowie im schwach sauren wässrigen Medium aufgelöst werden und lässt daher die Synthese und auch die Freisetzung von Nanodrähten und Nanoröhrchen aus verschiedenen Materialien zu. Die Produkte besitzen einen sehr einheitlichen mittleren Durchmesser und hohe Aspektverhältnisse, da sich die Poren prinzipiell vollständig befüllen lassen. Bei Synthesetemperaturen unter 500 °C ist AAO chemisch inert und mechanisch stabil. In den folgenden beiden Abschnitten sollen die Herstellung dieser Materialien und ihre Anwendungsmöglichkeiten in der Synthese von eindimensional ausgedehnten Nanostrukturen kurz skizziert werden.

#### 1.3.1 Herstellung von porösem Aluminiumoxid (AAO)

Die Herstellung des AAO erfolgt durch elektrochemisches Ätzen oder Oxidieren von Aluminiumsubstraten. Dabei werden Elektrolytlösungen verwendet, in denen das frisch gebildete Aluminiumoxid partiell löslich ist. Das Aluminiumsubstrat dient im Herstellungsprozess als Anode, die sich während der Oxidation auflöst. An der Kathode entsteht Wasserstoff. Die Erzeugung des AAO folgt im Prinzip den bekannten Mechanismen für die Bildung poröser Oxidschichten auf Aluminium.<sup>47,48</sup> Einen Überblick über den Stand der Technik bei der Produktion mesoporösen Aluminiumoxids hat *Steinhart* gegeben.<sup>49</sup> Bei *Fröba et al.* werden die einzelnen Schritte der anodischen Oxidation des Aluminiums detailliert beschrieben.<sup>50</sup>

Zu Beginn der Oxidation bildet sich auf der Aluminiumanode eine homogene Aluminiumoxidgrenzschicht aus. Dadurch, dass die Elektrolytlösung das Aluminiumoxid partiell wieder auflöst, kommt es zu Fluktuationen in der Oxidschicht und zur Ausbildung von Oberflächenrauigkeit. An dünneren Stellen der Oxidschicht ist der elektrische Widerstand geringer und es bilden sich höhere Stromdichten aus. Die Auflösung des Aluminiumoxids wird dadurch verstärkt und die Vertiefungen wachsen. Sie dienen als Keime des

anschließenden Porenwachstums. Im Verlaufe des Prozesses stellt sich dann ein Gleichgewichtszustand ein, der durch Bildung von neuem Aluminiumoxid an der Grenzfläche Metall/Oxid und gleichzeitige Auflösung von Aluminiumoxid an der Grenzfläche Oxid/Elektrolyt gekennzeichnet ist. Die unporöse Schicht behält eine bestimmte Dicke bei und wandert weiter ins Metall hinein, während die poröse Schicht kontinuierlich dicker wird. Es kommt also zu einem stabilen Porenwachstum.<sup>51,52</sup> In Abb. 1.3 ist eine schematische Darstellung aus der Veröffentlichung von *Fröba et al.* gezeigt, welche die verschiedenen Stufen des Porenwachstums veranschaulicht (a). Dazu ist der zeitliche Verlauf der Stromdichte während der Anodisierung dargestellt (b), sowohl für die Bildung von porösem Aluminiumoxid, als auch für die Bildung einer geschlossenen Aluminiumoxid-Sperrschicht, die sich in Elektrolyten ausbildet, welche das frisch gebildete Aluminiumoxid nicht auflösen.<sup>50</sup>



**Abbildung 1.3:** (a) Modell zum Bildungsmechanismus (in Bereiche I-V unterteilt) einer porösen Aluminiumoxidschicht (grau: Al, hellblau: Sperrschicht Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, weiß: amorphes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gelb: Elektrolyt); (b) Zeitlicher Verlauf der Stromdichte bei der anodischen Bildung von porösem (1) und unporösem (2) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

AAO-Membranen mit ungeordneter Porenstruktur sind kommerziell erhältlich (z. B. *Whatman Anodisc*<sup>TM</sup>). Die Oberflächen sind sehr rau und die Dispersität der Porendurchmesserverteilung (errechnet durch Division der Standardabweichung durch  $D_p$ ) relativ hoch (20%). Industriell wird poröses AAO bei hohen Anodisierungsspannungen in sogenannten *Hard-Anodization* (HA)-Prozessen hergestellt.

Um die Produktion von geordnetem AAO hat sich insbesondere die Arbeitsgruppe um *Masuda* verdient gemacht.<sup>53</sup> Mit dem von ihr entwickelten zweistufigen sogenannten *Mild-Anodization* (MA)-Prozess lassen sich mittlerweile verschiedene selbstordnende Wachstumsregime ansteuern, die zu hexagonal angeordneten Porenmustern mit verschiedenen  $D_p$ -Werten und Gitterkonstanten führen.<sup>53-56</sup> Bei diesem Verfahren wird in einem ersten

Anodisierungsschritt eine poröse Aluminiumoxidschicht erzeugt, die zunächst ungeordnetes Porenwachstum zeigt, sich im weiteren Verlauf aber hexagonal ordnet. Diese Schicht wird durch selektives Ätzen entfernt und hinterlässt auf dem freigelegten Aluminiumsubstrat hexagonal angeordnete halbkugelförmige Einkerbungen, welche eine Replika der Porenden der entfernten Aluminiumoxid-Schicht darstellen. Im zweiten Anodisierungsschritt dienen die Einkerbungen dann als Keime für das Wachstum hexagonal angeordneter Poren im AAO, die eine Tiefe ( $T_p$ ) bis zu einigen 100  $\mu\text{m}$  erreichen können. Die geordneten AAO-Templates, die in dieser Arbeit zur Synthese von Nanodrähten, Nanofasern und Nanoröhren eingesetzt wurden, wurden nach dem zweistufigen MA-Verfahren am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik hergestellt.

Die MA-AAO-Schichten weisen sehr glatte Oberflächen auf und die hexagonale Anordnung der Poren (Dispersität der Porendurchmesser-Verteilung ca. 8 %) besitzt polykristallinen Charakter, wobei die mittlere Korngröße etwa 10 bis 20 Gitterkonstanten beträgt. In den selbstordnenden Wachstumsregimen beträgt die Porösität ca. 10 %, eine Aufweitung auf bis zu 50 % ist jedoch durch isotropes Ätzen möglich.<sup>57</sup> In Abb. 1.4 sind REM-Aufnahmen der Membranoberflächen von ungeordnetem AAO und AAO, hergestellt nach dem MA-Verfahren, gezeigt.

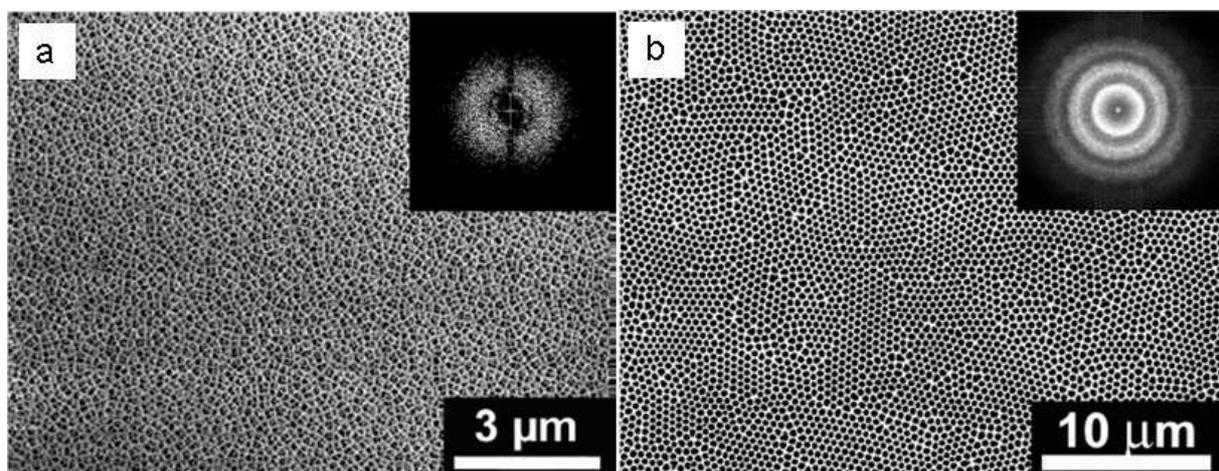


Abbildung 1.4: REM-Aufnahmen von AAO mit ungeordneter Porenstruktur (a) und AAO, hergestellt nach dem MA-Verfahren (b).<sup>49</sup>

Nach der Präparation befinden sich die AAO-Schichten auf dem Aluminiumsubstrat und werden dadurch mechanisch stabilisiert. Durch selektive Ätzverfahren können sowohl das Aluminiumsubstrat entfernt, als auch die geschlossenen Porenden geöffnet werden. All diese Aspekte tragen wesentlich zur Erleichterung gezielter Synthesen und Charakterisierungen verschiedener Nanomaterialien mithilfe der MA-AAO-Templates bei.

Die genaue Morphologie des durch MA hergestellten AAO wurde von *Thompson et al.* untersucht.<sup>52</sup> Die Autoren konnten zeigen, dass die amorphen Porenwände aus einer äußeren Schicht bestehen, die einen hohen Anteil an Wasser, Elektrolyt-Ionen und positiv geladenen Defekten aufweist. Die innere Schicht besteht aus reinem Aluminiumoxid. Die Konzentrationsverläufe dieser Kontaminationen sind inhomogen. Wenn keine besondere Funktionalisierung der AAO-Oberfläche unternommen wird, besitzen AAO-Template polare und hydroxyfunktionalisierte Oberflächen.

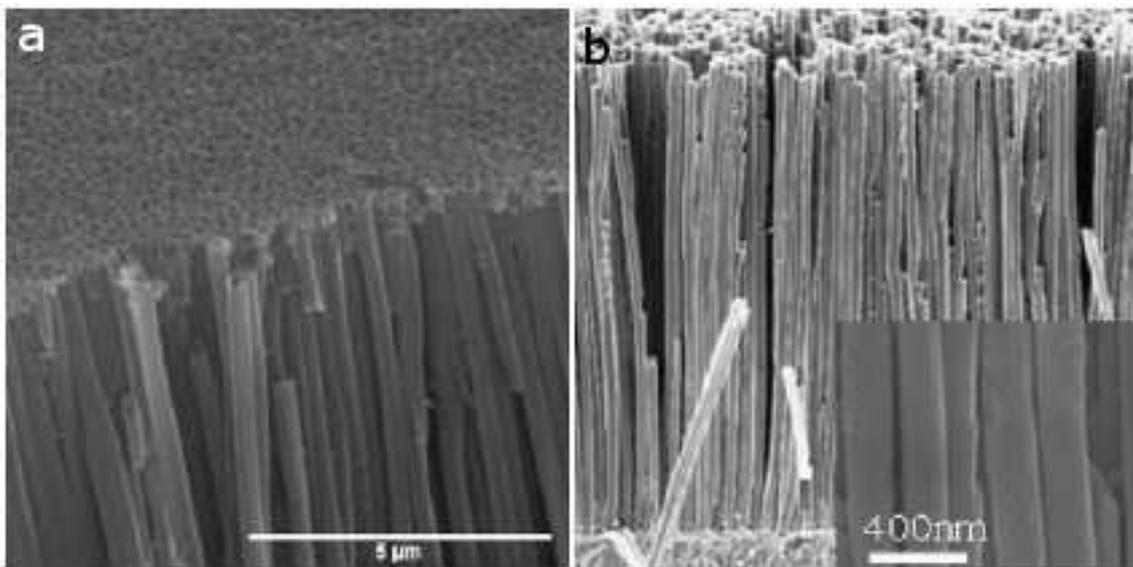
### 1.3.2 Verwendung von AAO zur Synthese von Nanomaterialien

AAO-Template sind in den letzten zehn Jahren in vielen Arbeiten zur Herstellung von nanostrukturierten Materialien verwendet worden. An dieser Stelle wird versucht, einen kompakten Überblick über das Spektrum an Syntheserouten zu geben, die AAO miteinbeziehen.

Eine verbreitete Methode besteht darin, eine AAO-Membran als Substrat für Gasphasenabscheidungen oder ähnliche Verfahren zu verwenden, bei denen sich das Produkt auf der Porenwand und der Oberfläche des AAO niederschlägt. Hierzu gehören CVD- und PVD-Prozesse, ALD, Laserablation und auch das *Sputtern*. Durch nachträgliches Entfernen des Templats lassen sich auf diese Weise makroskopische Anordnungen von Nanoröhrchen, neue mesoskopische Materialien als Replika des AAO-Templats oder freigesetzte Nanoröhrchen und Nanodrähte herstellen. *Popp et al.* berichten zum Beispiel von der Herstellung parallel geordneter Kohlenstoffnanoröhren (CNT) in kommerziell erhältlichen AAO-Membranen durch Thermolyse von Propylen in Argonatmosphäre.<sup>12</sup> *Farhangfar et al.* konnten per ALD aus H<sub>2</sub>S und Diethylzink sehr homogene ZnS-Nanoröhren in AAO herstellen.<sup>7</sup> Auch Metalle können auf ähnliche Art und Weise verarbeitet werden. *Zhang et al.* beschreiben die Abscheidung von Nickelnanodrähten in AAO mit 99,99 %iger Reinheit per Laserablation.<sup>9</sup>

Das Aufdampfen oder *Sputtern* dünner Metallfilme auf die Oberfläche von AAO-Templaten eröffnet die Möglichkeit, die Templatoberfläche zu kontaktieren und somit elektrochemisch verschiedene Materialien aus entsprechenden Elektrolytlösungen abzuscheiden. Diese Verfahren gelten als Standardmethoden zur Erzeugung von Nanodrähten verschiedener anorganischer Materialien, da die Nanodrähte sehr rein, einkristallin und sogar als Kern-Schale- oder Multisegmentstrukturen erzeugt werden können. Bei *Liu et al.* sind z. B.

Verfahren für die Herstellung magnetischer Co/Pt-Nanodrähte durch gepulste elektrochemische Abscheidung beschrieben.<sup>10</sup> Bei der Herstellung thermoelektrischer Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Nanodrähte konnte durch Variation der Abscheidungsmethode die Kristallinität der Produkte gezielt beeinflusst werden.<sup>11</sup> *Lin et al.* haben zunächst Silber-Nanodrähte in den AAO-Templaten abgeschieden, das Templat entfernt und im letzten Schritt wiederum elektrochemisch einen Nickelmantel auf den freistehenden Silber-Nanodrähten erzeugt.<sup>8</sup> In Abb. 1.5 sind REM-Aufnahmen von geordneten CNT und Silbernandrähten gezeigt, die nach den oben beschriebenen Verfahren hergestellt wurden.



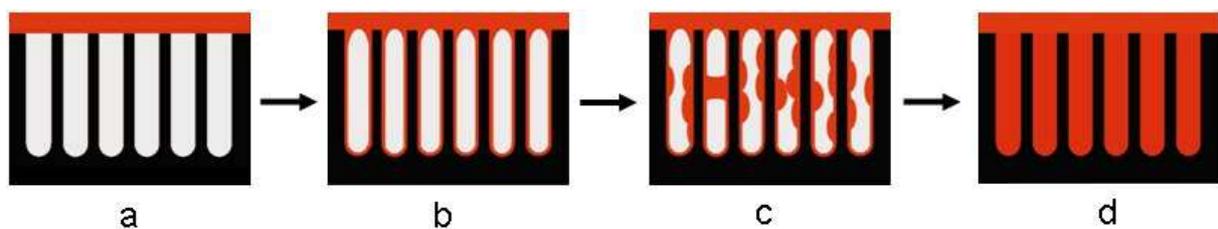
**Abbildung 1.5:** (a) REM-Aufnahme parallel angeordneter CNT hergestellt per CVD in AAO<sup>12</sup> und (b) SEM-Aufnahme von Ag-Nanodrähten, hergestellt durch elektrochemische Abscheidung in AAO.<sup>8</sup>

Eine weitere Möglichkeit, Nanomaterialien in den Templatporen zu erzeugen, besteht im Benetzen der porösen AAO-Oberfläche mit Precursorlösungen oder -schmelzen.<sup>13,45,58-65</sup> Diese werden mit der Oberfläche des AAO in Kontakt gebracht und infiltrieren die Poren je nach Viskosität der Flüssigkeit und Porengröße des AAO auf unterschiedliche Art und Weise. Die Polarität von AAO-Oberfläche und Flüssigkeit sowie die Viskosität der Infiltrationsmischung sind hierbei von Bedeutung. Allen in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen von Nanodrähten, Nanofasern und Nanoröhrchen ist die Infiltration einer Precursorlösung in die AAO-Poren vorausgegangen.

*Steinhart et al.* haben sich in diesem Zusammenhang mit der Benetzung mesoporöser anorganischer Materialien durch Polymerlösungen und Polymerschmelzen beschäftigt, die zur Herstellung von Polymer-Nanoröhren genutzt werden kann.<sup>58</sup> Organische Polymere weisen relativ geringe Oberflächenenergien auf und spreiten daher auf Hochenergieoberflächen, zu denen auch die AAO-Porenwände zählen. Dies führt zu einer sehr schnellen Bildung eines

mesoskopischen Films, der unter bestimmten Umständen nicht nur kinetisch sondern sogar thermodynamisch begünstigt sein kann. Bei Stoffen mit geringeren Molekulargewichten kommt es aufgrund höherer Mobilität von Molekülen, die nicht in direktem Kontakt mit der Porenwand stehen, zu einer schnelleren Erzeugung von Instabilitäten und somit nach kurzer Zeit bereits zu einer vollständigen Befüllung des Porenvolumens.

Bereits seit einigen Jahren beschäftigt sich die Arbeitsgruppe *Schlecht* in Kooperation mit der Gruppe um *Steinhart* mit der Herstellung von Halbleiternanodrähten durch Thermolyse metallorganischer SSP in den Poren von AAO.<sup>59-63</sup> Dabei hat sich vor allem auch der Einfluss des  $D_p$ -Werts auf die Beschaffenheit der Produkte bemerkbar gemacht. In einer Arbeit von *Zhao et al.* wurden aus  $\text{Sn}(\text{SePh})_4$  in 25 nm-weiten AAO-Poren polykristalline Nanodrähte und bei  $D_p$ -Werten von 180 und 400 nm polykristalline SnSe-Nanoröhrchen erhalten.<sup>63</sup> Ein allgemeines Schema zur Benetzung anorganischer Template mit Precursurlösungen für den Fall einer vollständigen Porenbefüllung ist in Abb. 1.6 gezeigt.



**Abbildung 1.6:** Schematische Darstellung der Benetzung mesoporöser AAO-Template mit Precursurlösungen; (a) Lösung in Kontakt mit dem Templat; (b) schnelle Ausbildung eines mesoskopischen Films; (c) Auftreten von Instabilitäten; (d) vollständige Befüllung.

In den meisten der oben beschriebenen Arbeiten wird AAO als inertes formgebendes Templatmaterial beschrieben, welches sich aufgrund seiner hohen mechanischen Stabilität und der hohen Aspektverhältnisse der Poren, gut dazu eignet, Nanostrukturen mit sehr einheitlichen Durchmessern und hohen Aspektverhältnissen herzustellen. Arbeiten von *Schlecht* und *Steinhart* haben jedoch aufgezeigt, dass AAO unter bestimmten Bedingungen auch an chemischen Reaktionen im Templat beteiligt sein kann.<sup>61,63</sup>

## 1.4 Single-Source-Precursoren zur Synthese anorganischer Materialien

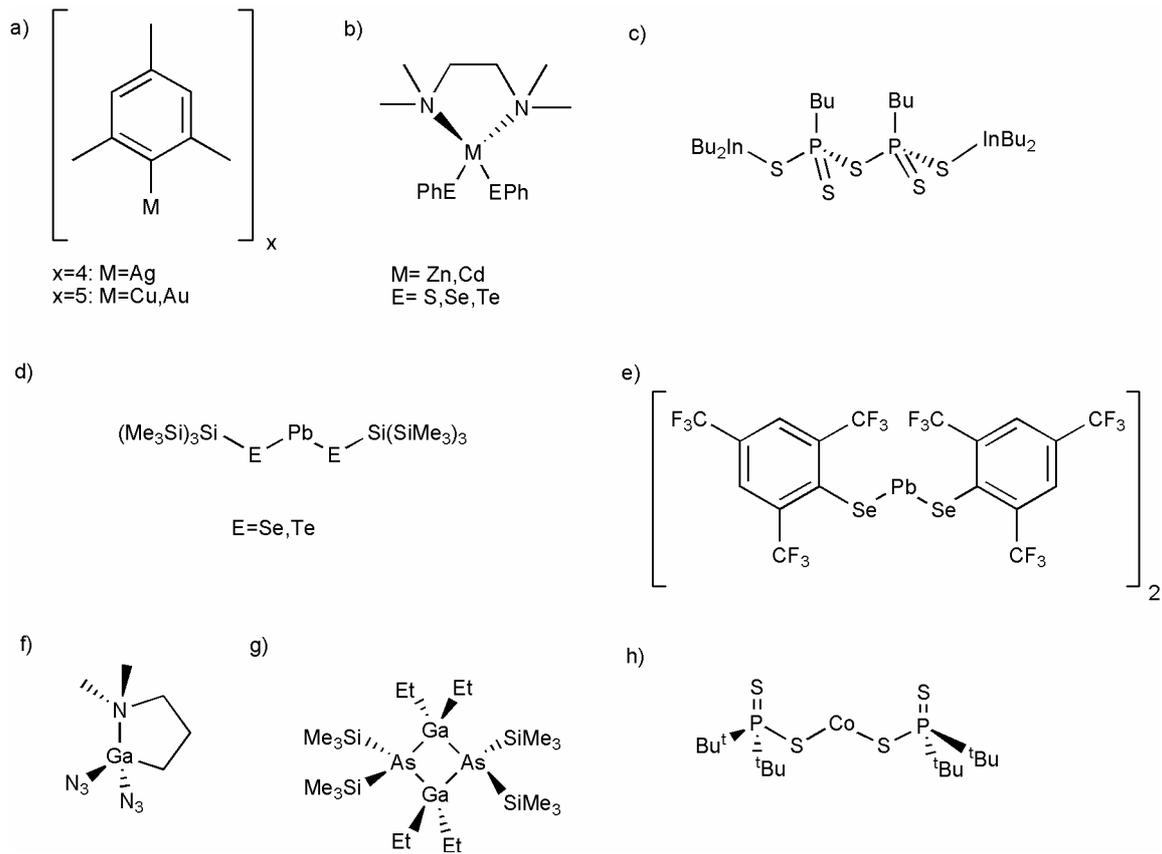
Die Verwendung von SSP zur Erzeugung anorganischer Nanostrukturen ist in der Literatur zwar beschrieben, jedoch nur in begrenztem Umfang, verglichen mit der Vielzahl von experimentellen Arbeiten zur Synthese von NP insgesamt. Die letzten fünf bis zehn Jahre haben jedoch auch auf dem Gebiet der SSP deutliche Fortschritte gebracht. SSP besitzen einige Vorteile, die sie als Edukte für Nanosynthesen interessant machen. Sie enthalten bereits sämtliche Komponenten, die im Produkt enthalten sein sollen und ermöglichen somit eine Synthese in einem einzigen thermolytischen oder photolytischen Schritt. Weitere Reduktions- oder Oxidationsschritte sind nicht mehr notwendig. Vor allem bei CVD-Verfahren ist für die Abscheidung der Produkte somit kein großer apparativer Aufwand nötig. SSP sind nicht ausschließlich auf anorganische Materialien beschränkt. Poly-*para*-xylylen (PPX) z. B., ein chemisch und thermisch sehr beständiges Polymer, kann per CVD aus *para*-Cyclophan als SSP hergestellt und in extrem dünnen Schichten auf Substraten aufgebracht werden.<sup>66</sup>

Bei der Synthese von SSP kann bereits vor der NP-Synthese mit erprobten präparativen Methoden, z.B. durch Rekristallisation oder Sublimation, eine gründliche Aufreinigung durchgeführt werden. Die SSP können, bevor sie zur Synthese eingesetzt werden, genau auf ihre chemischen und thermischen Eigenschaften hin untersucht werden. Gut ausgearbeitete SSP-Synthesen können stöchiometrisch definierte Produkte liefern, die sich kontrolliert und definiert thermisch zersetzen lassen. Oftmals entstehen bei der Thermolyse neben dem Zielprodukt nur stabile Nebenprodukte, die unter den gegebenen Bedingungen einfach verdampfen oder sich im Lösungsmittel auflösen. Dadurch, dass in den SSP Bindungen zwischen Atomen, die sich später im Produkt zu einem Festkörper verbinden sollen, bereits vordefiniert sind, können sehr häufig auch äußerst milde Bedingungen bei der Synthese angewendet werden. SSP können darüber hinaus prinzipiell in der Gasphase, in geeigneten Lösungsmitteln als auch in einer Matrix oder in Substanz zersetzt werden. Da SSP prinzipiell schmelzbar und in verschiedenen Lösungsmitteln löslich sind, besteht die Möglichkeit, die SSP bereits mithilfe von Templaten wie Polymeren oder AAO in definierten Konzentrationen vorzustrukturieren und die Zersetzung auch räumlich definiert durchzuführen. Somit eignen sie sich auch sehr gut für Synthesen hybridischer Materialien. Eingeschränkt wird die Anwendung von SSP im Wesentlichen nur durch ihre begrenzte Verfügbarkeit für bestimmte Materialien.

In der Literatur sind auf SSP basierende Synthesen für viele Materialien beschrieben. Eine große Gruppe stellen die Metallchalkogenide dar, insbesondere die der Gruppen 12 und 14,

allerdings auch Sulfide und Selenide des Co, Ni und Ag.<sup>14,16,17,60,61,63,67-72</sup> Die SSP dieser Materialien sind zumeist Chalkogenolate oder Bis(dialkyldithio-/diseleno-carbamato)-Komplexe der jeweiligen Metalle. Metallchalkogenide sind Halbleiter, die besondere Bedeutung für optoelektronische, thermoelektrische und magnetische Anwendungen besitzen. Auch für die industriell bedeutsamen III/V-Halbleiter (u. a. GaN, GaAs, InP) existieren SSP, die vor allem für die CVD-Synthese dünner Filme eingesetzt werden.<sup>73-76</sup> Die Erforschung dieser Verbindungen ist vor allem dadurch motiviert, dass etablierte Synthesen lange unter der hohen Toxizität, Brennbarkeit und Empfindlichkeit der Edukte und damit auch unter Kontaminationen der Produkte litten. Phosphide sind auch für eine Zahl weiterer Metalle beschrieben (Ni, Co).<sup>16,67</sup> Auch für die Münzmetalle Cu, Ag und Au sind SSP synthetisiert und eingesetzt worden.<sup>77,78</sup> Eine weitere Klasse stellen einfache und komplexe Metalloxide, z. B. ZnO,<sup>15</sup> LiNbO<sub>3</sub><sup>59</sup> oder (Zn,Co,Ni)TiO<sub>3</sub><sup>79</sup> dar, für deren Synthese Metallalkoxide und die Carbonat- und Nitratsalze als SSP eingesetzt werden können. Metallcarbonyle, v.a. die des Co und des Fe, haben ebenfalls bereits Anwendung in der Synthese von NP gefunden, insbesondere in der Herstellung magnetisch interessanter Materialien.<sup>2,80</sup> In Abb. 1.7 ist eine repräsentative Auswahl literaturbekannter SSP gegeben.

In der Arbeitsgruppe *Schlecht* wird seit einigen Jahren an NP-Synthesen ausgehend von SSP gearbeitet, so dass bereits einige interessante Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten dieser Materialklasse erschlossen werden konnten. Insbesondere wurden SSP für Zinn-, Zink- und Cadmiumchalkogenide zur templatgestützten Synthese von Nanodrähten und Nanoröhrchen in AAO eingesetzt.<sup>60,61,63,72</sup> Mithilfe von SSP für PbTe und PbSe konnten in einer polymergestützten Thermolysereaktion dünne Filme abgeschieden werden.<sup>81-84</sup> Unter besonderer Beachtung standen bei diesen Arbeiten die Mechanismen, die bei der Bildung erster Kristallisationskeime und dem anschließenden Wachstum der verschiedenen Nanostrukturen eine Rolle spielen. Dazu wurden für CdSe und PbSe auch Studien per *in-situ*-PRD durchgeführt und interessante Aspekte bei der Kristallisation kleinster Partikel gefunden.<sup>68,85,86</sup> Unter anderem hat sich gezeigt, dass Thermolysewege bei SSP durch kinetische Kontrolle beeinflusst werden können. Im Falle von CdSe führt Polymorphie dazu, dass sich zunächst die metastabile Zinkblende-Phase mit geringerer Aktivierungsenergie bildet, bevor das Wachstum des thermodynamisch begünstigten Wurtzits beginnt.<sup>68,85</sup> In den Kapiteln 2 und 3 dieser Arbeit werden neue Ergebnisse und Anwendungen zur Erzeugung von Nanostrukturen aus SSP für Gold und PbF<sub>2</sub> vorgestellt und diskutiert.



**Abbildung 1.7: Auswahl literaturbekannter SSP für die genannten anorganischen Materialien:**  
 (a) Au, Ag, Cu;<sup>77,78</sup> (b) (Zn,Cd)(S,Se,Te);<sup>61,72</sup> (c) InP;<sup>73</sup> (d) Pb(Se,Te);<sup>81,87</sup> (e) PbSe;<sup>82</sup> (f) GaN;<sup>75</sup> (g) GaAs;<sup>76</sup>  
 (h) CoP/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>.<sup>67</sup>

## 2 Synthese von Gold-Nanopartikeln in Blockcopolymer-Nanofasern

### 2.1 Einführung in das Arbeitsgebiet

#### 2.1.1 Phasenseparation in amphiphilen Blockcopolymeren

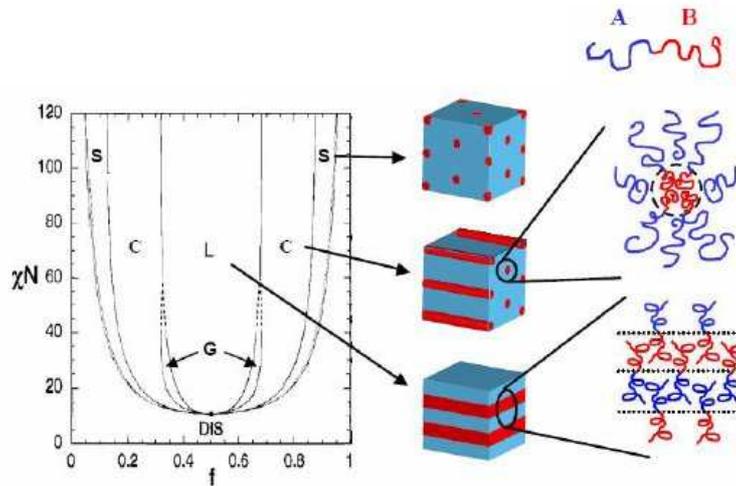
Amphiphile BCP besitzen die interessante Eigenschaft, dass sie aus zwei nicht miteinander mischbaren Teilblöcken bestehen, die aber chemisch miteinander verknüpft sind und sich dadurch nicht makroskopisch entmischen können, wie es bei einem unverträglichen Polymerblend der Fall wäre. Wenn die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den beiden verschiedenen Polymerblöcken ausreichend groß werden, kommt es im thermodynamischen Gleichgewicht zu einer geordneten Entmischung der Polymerblöcke, wobei sich je nach Volumenbruch Domänen einer Polymerkomponente in der Matrix der anderen Komponente anordnen. Da BCP eine sehr hohe Viskosität aufweisen, kann die Einstellung des Gleichgewichts kinetisch inhibiert sein. Um eine vollständige Phasenseparation nach Eindampfen einer Polymerlösung oder Erstarren einer Schmelze zu erhalten, müssen die Proben oftmals einige Stunden bei möglichst hohen Temperaturen getempert werden. Die thermodynamischen Grundlagen der Phasenseparation bei BCP lassen sich gut durch eine Transformation der Gibbs-Helmholtz-Gleichung beschreiben.<sup>88</sup>

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M.$$

Gleichung 2.1

Hierbei bezeichnen  $\Delta G_M$  die Änderung der freien Mischungsenthalpie,  $\Delta H_M$  die Änderung der Mischungsenthalpie,  $T$  die Temperatur und  $\Delta S_M$  die Änderung der Mischungsentropie. Entmischungs- oder Mischungsprozesse laufen immer ab, wenn  $\Delta G_M$  negativ ist. Eine gute theoretische Beschreibung dieses Phasenverhaltens stellt die *Self-Consistent-Mean-Field* (SCMF)-Theorie dar.<sup>89,90</sup> Demnach wird das Phasenverhalten durch zwei verschiedene Parameter bestimmt: Zum einen durch das Produkt  $\chi N$  und zum anderen durch den Molenbruch  $f_A$  der Polymerkomponente A.  $\chi$  wird als Flory-Huggins-Parameter bezeichnet und beinhaltet die Wechselwirkungen zwischen den beiden Polymerblöcken A und B.  $N$  ist

der Polymerisationsgrad des BCP. Bei *Messerschmitt* wird ein auf Grundlage der SCMF-Theorie berechnetes Phasendiagramm für AB-BCP vorgestellt (Abb. 2.1).<sup>88</sup>



**Abbildung 2.1:** Phasendiagramm gemäß der SCMF-Theorie mit den vorhergesagten Phasenmorphologien für AB-BCP.<sup>88</sup> S = sphärische Morphologie, C = zylindrische Morphologie, G = gyroide Morphologie, L = lamellare Morphologie,  $f$  = Volumenbruch eines Blockes,  $c$  = Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter,  $N$  = Polymerisationsgrad des Blockcopolymers ( $N_A + N_B$ ), DIS = ungeordneter Bereich (keine Phasenseparation).

Für Werte von  $\chi N \gg 10$  wird also in Abhängigkeit des Volumenbruchs  $f_A$  die Ausbildung sphärischer, zylindrischer oder lamellarer Mesodomänen der Komponente A in einer Matrix von B erwartet. Die gyroide Mesophase bildet sich nur in einem sehr eng begrenzten Bereich aus. Bei sehr hohen  $\chi N$ -Werten überwiegen die enthalpischen Effekte gegenüber den entropischen. Die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Komponenten sind sehr groß und es liegen klar definierte Phasengrenzen vor. Eine Entmischung würde zwar die Entropie erhöhen, allerdings auch die Enthalpie, so dass die Änderung der freien Energie nicht negativ wäre. Im Allgemeinen wird von einer Mikrophasenseparation der BCP gesprochen, da die Prozesse aufgrund der Ausdehnung der BCP-Domänen tatsächlich auf der per Definition festgelegten mikroskopischen und mesoskopischen Größenskala ablaufen.<sup>91</sup> Die Gitterkonstanten der geordneten Strukturen liegen im Bereich von 5 nm bis 100 nm. Blockcopolymere, die hohe  $\chi N$ -Werte aufweisen und in der Literatur häufig beschrieben werden, sind z.B. Polystyrol-b-Polyethylenoxid (PS-b-PEO) und Polystyrol-b-Poly(2-vinylpyridin) (PS-b-P2VP) sowie das Triblockcopolymer Polyethylenoxid-b-Polypropylenoxid-b-Polyethylenoxid (PEO-b-PPO-b-PEO), auch bekannt unter dem Handelsnamen Pluronic. Polystyrol-b-Poly(methylmethacrylat) (PS-b-PMMA), welches in dieser Arbeit verwendet wurde, weist ebenfalls noch eine Phasenseparation auf, allerdings bereits mit weniger scharfen Phasengrenzbereichen.

Für den Fall sehr kleiner  $\chi_N$ -Werte liegen die Blockcopolymere entmischt vor, da die Enthalpieeinbußen nur gering sind und durch den Gewinn von Entropie kompensiert werden können. Ähnliches Verhalten zeigt sich auch bei Erhöhung der Temperatur, da sich  $\chi$  indirekt proportional zur Temperatur verhält und gleichzeitig der Entropieterm für große Werte von  $T$  an Gewicht zunimmt. Bei einer gewissen Temperatur geht also ein geordnetes AB-System in den ungeordneten Zustand über. Diese Temperatur liegt üblicherweise etwa im Bereich von 200 °C bis 300 °C.<sup>92</sup> Ein wichtiger synthetischer Aspekt für die Bildung geordneter BCP-Mesophasen, ist die erforderliche sehr schmale Molekulargewichtsverteilung. Die Dispersität  $Q$  des Molekulargewichts ist gegeben durch den Quotienten aus dem Gewichtsmittel und dem Zahlenmittel des Molekulargewichts und beträgt allgemein  $Q \geq 1$ . Während biologische Makromoleküle ein exakt definiertes Molekulargewicht besitzen und damit eine Dispersität von 1 aufweisen, gilt dies für synthetische Polymere nicht. Bei den kostengünstigen, industriell angewendeten radikalischen Polymerisationsmethoden für PS, Polyvinylchlorid (PVC) und Polyethylen (PE) wird üblicherweise nur eine Dispersität von 2 erreicht, da es immer wieder zu neuen Kettenabbruchs- und Kettenstartreaktionen kommt. Für die gezielte Synthese von BCP, die als Standards oder zur Erzeugung hochgeordneter Mesophasen verwendet werden sollen, sind sehr kontrollierte Polymerisationsmethoden notwendig. Dazu zählen die *Atomic Transfer Radical Polymerization* (ATRP) und die ionischen Polymerisationsmethoden, mit denen eine Dispersität von bis zu  $\sim 1,05$  erreicht werden kann. Wenn zusätzlich auch noch Stereokontrolle bei der Polymerisation erzielt werden soll, können chirale Übergangsmetall-Komplexe zur Polyinsertion eingesetzt werden.<sup>93</sup>

### 2.1.2 BCP als Template für die Anordnung von Nanopartikeln

In der Literatur sind zahlreiche Beispiele dafür beschrieben, wie die Mikrophasenseparation von BCP in der Synthese nanostrukturierter und kompositischer Nanomaterialien genutzt werden kann. Die von *Zhao et al.* beschriebene Synthese von mesoporösem Siliziumoxid des SBA15-Typs hat besondere Bedeutung und Bekanntheit erlangt.<sup>5</sup> Die Bildung des Siliziumoxid erfolgt hierbei in einem säurekatalysierten wässrigen Sol-Gel-Prozess. Der Siliziumoxid-Precursor, meist Tetraethylorthosilikat (TEOS) reagiert dabei in einer Polykondensation zu einem dreidimensionalen  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk. Durch die Zugabe des amphiphilen BCP, in diesem Fall PEO-b-PPO-b-PEO, bildet sich eine flüssigkristalline

micellare Lösung aus, wobei sich das entstehende Siliziumoxid im hydrophileren PEO-Block anreichert. Die PPO-Blöcke bilden den hydrophoben Kern der Micelle. Bei Erreichen eines gewissen Kondensationsgrades fällt das Siliziumoxid-BCP-Komposit aus und kann abfiltriert und gewaschen werden. Um optimale Ausbildung der Mesostruktur und Vernetzung des Siliziumoxid zu erzielen, schließen sich oftmals noch Alterungs- und hydrothermale Behandlungsschritte an. Abschließend kann das BCP-Templat durch Extraktion oder Calcination bei 500 °C an Luft entfernt werden und das mesoporöse Siliziumoxid-Gerüst bleibt als Replika der BCP-Mesostruktur zurück. Die Forscher um *Stucky* konnten durch Variation dieser Methode Siliziumoxidmesostrukturen mit verschiedenen Symmetrien und Gitterkonstanten synthetisieren.<sup>4</sup>

In eine Reihe weiterer Publikationen wird die Synthese dünner mesostrukturierter kompositischer Filme aus Polymeren und anorganischen NP beschrieben.<sup>94-96</sup> *Lopes* und *Jaeger* berichten von sehr dünnen PS-b-PMMA-Filmen, die per *Spincasting* auf Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Substraten hergestellt wurden.<sup>94</sup> Das BCP wurde so gewählt, dass sich eine Lage von PMMA-Zylindern in einer PS-Matrix bildete. Bei Bedampfung der Filme mit verschiedenen Metallen zeigte sich für jedes Metall eine Selektivität für eine bestimmte Polymerkomponente. Au und Ag lagerten sich in Form sehr kleiner Partikel im PS an, Pb, Sn, In und Bi im PMMA. Die Forscher fanden heraus, dass das selektive Beladen eines Polymerblocks allerdings unter kinetischer Kontrolle erfolgen muss, da sich in den meisten Fällen bei der Abscheidung großer Mengen der Metalle durch Diffusion über Phasengrenzen hinweg vor allem größere Metallpartikel bilden. Die Ausnahme bildet interessanterweise Silber; hier ist, ausgehend von ausgedehnten eindimensionalen NP-Ketten, die schrittweise Erzeugung langer Silber-Nanodrähte gelungen. *Kim et al.* haben gezeigt, dass die Anordnung von Gold-NP in einem PS-P2VP-Gerüst gesteuert werden kann, indem die Oberflächenbelegung der NP gezielt modifiziert wird.<sup>95</sup> Es wurden Au-NP mit unterschiedlich hohem Anteil an Thiol-Endgruppen-funktionalisierten PS-Ketten auf der Oberfläche synthetisiert. Bei relativ hohem PS-Anteil auf der Oberfläche, reichern sich die Partikel vorzugsweise in der PS-Domäne an. Mit abnehmendem PS-Anteil nimmt die Affinität der Partikel zum P2VP zu und es kommt zu vermehrter Anreicherung der Partikel an der PS-P2VP-Phasengrenze. *Lin et al.* ist es gelungen, Trioctylphosphinoxid (TOPO)-koordinierte CdSe-NP in zylindrischen P2VP-Domänen, eingebettet in eine PS-Matrix, anzuordnen.<sup>96</sup> Dazu wurde das kompositische Material aus Toluol-Lösung auf Epoxy-Substrate aufgebracht und mehrere Tage bei 70 °C getempert. Bemerkenswert hierbei ist, dass sich bei Zugabe der NP die Orientierung der P2VP-Zylinder ändert. In reinen BCP-Filmen lagern sich die Zylinder in der Regel mit der

Längsachse parallel zur Oberfläche an, da dies günstigere Wechselwirkungen des BCP-Films mit der Substratoberfläche zur Folge hat. *Lin et al.* haben beobachtet, dass nach Ausbildung der kompositischen Mesostruktur die Zylinder senkrecht zur Oberfläche orientiert sind. Die NP zeigen also einen sehr starken Einfluss auf die Grenzflächenenergien in diesem System. In Abb. 2.2 sind zwei elektronenmikroskopische Aufnahmen aus den Arbeiten von *Lopes et al.* und *Lin et al.* dargestellt, die verschiedene Film-Komposite aus BCP und NP zeigen.

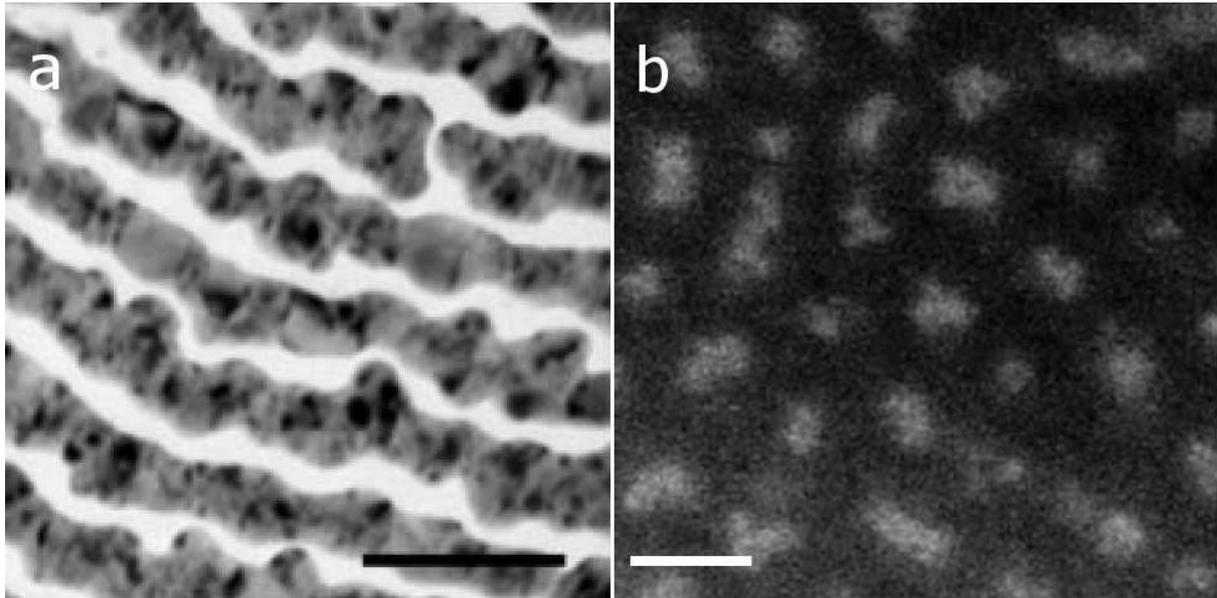
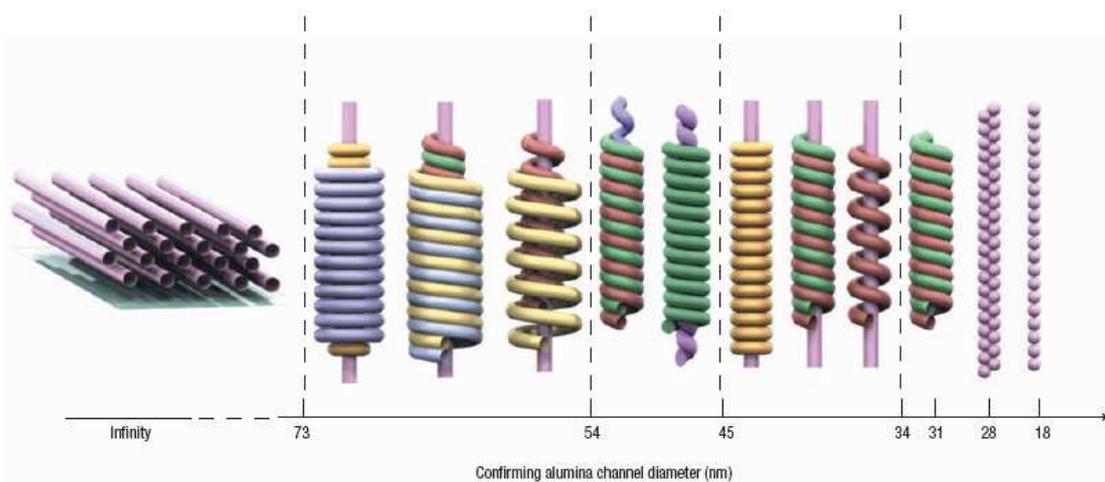


Abbildung 2.2: (a) TEM-Aufnahme eines dünnen PS-PMMA-Films mit Ag-beladenen PS-Domänen (Maßstab 100 nm);<sup>94</sup> (b) REM-Aufnahme eines PS-P2VP-Films mit TOPO-kooordinierten CdSe-NP, die sich selektiv an der Oberfläche der P2VP-Zylinder angelagert haben (Maßstab 50 nm).<sup>96</sup>

### 2.1.3 BCP und AAO als Template zur Erzeugung hierarchischer Nanostrukturen

Im vorangegangenen Abschnitt wurde dargelegt, dass es bei der Mikrophasenseparation von BCP zur Ausbildung einer geordneten Mikrostruktur kommen kann, die mithilfe von Symmetrie und Gitterparametern beschrieben werden kann. Die Forscher um *Stucky* berichteten als erste davon, dass entsprechende Systeme durch die Eingrenzung auf ein kleines Volumen (*Confinement*) dazu gebracht werden können, neue Mesostrukturen auszubilden, um trotz des fehlenden Raums ein thermodynamisches Minimum zu erreichen. Die Synthesen des mesoporösen Siliziumoxid wurden dazu nach Infiltration der Precursormischungen in AAO mit variierenden  $D_p$ -Werten durchgeführt.<sup>13</sup> Das AAO dient somit nicht nur als hartes Templat zur Erzeugung von Siliziumoxid-Nanofasern, sondern zugleich als zweites Templat (zusätzlich zum BCP), welches die Ausbildung der *bulk-*

Mesostruktur in Abhängigkeit vom  $D_p$ -Wert durch die Begrenzung auf eine Dimensionen gezielt beeinflusst. Diese Prinzipien werden in der Literatur als hierarchische Templatverfahren bezeichnet. In Abb. 2.3 ist gezeigt, welche Mesostrukturen für das Siliziumoxid-BCP-Komposit in Abhängigkeit vom  $D_p$ -Wert gefunden werden. Hervorzuheben sind die linearen Anordnungen sphärischer Domänen, die als Template für eindimensionale Anordnungen von Metall-NP fungieren können (siehe auch Abb. 2.4). Auch die helicalen Strukturen bei mittleren Porendurchmessern von 31 nm bis 73 nm werden immer wieder in der Literatur aufgegriffen.



**Abbildung 2.3: Entwicklung der Mesostrukturierung eines Siliziumoxid-BCP-Komposits in AAO in Abhängigkeit des Porendurchmessers.<sup>13</sup>**

Die Arbeit von *Wu et al.* macht deutlich, welche Vielzahl an eindimensionalen Mesostrukturen verschiedener Systeme durch die Kombination von BCP und AAO zu einem hierarchischen Templatsystem zugänglich gemacht werden kann.<sup>13</sup> Verschiedene Ansätze hierzu sind mittlerweile in der Literatur beschrieben worden, u. a. die elektrochemische Abscheidung anorganischer Materialien im mesoporösen Siliziumoxid-Gerüst.<sup>13,97-101</sup> Die Erzeugung chiraler, helicaler Mesostrukturen hat ebenfalls großes Interesse hervorgerufen. Viele Arbeiten beschäftigen sich seitdem mit Möglichkeiten, die Bildung helicaler Mesostrukturen in BCP zu erklären und die Händigkeit der entstehenden Mesophasen in verschiedenen BCP und Polymerblends zu kontrollieren. Solche Systeme würden nicht nur auf dem Bereich der chiralen Erkennung, sondern auch für die Verwendung stereoselektiver Template zur Erzeugung helicaler Metallnanostrukturen ein enormes Potential entfalten können.<sup>102-109</sup> In Abb. 2.4 sind zwei Beispiele für eindimensionale Silber-Mesostrukturen aus der Arbeit von *Wu et al.* gezeigt, eine Silber-Doppelhelix (a) und eine zwei- bis dreireihige Kette aus Silberpartikeln (b).

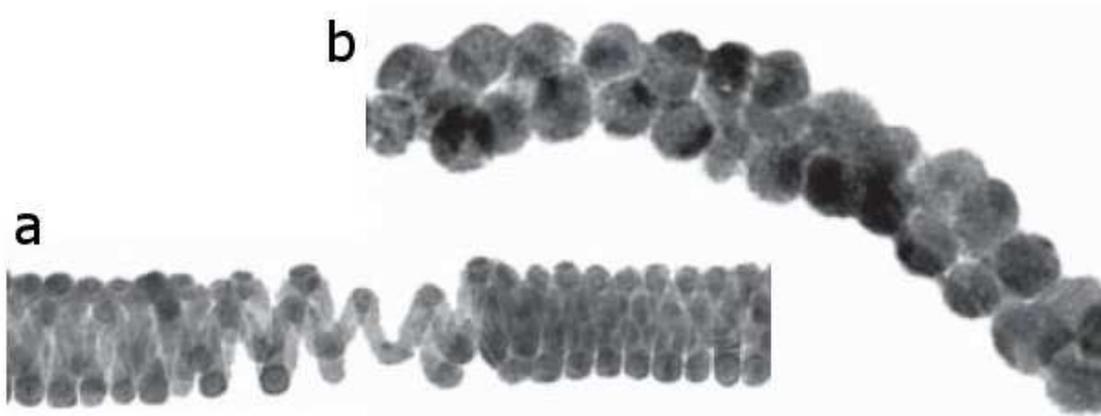


Abbildung 2.4: Silber-Mesostrukturen als Replika des Siliziumoxidgerüsts erhalten durch elektrochemische Abscheidung von Ag in 62 nm weiten AAO Poren (a) und in 28 nm weiten AAO-Poren (b).<sup>13</sup>

#### 2.1.4 Optische Eigenschaften von Gold- und Silber-Nanostrukturen

Die interessanten optischen Eigenschaften von Gold- und Silber-NP waren bereits sehr lange vor anderen Anwendungsmöglichkeiten von Metall-NP, z. B. in Katalyse,<sup>110</sup> Sensorik<sup>111-115,46</sup> und Medizin,<sup>116,117</sup> bekannt. Seit der Antike werden Gold- und Silber-NP zum Färben von Gläsern verwendet. Auch heute stellen Silber und Gold die beiden wichtigsten Materialien auf diesen Gebieten dar, da sich aus ihnen Nanostrukturen relativ einfach darstellen lassen, da sie eine hohe Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen aufweisen und da sie in ihren optischen Eigenschaften besonders herausragen. Die Münzmetalle, also neben Gold und Silber auch das Kupfer, sind die drei Metalle, deren NP (Partikelgrößen ab etwa 2 nm) eine sehr definierte Plasmonenresonanz aufweisen. Plasmonen bezeichnen kohärente Schwingungen der Leitungselektronen eines Metalls. Je nach Beschaffenheit des Metalls (dünner Film, kleine Partikel, nanostrukturierter Film) lassen sich Plasmonen noch in bestimmte Untergruppen einteilen. Ausgedehnte Metalloberflächen zeigen propagierende Plasmonen. Bei kleinen Metallpartikeln und nanostrukturierten Metalloberflächen muss von Partikelplasmonen oder lokalen Oberflächenplasmonen gesprochen werden.<sup>118</sup>

Plasmonen von Metallen können angeregt werden, wenn elektromagnetische Strahlung in einem geeigneten Winkel oder mit geeigneter Polarisierung auf eine Metalloberfläche oder ein Metallpartikel trifft. Der schwingende Feldvektor polarisiert dabei die Oberfläche des Metalls. Im Falle eines propagierenden Plasmons breitet sich die Polarisierung einige Mikrometer über die Oberfläche aus. Bei einem kleinen Partikel werden die zur Verfügung stehenden

Leitungselektronen verschoben und sammeln sich nach kurzer Zeit am Rand des Partikels an, wo sie sich gegenseitig abstoßen. Dadurch bildet sich eine rücktreibende Kraft aus, wodurch das System schwingungsfähig wird. Schwingen die eintreffende elektromagnetische Strahlung und die Dichtefluktuation der Metallelektronen in Phase, befindet sich das System in Resonanz. Die Strahlung der entsprechenden Frequenz wird stark absorbiert. Die Feldintensität direkt auf der Oberfläche des Metalls ist sehr hoch und fällt mit Entfernung von der Oberfläche schnell ab. Dieser Bereich wird als optisches Nahfeld bezeichnet. Zerfall von Plasmonen erfolgt im Wesentlichen durch Dämpfung und Streuung an Kristalldefekten und zu einem kleinen Teil (bis zu maximal 10% bei sehr kleinen Gold-Clustern) in Form von Fluoreszenz.<sup>118,119</sup> Abb. 2.5 stellt schematisch ein abgeplattetes Metall-NP dar, welches sich in Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung befindet.

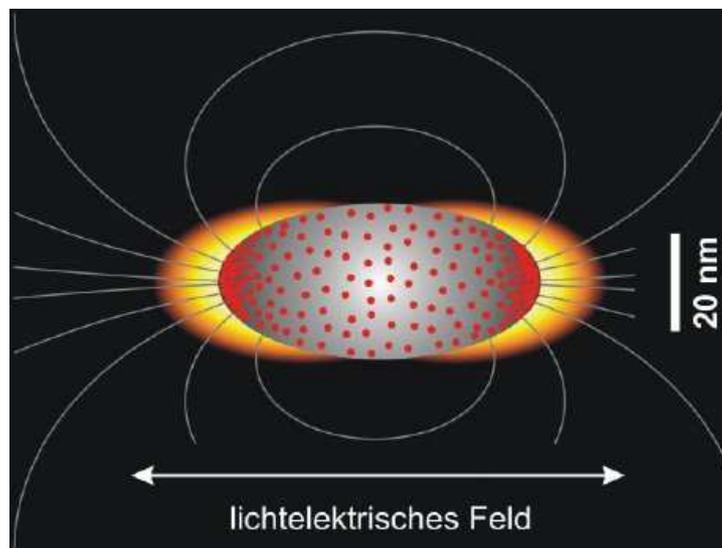


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines metallischen NP in einem lichtelektrischen Feld.<sup>118</sup>

Grundlage für die heutige theoretische Beschreibung der Wechselwirkung von Licht mit Metallpartikeln ist eine Arbeit von *Gustav Mie* aus dem Jahre 1908.<sup>120</sup> Sein Artikel aus den *Annalen der Physik* mit dem Titel „Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen“ beschrieb erstmals präzise, wie kugelförmige Nanopartikel (jedweden Materials) mit elektromagnetischen Wellen wechselwirken. Gemäß *Kreibig* war *Mie* vermutlich auf der Suche nach einer allgemeinen Feldtheorie, die Elektromagnetismus mit Materie verbinden sollte und wollte sich, wie das Wort „trüb“ im Titel seines Beitrags andeutet, primär mit Streueffekten, weniger mit Absorption befassen.<sup>121</sup> *Kreibig* hebt hervor, dass die Gültigkeit von *Mie's* Theorie sehr umfassend und für die gesamte Nanooptik von großer Bedeutung sei.

Seit dem Aufkommen der gezielten Synthesen anisotroper, sphärischer und hierarchisch strukturierter Gold- und Silber-Nanostrukturen sind einige gut ausgearbeitete Übersichtsartikel erschienen, die zum Teil eher anschaulich und zum Teil auch tiefgründiger die Grundlagen der „Nanoplasmonik“ zusammenfassen und einen Ausblick auf die zahlreichen Anwendungsgebiete und das große Potential dieses Forschungsgebiets geben.<sup>37,118</sup> Einen wesentlichen Aspekt auf diesem Gebiet stellen die Parameter dar, welche die Polarisierbarkeit und damit die Lage des Absorptionsmaximums eines Gold-NP beeinflussen können. Dies sind vor allem seine Größe und Form sowie die Dielektrizitätskonstante des ihn umgebenden Mediums. Auch die Anordnung von NP zu Ketten oder zweidimensionalen Gittern kann einen Einfluss auf die Plasmonenabsorption der Partikel ausüben. Für den einfachen Fall eines bezogen auf die Wellenlänge der eintreffenden Strahlung sehr kleinen Partikels (wie in Abb. 2.5 gezeigt) gilt für die Polarisierbarkeit  $\alpha$ .<sup>37</sup>

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}.$$

**Gleichung 2.2**

$R$  bezeichnet den Radius des Partikels,  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums,  $\epsilon_m$  die Dielektrizitätskonstante des Metallpartikels und  $\epsilon_d$  die des umgebenden Dielektrikums.  $\epsilon_m$  und  $\epsilon_d$  sind keine festen Größen, sondern hängen abgesehen von Art und Form des Materials auch von der Wellenlänge ab. Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  und damit die Wechselwirkung des Partikels mit der elektromagnetischen Strahlung ist dann maximal, wenn der Nenner in Gleichung 2.2 minimal ist. Die Resonanzbedingung lautet also  $\epsilon_m = -2\epsilon_d$ . Die Farbe des Partikels wird von der Frequenz bestimmt, welche die Resonanzbedingung erfüllt. Desweiteren wird deutlich, dass eine Änderung von  $\epsilon_d$  den Wert von  $\epsilon_m$  für die Resonanzbedingung ändert. Die lokale Umgebung ist also direkt entscheidend für die Lage der Resonanz. Für kleine Gold-NP liegt die Resonanz im Bereich des grünen Lichts bei einer Wellenlänge von etwa 520 nm, sie erscheinen rot. Silber-NP erscheinen gelb, sie absorbieren violettes Licht einer Wellenlänge von etwa 420 nm. Kupfer-NP erscheinen blass-blau und absorbieren oranges Licht einer Wellenlänge von ca. 570 nm. Wie bereits aus den Erläuterungen zu Gleichung 2.2 hervorgeht, ist das mit den resonanten Moden verknüpfte optische Nahfeld auf ein Volumen beschränkt, das wesentlich kleiner ist als die dritte Potenz der absorbierten Wellenlänge. Diese Tatsache ist u. a. für das große Interesse verantwortlich, das den plasmonischen Materialien entgegengebracht wird. Die Lichtfelder werden durch

Strukturen manipulierbar, die das Abbe-Limit deutlich unterschreiten. Die korrekte theoretische Beschreibung der Plasmonenresonanz von Partikeln, die von der sphärischen Form abweichen oder in der Größe stärker zunehmen, wird deutlich komplizierter, da Modulationen in der Phase und der Amplitude des Plasmons über das gesamte Partikel hinweg aufgrund von Dämpfung und Streuung eine Rolle spielen, und sich auch auf die Lage des Absorptionsmaximums auswirken. Generell gilt, dass bei zunehmender Partikelgröße, auch die Wellenlänge der Plasmonenresonanz zunimmt.<sup>37</sup> Bei Nanostrukturen, die ein Aspektverhältnis ungleich eins aufweisen, wie bei Nanostäben,<sup>122</sup> spaltet somit die Plasmonenresonanz in zwei Moden auf, eine longitudinale (langwellig) und eine transversale (kurzwellig). Bei der Ausbildung von stark facettierten Partikeln, z.B. Würfeln kann es zu einer deutlichen lokalen Feldverstärkung in den Ecken des NP kommen, und zu sehr scharfen Absorptionsbanden.<sup>123</sup> Ähnliches Verhalten wird für sternförmige Gold-NP<sup>124</sup> und Nanoprismen<sup>125</sup> beschrieben. Auch im Falle von Nanodisks bestätigt das Experiment die theoretische Vorhersage zweier Moden, die der Ausbildung von zwei unterscheidbaren ausgezeichneten Achsen des NP entspricht.<sup>126</sup> Abb. 2.6 zeigt Beispiele von Dunkelfeld-Spektren von Gold-NP verschiedener Form, die per Elektronenstrahlolithographie auf Indiumzinnoxid-bedampften Glasträgern hergestellt wurden.<sup>37</sup>

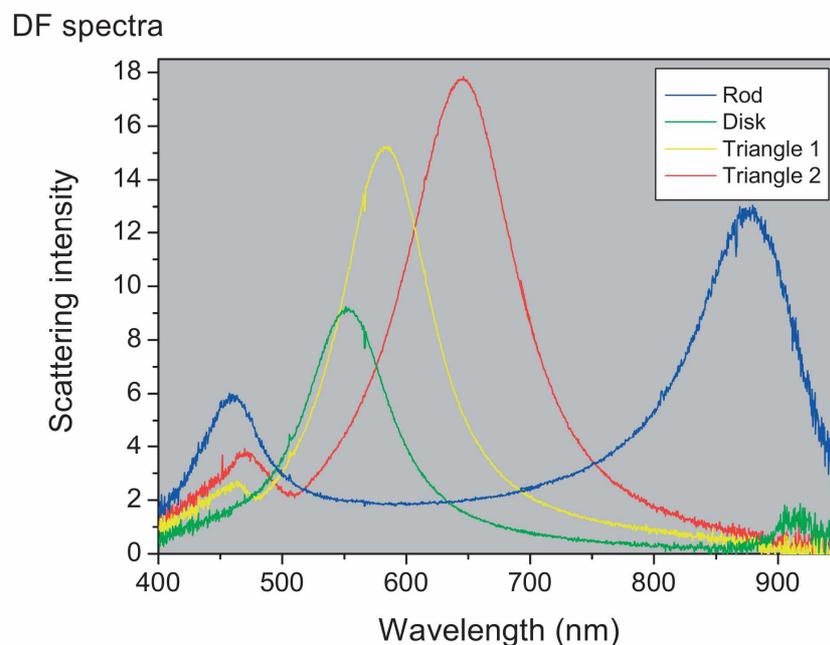


Abbildung 2.6: Dunkelfeld-Spektren von Gold-NP (Größe ca. 30 nm) verschiedener Formen.<sup>37</sup>

Eine weitere Möglichkeit, die Plasmonenresonanz von Gold-NP zu manipulieren, stellt neben der Veränderung der Partikelform die Erzeugung von Kern-Schale-Strukturen dar.<sup>127</sup> Auf diese Weise lässt sich die Resonanzfrequenz durch das gesamte sichtbare Spektrum hindurch

einstellen. Ebenso werden in der Literatur für größere sphärische aber auch stabförmige Partikel, multipolare resonante Moden beschrieben.<sup>128-130</sup> Dies sind höhere Harmonische der zumeist beschriebenen bipolaren Plasmonen, die wiederum andere Frequenzen und Feldintensitätsverteilungen als die bipolaren Moden aufweisen können. Zur theoretischen Vorhersage von Wechselwirkungen der Materie mit Licht werden vor allem numerische Methoden entwickelt.<sup>131-134</sup>

Ebenfalls von großer Bedeutung für die Vielfalt des optischen Verhaltens plasmonischer Materialien sind Strukturen, die sich durch ein-, zwei- oder dreidimensionale Anordnungen von Metall-NP ergeben. Beispielsweise können sehr eng benachbarte NP durch Kopplungen ihrer Nahfelder miteinander wechselwirken. *Krenn et al.* haben zum Beispiel mithilfe eines Photonen-STM einen Vergleich zwischen experimentell bestimmten und theoretisch vorhergesagten Intensitätsverteilungen des Optischen Nahfelds in linearen Ketten von Gold-NP durchführen können.<sup>135</sup> Bei sehr kleinen Abständen zwischen zwei benachbarten Partikeln kommt es im Bereich der Durchdringung der optischen Nahfelder zu sehr hohen Feldintensitäten, sog. „Hot Spots“.<sup>136</sup> Diese können beispielsweise in der SERS bei der Detektion von Einzelmolekülen eine wesentliche Rolle spielen.<sup>46,112</sup> Ein von *Degiron* und *Ebbesen* beschriebener Effekt tritt auf, wenn durch Interaktion zweier verschiedener lokaler Moden eine neue sogenannte Hybrid-Mode entsteht.<sup>137</sup> Eine Selektion der verschiedenen Moden solcher Systeme kann z.B. durch geeignete Polarisation des eintreffenden Lichts parallel oder senkrecht zur Längsachse von Partikelketten erfolgen.<sup>138</sup> Ein sehr ähnliches Verhalten wurde bereits für Nano-Goldhelices vorhergesagt; in helicalen Systemen wurden zudem bereits circularer Dichroismus und ein negativer Brechungsindex theoretisch beschrieben.<sup>102</sup>

### 2.1.5 Herstellung von Gold- und Silber-Nanostrukturen

Kontrolle über Form und Größe von Edelmetall-NP bei „Bottom-Up“-Methoden wird in einer Vielzahl von experimentellen Arbeiten beschrieben. Dazu gehören die Beschreibungen kolloidaler Syntheserouten in wässrigen,<sup>3,6,31,139-146</sup> aber auch nicht-wässrigen Medien<sup>1,147,148</sup> sowie die Erzeugung von Goldnanodrähten in AAO durch die in Abschnitt 1.3 beschriebenen elektrochemischen oder Gasphasenabscheidungsmethoden. Auch die Herstellung von Goldfilmen mit periodisch angeordneten Löchern ist möglich, indem hexagonal-dichtest gepackte Kugeln (z.B. PS-NP) auf einem Substrat als Templat bei der elektrochemischen

Abscheidung des Goldfilms verwendet werden.<sup>149</sup> Ein Überblick über die Möglichkeiten der kolloidalen Synthese von Gold-NP, die optischen Eigenschaften und auch die Anwendungen der so hergestellten Materialien ist bei *Sau et al.* gegeben.<sup>150,151</sup> Die Vorteile dieser Methoden beruhen im Wesentlichen auf der Tatsache, dass sich mittlerweile Gold-NP verschiedener Formen und Größen gezielt und auch einfach herstellen lassen. Meist sind nur wenige Parameter zu variieren und die Ausgangsmaterialien sehr ähnlich. Ebenfalls werden die Mechanismen, nach denen die Bildung der anisotropen NP abläuft, aufgrund der schnell zunehmenden Expertise immer besser verstanden. Jedoch bleibt ein wichtiger Aspekt oftmals unberührt, nämlich das Problem der makroskopischen Anordnung der Produkte, die für zukünftige Anwendungen von großer Bedeutung sein wird. Zwar besteht neben der fernfeldoptischen Messung der Lichtabsorption eines Ensembles kolloidal dispergierter NP auch die Möglichkeit, mithilfe von Mikromanipulatoren in hochauflösenden Mikroskopen einzelne NP zu positionieren und für Charakterisierungen zu kontaktieren, jedoch beschränken sich diese Techniken auf eine relativ geringe Anzahl von Partikeln, die innerhalb einer realistischen Zeitspanne auf einer sehr kleinen Fläche positioniert und untersucht werden können.<sup>37</sup> Die Möglichkeiten, Metallnanostrukturen zumindest innerhalb kleinerer Volumina oder Flächen anordnen zu können, beschränken sich nach wie vor auf die relativ aufwendigen, langsamen und teuren *Top-Down*-Methoden wie die Elektronenstrahlolithographie oder das FIB. Im ersten Fall können mithilfe von Fotomasken geordnete Felder von NP oder Nano-Leiterbahnen erzeugt werden. Per FIB können geregelte Anordnungen nanoskaliger Löcher in Goldfilmen hergestellt werden. Die theoretischen Arbeiten in der Literatur zur Physik präziser und komplexer plasmonischer Materialien werden daher nur durch verhältnismäßig wenige präparative Arbeiten unterstützt. Um sich den innovativen Perspektiven und Eigenschaften der plasmonischen Materialien noch stärker annähern zu können, wären weitere, und vor allem einfache, Verfahren für deren Herstellung von großem Nutzen. Aus diesem Grund versuchen verschiedene Gruppen, Gold- und Silber-NP mithilfe templatgesteuerter Verfahren gezielt zu synthetisieren und anzuordnen. Während im letzten Abschnitt bereits einige dieser Methoden zur Anordnung und Erzeugung von NP-Überstrukturen mithilfe von BCP vorgestellt wurden, sollen an dieser Stelle noch einige weitere Beispiele, speziell zur Erzeugung angeordneter Edelmetall-NP Erwähnung finden. Ein sehr oft gewählter Ansatz, ist die templatgestützte Synthese durch Biomoleküle. *L. Wu et al.* berichten von der Verwendung von Chitosan als Templat für die Erzeugung von NP-Ketten,<sup>152</sup> während bei *M. Wu et al.* Cellulose-Mikrofibrillen zum eindimensionalen Arrangement von Ag-NP eingesetzt wurden.<sup>153</sup> Auch in der Arbeitsgruppe *Schlecht* wird an

der Anordnung von Gold-NP durch Biomoleküle gearbeitet. *Wagner et al.* konnten zeigen, dass induzierte Strukturumwandlungen in Polypeptiden, die an Gold-NP gebunden sind, zur Schaltung von NP-Aggregationen eingesetzt und optisch erfasst werden können.<sup>154</sup> *Sardar* und *Shumaker-Parry* haben eine neue Syntheseroute über unsymmetrisch funktionalisierte Goldkolloide entwickelt, um Gold-NP zu Ketten zu verbinden. Die Strukturen zeigen in Suspension eine transversale und eine longitudinale Plasmonenbande, wobei letztgenannte auf die Kopplung der Plasmonen benachbarter Partikel zurückgeführt wird.<sup>139</sup> Die Gruppe um *Schmid* hat die optischen Eigenschaften eindimensional angeordneter Gold-NP in AAO-Templaten in Abhängigkeit von der Lichtpolarisation untersucht.<sup>155</sup> Dazu wurden *ex-situ* synthetisierte Kolloide in die Poren des AAO infiltriert, aber auch *in-situ*-Synthesen durch thermolytische Zersetzung von  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  innerhalb der AAO-Poren durchgeführt. *Hu et al.* stellen ein Mikroreaktorverfahren vor, welches in einem kontrollierten Prozess Siliziumoxid-Nanodrähte mit regelmäßig eingebetteten Gold-NP liefert.<sup>156</sup> Messungen des elektrischen Widerstands  $R$  an den Siliziumoxidfasern haben gezeigt, dass bei Anregung der Plasmonenresonanz der Gold-NP,  $R$  etwa um den Faktor 5 reduziert werden kann und somit ein optisches Schalten der elektrischen Eigenschaften ermöglicht wird.

Zwei- und dreidimensionale Anordnungen von NP müssen nicht zwangsläufig über templatgesteuerte Synthesen oder aufwendige *Top-Down*-Verfahren hergestellt werden. Ausgehend von monodispersen und zumeist sphärischen NP können hexagonale Schichten und kolloidale Kristalle aus einzelnen NP mithilfe eines sogenannten *Evaporation-Induced-Self-Assembly* (EISA)-Prozesses aufgebaut werden.<sup>1,157-159</sup> Neben einfachen dichtesten Kugelpackungen können sich auch kompliziertere  $\text{AB}_x$ -Strukturen aus verschiedenen NP-Sorten bilden.<sup>160</sup> Für optischen Anwendungen sind vor allem Suprakristalle aus Metall-NP (Au, Ag) und Halbleiter-QD interessant. Triebkräfte für die Bildung der geordneten Kolloidaggregate können Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen einzelnen Partikeln sein, es wurde jedoch auch bereits gezeigt, dass mithilfe unterschiedlich geladener NP elektrostatische Wechselwirkungen zur Erzeugung sehr stabiler Kolloidkristalle genutzt werden können<sup>161</sup>. Positive und negative Ladungen eines NP werden hierbei durch eine geeignete Funktionalisierung der Ligandensphäre des Kolloids erzeugt. Neben der Untersuchung optischer Eigenschaften finden in der Literatur vor allem Betrachtungen niederfrequenter kohärenter Gitterschwingungen in Suprakristallen Erwähnung.<sup>157</sup>

## 2.2 Ergebnisse und Diskussion

Im vorangegangenen Kapitel sind einige Methoden für die Herstellung von Gold- und Silber-NP verschiedener Formen beschrieben worden. Auch zur Erzeugung von NP in ein- und zweidimensionalen Arrangements sind einige Verfahren vorgestellt worden. Diese sogenannten plasmonischen Nanostrukturen weisen besondere optische Eigenschaften auf, die in innovativen Anwendungen eingesetzt werden können.<sup>112,113,162-165</sup> Im ersten Teil dieser Arbeit wurde eine Syntheseroute ausgearbeitet, die die wesentlichen Vorteile verschiedener Methoden in sich vereinigt und in nur wenigen Schritten zu geordneten eindimensionalen Anordnungen von Gold-NP in Polymernanofasern führt. Die Arbeit von *Wu et al.* zur Synthese mesoporöser Siliziumoxid-Nanodrähte (Abschnitt 2.1.3) zeigt, dass Precursoren, in diesem Fall für Siliziumoxid, in Polymerdomänen ähnlicher Polarität gezielt angereichert und anschließend umgesetzt werden können.<sup>13</sup> AAO fungiert dabei als Templat zur Synthese eindimensionaler Nanostrukturen und steuert zugleich die Mikrophasenseparation des Komposits, wobei sich polare Anteile an der hydrophilen Porenwand anreichern und unpolare Anteile Domänen im Inneren der Poren bzw. der Nanodrähte ausbilden. Die Synthesestrategie, die in dieser Arbeit für die Synthese von Au@BCP-Nanofasern eingesetzt wurde, sollte auch die bevorzugte Wechselwirkung der Precursorverbindung mit dem chemisch ähnlichen Polymerblock ausnutzen. Der Unterschied zur Synthese der Siliziumoxidnanodrähte besteht darin, dass ein unpolarer SSP als Quelle für die Gold-NP verwendet wurde. Dieser sollte sich nicht im Bereich der Porenwand, sondern im inneren hydrophoben Block des Polymers anreichern und dort anschließend diskrete NP ausbilden. Abb. 2.7 zeigt schematisch die Synthesestrategie zur Herstellung der Au@BCP-Nanofasern.

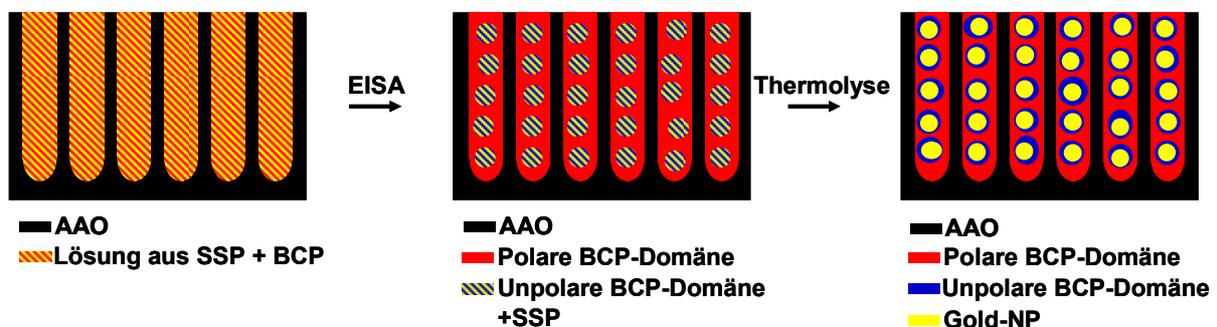


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Synthesestrategie für Au@BCP-Nanofasern. Infiltration einer homogenen Lösung von BCP und SSP in AAO, Verdunsten des Lösungsmittels und Mikrophasenseparation des BCP-SSP-Komposits in einem EISA-Prozess, Thermolyse des Au-SSP in der unpolaren BCP-Domäne.

### 2.2.1 Auswahl des Single-Source-Precursors

Bei der Auswahl einer geeigneten Kombination aus SSP und BCP für das beschriebene Synthesevorhaben spielen mehrere Faktoren eine zentrale Rolle. Da die Erzeugung der Au@BCP-Nanofasern in AAO-Templaten erfolgen soll, muss die Mischung aus SSP und BCP in einem gemeinsamen Lösungsmittel löslich und in die Poren des AAO infiltrierbar sein. Zusätzlich sollte die Polarität bzw. die chemische Beschaffenheit des SSP dergestalt sein, dass das Molekül bevorzugt mit dem unpolaren Block des BCP wechselwirkt. Bei den Temperaturen, die zur Umsetzung des SSP zu elementarem Gold führen, muss das BCP thermisch beständig sein, und die Mesostruktur des Komposits sollte nicht zerstört werden.

Aus einer Reihe literaturbekannter SSP für Gold und Silber<sup>166,167</sup> wurden die von Meyer *et al.* erstmals synthetisierten Mesitylverbindungen des Goldes und Silbers,  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5] \cdot 2 \text{ THF}$  (THF = Tetrahydrofuran) und  $[\text{Ag}_4\text{Mes}_4]$ , ausgewählt, da sie besonders gut auf das erforderliche Profil passen und zudem in einer einfachen Synthese zugänglich sind.<sup>77</sup> Da Gold- und Silbermesitylen zudem bereits für die Synthese kolloidaler NP eingesetzt wurden, ist auch das thermische Verhalten der Verbindungen bereits untersucht und beschrieben worden.<sup>78</sup> In Abb. 2.8 sind die von Meyer *et al.* beschriebenen Syntheserouten für  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5] \cdot 2 \text{ THF}$  und  $[\text{Ag}_4\text{Mes}_4]$  gezeigt.

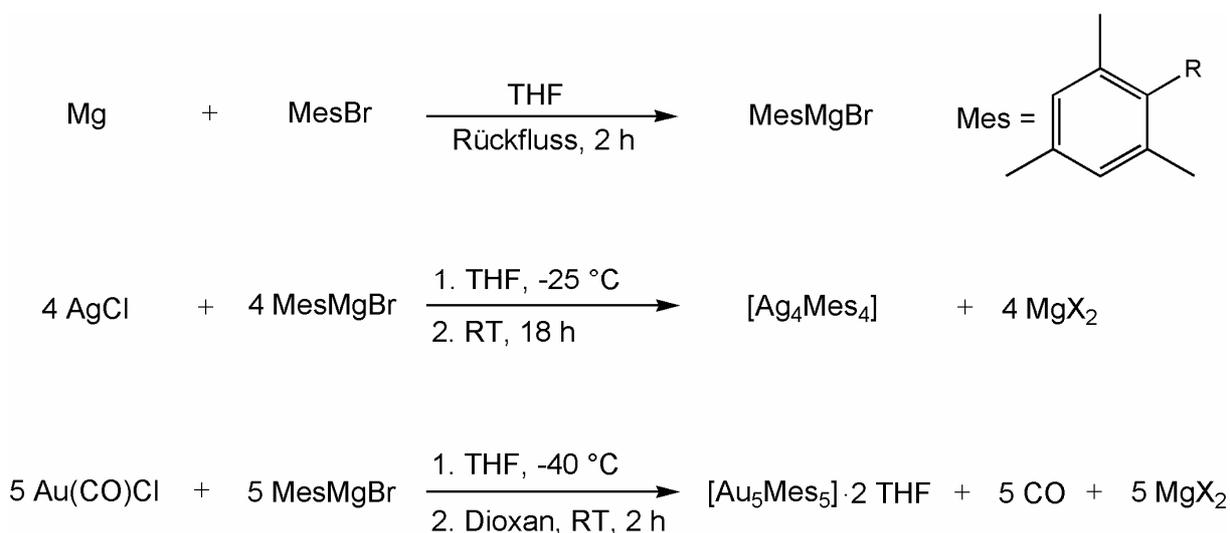


Abbildung 2.8: Syntheserouten für  $[\text{Ag}_4\text{Mes}_4]$  und  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5] \cdot 2 \text{ THF}$  nach Meyer *et al.*<sup>77</sup>

Zur Synthese von  $[\text{Ag}_4\text{Mes}_4]$  wird AgCl bei  $-25 \text{ }^\circ\text{C}$  mit dem Brommesitylen-Grignard-Reagenz umgesetzt und bei RT über Nacht gerührt. Das farblose, kristalline Produkt besteht aus tetrameren  $[\text{AgMes}]$ -Komplexen. Im Falle der Goldverbindung wird  $\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$  als

Gold(I)-Quelle verwendet. Die Reaktion mit dem Brommesitylen-Grignard-Reagenz erfolgt bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nach 2 h Rühren bei RT kann  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]\cdot 2\text{ THF}$  durch Kristallisation als gelber Feststoff erhalten werden. Im Kristall liegen  $[\text{AuMes}_5]$ -Pentamere vor. In Lösung bilden sich für beide Verbindungen Gleichgewichte zwischen der oligomeren Struktur des Kristalls und dimeren Komplexen aus. Die dimere Form ist in beiden Fällen stark begünstigt.

Beide Verbindungen konnten nach der Methode von *Meyer et al.* synthetisiert werden und wurden anschließend auf ihre Löslichkeit in üblichen Lösungsmitteln untersucht. Dabei zeigte sich, dass auskristallisiertes  $[\text{Ag}_4\text{Mes}_4]$  sowohl in THF als auch in Dichlormethan (DCM) und Chloroform schwerlöslich ist und zudem eine hohe Lichtempfindlichkeit aufweist.<sup>77,78</sup>  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]\cdot 2\text{ THF}$ -Kristalle dagegen können in THF, DCM und Chloroform gelöst werden (Löslichkeit ca. 30 mg/mL) und bilden in DCM und Chloroform über mehrere Stunden stabile Lösungen. In THF fällt nach ca. 30 min ein feiner schwarzer Niederschlag aus, was auf die Bildung von elementaren Gold-Partikeln zurückzuführen ist. Die Lösung behält aber noch über mehrere Stunden eine gelbe Farbe. Um Precursor/BCP-Mischungen als Lösungen in die Poren von AAO infiltrieren zu können, ist sowohl eine gute Löslichkeit des Precursors als auch eine ausreichend lange Stabilität gegenüber photolytischer Zersetzung von großer Bedeutung. Daher wurde für die weiteren Untersuchungen und Synthesen  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]\cdot 2\text{ THF}$  als SSP eingesetzt. Da  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]\cdot 2\text{ THF}$  seine Kristall-THF-Moleküle relativ schnell abgibt, wird es im Folgenden nur noch als  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]$  oder Goldmesitylen bezeichnet.

*Bunge et al.* haben  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]$  zur Synthese kolloidaler Gold-NP in Gegenwart eines Liganden eingesetzt und daher die thermische Zersetzung der Verbindung bereits genauer untersucht. Die TGA der Verbindung (Heizrate (HR):  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) zeigt einen ersten Gewichtsverlust zwischen  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , der dem Verlust restlicher THF-Moleküle im Kristallgitter zuzuordnen ist.<sup>78</sup> Zwischen  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  zersetzt sich die Verbindung schließlich zum Metall. Die Beobachtungen von *Bunge et al.* wurden reproduziert und erweitert. Bei der Zersetzung von  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]$  unter Argon in einem Schlenkrohr (HR:  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) kommt es bei einer Temperatur von ca.  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu einer Farbänderung des Feststoffs von gelb nach pink, was auf die Bildung von Gold-NP zurückzuführen ist. Im weiteren Verlauf der Zersetzung bildet sich am kalten Ende des Schlenkrohrs ein farbloser kristalliner Niederschlag. Diese Verbindung konnte per NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie als 2,2',4,4',6,6'-Hexamethylbiphenyl identifiziert werden. In Abb. 2.9 ist die thermische Zersetzungsreaktion des  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]\cdot 2\text{ THF}$  dargestellt.

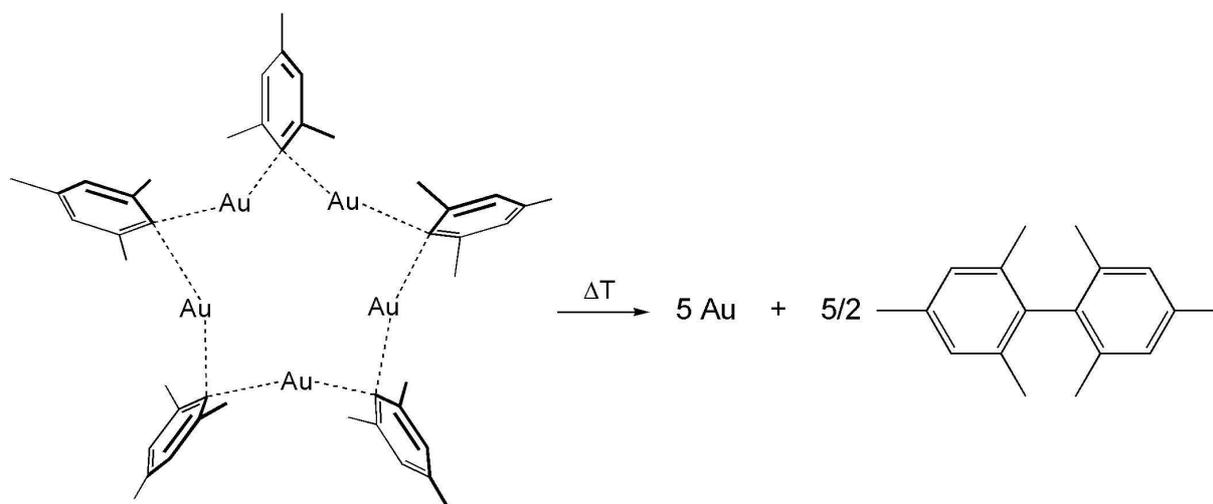


Abbildung 2.9: Schema zur thermischen Zersetzung von  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5] \cdot 2 \text{ THF}$ .

$[\text{Au}_5\text{Mes}_5]$  ist in Abb. 2.9 unter Berücksichtigung der räumlichen Orientierung der pentameren  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]$ -Einheit im Kristall gezeigt. Die THF-Moleküle sind vernachlässigt worden. Die fünf Goldatome sind Teil eines sternförmigen zehngliedrigen Rings aus alternierenden Gold- und Kohlenstoffatomen. Die Ringe bilden in der Kristallstruktur einen Kanal entlang der kristallographischen b-Achse, der durch die unpolaren Mesitylreste nach außen abgeschirmt wird.<sup>77</sup> Diese Betrachtung legt bereits nahe, dass eine Wechselwirkung zwischen Molekülen des  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]$  mit Phenylgruppen des PS als unpolarem Polymerblock gegenüber anderen Wechselwirkungen begünstigt sein könnte. Zudem wird deutlich, dass die zumeist beobachtete lineare Koordination der Goldatome (in Verbindungen des einwertigen Goldes) innerhalb eines Rings nicht exakt gegeben ist. Benachbarte Goldatome sind nur schwach gegeneinander abgeschirmt und die Stabilisierung der pentameren Struktur erfolgt höchstwahrscheinlich zusätzlich über Gold-Gold-Kontakte ( $d^{10}d^{10}$ -Wechselwirkungen benachbarter Goldatome), die in kristallisierten Gold(I)-Verbindungen mit kleinen bis mittelgroßen Liganden oft gefunden werden.<sup>168</sup> Dafür sprechen auch die Au-Au-Abstände im Bereich von 270 pm, die deutlich unter dem Van-der-Waals-Abstand von 340 pm liegen. Ein Kristallisationskeim bzw. Wechselwirkungen, die eine Keimbildung wesentlich erleichtern, sind in der Kristallstruktur des Goldmesitylen bereits vorgebildet und können daher die thermisch oder photolytisch aktivierte Bildung von Goldkristalliten deutlich begünstigen.

Das thermische Verhalten von  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]$  verändert sich leicht mit dem Grad der photolytischen Zersetzung des Precursors. Nach einigen Tagen beginnt die Oberfläche der gelben Kristalle leicht dunkel anzulaufen, was durch die photolytisch aktivierte Bildung von Au(0) erklärt werden kann. Zudem zerfallen die Kristalle durch den Verlust eingelagerter Lösungsmittelmoleküle langsam zu Pulver. Beim Lösen der Verbindung in DCM bildet sich

dennoch auch einige Tage nach Beginn der oberflächlichen Zersetzung noch eine klare gelbe Lösung, aus der erst nach einigen Stunden deutlich sichtbarer schwarzer Niederschlag ausfällt. Die thermische Zersetzung der Verbindung läuft jedoch bei gealtertem Precursor etwas schneller bzw. bereits bei etwas niedrigeren Temperaturen ab.

### 2.2.2 Auswahl des Blockcopolymer

Bei der Auswahl des BCP wurden zunächst verschiedene Ansätze verfolgt. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zu den Mesitylliganden in  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]$  wurde PS als hydrophober Block gewählt. Typische PS-haltige amphiphile BCP sind PS-b-P2VP, PS-b-PEO und PS-b-PMMA. Diese wurden zunächst als mögliche BCP-Template in Betracht gezogen. Die polaren Komponenten können wasserlöslich sein (PEO) oder zumindest in warmem Wasser löslich (P2VP). Die zugehörigen Monomere Ethylenoxid und 2-Vinylpyridin weisen mit Styrol sehr hohe  $\chi$ -Parameter auf (siehe Abschnitt. 2.1.1), so dass in den BCP Mikrophasenseparation mit sehr scharfen Phasengrenzen auftritt. PMMA ist nicht wasserlöslich, dennoch ist der  $\chi$ -Parameter des Monomerpaars Methylmethacrylat/Styrol so hoch, dass es bei geeigneter Zusammensetzung und ausreichend hohem Polymerisationsgrad des BCP zu einer Mikrophasenseparation kommen kann. Aufgrund der Tatsache, dass zur Freisetzung von Nanostrukturen aus AAO das Templatmaterial durch nasschemisches Ätzen entfernt werden muss, können wenige zehn Nanometer dünne Fasern aus wasserlöslichem Polymer beim Entfernen des Templats aufgelöst werden. Lösungsversuche von PS(58.600)-b-PEO(71000) und PS(13800)-b-P2VP(47000) zeigten jedoch, dass Nanofasern aus beiden BCP nicht bei RT in Wasser löslich sind. Es wurden daher zunächst Lösungen von PS(58.600)-b-PEO(71.000), PS(13.800)-b-P2VP(47.000) und PS(10.000)-b-P<sup>i</sup>MMA(46.000) in THF oder DCM hergestellt und mit einer THF- bzw. DCM-Lösung von  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5] \cdot 2 \text{ THF}$  zusammengegeben. P<sup>i</sup>MMA bezeichnet in dieser Arbeit einen PMMA-Block, der zu 95% aus isotaktischem PMMA besteht. Durch die definierte Stereochemie an den Chiralitätszentren der Polymerkette wird die Kettensegmentbeweglichkeit im PMMA-Block erhöht. Die DSC-Kurve des PS(10.000)-b-P<sup>i</sup>MMA(46.000) zeigt Stufen bei 65 °C und 100 °C, die dem Glasübergang des P<sup>i</sup>MMA und des PS zugeordnet werden können und mit den Herstellerangaben (Firma *Polymersource*) übereinstimmen. Der Glaspunkt  $T_G$  des ataktischen PMMA beträgt 105 °C und liegt damit 40 °C über dem Wert für P<sup>i</sup>MMA.<sup>92</sup> Für den Phasenseparationsprozess in den beiden BCP bedeutet dies, dass die Einstellung des

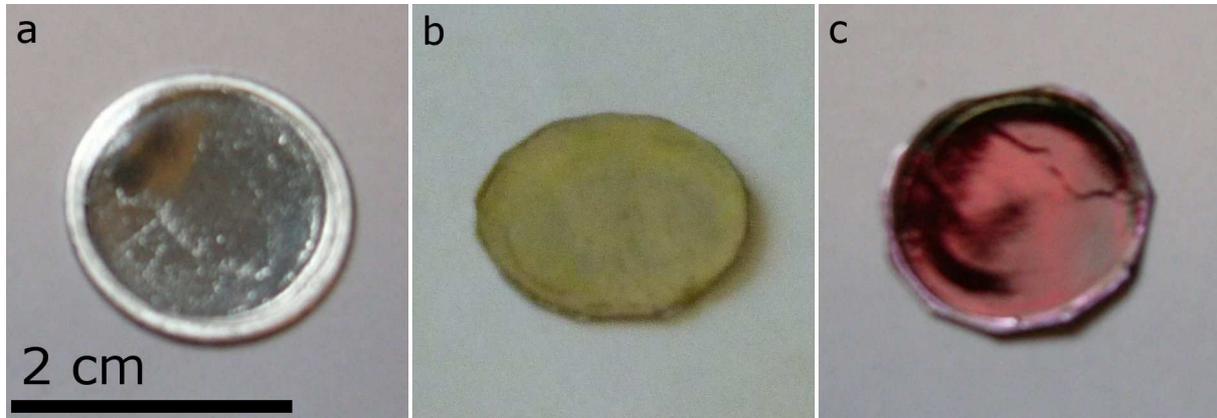
thermodynamischen Gleichgewichts im Falle des PS(10.000)-b-P<sup>i</sup>MMA(46.000) weniger Aktivierungsenergie erfordert und gegenüber BCP mit ataktischem PMMA-Block kinetisch begünstigt ist.

Mischungsversuche von  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5] \cdot 2 \text{ THF}$  mit PS-b-PEO in THF führen zu einer unmittelbaren Dunkelfärbung der Lösung. Nach wenigen Sekunden fällt feiner dunkler Feststoff aus. Dies deutet auf eine schnelle Bildung großer Goldpartikel hin. PS-b-PEO wurde daher nicht für weitere Synthesen verwendet. Beim Lösen von  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]$  und PS-b-P2VP in DCM entfärbt sich die Lösung zunächst innerhalb von 30 min und nimmt anschließend eine pinke bis violette Farbe an. Diese Lösung ist dann über Tage stabil. Das Molekül zersetzt sich also zunächst in Gegenwart des Polymers, anschließend bildet sich eine stabile Dispersion von Gold-NP. Eine solche Mischung wurde zur Infiltration von AAO verwendet. Es bildeten sich jedoch nur ungeordnete Strukturen.

Beim Lösen von PS-b-P<sup>i</sup>MMA und  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]$  in DCM und THF bilden sich stabile gelbe Lösungen. Nach 30 min beginnt aus THF-Lösungen ein schwarzer Feststoff auszufallen. Lösungen in DCM sind über mehrere Stunden stabil. Mischungen in beiden Lösungsmitteln wurden zur Infiltration verwendet und führen zu geordnet strukturierten Au@BCP-Nanofasern. Um die Bedeutung des BCP für die Bildung regelmäßig aufgebaute Kompositfasern zu illustrieren, wurden auch Synthesen mit den Homopolymeren durchgeführt. Die Stabilität des SSP veränderte sich sowohl in PS ( $M_n = 170.000$ ) als auch in PMMA ( $M_n = 90.000$ ) nicht gegenüber dem BCP. Zwei exemplarische TEM-Aufnahmen resultierender Nanofasern aus THF-Lösung sind im Anhang (Abb. 10.1) gezeigt. PMMA-Nanofasern (Abb. 10.1a) enthielten stark polydisperse und ungeordnete NP, was auf die klare Entmischungstendenz von PMMA und  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]$  zurückzuführen ist. In PS bildeten sich ausschließlich sehr kleine, fein verteilte NP (Abb. 10.1b). Dies stützt die Annahme, dass zwischen  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]$  und PS gute Mischbarkeit besteht und zeigt deutlich, dass die Thermolyse des Precursors in einem amphiphilen BCP erfolgen muss, wenn sich geordnete Strukturen bilden sollen. Weiterführende Experimente zur Bildung von BCP-Nanofasern mit geordneten Anordnungen von Gold-NP wurden daher, wenn nicht anders erwähnt, mit Lösungen aus  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]$  und PS(10.000)-b-P<sup>i</sup>MMA(46.000) in DCM durchgeführt. Die Kombination aus DCM und PS-b-P<sup>i</sup>MMA weist nur ein geringes Maß an Lewis-Basizität auf. Wie vor allem die Experimente mit PS-b-PEO, PS-b-P2VP und THF als Lösungsmittel zeigen, begünstigen starke Elektronendonoren offensichtlich die lichtinduzierte Zersetzung des Gold-Precursors und führen zu einer schnellen Bildung des Metalls.

### 2.2.3 Herstellung und Charakterisierung von Au@PS-b-P<sup>t</sup>MMA-Nanofasern

Für die Synthese der Nanofasern wurden möglichst konzentrierte Lösungen des BCP und des SSP miteinander vermischt. Die AAO-Template wurden dann in einem geschlossenen Glasgefäß mindestens 2 h in die Lösungen gelegt, bevor das Lösungsmittel langsam an Luft verdampft wurde. Die mit der Precursor/Polymer-Mischung befüllten AAO-Template wurden anschließend von eingetrockneten Resten der Precursorlösung gereinigt und unter verschiedenen Bedingungen in Argonatmosphäre thermolysiert, um Gold-NP aus dem Precursor zu erzeugen. Es hat sich gezeigt, dass die DCM-Lösungen von  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]$  keine akute Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit und nur geringe Lichtempfindlichkeit aufweisen. Luftkontakt wurde daher nur bis zum Verdampfen des DCM nach der Infiltration und während der Thermolyse strikt vermieden. Lichtkontakt wurde während der gesamten Synthese bis zur Thermolyse minimal gehalten. Nach der vollständigen Thermolyse des SSP wiesen die AAO-Template eine tiefrote Farbe auf. In Abb. 2.10 sind Digitalaufnahmen eines AAO-Templats vor (a) und nach (b) der Infiltration mit der Polymer/ $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]$ -Mischung sowie nach der Thermolyse des Precursors gezeigt (c).

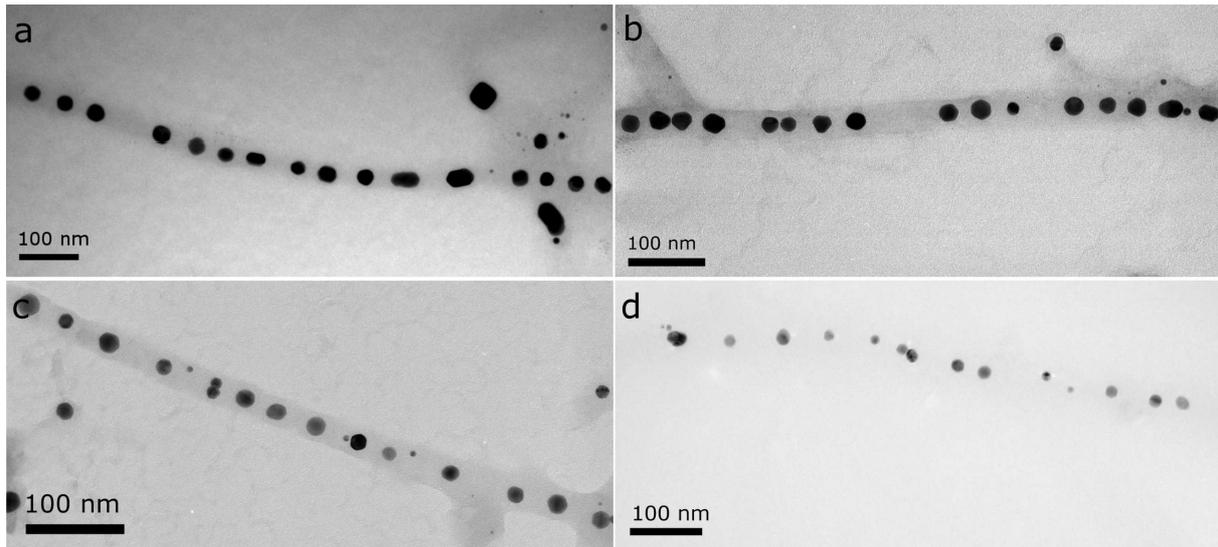


**Abbildung 2.10:** AAO-Template ( $D_p = 35 \text{ nm}$ ) vor der Infiltration von  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5] \cdot 2 \text{ THF}$  und BCP (a), nach der Infiltration (b) und nach der Thermolyse zu Gold-NP (c). Der Durchmesser der Template beträgt etwa 2 cm.

Für die TEM-Untersuchung der entstandenen Nanofasern mussten diese aus den AAO-Template freigesetzt werden. Dazu wurde zunächst das Aluminiumsubstrat in salzsaurer  $\text{CuCl}_2$ -Lösung (dem sogenannten *green dip*) entfernt und anschließend das verbliebene AAO in 15 gew% KOH-Lösung (gew%: Gewichtsprozent) aufgelöst. Nach Entfernung des Templates lagen die Nanofasern als faserige Agglomerate in alkalischer Suspension vor. Durch kurze Ultraschallbehandlung wurden die Fasern fein suspendiert, so dass im Falle vollständig thermolysierter Produkte eine tiefrote Suspension erhalten wurde. Die Fasern wurden durch

Zentrifugation und Resuspendieren in entionisiertem Wasser solange gereinigt, bis der wässrige Überstand neutral war. Um eine zu starke und irreversible Agglomeration der Fasern zu vermeiden, wurde nur wenige Minuten bei niedriger Drehzahl zentrifugiert (2500 U/min, 10 min). Zur Charakterisierung der Produkte per TEM wurde ein 10  $\mu$ L-Tropfen der aufgereinigten wässrigen Suspension auf ein TEM-Grid getropft und vollständig eingedampft. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zu Optimierungszwecken Thermolysen des Goldmesitylen/BCP-Komposits in AAO mit variierenden mittleren Porendurchmessern, in verschiedenen SSP:BCP-Verhältnissen und mit verschiedenen Temperaturprofilen durchgeführt. Die besten Resultate wurden in 35 nm weiten Poren, mit einem SSP-Anteil im Bereich von ca. 30-60 Gewichtsprozent (gew%) und in einem zweistufigen Thermolyseschritt erhalten. Dabei wurde die Temperatur zunächst mit 10 °C/min von RT auf 120 °C erhöht. Bei dieser Temperatur, die 55 °C über dem Glaspunkt von P<sup>1</sup>MMA und 20 °C über dem Glaspunkt von PS liegt, wurde die Probe 20 min gehalten. Dieses Temperaturprofil wurde ausgewählt, um bereits vor Beginn der Precursorersetzung eine Phasenseparation des Precursor/BCP-Komposits herbeizuführen. Anschließend wurde die Temperatur wiederum mit 10 °C/min auf 200 °C erhöht und 1 min gehalten. Darauf wurde die Probe sofort aus dem Ofen entfernt und auf RT abgekühlt. Unter diesen Bedingungen wurden BCP-Nanofasern erhalten, die ausgedehnte Bereiche mit regelmäßig angeordneten Gold-NP aufweisen. Daneben lagen auch einige Polymerfasern ohne oder mit nur vereinzelt eingebetteten NP vor. In Abb. 2.11a-c sind einige TEM-Aufnahmen von Bereichen mit geordneten linearen Anordnungen von Gold-NP gezeigt. Der mittlere Partikeldurchmesser beträgt  $26 \pm 5$  nm. Die Partikel sind durch eine im Mittel  $19 \pm 4$  nm dicke Polymerschicht voneinander getrennt. Die Mehrzahl der Nanopartikel weist eine Facettierung auf und besitzt keine elongierte, sondern quasi-sphärische Form.

Auch ohne die isotherme Thermolysstufe bei 120 °C konnten lineare Anordnungen von Gold-NP in den Polymerfasern hergestellt werden (Abb. 2.11d). Die Probe wurde dabei in einem Schritt (HR: 10 °C/min) von RT auf 200 °C erwärmt. Die resultierenden NP weisen kleinere mittlere Durchmesser ( $21 \pm 5$  nm) und größere Abstände auf ( $29 \pm 8$  nm). Die Dispersität der mittleren Partikelgröße und des mittleren Abstands sind allerdings gegenüber den stufenweise thermolysierten Proben deutlich erhöht. Der Durchmesser der Nanofasern entspricht dem Porendurchmesser des verwendeten AAO. Allerdings ist die Polymermatrix in manchen Aufnahmen schwer erkennbar oder bereits leicht aufgeschmolzen, da das Polymer, insbesondere das PMMA, keine ausreichend hohe Stabilität gegenüber dem Elektronenstrahl aufweist.



**Abbildung 2.11:** TEM-Aufnahmen von linear angeordneten Gold-NP in PS-P<sup>i</sup>MMA-Nanofasern, die aus AAO mit einem mittleren Porendurchmesser von 35 nm freigesetzt wurden; SSP-Anteil 33 % in (a), 42 % in (b), 33 % in (c) und 45 % in (d); Thermolyse mit 10 °C/min von RT auf 200 °C und 20 min isotherm bei 120 °C (a)-(c) und mit 10 °C/min von RT auf 200 °C (d).

Bei Variation des Verhältnisses von BCP zu SSP bei der Thermolyse wurden keine wesentlichen strukturellen Veränderungen in den resultierenden Kompositfasern beobachtet. Geordnete Kompositnanofasern entstanden bei SSP-Anteilen von etwa 30 gew% bis 60 gew%. Aus dem Vergleich von TEM-Aufnahmen von Nanofasern, bei deren Synthese SSP und BCP in verschiedenen, jedoch im oben genannten Bereich liegenden Verhältnissen eingesetzt wurden, können aus den mittleren Partikeldurchmessern und -abständen keine Unterschiede bzw. Trends abgeleitet werden. Bei einer Verdopplung des Volumens einer festen Anzahl monodisperser NP müsste der Radius um den Faktor 1,26 zunehmen. Die Tatsache, dass sich dieser Trend nicht aus den TEM-Aufnahmen ergibt, deutet an, dass der Bildungsmechanismus der NP nicht alleine auf eine Anreicherung und Zersetzung des SSP in den unpolaren BCP-Domänen zurückgeführt werden kann. In diesem Falle müsste deren Volumen bei Erhöhung der SSP-Konzentration zunehmen und zu größeren Partikeln führen. Ein erster möglicher Erklärungsansatz dafür, wo sich das zusätzliche Metall bei Proben mit relativ hohem initialen Precursorgehalt befindet, besteht darin, dass sich das Precursormaterial bzw. die Gold-NP nach der Synthese auf einen größeren Teil der Probe verteilen könnten. Es würden somit, anstelle von größeren, mehr Gold-NP gebildet werden.

Bei der Synthese von Nanofasern mit SSP-Anteilen von weniger als 30 % können in TEM-Aufnahmen keine geordneten Ketten von Gold-NP mehr beobachtet werden. Es bilden sich vereinzelte Gold-NP in den Fasern aus. Ein SSP-Anteil von mehr als 60 % wurde nicht eingesetzt, da bei Konstanthalten der Lösungsmittelmenge die Löslichkeit des [Au<sub>5</sub>Mes<sub>5</sub>]

überschritten wurde. Weitere Zugabe von Lösungsmittel führte zu einer Abnahme der BCP-Konzentration und somit zu kürzeren Nanofasern.

Eine weitere Charakterisierung der in den Fasern eingebetteten NP erfolgte per RPD und HRTEM.

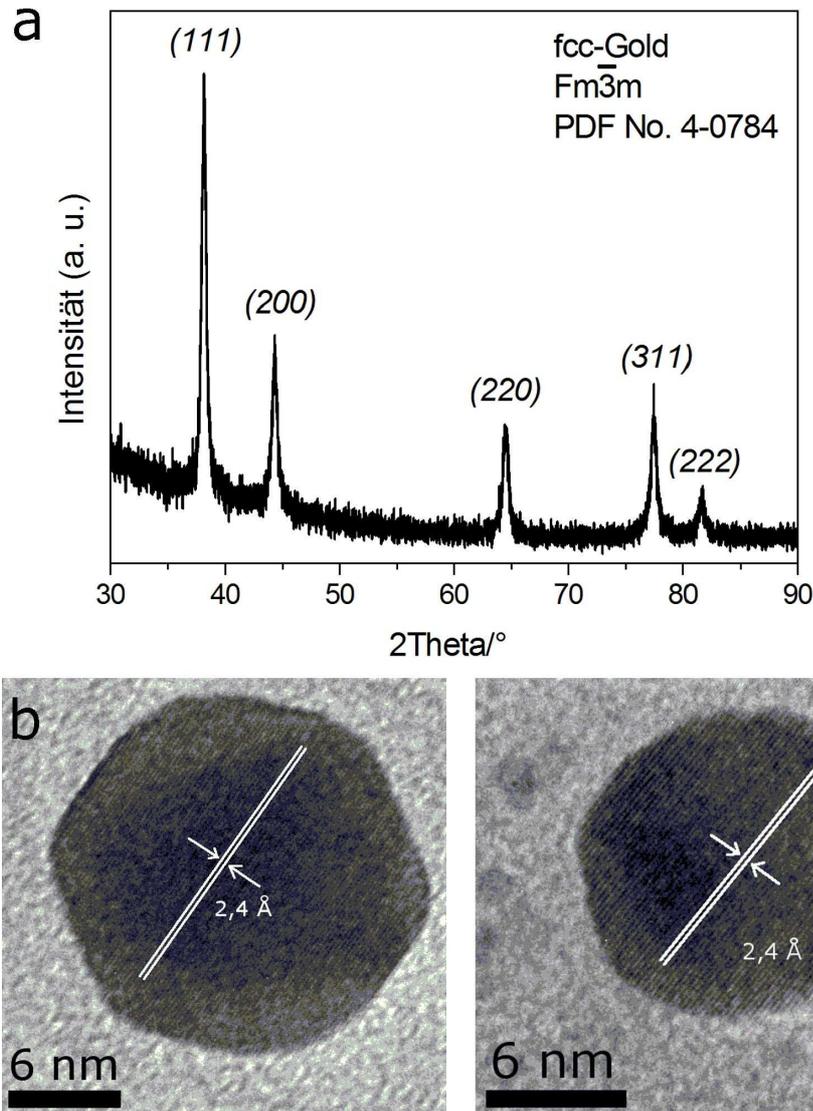
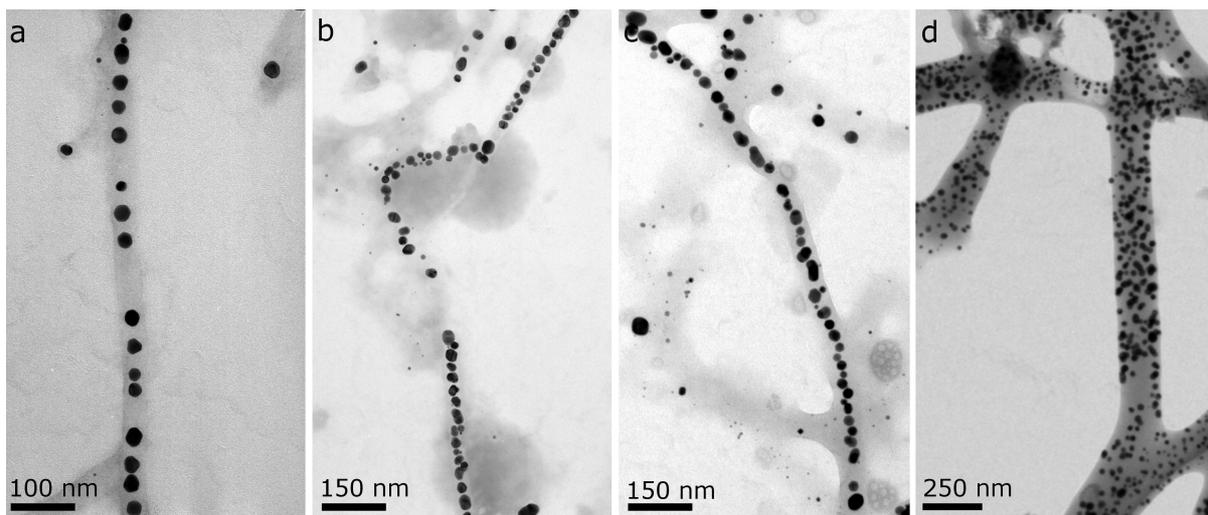


Abbildung 2.12: (a) RPD von freigesetzten Au@PS-PiMMA-Nanofasern erhalten aus einer SPP/BCP-Mischung mit 33 % Precursor-Anteil bei einem mittleren AAO-Porendurchmesser von 35 nm; (b) HRTEM-Aufnahmen von Gold-NP in Au@PS-PiMMA-Nanofasern. Die Gitterabbildungen zeigen (111)-Netzebenen von fcc-Gold.

Abb. 2.12a zeigt ein RPD von Kompositfasern, die in 35 nm weiten Poren durch zweistufige Thermolyse hergestellt wurden. Für die Messung wurden die Fasern aus dem Templat freigesetzt, gewaschen und aus einer hochkonzentrierten Suspension in Ethanol auf einer RPD-Trägerfolie eingedampft. Die Reflexe der Probe konnten für kubisch-flächenzentriertes (engl.: fcc = *face-centred cubic*) Gold indiziert werden (PDF No. 4-0784). Aus der

Halbwertsbreite des intensivsten Reflexes wurde mithilfe der Debye-Scherrer-Gleichung der Partikeldurchmesser abgeschätzt.<sup>42</sup> Der erhaltene Wert von 25 nm steht in guter Übereinstimmung mit dem aus TEM-Aufnahmen ermittelten Wert. Die Verbreiterung der Reflexe ist gleichmäßig und liefert keinen Hinweis auf eine Formanisotropie der NP. In Abb. 2.12b sind hochaufgelöste TEM-Aufnahmen von in Fasern eingebetteten NP aus zwei verschiedenen Proben gezeigt. In beiden Fällen konnte der aus den Aufnahmen ermittelte Gitterebenenabstand den  $(111)$ -Netzebenen in fcc-Gold zugeordnet werden ( $d = 2,4 \text{ \AA}$ ).

Zur Untersuchung des Einflusses des AAO-Porendurchmessers auf die Struktur der resultierenden Kompositnanofasern wurden Proben einer konstanten SSP/BCP-Zusammensetzung in AAO-Templaten mit verschiedenen mittleren Porendurchmessern infiltriert und simultan thermolysiert. Die Porendurchmesser betragen 25 nm, 35 nm, 45 nm, 50 nm, 60 nm, 75 nm und 180 nm. Abb. 2.13 zeigt exemplarische TEM-Aufnahmen der erhaltenen Produkte für 35 nm (a), 60 nm (b), 75 nm (c) und 180 nm (d).



**Abbildung 2.13:** TEM-Aufnahmen von Gold-NP in PS-P<sup>i</sup>MMA-Nanofasern, die aus AAO mit einem mittleren Porendurchmesser von (a) 35 nm, (b) 60 nm, (c) 75 nm und (d) 180 nm freigesetzt wurden. Der SSP-Anteil betrug 42 %.

Geordnet strukturierte Nanofasern konnten für Porendurchmesser von 35 nm bis 75 nm erhalten werden. Im Falle von 25 nm weiten Poren entstanden nur ungeordnete Strukturen. Zudem aggregierten die Nanofasern sehr stark bei der Freisetzung aus dem Templat. Es ist anzunehmen, dass für PS(10.000)-b-P<sup>i</sup>MMA(46.000) in 25 nm weiten Poren nicht ausreichend Raum zur Ausbildung einer Dömanenstruktur zur Verfügung steht. Auch in 180 nm weiten Poren bildeten sich nur unregelmäßig angeordnete Gold-NP aus. Bei mittleren Porendurchmessern von 35 nm bis 75 nm zeigen die TEM-Aufnahmen geordnete Bereiche. Bereits ab mittleren Porendurchmessern von 45 nm treten neben den eindimensional

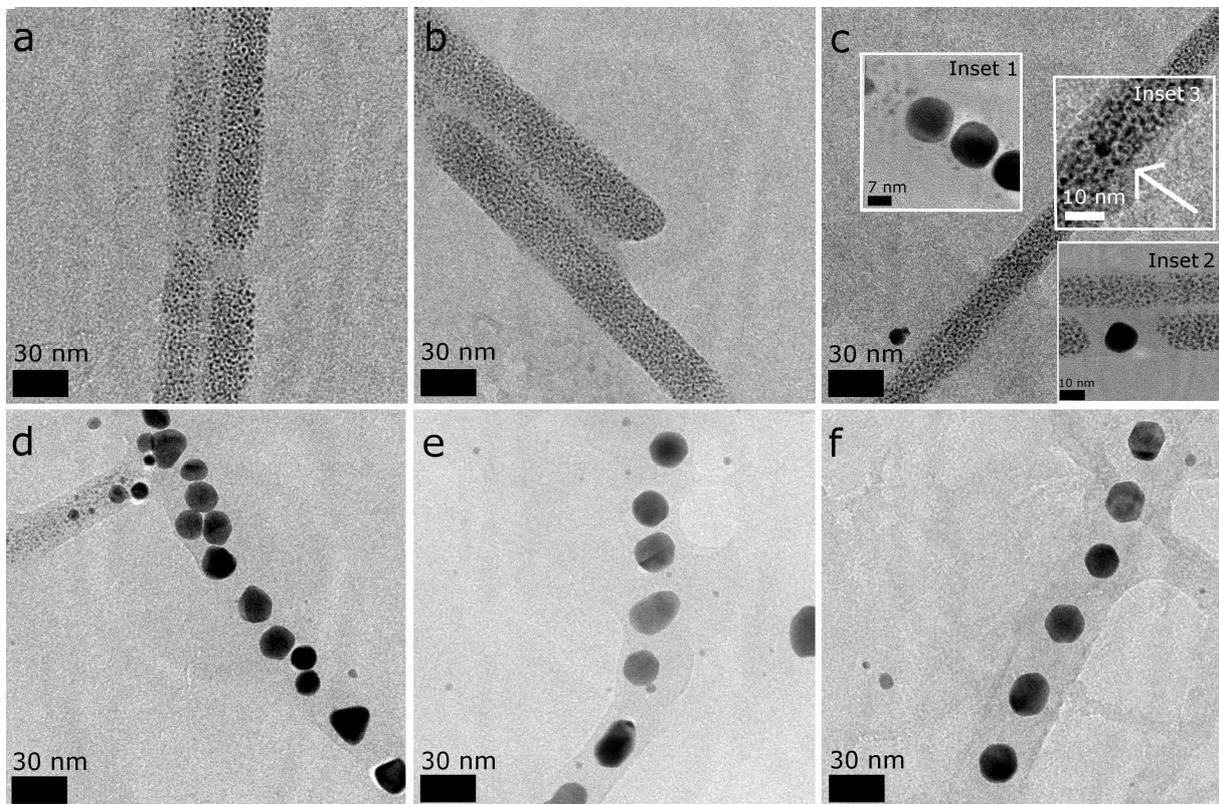
angeordneten NP-Ansammlungen auch Fasern auf, in denen NP mit erhöhter Größendispersität in dicht gepackten Arrangements und nebeneinander vorliegen. Bei weiterer Zunahme des Porendurchmessers bilden sich diese Strukturen vermehrt aus. Jedoch finden sich auch in Fasern aus 75 nm weiten Poren noch wenige eindimensionale Anordnungen einzelner Partikel mit regelmäßigen größeren Abständen. Insgesamt weisen diese Proben eine deutlich höhere Dispersität auf als die 35 nm-Proben. Die Resultate deuten stark daraufhin, dass sich bei zunehmendem Porendurchmesser weitere mögliche Bildungsmechanismen für die NP ergeben. Als Ursache hierfür kommt im Wesentlichen das veränderte Raumangebot für die Mikrophasenseparation des BCP in Frage, das durch den Porendurchmesser des AAO vorgegeben wird. Das Oberfläche:Volumen-Verhältnis der Fasern nimmt zudem mit steigendem Porendurchmesser ab. Unter der Voraussetzung, dass PMMA aufgrund seiner höheren Affinität zur AAO-Porenwand vorzugsweise die Oberfläche der Fasern bildet, nimmt also der PMMA-Anteil im Volumen der Nanofasern mit steigendem Porendurchmesser zu. Auch hierdurch ergeben sich veränderte thermodynamische Bedingungen für die Phasenseparation des BCP und die Bildung der Gold-NP, wenn der AAO-Porendurchmesser größer wird.

#### **2.2.4 Der Bildungsmechanismus von Au@PS(10.000)-b-P<sup>i</sup>MMA(46.000)-Nanofasern**

Die Strukturierung der aus Goldmesitylen und BCP in AAO hergestellten Nanofasern hängt entscheidend von der Wechselwirkung des BCP mit dem Precursor und dem Porendurchmesser des AAO ab. Sehr einheitlich strukturierte Kompositfasern wurden aus Goldmesitylen und PS(10.000)-b-P<sup>i</sup>MMA(46.000) in AAO mit einem mittleren Porendurchmesser von 35 nm erhalten. Um den Bildungsmechanismus der Au@PS-b-P<sup>i</sup>MMA-Nanofasern nachzuvollziehen und die Rolle des BCP zu illustrieren, wurden Thermolysen von [Au<sub>5</sub>Mes<sub>5</sub>]/PS-b-P<sup>i</sup>MMA-Mischungen in 35 nm-AAO durchgeführt und zu verschiedenen Zeitpunkten unterbrochen. Die intermediär gebildeten Produkte wurden dann per TEM und SERS untersucht.

*Transmissionselektronenmikroskopie*

Abb. 2.14 zeigt repräsentative TEM-Aufnahmen von Au@PS-b-P<sup>i</sup>MMA-Nanofasern, die zu verschiedenen Zeitpunkten der Thermolyse aus dem Ofen entfernt wurden. Thermolysiert wurde eine Mischung aus [Au<sub>5</sub>Mes<sub>5</sub>] und PS-b-P<sup>i</sup>MMA mit einem SSP-Anteil von 42%. Die Thermolyse erfolgte in zwei Stufen bis 200 °C mit einer HR von 10 °C/min. Bei 120 °C wurde die Temperatur 20 min konstant gehalten. Proben wurden entnommen vor Beginn der Thermolyse (Abb. 2.14a), nach 3 min bei 120 °C (b), nach 20 min bei 120 °C (c) und jeweils 1 min nach Erreichen von 150 °C (d), 180 °C (e) und 200 °C (f).



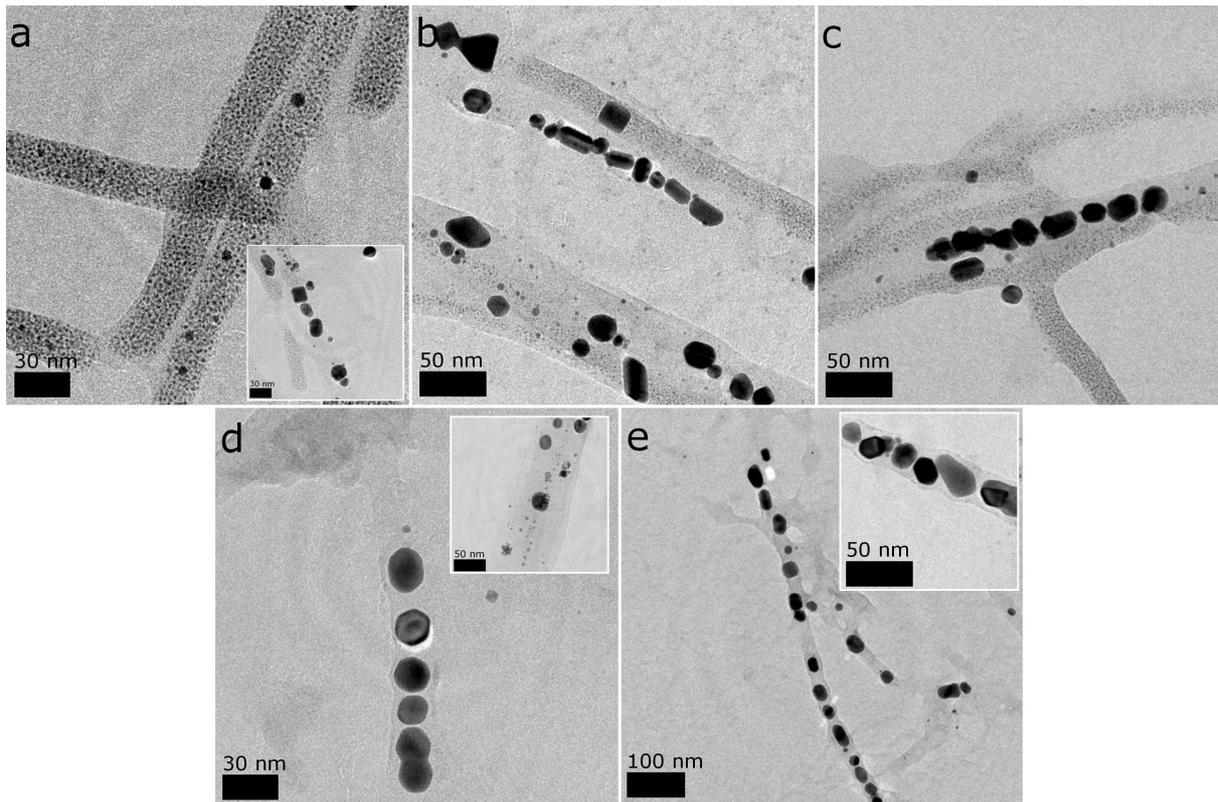
**Abbildung 2.14:** TEM-Aufnahmen von Au@PS-b-P<sup>i</sup>MMA-Nanofasern in verschiedenen Stadien der zweistufigen Thermolyse; (a) vor der Thermolyse; (b) nach 1 min bei 120 °C; (c) nach 20 min bei 120 °C; (d) nach 1 min bei 150 °C; (e) nach 1 min bei 180 °C; (f) nach 1 min bei 200 °C. SSP-Anteil 42%, D<sub>p</sub> von AAO = 35 nm.

Vor Beginn der Thermolyse (Abb. 2.14a) besteht die Probe aus sehr langen Polymerfasern, in die nanoskaliges feinkörniges Material eingebettet ist. Die AAO-Membran weist noch keine Rotfärbung auf. Nach 3 min bei 120 °C ist zwar bereits eine schwache Pinkfärbung des AAO zu erkennen, jedoch weisen die Nanofasern im TEM die gleiche Gestalt auf wie vor der Thermolyse (Abb. 2.14b). Nur an sehr wenigen Stellen sind erste kleine Gold-NP identifizierbar. SAED-Experimente an den Fasern liefern in beiden Fällen noch keine

diskreten Reflexe oder Debye-Scherrer-Ringe, was darauf hindeutet, dass noch unzersetztes  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]$  oder sehr kleine ( $< 2 \text{ nm}$ ) Gold-NP vorliegen. Die Anwesenheit von Gold konnte per EDX nachgewiesen werden. 20 min nach Erreichen der  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  sind die Template deutlich erkennbar pink gefärbt, was bedeutet, dass sich bereits einige größere Gold-NP gebildet haben. TEM-Aufnahmen der Fasern zeigen verschiedene Stadien der Thermolyse (Abb. 2.14c). Der Großteil der Fasern enthält nach wie vor feinkörniges Precursormaterial oder sehr kleine Goldcluster. Es ist jedoch erkennbar, dass sich am Rand einer Vielzahl von Fasern eine dünne Schicht oder Hülle gebildet hat, die kein Precursormaterial enthält. Ein solcher Bereich ist in *Inset 3* in Abb. 2.14c vergrößert dargestellt und mit einem Pfeil gekennzeichnet. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass PMMA während des Thermolyseprozesses beginnt, zur Porenwand zu segregieren und sich im Inneren der Fasern eine PS- und Goldmesitylen-reichere Domäne bildet. Somit wird auch die Tendenz erhöht, dass Gold-NP verstärkt im Inneren der Faser gebildet werden. An einigen Stellen finden sich bereits in die Fasern eingebettete Gold-NP, in deren Umgebung die Polymermatrix an Precursormaterial verarmt ist (*Inset 1* in Abb. 2.14c). Auch einige wenige Bereiche mit mehreren NP auf engem Raum haben sich ausgebildet (*Inset 2* in Abb. 2.14c). In Abb. 2.14d sind repräsentative Aufnahmen einer Kompositfaser bei  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  gezeigt. Der Großteil der Probe besteht aus Fasern, die dicht gepackte Ketten polydisperser und oft nicht-sphärischer NP aufweisen. Nur noch wenige Fasern enthalten unzersetztes Precursormaterial und zeigen Ketten von NP mit größeren Abständen wie in den bereits beschriebenen Endprodukten. Während des Temperaturschritts von  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  ist die Zersetzungsreaktion schnell und beinahe vollständig abgelaufen. Ein großer Teil der Nanofasern ist während dieses Thermolyseschritts in kürzere Teile gespalten worden. Es ist davon auszugehen, dass in diesem Temperaturbereich sowohl weiteres Wachstum bereits existierender Goldkeime als auch die Bildung und sofortige Reifung neuer Partikel stattgefunden hat. Fasern, die auf  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und dann freigesetzt wurden sind in Abb. 2.14e gezeigt. Die Probe weist nun deutlich weniger dicht gepackte NP-Ketten auf. Dafür haben sich bereits einige lineare Anordnungen einzelner NP mit regelmäßigen und größeren Abständen gebildet. Die Dispersität der NP-Größe und -Form hat abgenommen und die mittlere Partikelgröße ist leicht angestiegen. Dieser Trend setzt sich zum Ende der Thermolyse hin fort. Die Probe bei  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  weist noch geringere Partikeldispersität auf. Dicht gepackte Ketten aus NP sind kaum noch vorhanden.

Der Thermolyseschritt zwischen  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  läuft sehr schnell ab. Auch die Reifung der Partikel zwischen  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  bringt eine starke Veränderung der Probe mit sich.

Anhand einer SSP/BCP-Mischung mit 47% Precursor-Anteil wurde der Ablauf der Thermolyse in diesem Temperaturbereich noch genauer untersucht. Die HR betrug wiederum 10 °C/min. Proben wurden nach 20 min bei 120 °C und jeweils 1 min nach Erreichen einer Temperatur von 130 °C, 140 °C, 150 °C, 160 ° und 170 °C entnommen und für die TEM präpariert. Repräsentative TEM-Aufnahmen der Nanofasern mit Ausnahme der ersten Probe (120 °C/20 min) sind in Abb. 2.15 gezeigt.



**Abbildung 2.15:** TEM-Aufnahmen von Au@PS-PiMMA-Nanofasern in verschiedenen Stadien der Thermolyse ab 120 °C; (a) nach 1 min bei 130 °C; (b) nach 1 min bei 140 °C; (c) nach 1 min bei 150 °C; (d) nach 1 min bei 160 °C; (e) nach 1 min bei 170 °C. SSP-Anteil 47%,  $D_p$  des AAO = 35 nm.

Ausgehend von der ersten Probe nach dem isothermen Schritt bei 120 °C bilden sich im Temperaturbereich bis 130 °C (*Inset* in Abb. 2.15a) zunächst weitere ungeordnete Ansammlungen von NP aus. Der Großteil der Probe besteht nach wie vor aus Nanofasern mit unzerstörtem Precursor (Abb. 2.15a). Bei 140 °C sind die Fasern deutlich an Precursor verarmt und es liegen sehr polydisperse NP vor, größtenteils in Agglomeraten von einigen Partikeln (Abb. 2.15b). Bei 150 °C liegen nach wie vor Fasern mit Precursormaterial vor (Abb. 2.15c). Die NP bilden zum Teil dicht gepackte Ketten vor. Im Vergleich zu der Probe, die in Abb. 2.14 beschrieben wurden, ist die Thermolyse in diesem Fall nicht so schnell abgelaufen. Ursache hierfür ist die häufige Unterbrechung der Thermolyse zur Entnahme von einzelnen Proben. Dadurch entspricht die HR der Thermolyse nicht mehr 10 °C/min. Der

Schritt von 130 °C bis 150 °C zeigt, dass ab 130 °C die Zersetzung des  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]$  sehr schnell abläuft. Die entstehenden Partikel weisen hohe Dispersität, Formanisotropie und Aspektverhältnisse von etwa 2 auf. Solche Partikelformen sind in kolloidalen Synthesen meist das Ergebnis eines inhomogenen Keimbildungsprozesses, z. B. einer Mischung aus heterogener und homogener Keimbildung gefolgt von unterschiedlichen Wachstumsmechanismen, wie z. B. Ostwald-Reifung und epitaktischem Wachstum.<sup>150,169</sup> Es zeigt sich zudem, dass  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]$ , kleine Gold-NP und Cluster, die im Anfangsstadium der Zersetzung von  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]$  gebildet werden, eine hohe Mobilität in den Fasern aufweisen und somit schnelles Wachstum der NP und auch anschließende Reifung ermöglichen. Die Fasern, die aus der Thermolyse bis 160 °C erhalten wurden, weisen nun kaum noch Precursormaterial auf, sondern größtenteils nur noch ungeordnet vorliegende NP und dichte Ketten aus NP (Abb. 2.15d). Bei 170 °C ist kein SSP mehr vorhanden und die Fasern beinhalten dichte Ketten aus NP (Abb. 2.15e und *Inset*). Auch erste eindimensional angeordnete Bereiche treten auf.

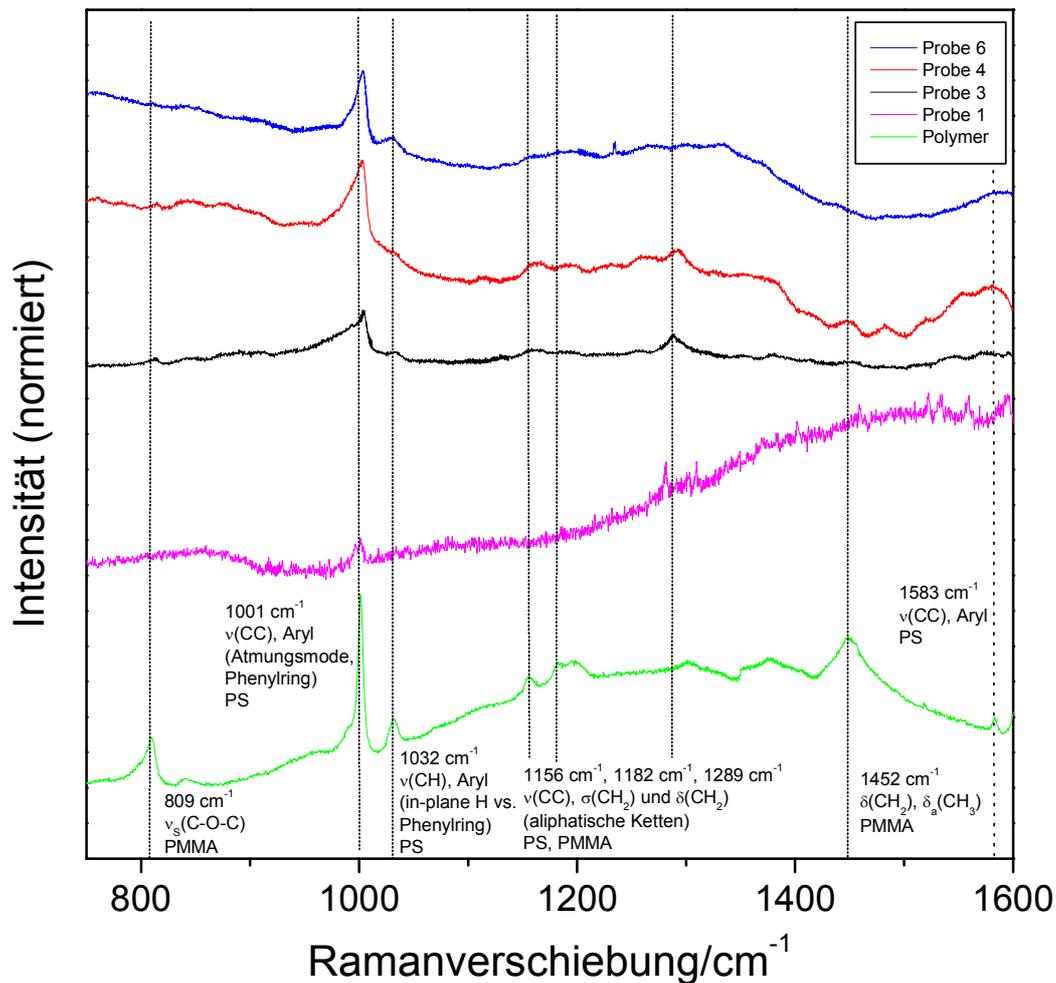
Die elektronenmikroskopische Untersuchung der während der Thermolyse intermediär entstehenden Kompositnanofasern zeigt deutlich, dass die Bildung der regelmäßig angeordneten NP in den Polymerfasern nicht alleine durch die Anreicherung des Precursors in den unpolaren BCP-Domänen gesteuert wird. Die Zersetzung des  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]$  erfolgt sehr schnell und das Wachstum der NP findet offensichtlich auch durch Transport von Gold-Clustern und NP über einige 10 nm sowie über Phasengrenzen im BCP hinweg statt. Jedoch zeigt sich gegen Ende der Thermolyse und nach vollständiger Zersetzung des SSP eine deutliche Zunahme der Ordnung in den mesostrukturierten Fasern. Zudem nimmt die Dispersität der Partikelgröße und -form wieder ab. Ursache hierfür könnte auch eine begünstigende Wechselwirkung der NP mit der BCP-Matrix sein. Zudem deutet dieser Effekt stark darauf hin, dass die Mikrophasenseparation des PS-*b*-P<sup>i</sup>MMA bei vollständiger Zersetzung des  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]$  noch nicht abgeschlossen ist, sondern auch bei Temperaturen über 150 °C bis 180 °C noch weiter fortschreitet.

### *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)*

Um die Wechselwirkung der BCP-Matrix mit der Oberfläche der Gold-NP zu untersuchen und somit einen Einblick in die Prozesse zu gewinnen, die im Temperaturbereich ab 120 °C bei der Thermolyse ablaufen, wurde SERS an den Nanofasern durchgeführt. Ab dem

Zeitpunkt der Bildung metallischer NP ist für die Ramanbanden der Polymeranteile, die sich unmittelbar im Bereich der Goldoberfläche befinden, eine Verstärkung zu erwarten. Somit kann aus der Veränderung von relativen Intensitäten in den einzelnen Spektren abgeleitet werden, welche funktionellen Gruppen in unmittelbarem Kontakt mit der Oberfläche stehen. Die SERS-Messungen wurden von *Dr. Holger Lange* am Institut für Festkörperphysik der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Auch die Auswertung der Spektren erfolgte in Kooperation mit *Dr. Holger Lange*. Es wurde dazu eine Synthese von Nanofasern ausgehend von einer SSP/BCP-Mischung mit 48 % Precursoranteil durchgeführt. Der Porendurchmesser des AAO betrug wiederum 35 nm. Die Thermolyse wurde entsprechend der Probe in Abb. 2.14 schrittweise durchgeführt, so dass die Resultate der spektroskopischen Untersuchung direkt mit den TEM-Aufnahmen verglichen werden können. Die Polymernanofasern wurden für die Raman-Messungen im Templat belassen. Die Anregung erfolgte mit einem He-Ne-Laser bei einer Wellenlänge von 633 nm und der Fokusquerschnitt betrug etwa  $4 \mu\text{m}^2$ . Der Fokus wurde  $0,5 \mu\text{m}$  unter der Oberfläche des AAO positioniert. Aufgrund der hohen Homogenität der Porengröße und -anordnung in den AAO-Templaten konnte auf diese Weise sichergestellt werden, dass bei jeder Messung das Anregungsvolumen annähernd gleich groß ist. Zudem wurde vermieden, dass Oberflächenverstärkung durch Agglomeration in der Probe und durch Verunreinigungen der Templatoberfläche hervorgerufen wird. Die normierten Intensitäten der Spektren konnten somit direkt für eine qualitative Analyse herangezogen werden. Neben Spektren der Kompositnanofasern in AAO vor der Thermolyse (Probe 1), nach 3 min bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  (Probe 2), nach 20 min bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  (Probe 3) und jeweils 1 min nach Erreichen von  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  (Probe 4),  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  (Probe 5) und  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  (Probe 6) wurde zusätzlich ein Spektrum des reinen PS-*b*-P<sup>1</sup>MMA (Polymer) aufgenommen, um eine klare Zuordnung der Banden durchführen zu können. Die Veränderung in den Ramanspektren des Goldmesitylen wurde in einer weiteren Messreihe verfolgt. Dazu wurden das Goldmesitylen und die einzelnen thermolysierten Proben abseits der Plasmonenresonanz und damit ohne Oberflächenverstärkung mit Licht einer Wellenlänge von 351 nm angeregt (Argon-Laser). Zuordnung der Banden zu den entsprechenden Schwingungen erfolgte mithilfe von Tabellenwerken und Lehrbüchern zur Spektroskopie organischer Moleküle.<sup>170-172</sup> In Abb. 2.16 sind die erhaltenen Spektren für die Proben 1, 3, 5 und 6 sowie zum Vergleich das Spektrum des reinen Polymers im Wellenzahlenbereich von  $750 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1600 \text{ cm}^{-1}$  dargestellt. Tabelle 2.1 zeigt die Zuordnung der in diesem Bereich beobachteten Banden sowie die relativen Intensitäten im Polymer und in den Proben 3, 4 und 6. Die Intensität des Spektrums von Probe 1 wurde mit dem Faktor 75 skaliert. Entsprechend

den Beobachtungen bei der TEM wurde in Probe 3, also nach dem 20-minütigen isothermen Thermolyseschritt bei 120 °C, zum ersten Mal Oberflächenverstärkung beobachtet. Wesentliche Veränderungen traten in den Spektren im oben gezeigten Wellenzahlenbereich auf. Unterschiede zwischen den Proben 1 und 2 sowie zwischen den Proben 5 und 6 waren vernachlässigbar gering, so dass die Spektren der Proben 2 und 5 der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt werden.



**Abbildung 2.16:** Ramanspektren von PS-*b*-P<sup>i</sup>MMA- und Au@PS-*b*-P<sup>i</sup>MMA-Nanofasern nach verschiedenen Thermolyseschritten. Probe 1: keine Thermolyse; Probe 3: 120 °C, 20 min; Probe 4: 150 °C, 1 min; Probe 6: 200 °C, 1 min.

Verschiedene Banden des BCP-Spektrums konnten klar mit Lorentz-Funktionen angenähert und bestimmten Schwingungsmoden zugeordnet werden. Dies sind vor allem die symmetrische C-O-C-Streckschwingung der Estergruppe des PMMA bei 809 cm<sup>-1</sup>, die Atmungsmode des Phenylrings in PS bei 1001 cm<sup>-1</sup>, *in-plane* Streckschwingungen der CH-

Einheiten des Phenylrings in PS bei  $1032\text{ cm}^{-1}$ , einige Gerüstschwingungen des Polymerrückgrats im Bereich von  $1156\text{ cm}^{-1}$  bis  $1289\text{ cm}^{-1}$ , Deformationsschwingungen von Methylen- und Methylgruppen (v. a. PMMA) bei  $1452\text{ cm}^{-1}$  und eine weitere arylische C-C-Streckschwingung in PS bei  $1583\text{ cm}^{-1}$ . Nicht mehr im dargestellten Bereich liegend konnten noch die Bande der Carbonyl-Streckschwingung im PMMA bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  und die Banden der arylischen und aliphatischen C-H-Streckschwingungen um  $3000\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden. Im Anhang (Abb. 10.2) ist das gesamte Spektrum von PS-b-PiMMA dargestellt.

**Tabelle 2.1: Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$ , relative Intensitäten (rel. Int.) und Zuordnung der Banden in den Ramanspektren des reinen PS-b-PiMMA sowie der Proben 3 ( $120\text{ °C}/20\text{ min}$ ), 4 ( $150\text{ °C}$ ) und 6 ( $200\text{ °C}$ ); v: Streckschwingung,  $\delta$ : Biegeschwingung;  $\sigma$ : Torsionsschwingung; sh: Schulter; br: breit..**

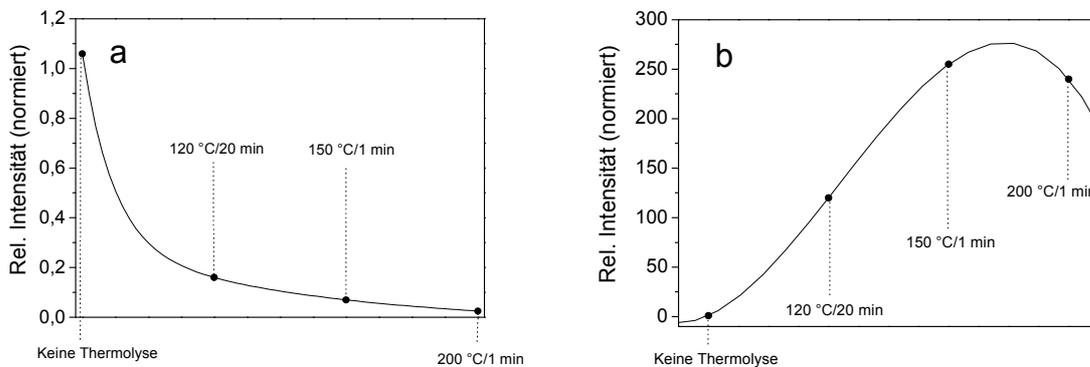
Polymer		Probe 3		Probe 4		Probe 6		Schwingung
Frequenz	rel. Int.	Frequenz	rel. Int.	Frequenz	rel. Int.	Frequenz	rel. Int.	
809 sh	13	810	14	812	2			v(C-O-C)
951	3	969	31	969	6	971	3	v(C-C)
99	5	993	83	994	15	996	9	v(C-C)
1001	45	1004	83	1003	17	1003	17	Ring-Atmungsmode
1032	8	1033	19	1031	2	1031	3	<i>in-plane (CH)</i>
		1130	7	1135	7			v(C-C)
1156	4	1159	28	1162	4	1161	2	v(C-C)
1183	5	1190	21	1192	2	1195	3	Deformation $\text{CH}_2$
1198	6							Deformation $\text{CH}_2$
1259 sh (br)		1249	19	1262	4	1249	2	v(C-C)
1290 sh (br)		1289	47	1292	7	1271	4	$\sigma(\text{CH}_2)$
		1307	25			1304	4	$\sigma(\text{CH}_2)$
1330 br	2	1382	19	1382	2	1334	6	C-O-O
		1414	7	1416	1			C-O-O
1452	15	1450	9	1455	7			Deformation $\text{CH}_3$
				1472	8			Deformation O- $\text{CH}_3$
		1512	2	1519	2			$\delta(\text{CH}_2)$
1540 sh	1	1543	3	1551	9			$\sigma(\text{CH}_2)$
1570 sh	1	1573	4					$\nu_s(\text{C-O-C})$
1583	4	1597	5	1585	16	1583	7	C-O-O
1602	10							C=O
1730	1							v(C=O)

Banden in den Ramanspektren von Probe 3, 4 und 6 wurden ebenfalls mithilfe von Lorentz-Fits identifiziert. Aus den Fit-Parametern wurden die Intensitäten der Banden ermittelt. Die Ramanintensitäten der Probe vor der Thermolyse (Abb. 2.16, Probe 1) sind sehr gering. Identifiziert werden können die Atmungsmode des Phenylrings und einige Gerüstschwingungsbanden des Polymerrückgrats. Probe 3 zeigt erstmals eine deutliche Oberflächenverstärkung der Raman-Intensitäten. Es werden sowohl Komponenten des PS und

des PMMA verstärkt, was darauf hindeutet, dass sich beide Polymerkomponenten zum Zeitpunkt der Bildung erster metallischer Gold-NP in der Nähe der Oberfläche aufhalten. Die Verstärkung der PMMA-Komponenten fällt jedoch im qualitativen Vergleich deutlich geringer aus. Identifizierbar sind die symmetrische C-O-C-Streckschwingung der Estergruppe des PMMA bei  $809\text{ cm}^{-1}$ , die beiden Phenylring-bezogenen Moden bei  $1001\text{ cm}^{-1}$  und  $1032\text{ cm}^{-1}$  sowie eine Schwingungsbande des Polymerrückgrats bei  $1289\text{ cm}^{-1}$ . Nach dem nächsten Thermolyseschnitt ( $150\text{ °C}$ , Probe 4) hat der SERS-Effekt deutlich zugenommen. Dies steht in Einklang mit der Beobachtung im TEM, die gezeigt hat, dass nach dieser Thermolysestufe nahezu sämtliches Goldmesitylen umgesetzt ist. Verstärkung wird für alle beobachteten Ramanbanden des BCP beobachtet. Dazu gehören Komponenten des PS und auch des PMMA. Alle intensiven und gut identifizierbaren Banden haben eine Blauverschiebung von wenigen Wellenzahlen erfahren. Die Vermutung, dass zu diesem Zeitpunkt in der Umgebung der Gold-NP nach wie vor eine ungeordnete BCP-Matrix vorliegt, wird hierdurch bestätigt. Ein Vergleich der relativen Intensitäten der Banden von Probe 4 (siehe Tab. 2.1) deutet aber bereits daraufhin, dass die Atmungsmode des Phenylrings bei etwa  $1000\text{ cm}^{-1}$  besonders hohe Verstärkung erfährt, während Komponenten des PMMA und andere Komponenten des PS weniger stark betont werden. Im Ramanspektrum von Probe 4 ist die Intensität der Phenylring-Atmungsmode in Bezug auf Probe 1 um den Faktor 250 verstärkt und weist somit die höchste in dieser Versuchsreihe beobachtete Verstärkung auf. Dieser Trend setzt sich bis zum letzten Thermolyseschnitt auf  $200\text{ °C}$  fort (Probe 6). Abgesehen von den beiden Banden bei  $1001\text{ cm}^{-1}$  und  $1032\text{ cm}^{-1}$  verschwinden die zuvor noch verstärkten Banden des BCP wieder. PMMA steht nun nicht mehr in Kontakt mit der Oberfläche der Gold-NP. PS belegt die Goldoberfläche, wobei eine Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen des Phenylrings mit freien Orbitalen der Goldatome an der NP-Oberfläche naheliegend ist, da nur die Phenylring-bezogenen Komponenten des PS-Spektrums verstärkt werden. Chemisorption des PS an der Goldoberfläche ist im Falle einer *face-on* Koordination des Phenylrings an die Goldoberfläche möglich. Jedoch wäre für die Atmungsmode des Phenylrings sowie für die *in-plane* C-H-Mode in diesem Fall keine Verstärkung zu erwarten, da sich die Polarisierbarkeit der funktionellen Gruppe während der Schwingung nur parallel zur Goldoberfläche ändert. Verstärkung der beiden Moden kann in dieser Arbeit jedoch in allen Proben beobachtet werden. Mit Blick auf die vorhandene Literatur erscheint es sinnvoll, anzunehmen, dass die Phenylringe in allen Proben im Mittel leicht gekippt zur Oberfläche stehen. Die Fragestellung der Orientierung des Phenylrings wurde bereits von *Anema et al.* für

Gold-Cluster in PS sehr genau per SERS untersucht.<sup>173</sup> Aus den Daten wurde eine Mischung aus *edge-on* und *face-on* Koordination des Phenylrings abgeleitet.

Insgesamt hat die Verstärkung der Ramanintensitäten von Probe 4 zu Probe 6 wieder leicht abgenommen. Vor allem unter Berücksichtigung der TEM-Untersuchungen an den analog thermolysierten Proben (Abb. 2.14) erscheint die Entwicklung und Reifung der Gold-NP als plausible Ursache für diese Beobachtung. Probe 4 weist demnach polydisperse, nicht sphärische und im Durchschnitt kleinere Partikel als Probe 6 auf. Die absolute Goldoberfläche ist in diesem Fall größer als in Probe 6. Zudem können sich zwischen der Vielzahl eng benachbarter NP in Probe 4 *Hot Spots*, also Bereiche sehr hoher Feldverstärkung, bilden, in denen die Ramanintensitäten anwesender Moleküle eine entsprechend hohe Verstärkung erfahren.<sup>136</sup> Abb. 2.17 zeigt, wie sich die Intensitäten der Atmungsmode des Phenylrings und der symmetrischen C-O-C-Streckschwingung im Laufe der Thermolyse entwickeln. Die Intensität der PMMA-zugehörigen Bande (a) nimmt zwar absolut auch zu, relativ zur PS-Atmungsmode jedoch ab. Die Verstärkung der Atmungsmode (b) nimmt bis zu Probe 4 zu und schließlich von Probe 4 zu Probe 6 wieder schwach ab. Die Verbindungslinie dient nur der Veranschaulichung und stellt keine Interpolation dar.



**Abbildung 2.17:** (a) Entwicklung der Oberflächenverstärkung für die Raman-Bande der C-O-C-Streckschwingung in PMMA relativ zur PS-Atmungsmode während der Thermolyse der Au@PS-P<sup>i</sup>MMA-Nanofasern; (b) Entwicklung der Oberflächenverstärkung für die Raman-Bande der Atmungsmode des Phenylrings in PS während der Thermolyse der Au@PS-P<sup>i</sup>MMA-Nanofasern.

Zusätzlich zur Entwicklung der BCP-Ramanspektren während der Thermolyse wurde die Veränderung des Ramanspektrums von [Au<sub>5</sub>Mes<sub>5</sub>] verfolgt. Es wurde dazu ein Referenzspektrum des reinen Goldmesitylen aufgenommen. Im relevanten Wellenzahlenbereich von 1050 cm<sup>-1</sup> bis 1750 cm<sup>-1</sup> wurden dann die Nanofasern in den unterschiedlich stark thermolysierten Proben untersucht. Die Anregung mit Licht einer Wellenlänge von 351 nm erfolgte mit höheren Leistungen als im Falle der SERS-Spektren. Abb. 2.18 zeigt die erhaltenen Spektren von Goldmesitylen sowie der Proben 1, 3, und 4. Das

Spektrum von Goldmesitylen weist eine breite Bande mit einem Maximum bei  $1571\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Bande ist unsymmetrischen Deformationsschwingungen der Methylgruppen im Mesitylliganden zuzuordnen und kann sowohl im Spektrum von Probe 1 als auch im Spektrum von Probe 3 noch identifiziert werden. In diesen beiden Proben liegt auch gemäß den Resultaten der TEM Goldmesitylen noch unzersetzt vor. In Probe 4 (bei  $150\text{ °C}$ ) ist die Bande nicht mehr erkennbar. Der SSP ist bei dieser Temperatur beinahe vollständig zersetzt und der Mesitylligand unter Bildung des  $2,2',4,4',6,6'$ -Hexamethylbiphenyl aus der Probe verdampft (siehe Abschnitt 2.2.1). Insofern bestätigen die Ramanspektren der Komposit-Nanofasern auch in diesem Fall die bisherigen Beobachtungen zur Bildung der Gold-NP.

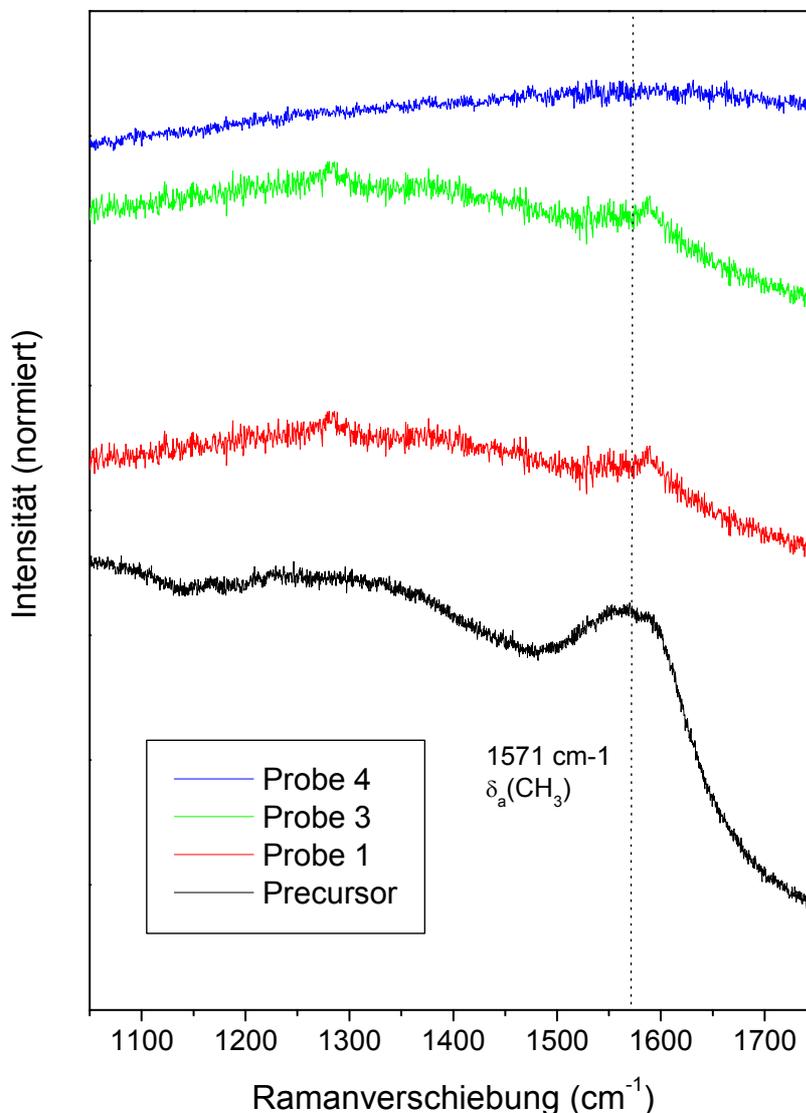


Abbildung 2.18: Ramanspektren von reinem Goldmesitylen in DCM (schwarz) und in den Proben 1 (rot), 3 (grün) und 4 (blau).

*Zusammenfassung*

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Ergebnisse von TEM- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen an Au@PS-b-P<sup>i</sup>MMA-Nanofasern zu verschiedenen Zeitpunkten der Thermolyse vorgestellt. Die Ergebnisse lassen sich in einen konsistenten Kontext einordnen und erlauben die Formulierung eines konkreten Modells für die Bildung regelmäßiger, eindimensionaler Anordnungen von Gold-NP in den BCP-Fasern. Im ersten Teil der Thermolyse bis zu einer Temperatur von 120 °C ist Goldmesitylen thermisch stabil und zersetzt sich äußerst langsam. Dies steht in Übereinstimmung mit der Arbeit von *Bunge et al.*, in der die thermolytische Zersetzung der Verbindung per TGA untersucht wurde.<sup>78</sup> Die TEM-Aufnahmen der ersten beiden Proben (1: ohne Thermolyse und 2: 120 °C/3 min) zeigen Nanofasern die aus feinkörnigem kontrastreichem Material, eingebettet in die Polymermatrix, bestehen. Weder die Farbe der AAO-Membran noch die Elektronenbeugung deuten daraufhin, dass sich bereits Gold-NP mit Durchmessern > 2 nm gebildet haben. Die Ramanspektren zeigen für diese Proben noch keinen SERS-Effekt und Goldmesitylen lässt sich spektroskopisch in den Fasern noch nachweisen. Es liegen also Polymerfasern vor, in die noch unzersetztes Goldmesitylen eingebettet ist.

Nach 20 min bei 120 °C (Probe 3) weist die AAO-Membran eine rote Verfärbung auf, die die Bildung erster Gold-NP belegt. Per TEM lassen sich nun vermehrt Fasern finden, in denen bereits einzelne Gold-NP oder kurze Ketten von NP vorliegen. Um die NP herum ist die Polymermatrix an Precursormaterial verarmt. Die Precursorpartikel oder kleine intermediär gebildete Goldcluster besitzen also bereits eine gewisse Mobilität, um zueinander oder zu größeren Gold-NP zu diffundieren und dementsprechend stabile Keime zu bilden oder an den vorgebildeten NP zu kristallisieren. Dementsprechend weist das Ramanspektrum der Kompositfasern zum ersten Mal einen SERS-Effekt auf. Die Zersetzung ist aber bei der Temperatur von 120 °C noch sehr langsam. Die Ausbildung einer dünnen reinen Polymerhülle in einem großen Teil der noch unverändert vorliegenden SSP/BCP-Nanofasern deutet an, dass sich parallel zur einsetzenden Zersetzung des Goldmesitylen die Phasenseparation des BCP vollzieht. Das BCP wurde in diesem Stadium der Thermolyse bereits für 20 min 20 °C oberhalb der Glastemperatur von PS und 55 °C oberhalb der Glastemperatur von PS-b-P<sup>i</sup>MMA getempert. Es erscheint daher plausibel, dass eine entsprechende Kettensegmentbeweglichkeit besteht, die das Ausbilden der Mesostruktur ermöglicht. Die Bildung der Hülle kann dementsprechend als Segregation des PMMA zur Porenwand des AAO interpretiert werden. Die PMMA-Domäne weist kein eingebettetes

Goldmesitylen mehr auf, da der SSP eine höhere Affinität zum PS-Block aufweist, der wiederum nicht mit der Porenwand wechselwirkt, sondern ins Innere der Polymerfaser wandert. Die erwartete höhere Affinität des Gold-Precursors zum PS dokumentiert sich bereits in der Morphologie der reinen Au@PS- und Au@PMMA-Nanofasern, deren TEM-Aufnahmen im Anhang gezeigt sind (Abb. 10.1). Das SERS-Spektrum dieser Probe zeigt eine hohe Verstärkung für die Phenylring-bezogenen Schwingungsbanden des PS. Aber auch Komponenten des Polymerrückgrats und der PMMA-Esterfunktion werden verstärkt. Da Oberflächenverstärkung nur für Komponenten in unmittelbarem Kontakt mit der Goldoberfläche zu erwarten ist, lässt sich hieraus qualitativ ableiten, dass sich primär der Phenylring des PS im Bereich der Oberfläche der NP befindet. Jedoch sind auch andere Komponenten, u. a. solche des PMMA präsent. Die Umgebung der NP ist also noch eher unspezifisch.

Im anschließenden Abschnitt der Thermolyse vollzieht sich die Zersetzung des Goldmesitylen dann sehr schnell. Bei Erreichen einer Temperatur von 150 °C bis 160 °C ist das Goldmesitylen vollständig zu elementarem Gold umgesetzt worden. In den Ramanspektren kann der Mesitylligand nicht mehr nachgewiesen werden (Abb. 2.18). In TEM-Aufnahmen von Probe 4 (150 °C, Abb. 2.14) ist kaum noch unzersetzter SSP zu finden. Die TEM zeigt deutlich, dass sich in dieser Phase der Thermolyse polydisperse Gold-NP verschiedener Formen bilden, z. T. auch Partikel mit Aspektverhältnissen von ca. 2. Bereits bei 130 °C liegen kurze Ketten dicht benachbarter NP vor. Dies könnte auf das Bestreben der NP zurückzuführen sein, innerhalb der noch nicht geordneten Polymermatrix die Oberflächenenergie zu minimieren. Dieser Trend setzt sich bei fortschreitender Thermolyse, in der sich neben einzelnen NP vor allem weitere Ketten eng benachbarter NP bilden, zunächst fort. Während der schnellen Zersetzung des Goldmesitylen zerreißen viele Nanofasern in kürzere Stücke. Das SERS-Spektrum von Probe 4 zeigt eine deutliche Zunahme der Ramanintensitäten, was ebenfalls nahelegt, dass sich nun wesentlich mehr NP gebildet haben. Sämtliche Banden des BCP erfahren im Spektrum von Probe 4 eine Verstärkung. Es befinden sich also immer noch verschiedene Anteile des BCP in unmittelbarem Kontakt zur Goldoberfläche, wobei die Banden für Moden unter Beteiligung des PS-Phenylrings am intensivsten verstärkt werden. Für die Bildung der NP bedeutet dies, dass sich in der Phase der schnellsten Keimbildung und des schnellsten Wachstums der Partikel die Kristallflächen der NP nach wie vor in verschiedenen chemischen Umgebungen befinden können. Diese Beobachtung liefert einen möglichen Erklärungsansatz für die Formdispersität der Gold-NP, da sich die relativen Oberflächenenergien der Nanokristalle in

einem solchen Fall von Partikel zu Partikel unterscheiden können und diese somit insbesondere bei der schnellen Nachlieferung von Monomeren entlang kristallographisch verschiedener oder verschieden orientierter Richtungen wachsen können. Hinzu kommt noch, dass sich die Keimbildung und das Partikelwachstum über einen gewissen Zeitraum erstrecken, in dem sich durch die stetige Zunahme der Temperatur auch die Geschwindigkeit der Bildung neuer Keime und die Wachstumsgeschwindigkeit stetig ändern. Es ist also von einer Mischung aus homogenen und heterogenen Keimbildungsprozessen auszugehen. Zum einen findet Nukleation und epitaktisches Wachstum an vorhandenen NP statt, zum anderen bilden sich durch Diffusion von Precursoreinheiten neue Keime aus. Hinzu kommt gegen Ende der Zersetzung des SSP Ostwald-Reifung als Wachstumsmechanismus in Frage. Aufgrund der Geometrie der Poren und basierend auf der Beobachtung, dass sich  $[\text{Au}_5\text{Mes}_5]$  vor allem im Inneren der Faser angereichert hat, ist auch damit zu rechnen, dass Monomere aus der Zersetzung des SSP vor allem aus den Längsrichtungen der Pore zu den Keimen gelangen. Dies könnte erklären, warum sich anfangs auch einige stabförmige Partikel bilden, deren Längsachse meist parallel zur Längsachse der Poren orientiert ist.

Nach der vollständigen Zersetzung des Goldmesitylen erfolgt im letzten Teil der Thermolyse ein Reifungsprozess. Dieser dokumentiert sich sowohl in den TEM-Untersuchungen als auch in den SERS-Spektren der jeweiligen Proben. Entscheidend hierbei ist, dass die Reifung der NP wesentliche Veränderungen in der Probe hervorruft. Aus den TEM-Aufnahmen wird deutlich, dass sich die dicht gepackten eindimensionalen Agglomerate der polydispersen NP auflösen und in regelmäßige Anordnungen von einzelnen meist quasi-sphärischen NP mit etwas größerem und einheitlicherem mittlerem Partikeldurchmesser übergehen. Der Abstand der Partikel vergrößert sich dabei deutlich auf 19 nm im Mittel. Das Ramanspektrum der entsprechenden Probe zeigt nun deutlich eine Abnahme der relativen Intensität oder sogar ein Verschwinden aller Banden, die nicht einer Schwingungsmode mit Beteiligung des Phenylring im PS zugeordnet werden können. Die Beobachtung der Zunahme des mittleren Partikeldurchmessers in der TEM steht in Übereinstimmung mit der leichten Abnahme der absoluten Oberflächenverstärkung im Ramanspektrum. Mit der Zunahme des Partikeldurchmessers und der Ausbildung quasi-sphärischer NP verringert sich die Gesamtoberfläche der Gold-NP. Da die NP in geordnete Strukturen übergehen und gleichzeitig PS an ihrer Oberfläche anreichern, liegt die Interpretation nahe, dass im letzten Abschnitt der Thermolyse die Mikrophasenseparation des BCP entscheidend voranschreitet. PS muss sich demnach in der Koordinationssphäre der NP anreichern, die sich zumeist im zentralen Bereich der Nanofasern befinden. PMMA muss daher vollständig in die äußere

Domäne der Fasern segregieren. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass PMMA auch noch Zwischenräume der NP/PS-Domänen ausfüllt. Dieser Fall würde dann dem ursprünglichen Modell einer Mesostruktur mit sphärischen Einschlüssen in einer zylinderförmigen PMMA-Matrix entsprechen und zudem die Ausbildung regelmäßiger Abstände zwischen den NP erklären. Denkbar ist zudem, dass die Mikrophasenseparation durch die Affinität des PS zur Goldoberfläche noch zusätzlich begünstigt wird. Über die Bevorzugung von PS gegenüber PMMA ist auch in der Literatur bereits berichtet worden.<sup>94</sup> Bei der Abscheidung von nackten Gold-NP aus der Gasphase auf einen dünnen PS-PMMA-Film reichern sich die NP zunächst bevorzugt in der dünnen PS-Domäne an. Bereits durch Tempern für 1 min bei 180 °C können die NP vollständig in die PS-Phase überführt werden und bilden Ketten aus dichtgepackten NP. Die Selektivität bleibt bis zu einer Abscheidung von über 30 vol% Au bestehen. Diese Beobachtungen bekräftigen nochmals die Eignung von PS als Templat für die Anordnung von nackten Gold-NP und bestätigen auch, dass bereits kurzes Tempern bei der geeigneten Temperatur zu einer vollständigen Integration der Gold-NP in die PS-Matrix führen kann.

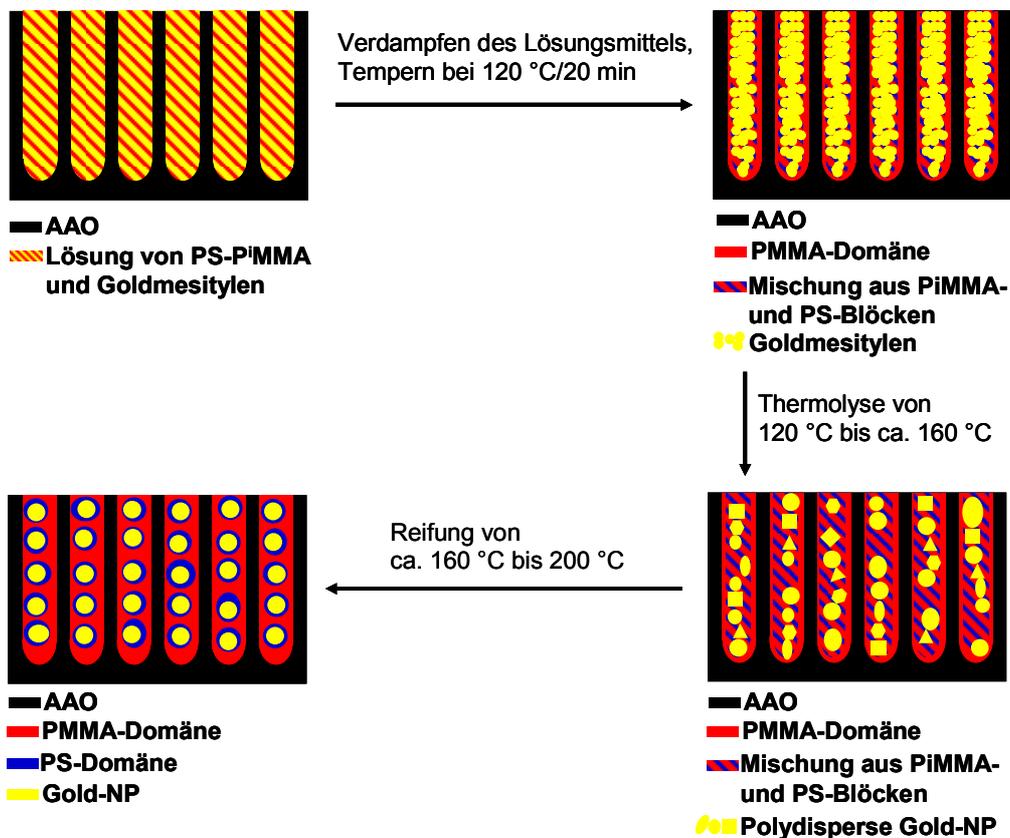


Abbildung 2.19: Modell für die Bildung monodisperser, eindimensional angeordneter Gold-NP in PS(10.000)-P<sup>i</sup>MMA(46.000)-Nanofasern, hergestellt in AAO ( $D_p = 35$  nm).

Die Besonderheit der in dieser Arbeit entwickelten Syntheseroute besteht darin, dass die räumliche Begrenzung des Systems durch die 35 nm weiten AAO-Poren zur Bildung von Ketten einzelner Gold-NP mit regelmäßigen Abständen führt. Die Polymerfasern wiederum sind durch die hohe Symmetrie der Porenanordnung in regelmäßigen Überstrukturen angeordnet. Das Schema in Abb. 2.19 zeigt ein Modell für die Bildung der geordneten Au@PS-b-P<sup>i</sup>MMA-Nanofasern, das aufgrund der in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen vorgeschlagen wird.

Der im letzten Teil der Thermolyse ablaufende Reifungsprozess der NP ist in dieser Form in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Da der Keimbildungsprozess aus dem SSP weitestgehend abgeschlossen ist und der mittlere Partikeldurchmesser der NP zunimmt, könnte der Prozess als Ostwald-Reifung beschrieben werden.<sup>169</sup> Jedoch ist dadurch die deutliche Abnahme der Größendispersität der NP nicht erklärbar. Die Beobachtung einer polydispersen Probe, die in einem Reifungsprozess einen eher monodispersen Charakter annimmt, erinnert an den aus der Kolloidchemie bekannten Prozess des *Digestive Ripening*.<sup>174-176</sup> Dabei werden in Gegenwart starker Liganden, meist Thiole, verzwillingte und stärker defektbehaftete NP aufgezätzt und neue NP gebildet. Insbesondere durch die TEM-Aufnahmen in Abb. 2.14 und 2.15, die einen deutlichen Rückgang der Polydispersität der Probe im Laufe der Thermolyse zeigen, wird dieser Eindruck bestärkt. Auch wenn der mittlere Partikeldurchmesser während des *Digestive Ripening* üblicherweise abnimmt und PS in der Literatur nicht als besonders starker Ligand für Gold-NP beschrieben ist, zeigt sich die Wechselwirkung zwischen Gold und PS im hier beschriebenen System als die begünstigte Wechselwirkung. Deutlich für einen dem *Digestive Ripening* ähnlichen Prozess spricht zudem, dass die nicht-sphärischen und anisotropen NP die unmittelbar nach dem Zerfall von [Au<sub>5</sub>MeS<sub>5</sub>] zunächst entstehen, im Verlaufe des Reifungsprozesses verschwinden. Teilweise deutet sich auch an, dass größere verzwillingte oder defektbehaftete NP gespalten werden und in quasi-sphärische NP übergehen. Obwohl in Probe 4 (nach 150 °C) noch geringe Mengen des SSP unzersetzt vorliegen und im weiteren Verlauf der Thermolyse auch zum Wachstum der NP beitragen, ist davon auszugehen, dass zumindest an der Oberfläche der NP ein Materialtransport stattfindet, der zu nahezu sphärischen und monodispersen NP führt. Da der gesamte Prozess nach dem hier vorgeschlagenen Modell zudem durch die Mikrophasenseparation des BCP beeinflusst wird, bietet es sich an, eine neue Beschreibung einzuführen. Ausgehend von einer polydispersen Probe wachsender NP verschiedener Formen entsteht durch Reifung eine Probe mit erhöhtem mittlerem Partikeldurchmesser (Ostwald-Reifung). Es findet jedoch keine freie Reifung der NP statt, da die Diffusion zum

einen durch das AAO-Templat und zum anderen durch die sich ausbildende Mikrophasenstruktur des PS-b-PiMMA beeinflusst wird. Um die Goldpartikel herum bildet sich eine reine PS-Hülle aus, die aufgrund der Wechselwirkungen mit der sie umgebenden hydrophileren PMMA-Matrix eine bestimmte Ausdehnung und regelmäßige Anordnung bevorzugt. Somit entsteht auch für die Größe, die Form und die Anordnung der in PS eingebetteten Gold-NP ein neues thermodynamisches Minimum, das während des Reifungsprozesses angestrebt wird. Zusätzlich nimmt die Polydispersität der Probe in einem dem *Digestive Ripening* sehr ähnlichen Prozess im letzten Schritt der Thermolyse deutlich ab. Der Bildungsprozess der regelmäßig strukturierten Kompositnanofasern könnte daher als Mikrophasen-kontrolliertes Partikelwachstum bezeichnet werden.

### 2.2.5 Optische Eigenschaften der Au@PS-b-PiMMA-Nanofasern

Mithilfe von UV/Vis-Absorptionsspektroskopie wurden die optischen Eigenschaften der Gold/BCP-Kompositnanofasern untersucht. Entscheidende Fragen, die hierbei betrachtet wurden, waren zum einen, ob es durch die Anordnung von NP in den Polymernanofasern zur Kopplung von Oberflächenplasmonen benachbarter NP kommt. Zum anderen ist es denkbar, dass durch Streuung des Lichtes an regelmäßig angeordneten NP Superpositionen von Lichtbündeln zur Ausbildung neuer Plasmonmoden führen. Aufgrund der Abhängigkeit der Plasmonenresonanz von Größe und Form der NP steht mit der optischen Charakterisierung eine weitere Methode zur Untersuchung von Größe und Form der synthetisierten NP zur Verfügung. Zum Vergleich der elektronenmikroskopischen und optischen Daten wurden auch Simulationen der Lichtabsorption durchgeführt.

Kopplungen der Plasmonen einzelner Nanopartikel können sich auf verschiedene Art und Weise auf die Lichtabsorption eines Systems auswirken. Einige Beispiele dazu wurden in Abschnitt 2.1.4 vorgestellt. Ein System, in dem Gold-NP zu dichten Packungen agglomerieren, weist in der Regel ein im Vergleich zu den isolierten NP rotverschobenes Absorptionsmaximum auf. Die Rotverschiebung nimmt in der Regel mit der Größe der Agglomerate zu, wobei die Absorptionsbande umso stärker verbreitert ist, je höher die Größendispersität der Agglomerate ist.<sup>37</sup> Im Falle einer anisotropen Form der Gold-NP oder ihrer Aggregate, z. B. bei Stäben oder Ketten, tritt eine longitudinale Absorptionsbande auf, die auf die Polarisation der Probe entlang der Stäbe oder Ketten zurückgeführt werden kann.<sup>139,140,155</sup> Beispiele aus der Literatur, in denen ähnliche Systeme untersucht wurden,

stellen die Arbeiten von *Schmid* an Gold-NP in AAO<sup>155</sup> und von *Sardar* und *Shumaker-Parry* an kolloidalen Gold-NP-Ketten<sup>139</sup> dar.

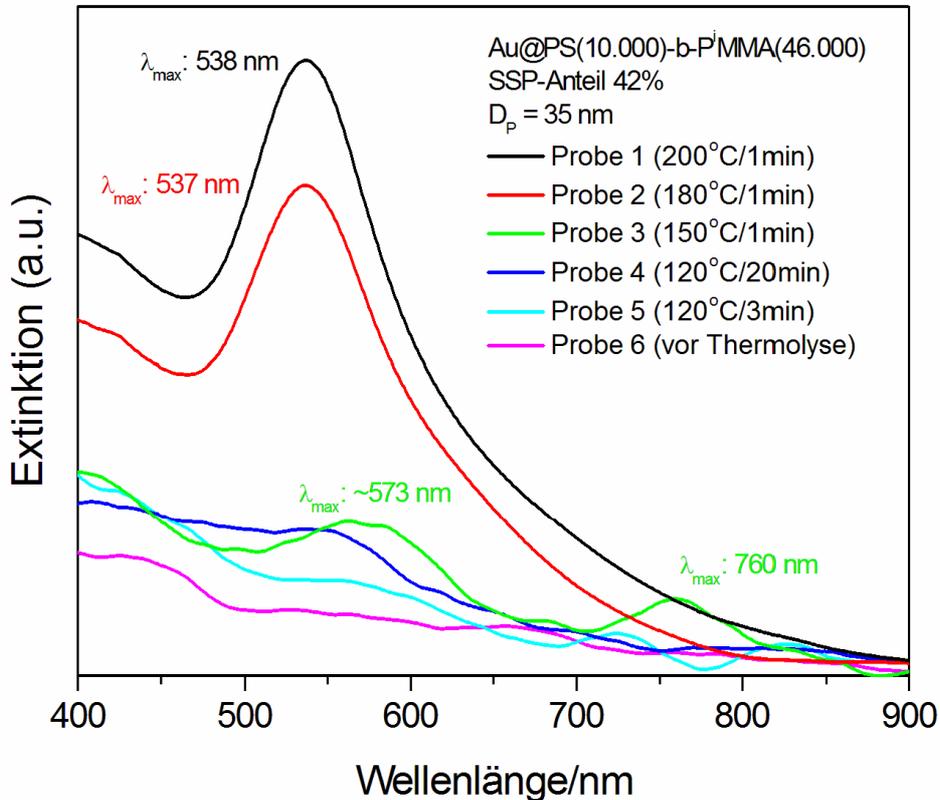
Die optische Charakterisierung der Au@PS-P<sup>i</sup>MMA-Nanofasern in dieser Dissertation erfolgte in enger Kooperation mit den Arbeitsgruppen von *Prof. Martin Steinhart* am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle/Saale (jetzt Universität Osnabrück) und von *Prof. Ralf Wehrspohn* an der Universität Halle-Wittenberg und am Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik (Halle/Saale). Die Messung der Absorptionsspektren wurde von *Eric Yau* mit Unterstützung von *Dr. Paul Miclea* durchgeführt. *Dr. Paul Miclea* berechnete die optischen Eigenschaften der Nanofasern. Die Messung der Plasmonenresonanz erfolgte sowohl an unmittelbar zuvor aus dem Templat freigesetzten Nanofasern in alkalischer Suspension als auch an Nanofasern, die noch parallel zueinander im AAO-Templat orientiert waren.

#### *Optische Eigenschaften isotrop suspendierter Au@PS-b-P<sup>i</sup>MMA-Nanofasern*

Die Messung der Lichtabsorption von in wässriger Lösung suspendierten Au@PS-b-P<sup>i</sup>MMA-Nanofasern diente zum einen der Analyse der Form und der Partikelgrößenverteilung der Gold-NP in den Produkten, zum anderen wurde mithilfe dieser Methode auch das Partikelwachstum während der Thermolyse des Goldmesitylen verfolgt. Das entscheidende Kriterium bei der Präparation der Suspensionen war es, die Agglomeration der Nanofasern zu minimieren, die im Verlaufe der Aufreinigung nach dem Entfernen des Templats verstärkt auftritt. Daher wurden die Nanofasern direkt nach dem Auflösen des AAO-Templats in 15 wt% wässriger KOH-Lösung kurz im Ultraschall dispergiert und daraufhin sofort analysiert. Als Referenz diente eine entsprechend konzentrierte Suspension von PS-b-P<sup>i</sup>MMA-Nanofasern, die mit wässriger KOH aus AAO freigesetzt wurden.

In Abb. 2.20 sind zunächst die Extinktionsspektren der schrittweise thermolysierten Proben, welche im vorangegangenen Abschnitt und in Abb. 2.14 beschrieben wurden, gezeigt. Es wurde für die optische Charakterisierung die identische Probe aus Abb. 2.14 eingesetzt. Die Resultate können also direkt miteinander verglichen werden. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen in der TEM zeigt sich für die Proben 1 und 2 noch keine Absorptionsbande im Bereich zwischen 500 nm und 600 nm. In diesen Proben liegen noch keine Gold-NP vor. Erste vereinzelt Partikel wurden in Probe 3 (Abb. 2.14) gefunden. Im Extinktionsspektrum

deutet sich hier eine Bande bzw. eine Schulter an. Eine Interpretation ist aber problematisch, da die Extinktion sehr gering ist.

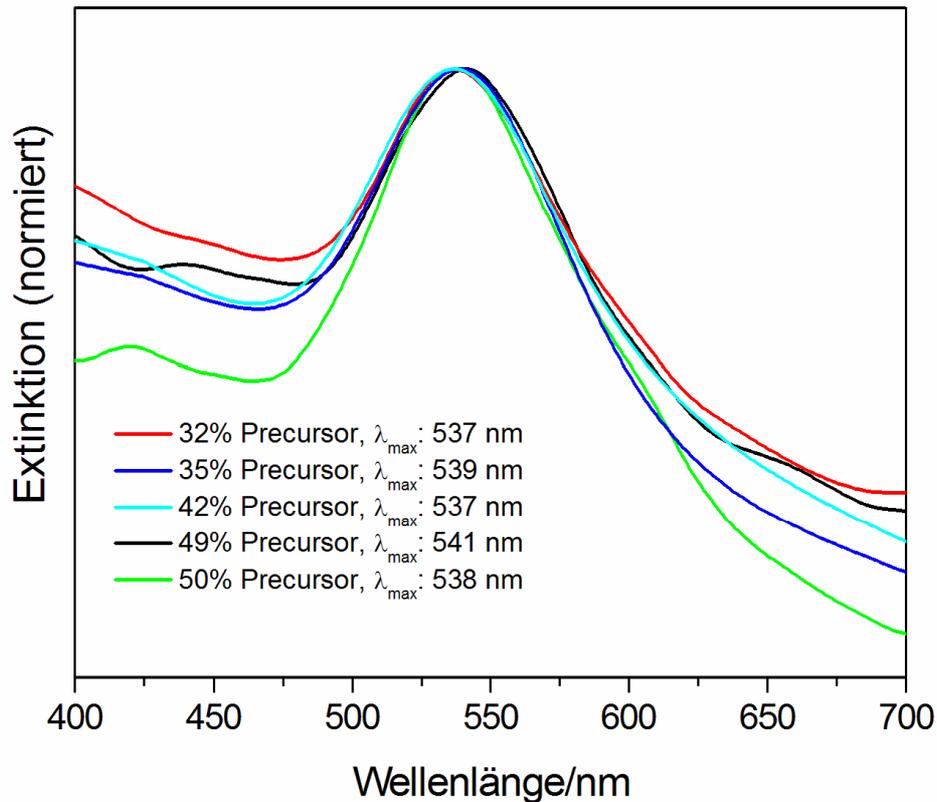


**Abbildung 2.20:** Extinktionsspektren von Au@PS-b-PiMMA-Nanofasern nach verschiedenen Thermolysestufen in wässriger Suspension.

Das Extinktionsspektrum von Probe 4 zeigt zwei Absorptionsbanden. Die Bande mit einem Maximum bei ungefähr 573 nm ist gegenüber den Absorptionsbanden von Probe 5 bei 537 nm und Probe 6 bei 538 nm verbreitert und rotverschoben. Die zweite Absorptionsbande liegt mit 760 nm bei deutlich höherer Wellenlänge. Auch diese Beobachtungen lassen sich unter Berücksichtigung der TEM-Aufnahmen und der SERS-Spektren interpretieren. Die Partikelformen und -größen weisen in Probe 4 eine deutlich höhere Dispersität auf als in den Proben 5 und 6. Die Breite der ersten Bande bei ca. 573 nm wird daher höchstwahrscheinlich durch die polydispersen Formen und Größen der Partikel hervorgerufen. Der mittlere Partikeldurchmesser in Probe 4 dagegen ist geringer als in den Proben 5 und 6. Die Rotverschiebung muss daher auf kleine Agglomerate von NP in der Probe zurückgeführt werden, was aufgrund der hohen Anzahl dicht benachbarter NP naheliegender erscheint. Die deutlich von der ersten Bande separierte zweite Bande bei 760 nm deutet auf eine longitudinale Mode hin, die in Metallnanostrukturen mit Aspektverhältnissen  $\neq 1$  gefunden

werden kann.<sup>37</sup> Probe 4 weist eine Vielzahl sehr dicht benachbarter Gold-NP, zwischen denen eine Plasmonenkopplung zu erwarten ist.<sup>37,139</sup> Zudem ist ein Großteil der NP noch stark facettiert, was zu einer Feldverstärkung in den Ecken des NP führt.<sup>123</sup> Auch dadurch kann die Kopplung benachbarter NP intensiviert werden. Da die NP darüber hinaus in eine Polymermatrix eingebettet sind und sich nicht frei bewegen können, weisen die Ketten eine gewisse Starrheit auf. Sie können also auch in Suspension als quasi-anisotrope Gold-Nanostrukturen betrachtet werden und eine longitudinale Plasmonenmode aufweisen. Der Übergang von Probe 4 zu den Proben 5 und 6 zeichnet sich in den TEM-Untersuchungen durch wesentliche strukturelle Veränderungen aus. Insbesondere nimmt die Dispersität der NP ab. Überdies lösen sich die dichtgepackten NP-Ketten zugunsten geregelter eindimensionaler Anordnungen auf. Diese Entwicklung dokumentiert sich ebenfalls in der Veränderung der Extinktionsspektren. Die longitudinale Bande verschwindet. Es tritt also keine Plasmonenkopplung zwischen eindimensional angeordneten NP zu einer longitudinalen Plasmonenmode mehr auf. Die Absorptionsbanden bei 537 nm bzw. 538 nm werden zudem schmaler und intensiver. Dies spiegelt den Rückgang der Dispersität, die abnehmende Tendenz zur Agglomeration von NP und die vollständige Umsetzung des Goldmesitylen zu Gold-NP wider.

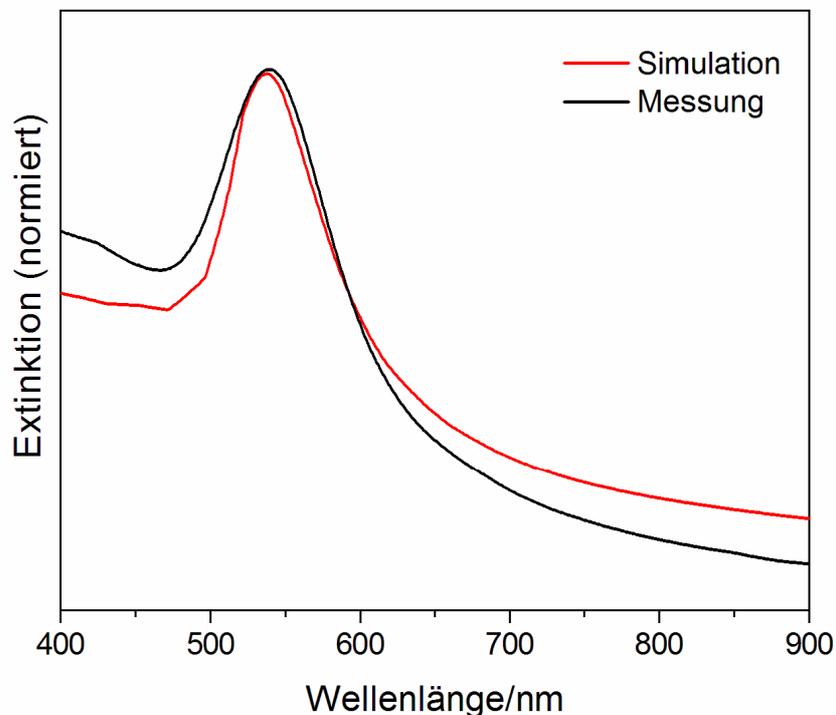
Bei der Synthese der Au@PS-*b*-P<sup>i</sup>MMA-Nanofasern wurde in verschiedenen Versuchsreihen das Ausgangsverhältnis von Goldmesitylen zu PS-*b*-P<sup>i</sup>MMA variiert. In den TEM-Untersuchungen der Nanofasern konnte für Zusammensetzungen mit einem Precursorgehalt von 30 % bis 60 % keine Abhängigkeit der NP-Größe oder der Mesostruktur abgeleitet werden. Auch die optischen Eigenschaften der entsprechenden Proben wurden untersucht. Abb. 2.21 zeigt die Extinktionsspektren suspendierter Nanofasern, bei deren Synthese der Precursorgehalt variiert wurde. Sämtliche anderen Syntheseparameter sind unverändert. Die Maxima der Absorptionsbanden liegen im Bereich von 537 nm bis 541 nm, ohne einem Trend bzgl. des initialen Precursoranteils zu folgen. Die Variationen in der Breite der Banden sind nur gering und können zudem auch von Agglomeration der Fasern in der Suspension hervorgerufen werden. Die Extinktionsspektren der Nanofasern in Suspension liefern somit, ebenso wie die Ergebnisse der TEM, keinen Hinweis darauf, dass der Precursorgehalt im Bereich von ca. 30 % bis 50 % einen Einfluss auf die Größe der NP oder die Mesostruktur der Nanofasern ausübt.



**Abbildung 2.21:** Extinktionsspektren von Au@PS-b-PiMMA-Nanofasern nach vollständiger Thermolyse bei 200 °C. Der Porendurchmesser des AAO betrug 35 nm. Variiert wurde der Precursoranteil der SSP/BCP-Mischung.

Im Falle der Au@PS-b-PiMMA-Nanofasern, die bei der Thermolyse bis zu einer Temperatur von 200 °C erhitzt wurden, konnte per TEM ein mittlerer Partikeldurchmesser von 27 nm ermittelt werden. Dieser Wert ergab sich auch durch die Abschätzung aus der Reflexbreite im RPD mithilfe der Debye-Scherrer-Gleichung. Die genaue Analyse der elektronenmikroskopischen Aufnahmen ergab, dass in den vollständig thermolysierten Proben nur ein sehr geringer Anteil an elongierten oder stabförmigen Partikeln und kaum Agglomerate mehrerer NP innerhalb einer Faser vorliegen. Bei Anwesenheit einer relevanten Anzahl von NP oder Agglomeraten mit einem Aspektverhältnis  $\neq 1$  ist in den Absorptionsspektren der NP mit dem Auftreten einer transversalen und einer longitudinalen Plasmonmode zu rechnen, ähnlich wie dies bei Probe 4 in Abb. 2.20 beobachtet wurde.<sup>139,155</sup> In diesem Fall zeigt sich in den Extinktionsspektren der Proben ein zweites Absorptionsmaximum, das eine bimodale Größenverteilung anzeigt. Im Falle einer monomodalen Größenverteilung kann die Plasmonenabsorptionsbande als logarithmische Normalverteilung angenähert werden. Die Absorptionsspektren der Au@PS-b-PiMMA-Nanofasern in Suspension wurden unter

Verwendung eines modifizierten *Xu-Codes* simuliert,<sup>177,178</sup> um zu ermitteln, unter Annahme welcher Parameter (Brechungsindex der Umgebung, Partikelgrößenverteilung) die Form der Absorptionsbande optimal angepasst werden kann. In Abb. 2.22 sind das gemessene Extinktionsspektrum einer Probe mit einem initialen Precursorgehalt von 35 % und das optimal angepasste, simulierte Spektrum dargestellt. Ein optimales Ergebnis wurde für eine monomodale, aber polydisperse Probe gefunden. Als Brechungsindex des umgebenden Mediums wurde 1,39 angenommen, was einem Mittelwert aus wässriger KOH und den Polymeren PS und PMMA entspricht. Die Anpassung der Absorptionsbande als logarithmische Normalverteilung zeigt, dass keine bimodale Größenverteilung der Gold-NP oder ihrer Agglomerate vorliegt.



**Abbildung 2.22:** Simulation und Extinktionsspektrum einer suspendierten Probe von Au@PS-b-PiMMA-Nanofasern nach vollständiger Thermolyse bei 200 °C. Der Porendurchmesser des AAO betrug 35 nm, der Precursoranteil 35%. Die Simulationen wurden von Dr. Paul Miclea durchgeführt.

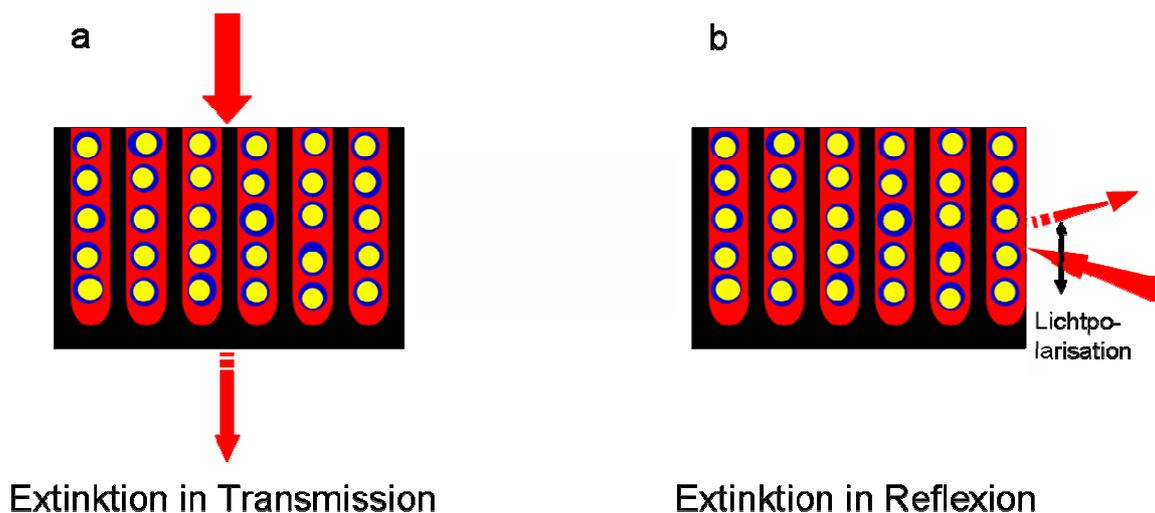
Insgesamt bestätigen die Ergebnisse zur optischen Charakterisierung der isotrop suspendierten Au@PS-b-PiMMA-Nanofasern die Beobachtungen zur Struktur und Strukturentwicklung der Kompositfasern, die anhand der TEM- und SERS-Analysen beschrieben wurden. Während der Synthese erfolgt Partikelwachstum über polydisperse und stark interagierende Nanopartikel. In den Endprodukten der Thermolyse liegen NP mit deutlich reduzierter Dispersität und in größeren Abständen vor. Die Größenverteilung ist monomodal, wodurch

verdeutlicht wird, dass gegen Ende der Thermolyse kein merkliches Wachstum elongierter NP erfolgt. Zudem zeigen die Ergebnisse, dass in den isotrop suspendierten Nanofasern keine Plasmonenkopplung entlang der Nanofasern auftritt.

### *Richtungsabhängige optische Charakterisierung der Au@PS-b-P<sup>i</sup>MMA-Nanofasern*

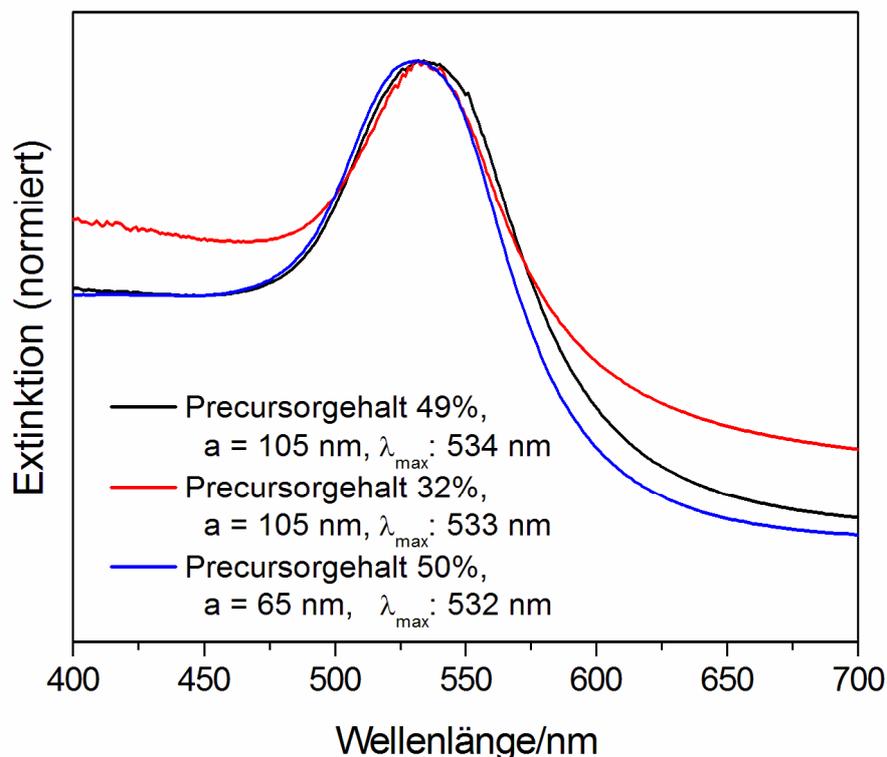
Ein wesentlicher Vorteil der AAO-gestützten Templatsynthese besteht darin, dass die Produkte zunächst parallel angeordnet in der im sichtbaren und NIR-Bereich transparenten AAO-Matrix vorliegen. Für die Au@PS-b-P<sup>i</sup>MMA-Nanofasern bedeutet dies, dass eine Charakterisierung der optischen Eigenschaften richtungsabhängig erfolgen kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das optische Verhalten der parallel angeordneten Au@PS-b-P<sup>i</sup>MMA-Nanofasern in unterschiedlicher Orientierung zum eintreffenden Licht untersucht. Die Lichtabsorption wurde zum einen in Transmission gemessen. Die Templatoberfläche war dabei senkrecht zum Primärstrahl orientiert, d.h. die Ausrichtung der Poren parallel zum Strahl. Zum anderen erfolgte die Messung in Theta/2Theta-Geometrie mit senkrecht zum Primärstrahl ausgerichteten Poren. Der Strahl wurde dabei auf eine Bruchkante der AAO-Membran fokussiert und in Reflexion detektiert. Das Licht war parallel zu den Poren linear polarisiert. In Abb. 2.23 ist eine schematische Darstellung der beiden Messanordnungen gezeigt.



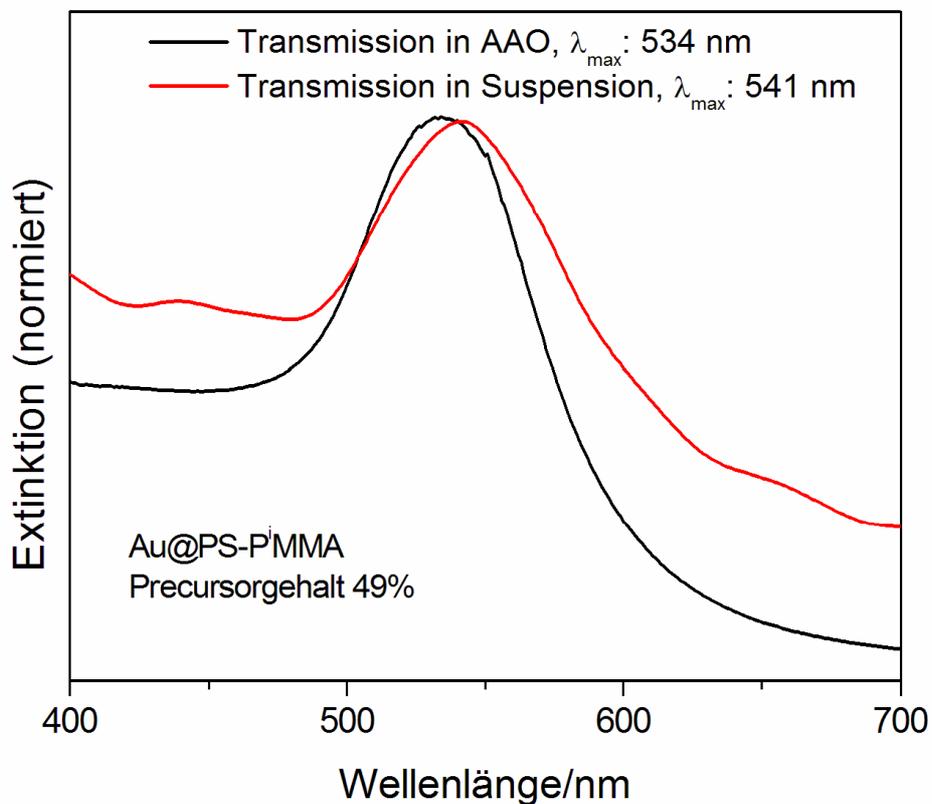
**Abbildung 2.23:** Schematische Darstellung der Messanordnung bei der Absorptionsspektroskopie von Au@PS-b-P<sup>i</sup>MMA-Nanofasern in AAO; (a) Messung in Transmission; (b) Messung in Reflexion in Theta/2Theta-Geometrie.

Für die Messung in Transmission wurde nach der Synthese der Nanofasern unter Verwendung von *green dip* ein Loch in das Aluminiumsubstrat geätzt, um die gefüllte AAO-Membran durchstrahlen zu können. Aus den Transmissionsspektren parallel zum Strahl orientierter Nanofasern lassen sich prinzipiell Informationen über die Partikelgrößen und Plasmonenkopplungen von Gold-NP senkrecht zur Poren längsachse ermitteln. Das Wachstum elongierter NP parallel zur Poren längsachse wirkt sich in dieser Messanordnung nicht auf die Absorption aus, da die Polarisation der NP durch den elektrischen Feldvektor immer senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichts und damit auch senkrecht zur Poren längsachse erfolgt. Es wurden Proben in beiden zur Verfügung stehenden AAO-Varianten mit einem mittleren Porendurchmesser von 35 nm präpariert. Der mittlere Porenabstand  $a$  zweier benachbarter Poren betrug  $a = 105$  nm und  $a = 65$  nm. Als Referenz diente ein nur mit PS-b-PiMMA befülltes entsprechendes Templat. Die Dicke der AAO-Schicht betrug in allen Proben 100  $\mu$ m. Neben dem Porenabstand wurde wiederum auch der Precursorgehalt variiert. Abb. 2.24 zeigt eine repräsentative Auswahl der erhaltenen Spektren.



**Abbildung 2.24:** Extinktionsspektren von Au@PS-b-PiMMA-Nanofasern nach vollständiger Thermolyse bei 200 °C. Die Nanofasern sind parallel zum eintreffenden Licht in 35 nm weiten Poren von AAO orientiert. Variiert wurden der mittlere Porenabstand in AAO und der Precursoranteil der SSP/BCP-Mischung.

Die Absorptionsmaxima liegen im Bereich zwischen 532 nm und 534 nm und zeigen erwartungsgemäß keine systematische Verschiebung, die eine Plasmonenkopplung oder deutlich Änderungen der Partikelgrößenverteilungen in den verschiedenen Proben andeuten. Während in den Messungen an suspendierten Nanofasern Agglomeration von Gold-NP einen Einfluss auf die Lichtabsorption der Probe ausüben könnten, sollte dies bei der Messung im Templat angeordneter Nanofasern keine Rolle spielen. Die Absorptionsbanden sollten dann schmaler sein als im Falle der Suspensionspektren. Abb. 2.25 zeigt einen Vergleich zwischen Nanofasern einer Probe, die in AAO und in Suspension untersucht wurden.

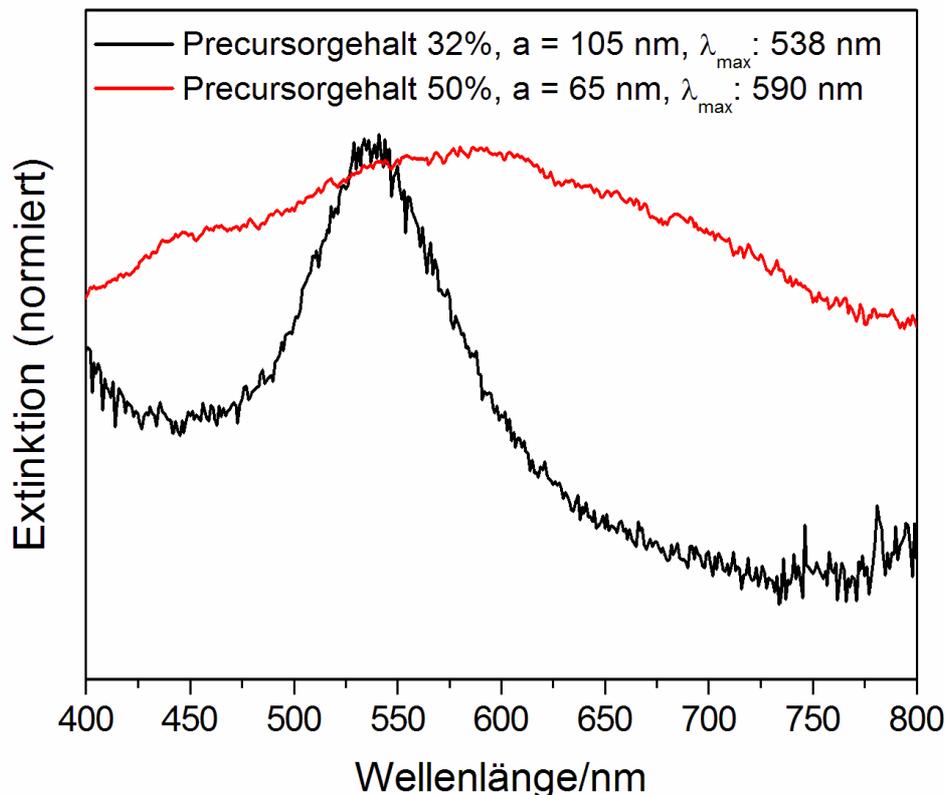


**Abbildung 2.25:** Vergleich der Extinktionsspektren von PS-b-PiMMA-Nanofasern in Suspension und parallel orientiert in 35 nm weiten AAO-Poren.

Die Bande der Suspensionsmessung ist gegenüber der Bande der Messung in AAO rotverschoben und verbreitert. Bei einer Agglomeration von Au@PS-b-PiMMA-Nanofasern ist es denkbar, dass die Abstände von Gold-NP in parallel aneinanderhaftenden Nanofasern deutlich geringer sind als dies bei benachbarten Nanofasern im AAO-Templat direkt nach der Synthese der Fall ist. Bei einem mittleren Partikeldurchmesser von etwa 26 nm und dem Durchmesser der Polymerfasern von etwa 35 nm, würden die Abstände der Gold-NP teilweise weniger als 10 nm betragen. Schwache Kopplungen zwischen solchen Gold-NP könnten dann

bei den Absorptionsmessungen an isotrop suspendierten Nanofasern zu einer Rotverschiebung und einer Verbreiterung der Absorptionsbande führen.

Informationen über die Größenverteilung und die Interaktion zwischen Gold-NP innerhalb einer Polymerfaser bzw. einer AAO-Pore kann aus den optischen Spektren gewonnen werden, wenn die Polarisationssebene des Lichtes mit der Längsachse der Poren zusammenfällt. Aus diesem Grund wurden mit Au@PS-b-P<sup>i</sup>MMA-Nanofasern beladene AAO-Membranen nach der Synthese vollständig von Aluminium befreit und unter Ausbildung einer möglichst glatten Bruchkante zerbrochen. Der einfallende Strahl wurde dabei auf die Bruchkante fokussiert, so dass das Licht senkrecht zur Porenachse propagierte (siehe Abb. 2.23b). Zudem war das Licht parallel zur Porenachse linear polarisiert. Verlässliche Ergebnisse wurden bei Detektion des reflektierten Lichts in Theta/2Theta-Geometrie erhalten. Die Messung wurde für zwei der bereits in Abb. 2.24 beschriebenen Proben durchgeführt (Precursorgehalt 50%, a = 65 nm und Precursorgehalt 32%, a = 105 nm). In Abb. 2.26 sind die Extinktionsspektren beider Proben dargestellt.



**Abbildung 2.26:** Extinktionsspektrum von Au@PS-b-P<sup>i</sup>MMA-Nanofasern nach vollständiger Thermolyse bei 200 °C in 35 nm weiten AAO-Poren. Die Messung erfolgte in Reflexion in Theta/2Theta-Geometrie. Variiert wurde der Gitterparameter des AAO sowie der Precursoranteil der SSP/BCP-Mischung.

Es zeigt sich ein deutlicher Unterschied in der Breite und der Lage der Absorptionsbanden. Die Plasmonenresonanz der Probe mit einer AAO-Gitterkonstanten von 105 nm befindet sich mit 538 nm in dem Bereich, der auch für die Messungen in Suspension und in Transmission entlang der Poren gefunden wurde. Die Bande ist im Vergleich zur Messung in Transmission (Abb. 2.24) nicht verbreitert. Es zeigt sich, dass auch in dieser Orientierung keine Kopplung zwischen benachbarten NP stattfindet. Der Abstand benachbarter NP in den Polymerfasern ist größer als für eine Wechselwirkung der optischen Nahfelder nötig ist.

Bei Reduktion der Gitterkonstanten auf 65 nm zeigt sich die Absorptionsbande stark verbreitert und rotverschoben. Aufgrund der in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen zu Struktur und Anordnung der NP in den PS-b-P<sup>i</sup>MMA-Nanofasern kann dieser Effekt nicht auf Wechselwirkungen zwischen NP innerhalb einer Polymerfaser zurückgeführt werden. Auch eine Kopplung zwischen NP in benachbarten Poren wurde bereits ausgeschlossen. Die Verringerung der Porenabstände führt also höchstwahrscheinlich zu Beugungs- oder Streueffekten, die sich wesentlich auf die Interaktion des Lichts mit der Probe auswirken.

### *Zusammenfassung*

Die optischen Eigenschaften der Au@PS-b-PiMMA-Nanofasern unterstützen den in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten Mechanismus der Bildung eindimensional angeordneter Gold-NP in PS(10.000)-b-P<sup>i</sup>MMA(46.000)-Nanofasern. Die Hypothese, dass sich gegen Ende der Thermolyse monodisperse und quasi-sphärische Gold-NP innerhalb der Polymerfasern anordnen, wurde sowohl durch die Messungen in Suspension als auch durch die Untersuchungen der im AAO-Templat angeordneten Nanofasern bestätigt. Aus den Absorptionsspektren konnten keine Hinweise auf die Bildung elongierter oder agglomerierter Gold-NP in den Polymerfasern nach vollständiger Thermolyse entnommen werden. Zudem zeigen die Ergebnisse, dass die Partikelplasmonen der NP in den Polymerfasern bei einem mittleren Partikelabstand von ca. 20 nm nicht miteinander koppeln. Bei Reduktion der Gitterkonstanten des AAO-Templats von 100 nm auf 65 nm kommt es bei der Messung in Reflexionsgeometrie zu einer deutlichen Rotverschiebung und Verbreiterung des Absorptionsmaximums. Da eine Kopplung der Partikelplasmonen ausgeschlossen werden kann, muss dieser Effekt auf Lichtstreuung bzw. Beugungsphänomene zurückgeführt werden,

die durch die veränderte nanoskopische Strukturierung der befüllten AAO-Template hervorgerufen wird.

### 3. Bildung von kubischem $\beta$ -PbF<sub>2</sub> aus einem Single-Source-Precursor

Im folgenden Kapitel werden Untersuchungen zur Bildung von  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> aus metallorganischen Blei(II)-Verbindungen als SSP vorgestellt. Die Bildung von  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> wurde bei der Thermolyse von Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)selenophenolat]<sup>82</sup> und Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]<sup>179</sup> bereits bei Temperaturen unter 250 °C beobachtet. In beiden Verbindungen dient der 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl-Ligand zur Stabilisierung des Moleküls mit einem Elektronensextett am zentralen Bleiatom. Die Trifluormethylgruppen fungieren bei der Thermolyse als Fluorquelle. Detaillierte Untersuchungen der Bildung von  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> werden insbesondere dadurch motiviert, dass die  $\beta$ -Modifikation von Bleifluorid üblicherweise erst bei höheren Temperaturen gebildet wird, z. B. bei der Kristallisation aus der Schmelze bei etwa 830 °C. Die precursorgestützte Synthese könnte somit eine Möglichkeit darstellen,  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> bereits bei deutlich geringeren Temperaturen zu synthetisieren.

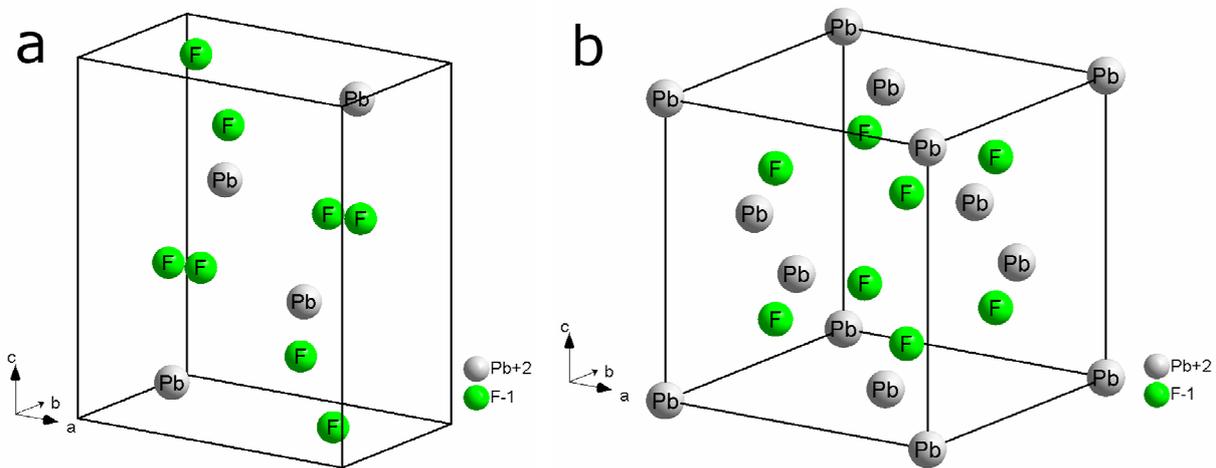
#### 3.1 Modifikationen von PbF<sub>2</sub>

Im Falle des PbF<sub>2</sub> existieren unter Normalbedingungen zwei Polymorphe, nämlich neben der kubischen  $\beta$ -Modifikation (Fluorit-Typ)<sup>180</sup> auch noch die orthorhombische  $\alpha$ -Modifikation, die in der Raumgruppe *Pnma* (PbCl<sub>2</sub>-Typ) kristallisiert.<sup>181</sup> Beide Modifikationen besitzen interessante physikalische Eigenschaften. Die  $\alpha$ -Modifikation kann aufgrund ihrer Photolumineszenz-Eigenschaften als Scintillator bei hohen Energien eingesetzt werden,<sup>182</sup> während kubisches  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> ab einer Sprungtemperatur von  $T_C = 437$  °C als sehr guter Fluoridionenleiter bekannt ist.<sup>180,183,184</sup> Bei dieser Temperatur erfährt die Gitterkonstante einen sprunghaften Zuwachs, da das Anionenuntergitter durch eine deutliche Zunahme der Frenkel-Defekt-Konzentration<sup>i</sup> in einen teilweise ungeordneten Zustand übergeht.<sup>185,186</sup> *Koto et al.* beschreiben die Bewegung der Fluoridionen als Wanderung entlang der Raumdiagonalen der kubischen Elementarzelle, wobei der Pfad der Ladungsträger zwischen

---

<sup>i</sup> Als Frenkel-Defekt wird ein Paar aus einer Leerstelle und einem Zwischengitteratom oder -ion in einem Festkörper bezeichnet. Frenkel-Defekte sind nach dem russischen Physiker Jakow Iljitsch Frenkel benannt und entstehen, wenn ein Ion (oder Atom) seinen Gitterplatz verlässt und auf eine normalerweise unbesetzte Stelle im Kristallgitter wandert.

zwei Tetraederlücken durch die unbesetzte Oktaederlücke im Zentrum der Elementarzelle führt.<sup>187</sup> Der ionenleitende Zustand wird daher oft auch als 3. Polymorph betrachtet.<sup>183,188</sup> In Abb. 3.1 sind die Elementarzellen von  $\alpha$ - (a) und  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> (b) dargestellt. In der  $\alpha$ -Modifikation (*Pnma*,  $a = 6,440 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,899 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,651 \text{ \AA}$ ,  $V = 192,1 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ )<sup>181</sup> ist jedes Pb<sup>2+</sup>-Ion von neun F<sup>-</sup>-Ionen umgeben, die die Ecken eines verzerrten, dreifach überkappten, trigonalen Prismas besetzen. Jeweils 50 % der Fluoridionen sind verzerrt tetraedrisch von vier Pb<sup>2+</sup>-Ionen und axial gestreckt, trigonal-bipyramidal von fünf Pb<sup>2+</sup>-Ionen umgeben. In  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> (*Fm $\bar{3}m$* ,  $a = 5,946 \text{ \AA}$ ,  $V = 210,3 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ )<sup>180</sup> bilden die Pb<sup>2+</sup>-Ionen eine kubisch-dichteste Kugelpackung aus und die Fluoridionen besetzen die Tetraederlücken. Somit ist jedes Pb<sup>2+</sup>-Ion würfelförmig von acht F<sup>-</sup>-Ionen umgeben und jedes F<sup>-</sup>-Ion tetraedrisch von vier Pb<sup>2+</sup>-Ionen umgeben.



**Abbildung 3.1:** Elementarzellen der Kristallstrukturen von orthorhombischem  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> im PbCl<sub>2</sub>-Typ<sup>181</sup> (a) und kubischem  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> (b) im Fluorit-Typ.<sup>180</sup>

Welche Modifikation die bei Normalbedingungen stabilere ist, ist nach wie vor umstritten. Orthorhombisches  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> besitzt die höhere Dichte,  $8,74 \text{ gcm}^{-3}$  im Vergleich zu  $7,76 \text{ gcm}^{-3}$  für kubisches  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>.<sup>180,181</sup> Bei der Kristallisation aus der Schmelze bei etwa  $830 \text{ }^\circ\text{C}$  bildet sich kubisches  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>,<sup>168</sup> welches beim Abkühlen auf RT bestehen bleibt. Unter Ausübung von Druck bildet sich (bei RT:  $0,5 \text{ GPa}$ ) die  $\alpha$ -Form.<sup>183,184,189,190</sup> Diese Umwandlung verläuft irreversibel, d.h. bei Normaldruck bildet sich die  $\beta$ -Form nicht wieder zurück. Die Rückumwandlung erfolgt beim Aufheizen bei  $337 \text{ }^\circ\text{C}$ . In einigen Lehrbüchern wird daher die  $\alpha$ -Form für Temperaturen unterhalb dieser Umwandlungstemperatur und die  $\beta$ -Form für Temperaturen oberhalb davon als stabile Modifikation beschrieben.<sup>168</sup> In den letzten 30 bis 40 Jahren wurden sowohl experimentelle Arbeiten veröffentlicht, die die thermodynamische Begünstigung der  $\alpha$ -Form bestätigen<sup>188,191</sup> als auch solche, die eine Bevorzugung der  $\beta$ -Form

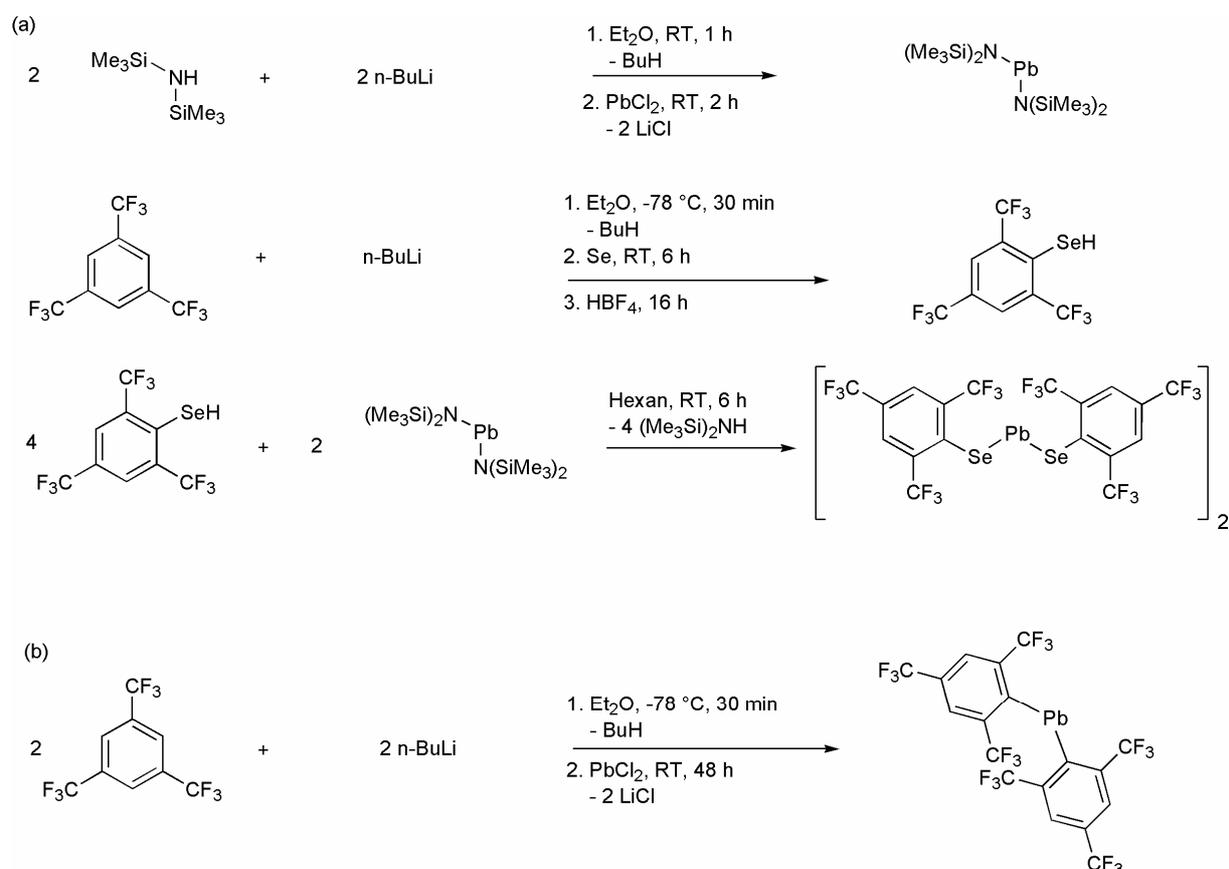
vorhersagen.<sup>192</sup> Daraus wird ersichtlich, dass der energetische Unterschied zwischen beiden Modifikationen höchstwahrscheinlich sehr gering ist.

### 3.2 Element- und metallorganische Blei(II)-Verbindungen

In der Literatur sind nicht viele Verbindungen beschrieben, die als SSP für anorganische Blei(II)-Verbindungen fungieren könnten, da die Stabilisierung entsprechender molekularer Blei(II)-Verbindungen kein triviales Unterfangen darstellt. Aufgrund des Elektronensextetts am zentralen Bleiatom und des daraus resultierenden Elektronenmangels, tendieren beispielsweise Blei(II)-Chalkogenolate dazu, Koordinationspolymere zu bilden, die unlöslich und unschmelzbar und somit auch nicht gut charakterisierbar sind. Zudem können sie nicht in die Gasphase überführt werden und gehen keine definierte thermische Zersetzungsreaktion ein. In der Literatur beschriebene Beispiele für Blei(II)-Chalkogenolate sind die von *Seligson* und *Arnold* beschriebenen supersilyl stabilisierten Blei(II)-seleno- und -tellurolate. Der große sterische Anspruch des Liganden verhindert hierbei die Ausbildung einer [Pb-Se/Te]<sub>n</sub>-Kette.<sup>81</sup> Weitere Beispiele sind bei *Afzaal et al.* beschrieben.<sup>14</sup> Der 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl-Ligand wurde von *Labahn et al.* in die Chemie der Bleichalkogenolate eingeführt.<sup>82</sup> Durch Deprotonierung von 1,3,5-Tris(trifluormethyl)benzol mit n-Butyllithium und Umsetzung des resultierenden Phenylanions mit Selen wird das Selenatom mit dem Liganden verknüpft. Im letzten Schritt wird das Selenophenolat mit Tetrafluorborsäure-Diethylether-Komplex protoniert. Durch Umsetzung des Selenophenols mit Blei(II)-bis(hexamethyldisilyl)amid bildet sich unter Abspaltung von Hexamethyldisilazan Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)selenophenolat]. Ein Schema zur vollständigen Synthese der Verbindung nach *Labahn et al.* ist in Abb. 3.2a gezeigt. Im Kristall bilden sich dimere Einheiten der Verbindung, so dass ein Vierring aus alternierenden Pb- und Se-Atomen durch die Liganden abgeschirmt vorliegt.

Die Besonderheit des 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl-Liganden besteht neben dem sterischen Anspruch der fluorierten Mesitylgruppe vor allem in seinem stark elektronenziehenden Charakter. Dies verdeutlicht ein Blick auf die metallorganische Chemie des Bleis. Während Alkyle des vierwertigen Bleis relativ weit verbreitet sind und u. a. als Antiklopfmittel in Benzin zum Einsatz kamen, sind Aryl- und Alkylverbindungen des zweiwertigen Bleis äußerst selten. Die wesentliche Ursache hierfür liegt in der Tendenz der Blei(II)-Organyle zur Disproportionierung unter Bildung von Pb(0) und organischen Verbindungen des

vierwertigen Bleis.<sup>179,193</sup> Die Verbindungen weisen zudem aufgrund ihrer elektronischen Struktur ausgeprägte Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit auf. Unter Verwendung des 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl-Liganden am zentralen Bleiatom konnten *Brooker* und *Edelmann* die bisher einzige bekannte Blei(II)-Diarylverbindung herstellen.<sup>179</sup> Die Synthese erfolgt sehr einfach durch Deprotonierung von 1,3,5-Tris(trifluormethyl)benzol und anschließender Umsetzung des Anions mit  $\text{PbCl}_2$ , suspendiert in Diethylether. Das Reaktionsschema ist in Abb. 3.2b gezeigt.



**Abbildung 3.2:** (a) Synthese von Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)selenophenolat] nach *Labahn et al.*;<sup>82</sup> (b) Synthese von Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl] nach *Brooker et al.*<sup>179</sup>

Die Autoren verweisen darauf, dass die Verbindung nicht nur durch die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Liganden stabilisiert sein könnte, sondern auch durch vier relativ kurze intramolekulare Pb-F-Abstände (278,5 pm; 279,3 pm; 283,9 pm; 296,6 pm) in der Kristallstruktur der Verbindung. Aufgrund des Vergleichs der Abstände mit dem Pb-F-Abstand in gasförmigem  $\text{PbF}_2$  (203,3 pm) stufen die Autoren die Wechselwirkung aber als schwach ein. Der Unterschied zu den Pb-F-Abständen in kubischem  $\text{PbF}_2$  (257,5 pm) und in orthorhombischem  $\text{PbF}_2$  (240,9 pm und 244,7 pm) ist jedoch bereits wesentlich geringer.

In der Arbeitsgruppe *Schlecht* wird Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)selenophenolat] seit einiger Zeit als Single-Source-Precursor für die Herstellung von nanostrukturiertem PbSe untersucht.<sup>83,84</sup> Begleitend zu dieser Dissertation wurden im Rahmen zweier Bachelorarbeiten weitere Untersuchungen zur Thermolyse von Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)selenophenolat] durchgeführt.<sup>86,194</sup> Per *in situ*-RPD konnte gezeigt werden, dass sich bei relativ niedrigen Temperaturen kubisches  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> bildet, welches gegen Ende der Thermolyse durch die verstärkte Bildung von PbSe-Kristalliten nicht mehr diffraktometrisch nachweisbar ist.<sup>86</sup>

### 3.3 Untersuchungen zur Bildung von $\beta$ -PbF<sub>2</sub>

In Abb. 3.3 sind drei Pulverdiffraktogramme dargestellt, welche zu Beginn der Thermolyse von Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)selenophenolat] bei 233 °C, im weiteren Verlauf bei 300 °C und gegen Ende bei 400 °C aufgenommen wurden. Die Reflexe können jeweils kubischem PbSe (NaCl-Typ) und kubischem PbF<sub>2</sub> (Fluorit-Typ) zugeordnet werden. Zur besseren Zuordnung sind die ersten drei Reflexe jeder Verbindung in den Diffraktogrammen gekennzeichnet. Während im ersten Diffraktogramm, welches nach Abbruch der Zersetzung bei 233 °C aufgenommen wurde, nur die intensivsten PbSe-Reflexe erkennbar sind, nimmt deren relative Intensität zu (300 °C), bis schließlich bei 400 °C die PbF<sub>2</sub>-Reflexe nicht mehr zu sehen sind. Hieraus kann gefolgert werden, dass der PbF<sub>2</sub>-Gehalt des Produkts unter ~5 % liegt. Auffällig war vor allem, dass die Kristalle des PbF<sub>2</sub> mit dem bloßen Auge als große farblose Kristalle zu erkennen waren, während es sich beim PbSe um ein schwarzes feines Pulver handelte. In Abb. 3.3 ist zu erkennen, dass die Reflexe von  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> im Diffraktogramm für 233 °C eine geringere Reflexbreite aufweisen als die Reflexe von PbSe, die im Diffraktogramm für 300 °C gut erkennbar sind. Bei 400 °C sind auch die Reflexe des PbSe nicht mehr auffallend verbreitert, da die Kristallisation bereits deutlich fortgeschritten ist. Offensichtlich tendiert die Verbindung dazu, in einem frühen Stadium der Thermolyse einen gewissen Anteil an  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> abzuscheiden, welches sehr leicht kristallisiert, während die Kristallisation des PbSe noch nicht erfolgt.

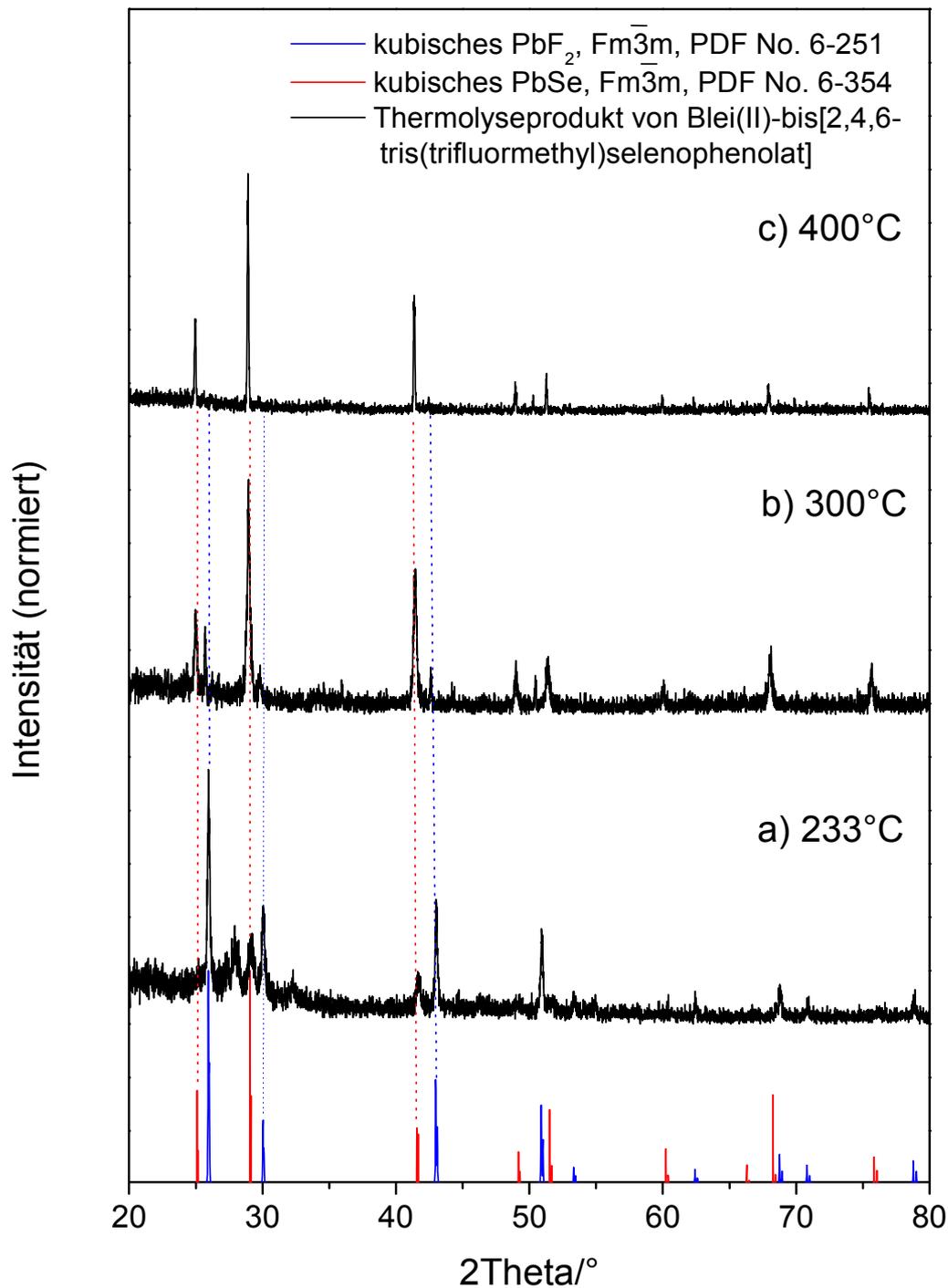


Abbildung 3.3: RPD-Aufnahmen der Zersetzungsprodukte von Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)selenophenolat] bei verschiedenen Temperaturen; (a) 233 °C; (b) 300 °C; (c) 400 °C. Als Referenz sind berechnete Diffraktogramme von kubischem PbF<sub>2</sub> (blau) und PbSe (rot) dargestellt.

In der Veröffentlichung von *Brooker* und *Edelmann* zur Synthese des Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl] wird der mögliche Einfluss der relativ kurzen intramolekularen Pb-

F-Kontakte auf die Stabilität der Verbindung angeführt und als schwache Wechselwirkung beschrieben.<sup>179</sup> Im Falle des Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)selenophenolat] wird der fluoridierte Ligand durch den formalen Einschub der Se-Atome in die Pb-C-Bindung etwas vom Blei-Zentralatom entfernt. Dennoch ist es aufgrund der beobachteten Bildung des PbF<sub>2</sub> naheliegend, die Pb-F-Abstände auch hier zu betrachten. Die im Kristall vorliegenden Molekülstrukturen beider Verbindungen sind in Abb. 3.4 dargestellt. Die vier kürzesten Pb-F-Abstände in der Pb(II)-Arylverbindung sind in (b) eingetragen. Im Falle des Bleiselenophenolats (a) sind die Pb-F-Abstände größer, jedoch liegen immer noch vier Abstände unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien von Pb und F (200 pm + 150 pm = 350 pm),<sup>168</sup> zwei davon mit 306 pm und 309 pm sehr deutlich.

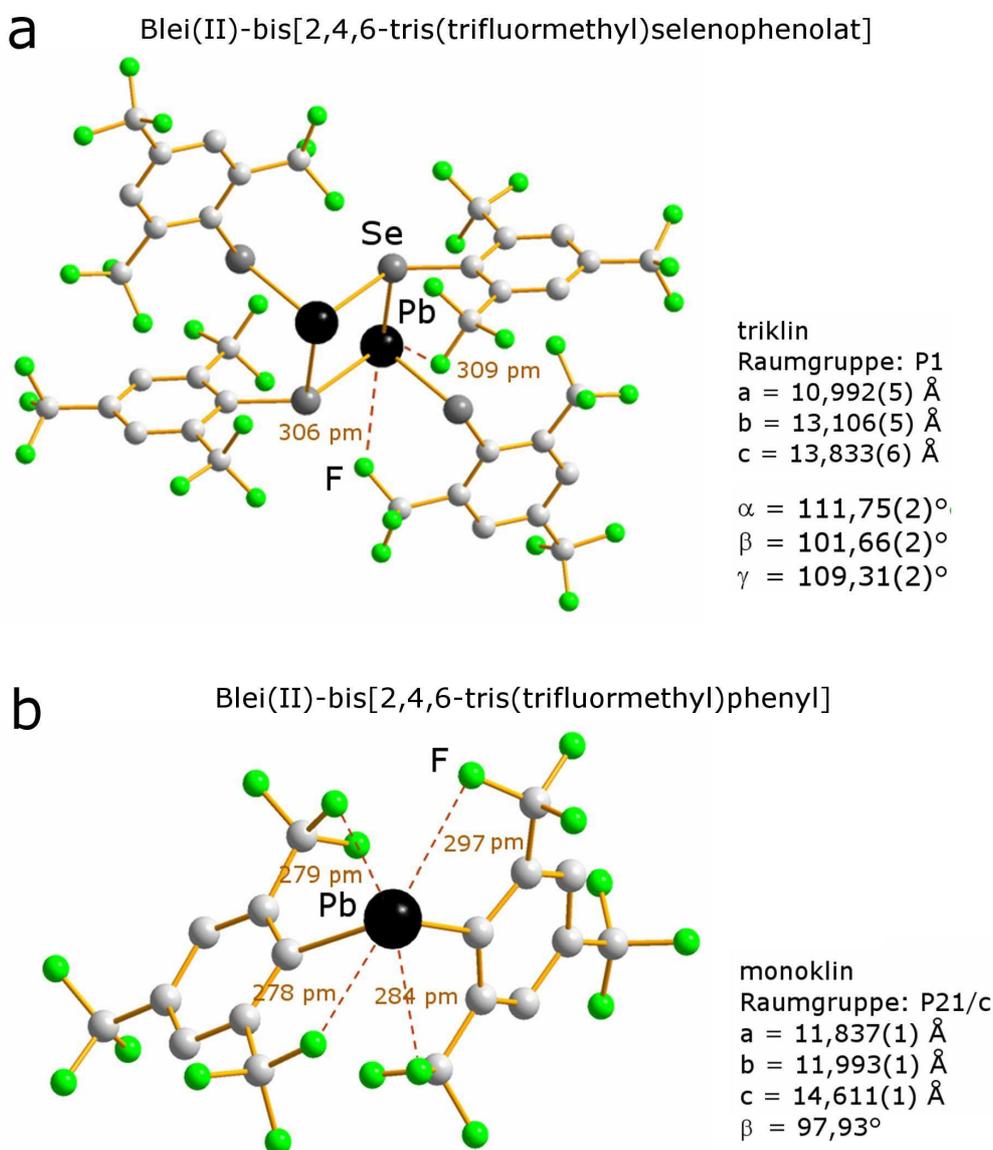


Abbildung 3.4: Molekülstrukturen von Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)selenophenolat] nach Labahn et al.<sup>82</sup> (a) und Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl] nach Brooker et al. (b).<sup>179</sup> Eingetragen sind die beiden kürzesten Pb-F-Abstände in (a) und die vier kürzesten Pb-F-Abstände in (b).

Somit kann bereits hier von einer schwachen Wechselwirkung ausgegangen werden. Die Bildung des PbF<sub>2</sub> bei der Thermolyse der Verbindung unterstützt diese Annahme und legt die Vermutung nahe, dass der 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl-Ligand tatsächlich in der Lage ist, durch Ausbildung von Pb-F-Wechselwirkungen und gleichzeitiger Schwächung der C-F-Bindungen in den beteiligten Trifluormethylgruppen die Blei(II)-Zentren in beiden Molekülen zu stabilisieren. Im Umkehrschluss bedeutet dies natürlich, dass es bei thermischer Zersetzung des Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl], welches über vier sehr kurze Pb-F-Kontakte verfügt, in großem Maße zur Bildung von PbF<sub>2</sub> kommen kann, zumal die Bildung von PbSe keine Konkurrenzreaktion darstellt.

Die Zersetzung eines Precursors für anorganische Materialien führt in der Regel zunächst zur Bildung kleiner Primärpartikel, die dann in Abhängigkeit der jeweils herrschenden Randbedingungen wachsen bzw. reifen können. Da sich die Thermolyse eines Precursors in unterschiedlichen Stadien abbrechen und, wie z. B. oben für die Bildung von PbSe beschrieben, diffraktometrisch verfolgen lässt, stellt sie eine gute Methode dar, die Kristallisation eines Materials zu untersuchen. Denkbar ist, dass sich bei der Bildung eines Materials mit unterschiedlichen Polymorphen zunächst die nicht thermodynamisch begünstigte Modifikation bildet, wenn die Energiebarriere der Keimbildung und/oder die freie Oberflächenenergie der Modifikation geringer sind, als für die eigentlich stabile *bulk*-Modifikation. Beim Wachstum der Partikel nimmt dann der Gewinn an Volumenenergie relativ zum Verlust an Oberflächenenergie zu, so dass es bei einer bestimmten Partikelgröße zur Bildung der stabilen Modifikation kommt. Dieses Verhalten wurde in einer begleitend zu dieser Dissertation durchgeführten Bachelorarbeit für die Bildung zweier Polymorphe des CdSe aus einem SSP beobachtet.<sup>68,85</sup> Die Bildung des kleinen Anteils an  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> bei der Thermolyse des Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)selenophenolat] führt zu mit dem bloßen Auge klar erkennbaren farblosen PbF<sub>2</sub>-Kristallen. Diese Beobachtung deutet bereits an, dass nicht nur die primäre Bildung sondern auch das Wachstum größerer Kristalle der  $\beta$ -Modifikation gegenüber einer Bildung der orthorhombischen  $\alpha$ -Form begünstigt sein könnte. Um die mögliche Bildung von PbF<sub>2</sub> aus einem molekularen Vorläufer systematisch untersuchen zu können, wurde Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl] nach der Methode von *Brooker* und *Edelmann* hergestellt (Abb. 3.2b) und unter verschiedenen Bedingungen thermolysiert. Die Produkte wurden per TEM und RPD charakterisiert.

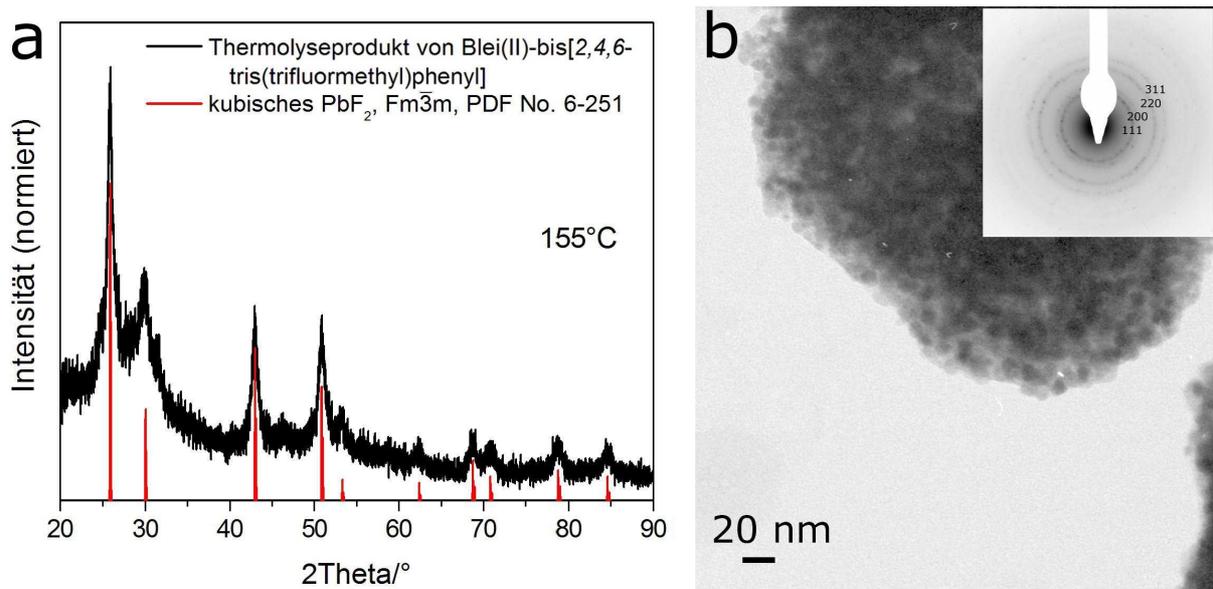
Die Kristallisation von Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl] aus Hexan führt zur Bildung leuchtend gelber Kristalle. Die Verbindung ist licht- und luftempfindlich. Nach einigen Tagen der Lagerung tritt eine Orangefärbung der Kristalle ein. Für die Thermolyse

der Verbindung wurden jeweils einige Kristalle unter Inertgasatmosphäre in ein mit Argon befülltes Schlenkrohr gegeben und auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Die Thermolysen erfolgten, wenn nicht anders angegeben, unter Argon bei einer HR von 10 °C/min. Im ersten Experiment wurde die Probe zunächst auf 155 °C erhitzt. Beim Erreichen der Zieltemperatur wurde das Schlenkrohr aus dem Ofen entfernt und auf RT abgekühlt. Entsprechend den Beschreibungen in der Literatur beginnt bei etwa 60 °C ein Schmelzvorgang, der allerdings bereits klar erkennbar von der einsetzenden Zersetzungsreaktion begleitet wird. Die Kristalle verfärbten sich dabei zunehmend dunkel. Ab einer Temperatur von etwa 100 °C kann die Abscheidung eines feinen weißen Niederschlags beobachtet werden, der im weiteren Verlauf der Thermolyse eine Braunfärbung annimmt. Bei 150 °C wird die Zersetzungsreaktion sehr intensiv und es kommt zur Bildung von weißem Rauch. Abb. 3.5 zeigt zwei Digitalaufnahmen des Thermolyseprodukts bei 155 °C.



**Abbildung 3.5:** Digitalaufnahmen des Thermolyseprodukts von Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl] bei 155 °C.

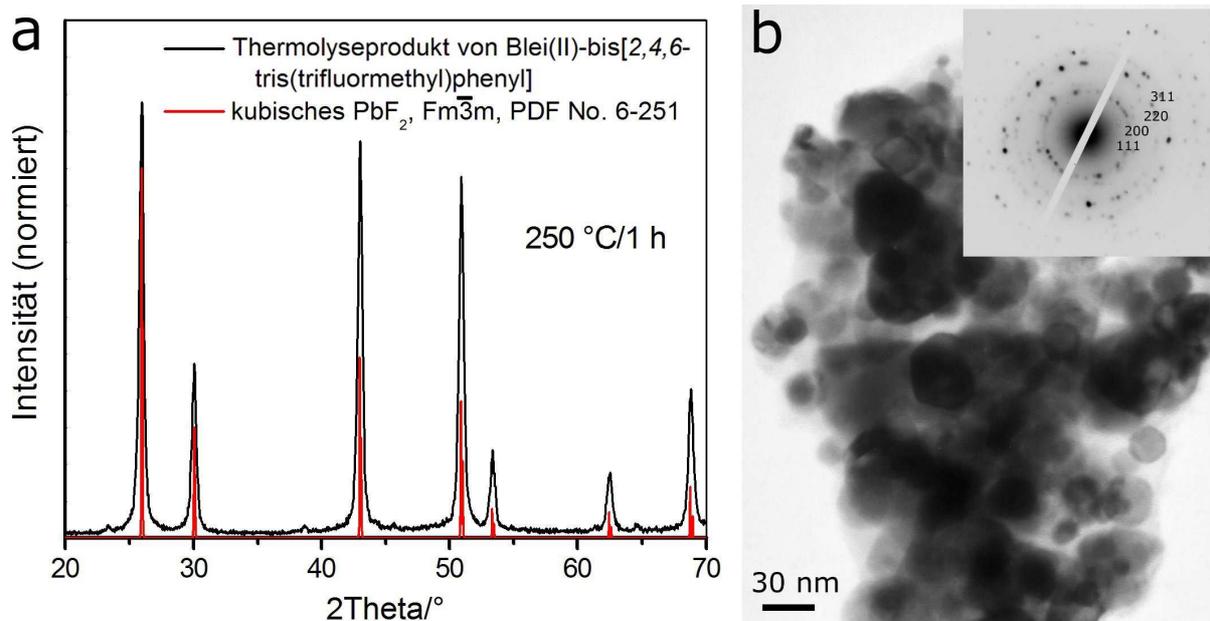
Der abgeschiedene leicht hellbraune Niederschlag wurde per RPD charakterisiert und für die TEM präpariert. In Abb. 3.6 sind die RPD-Aufnahme (inkl. Referenzdiffraktogramm) (a) und eine TEM-Aufnahme mit dem zugehörigem SAED-Bild dargestellt (b). Die Reflexe der Pulveraufnahme sind noch stark verbreitert, konnten jedoch vollständig kubischem  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> zugeordnet werden. Die Abschätzung des mittleren Partikeldurchmessers mithilfe der Debye-Scherrer-Gleichung<sup>42</sup> ergab einen Wert von 6 nm. Anhand der TEM-Aufnahme sind sehr kleine und stark agglomerierte NP zu erkennen. Der mittlere Partikeldurchmesser beträgt  $8,7 \pm 1,8$  nm, was in guter Übereinstimmung mit dem aus der Debye-Scherrer-Gleichung erhaltenen Wert steht. Auch die SAED-Aufnahme kann vollständig für kubisches  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> indiziert werden. Die Aufnahme zeigt die für eine fein- und polykristalline Probe typischen, klar ausgeprägten Scherrer-Ringe.



**Abbildung 3.6:** (a) RPD des Thermolyseprodukts von Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl] bei 155 °C und zugehöriges Referenzdiffraktogramm; (b) zugehörige TEM- und SAED-Aufnahme (*Inset*).

Als Resumé dieses Zersetzungsexperiments kann festgehalten werden, dass bei der Zersetzung von Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl] bereits bei einer Temperatur von 100 °C die Bildung von PbF<sub>2</sub> einsetzt. Das Produkt ist kubisch und sehr feinkristallin. Die Bildung einer anderen Phase kann nicht beobachtet werden, weder von orthorhombischem PbF<sub>2</sub>, noch von elementarem Blei. Im Vergleich dazu beginnt die Zersetzung des Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)selenophenolat] erst bei etwa 180 °C. Dies verdeutlicht bereits, dass die Pb-F-Wechselwirkung in der Blei(II)-Arylverbindung sehr ausgeprägt ist und die C-F-Bindungen stark aktiviert sind. Die Bildung des PbF<sub>2</sub> wird, höchstwahrscheinlich aufgrund der Spaltung der C-F-Bindungen, von der Abscheidung organischer, nicht kristalliner Nebenprodukte begleitet.

In einem weiteren Zersetzungsversuch wurde die Probe über die Phase der schnellen Zersetzungsreaktion hinweg auf 250 °C erhitzt und 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Die Temperatur liegt also noch deutlich unter der Umwandlungstemperatur ( $T_U = 337$  °C) von *bulk- $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>* in *bulk- $\beta$ -PbF<sub>2</sub>*. Das Produkt ist eine Mischung aus weiß bis schwach hellbraunem Pulver und sprödem schwarzen Rückstand. Die Charakterisierung erfolgte analog zur oben beschriebenen Probe. Das RPD (a) sowie die TEM-Aufnahme (b) mit SAED-Abbildung sind in Abb. 3.7 gezeigt. Die veränderten relativen Intensitäten im RPD des Produkts sind kein Effekt der Probe, sondern gerätespezifisch.



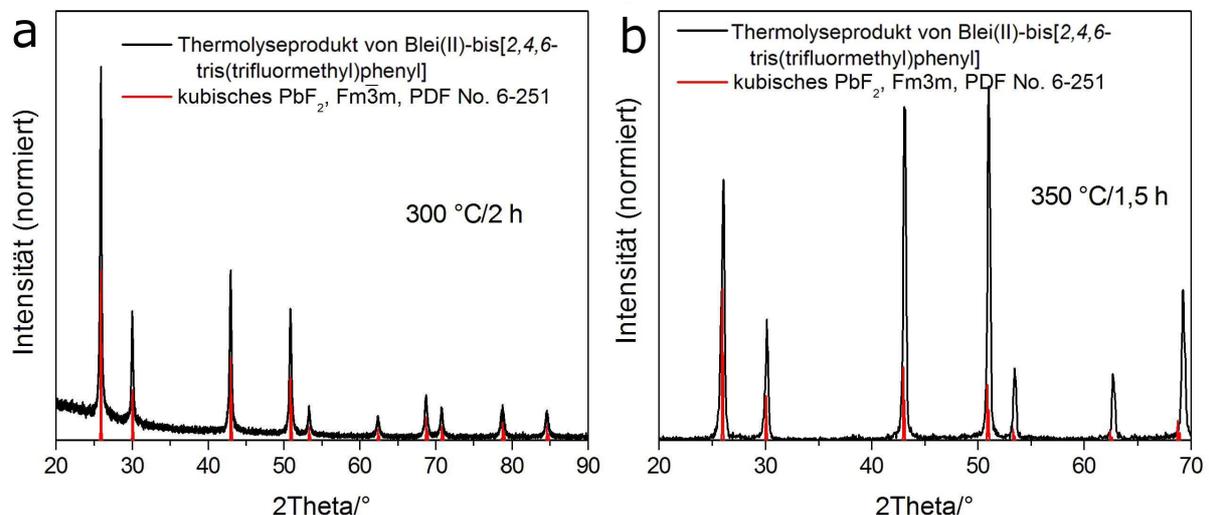
**Abbildung 3.7:** (a) RPD des Thermolyseprodukts von Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl] bei 250 °C/1 h und zugehöriges Referenzdiffraktogramm; (b) Zugehörige TEM- und SAED-Aufnahme (Inset).

Die Kristallinität der Probe ist im Vergleich zum Produkt der ersten Thermolyse deutlich fortgeschritten. Wiederum ist eine vollständige Zuordnung der Reflexe im RPD zu  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> möglich. Die Halbwertsbreite der Reflexe hat abgenommen. Es lässt sich ein Wert von 23 nm als mittlerer Partikeldurchmesser errechnen. Die TEM-Aufnahme zeigt nun ebenfalls deutlich größere Partikel mit erhöhter Dispersität und einem mittleren Partikeldurchmesser von  $30 \pm 11$  nm. Der mittlere Partikeldurchmesser liegt somit im Bereich des Werts, der aus der Debye-Scherrer-Gleichung ermittelt wurde. Die SAED-Aufnahme kann vollständig für  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> indiziert werden und zeigt zu einem großen Teil diskrete Reflexe. Das Agglomerat aus PbF<sub>2</sub>-Partikeln besteht bereits aus weniger und deutlich größeren Kristalliten.

Die Ergebnisse zeigen, dass PbF<sub>2</sub> nach wie vor in der  $\beta$ -Modifikation vorliegt und keine Umwandlung stattgefunden hat. Einen wesentlichen Unterschied zur Bildung von PbF<sub>2</sub> aus Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)selenophenolat] stellt die Größe der Kristallite dar. Auch nach 1 h bei 250 °C ist die Probe ein nanoskaliges Pulver, während sich im anderen Fall bereits nach kurzer Zeit große Kristalle gebildet haben. Eine mögliche Ursache für diese Beobachtung stellt das thermische Verhalten der Organobleiverbindung dar. Die Abscheidung des weißen PbF<sub>2</sub> kann zum Teil einige Millimeter von den Kristallen entfernt beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen bildet sich deutlich erkennbar ein schwerer weißer Rauch. Wenn die Thermolyse unter Vakuum durchgeführt wird, kann zudem neben dem Schmelzen kleiner Kristalle auch das Verdampfen oder die Sublimation von noch unzersetztem Precursor beobachtet werden. Die gelbe Verbindung scheidet sich dann am kalten oberen Ende des

Schlenkrohrs wieder ab. Es ist also naheliegend, dass Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl] bei Erreichen der Thermolysetemperatur einen gewissen Dampfdruck entwickelt und teilweise in die Gasphase übergeht, wo dann auch die Zersetzung erfolgt. Dies würde im Umkehrschluss bedeuten, dass auch in der Gasphase eine starke Wechselwirkung zwischen Pb- und F-Atomen besteht. Das aus der Gasphase abgeschiedene PbF<sub>2</sub> bildet sich dann zunächst als feinkristalliner dünner Film, bevor das Wachstum der Partikel einsetzt. Bei der Zersetzung von Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)selenophenolat] kann kein Schmelzen oder Verdampfen beobachtet werden. Die Thermolyseprodukte bilden sich nur aus dem Precursor in der festen Phase. Es liegen also bei der Bildung des PbF<sub>2</sub> in beiden Fällen teilweise verschiedene Bedingungen zugrunde.

In weiteren Thermolyseexperimenten wurde die Zieltemperatur auf 300 °C (2 h;  $T < T_U$ ) und auf 350 °C (1,5 h;  $T > T_U$ ) erhöht. Die zuvor hellen Pulver der Produkte weisen zunehmend dunkelbraune bis schwarze Farbe auf, was auf eine fortschreitende Carbonisierung der organischen Abbauprodukte hindeutet. Von den Produkten wurden wiederum RPD aufgenommen. In Abb. 3.8 sind die Ergebnisse für die Probe bei 300 °C (a) und bei 350 °C (b) dargestellt.



**Abbildung 3.8:** RPD des Thermolyseprodukts von Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl] und zugehöriges Referenzdiffraktogramm bei 300 °C/2 h (a) und 350 °C/1,5 h (b).

Die Abweichung der relativen Intensitäten des gemessenen RPD von der Referenz in (b) ist wiederum gerätespezifisch. In beiden Diffraktogrammen weist die Probe nach wie vor nur Reflexe von kubischem  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> auf. Die geringere Halbwertsbreite der Reflexe verglichen mit den zuvor beschriebenen Proben zeigt an, dass die Kristallisation weiter fortgeschritten ist. Dennoch ist es auch innerhalb von 2 h bei 300 °C nicht zu einer Bildung von  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>

gekommen. Bei 350 °C ist dessen Bildung nicht mehr zu erwarten, da die Temperatur über der in der Literatur beschriebenen Umwandlungstemperatur von  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> in  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> liegt.

Die Untersuchung der Thermolyse des Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)selenophenolat] und insbesondere des Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl] zeigen, dass es in beiden Fällen zur Bildung von kubischem  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> kommt. Die Bildung des orthorhombischen  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> kann weder im Anfangsstadium der Kristallisation, noch im Laufe des anschließenden Partikelwachstums beobachtet werden. Auch mikrokristalline bis zu einem Millimeter große PbF<sub>2</sub>-Partikel, die im Falle der Thermolyse von Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)selenophenolat] bei Temperaturen unterhalb 337 °C erhalten werden, liegen in der  $\beta$ -Modifikation vor. Dennoch sind in der Literatur auch Arbeiten zur Bildung nanoskaliger PbF<sub>2</sub>-Kristallite beschrieben, in denen die Produkte in der  $\alpha$ -Modifikation erhalten wurden. *Zhu et al.* beschreiben die Synthese nano- und mikroskopischer PbF<sub>2</sub>-Partikel in einem Hydrothermalverfahren.<sup>195</sup> Dabei wurde zunächst durch Zugabe einer wässrigen Ammoniumfluoridlösung zu einer wässrigen Lösung von Blei(II)acetat amorphes PbF<sub>2</sub> ausgefällt, welches dann im Autoklaven bei 200 °C innerhalb von 8 h kristallisierte. Unter hydrothermalen Bedingungen bildete sich  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>. Dies kann möglicherweise durch den erhöhten Druck im hydrothermalen Syntheseprozess erklärt werden. Unter Zugabe von Zitronensäure zur Reaktionsmischung konnte jedoch unter ansonsten gleichen Bedingungen auch  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> erhalten werden. Wurde das F:Pb-Verhältnis auf mindestens 8:1 erhöht, war wiederum die Bildung der  $\alpha$ -Modifikation stärker begünstigt. Bei *Xu* wurde eine Mischung aus Blei(II)acetat und Ammoniumfluorid in Methanol mit intensivem Ultraschall behandelt.<sup>196</sup> In einem Alterungsprozess des dabei gebildeten weißen Niederschlags bei 30 °C für 30 Tage in wässriger Lösungsmittelatmosphäre bildeten sich mikroskopische, oktaederähnliche PbF<sub>2</sub>-Kristallite in der  $\alpha$ -Modifikation. Die Bildung von  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> wurde nicht beobachtet. *Sauka* dagegen beschreibt Fällungsexperimente mit Bleinitrat und Ammoniumfluorid sowie mit Bleicarbonat und wässriger Fluorwasserstoffsäure, bei denen sich zwar aus konzentrierten Lösungen orthorhombisches PbF<sub>2</sub> bildete, bei langsamer Fällung aus verdünnten Lösungen jedoch kubisches PbF<sub>2</sub>.<sup>197</sup> Dies spricht zwar für eine kinetisch bevorzugte Bildung der  $\alpha$ -Modifikation, die kubische  $\beta$ -Modifikation ist demnach aber thermodynamisch begünstigt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Bildung einer bestimmten PbF<sub>2</sub>-Modifikation aus einem komplexen Zusammenspiel thermodynamischer und kinetischer Faktoren resultiert. Kleine Veränderungen der Synthesebedingungen, z. B. die Zugabe eines oberflächenaktiven Additivs oder gleichioniger Zusatz, die einen energetischen Einfluss auf den Nukleations- und Lösungsprozess ausüben, können zur Bildung der jeweils anderen

Modifikation führen. Ein Phasenübergang während des Partikelwachstums unterhalb der Übergangstemperatur von  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> zu  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> vom 337 °C wurde in dieser Arbeit und auch in den hier vorgestellten Arbeiten aus der Literatur nicht beobachtet. Dies verdeutlicht, dass der Energieunterschied zwischen beiden PbF<sub>2</sub>-Modifikationen sehr gering ist. Sollte in einer der vorgestellten Arbeiten die Kinetik der Nukleation zur Bildung der thermodynamisch nicht begünstigten Modifikation geführt haben, ist die Triebkraft zur Transformation in die stabile Modifikation zu gering, so dass diese nicht abläuft.

Motiviert durch die in dieser Doktorarbeit aufgekommene Fragestellung nach der thermodynamischen Stabilität beider PbF<sub>2</sub>-Polymorphe, wurde in der Arbeitsgruppe von *Beate Paulus* an der Freien Universität Berlin eine theoretische Studie über die *bulk*-Eigenschaften beider PbF<sub>2</sub>-Polymorphe auf Basis der *Kohn-Sham*-Dichtefunktionaltheorie (KS-DFT) durchgeführt.<sup>198</sup> In den einzelnen Rechnungen wurden verschiedene Näherungen zugrunde gelegt, darunter die Lokale Dichtenäherung (engl.: LDA = *Local Density Approximation*), die Gradientennäherung (engl.: GGA = *Generalized Gradient Approximation*) und Hybridmethoden. In allen Fällen wurde ein sehr geringer Energieunterschied zwischen beiden Polymorphen aus den erhaltenen Daten ermittelt. Die kubische  $\beta$ -Modifikation wurde mit Ausnahme der LDA in allen Fällen als die leicht energetisch begünstigte Modifikation ermittelt. Die totalen Energieunterschiede liegen im Bereich von 19 meV bis 32 meV pro Formeleinheit, also im Mittel etwa bei 2,4 kJ/mol. Mit Ausnahme der LDA ergab auch der Vergleich der errechneten kristallographischen Parameter mit experimentellen Daten für beide Polymorphe gute Übereinstimmungen.<sup>180,181</sup>

### *Zusammenfassung*

In diesem Kapitel der vorliegenden Dissertation wurde die thermolytische Bildung von  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> aus SSP beschrieben. Die Thermolysen erfolgten unter Atmosphärendruck und zum größten Teil bei Temperaturen unterhalb der in der Literatur beschriebenen Umwandlungstemperatur von  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> in  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> bei 337 °C. Die Bildung von PbF<sub>2</sub> kann auf Wechselwirkungen zwischen den Fluoratomen im 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl-Liganden mit dem zentralen Bleiatom der Precursorverbindungen zurückgeführt werden. Die starken C-F-Bindungen in den Trifluormethylgruppen des Liganden werden durch diese Wechselwirkungen aktiviert und bereits bei Temperaturen um 100 °C gespalten. Sowohl unmittelbar nach der Bildung erster nanoskopischer Kristallite als auch im Verlaufe des

Partikelwachstums liegt PbF<sub>2</sub> in der kubischen  $\beta$ -Modifikation vor. Ein Phasenübergang von der  $\beta$ -Modifikation in die  $\alpha$ -Modifikation findet nicht statt. Die precursorgestützte Syntheseroute stellt also eine Möglichkeit dar, kubisches  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> bereits bei geringen Temperaturen herzustellen. Eine umfassende theoretische Untersuchung der *bulk*-Eigenschaften beider Polymorphe auf Basis der *Kohn-Sham*-Dichtefunktionaltheorie hat ergeben, dass in den meisten Fällen die  $\beta$ -Modifikation gegenüber der  $\alpha$ -Modifikation energetisch begünstigt ist. Die Energieunterschiede liegen im Bereich von 19 meV bis 32 meV pro Formeleinheit und sind somit sehr gering.<sup>198</sup> Eine endgültige Aussage darüber, ob die orthorhombische  $\alpha$ -Modifikation bei Normalbedingungen thermodynamisch begünstigt ist oder eventuell doch nur unter Druck, kann im Falle des PbF<sub>2</sub> derzeit noch nicht getroffen werden. Die Gesamtheit der theoretischen und experimentellen Ergebnisse deutet daraufhin, dass die kubische  $\beta$ -Modifikation thermodynamisch leicht begünstigt sein könnte.

## 4 Synthese Er<sup>3+</sup>-dotierter Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoröhren zur Energy-Upconversion

### 4.1 Einführung in das Arbeitsgebiet

#### 4.1.1 Prinzipien der Energy-Upconversion (UC)

Energy-Upconversion (UC) bezeichnet Prozesse, bei denen ein System nach Absorption von Photonen einer bestimmten Wellenlänge kürzerwellige Photonen emittiert. Diese sog. Anti-Stokes-Effekte waren bis zu den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts nur für Emissionsenergien gut bekannt, welche die Anregungsenergien nur um wenige Vielfache der thermischen Energie  $kT$  ( $k$ : Boltzmann-Konstante,  $T$ : Temperatur in Kelvin) übertrafen.<sup>199</sup> Diese Anti-Stokes-Prozesse waren an thermisch aktivierte Populationen von Energiezuständen gekoppelt, welche um den entsprechenden Energiebetrag oberhalb der elektronisch angeregten Zustände lagen. Thermolumineszenz und die bekannten Anti-Stokes-Banden in der klassischen Raman-Spektroskopie konnten auf diese thermische Anregung zurückgeführt werden. Anregung von bereits durch eine Absorption aus dem Grundzustand (engl.: GSA = *Ground State Absorption*) aktivierten Elektronen in einen noch höherenergetischen Zustand durch eine Absorption aus einem angeregten Zustand (engl.: ESA = *Excited State Absorption*) war zwar bereits beobachtet worden, jedoch nur mit äußerst geringen Emissionsintensitäten. Durch die ständige Weiterentwicklung experimenteller Methoden und vor allem durch die Verfügbarkeit verschiedener Lasersysteme konnten mittlerweile verschiedene Mechanismen identifiziert werden, die einzeln oder in Kombination miteinander zu UC-Prozessen führen können. Einen sehr guten Überblick über Anti-Stokes Prozesse von d- und f-Ionen in Festkörpern gibt *Auzel*.<sup>199</sup>

Ein bekannter und klassischer Mechanismus für UC ist die Kombination von GSA/ESA, also die schrittweise Anregung eines Ions ausgehend vom Grundzustand in verschiedene aufeinander folgende angeregte Zustände. Der zweite wichtige und zudem sehr effiziente Mechanismus wurde erstmals von *Auzel* beschrieben und als APTE-Effekt (für *Addition de Photon par Transferts d'Énergie*) bzw. später als *Energy Transfer Upconversion* (ETU) bezeichnet.<sup>200,201</sup> Hierbei wird Energie von einem Sensibilisator S auf einen Aktivator A übertragen. Dies können Ionen gleicher oder verschiedener Sorte sein. Der Energietransfer kann zudem photonenvermittelt, also strahlend, erfolgen oder auch nicht-strahlend. UC kann

stattfinden, wenn sich A bereits in einem angeregten Zustand befindet und in ein noch höherliegendes Niveau promoviert wird oder wenn die Energie von zwei S-Atomen auf A im Grundzustand übertragen wird.

*Förster* hat den strahlungslosen Energietransfer erstmals theoretisch mithilfe der Quantenmechanik beschrieben, weshalb resonante Transferprozesse oft als *Förster-Resonant-Energy-Transfer* (FRET) bezeichnet werden.<sup>202</sup> *Förster* betrachtete starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen zwei Ionen und formulierte beispielsweise eine starke Abhängigkeit der Transferwahrscheinlichkeit  $p_{SA}$  vom Abstand  $R$  zwischen Sensibilisator und Aktivator ( $p_{SA} \sim R^{-6}$ ). Experimentell lassen sich strahlungslose und strahlende Prozesse unterscheiden. Da sich das S-Emissions- und das A-Absorptionsspektrum überlagern, hängt bei strahlenden Übergängen die Struktur des S-Emissionsspektrums von der Konzentration von A ab. Im Gegensatz dazu ist die Lebensdauer der aktivierten Zustände in S von der Konzentration von A unabhängig, da die Emission auf jeden Fall stattfindet.<sup>199</sup> In Abb. 4.1 sind schematisch der GSA/ESA-Mechanismus und einige Transfermechanismen gegenübergestellt.

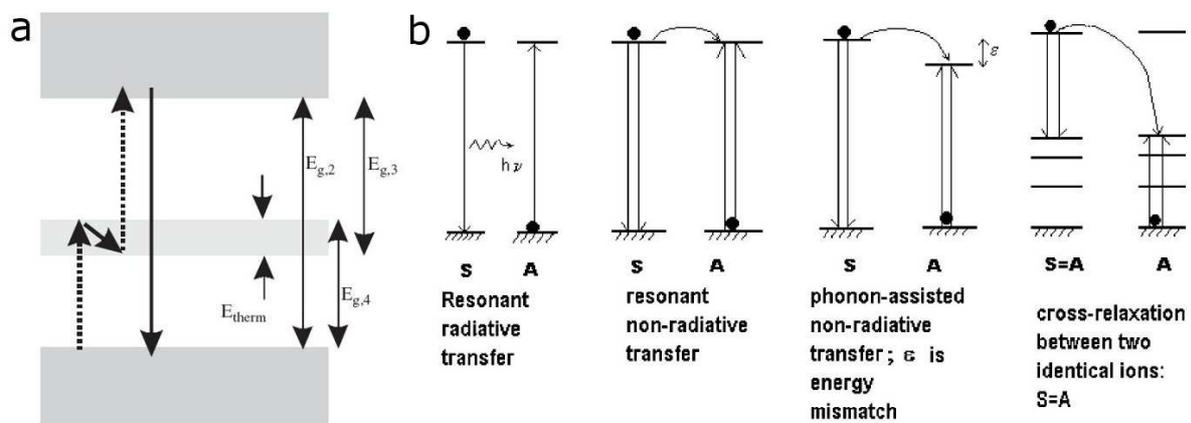


Abbildung 4.1: Schematische Darstellungen eines GSA/ESA-UC-Mechanismus<sup>203</sup> (a) und verschiedener Möglichkeiten des Energietransfers (b).<sup>199</sup>

#### 4.1.2 Lanthanoid-basierende UC-Materialien und ihre Anwendungen

UC-Materialien sind in den letzten Jahren durch eine Vielzahl potentieller Anwendungen für die Forschung interessant geworden. Die Umwandlung von nahem IR-Licht (NIR) in sichtbares Licht eröffnet interessante Perspektiven in der Laser-, Telekommunikations, und Displaytechnologie sowie auf den Gebieten des *Biolabeling* und der konfokalen Mikroskopie. Hier sind auch nanostrukturierte UC-Materialien von besonderem Interesse, vor allem

aufgrund ihrer guten Integrierbarkeit in mikrostrukturierte optische Bauteile (z. B. Displays) sowie in hybridische<sup>204,205</sup> und biologische Systeme.<sup>206</sup> Für Anwendungen des *Biolabeling* sind vor allem die gegenüber Halbleiter-QD deutlich geringere Toxizität und die verbesserte chemische Stabilität zu nennen. Ein weiteres Anwendungsfeld, welches bereits intensiver bearbeitet wurde, stellt die Verwendung von UC-Materialien in Silizium-Solarzellen dar. Sie könnten dazu dienen, die im Sonnenlicht vorhandene NIR-Strahlung, die nicht direkt von Silizium absorbiert werden kann, in höherenergetisches Licht umzuwandeln, welches dann wiederum zum photovoltaischen Effekt beiträgt.<sup>203,207,208</sup> Interessanterweise sind für Anwendungen zur Effizienzsteigerung in Solarzellen auch bereits Down-Conversion-Prozesse in Si/Er<sup>3+</sup>:SiO<sub>2</sub>-Kompositen beschrieben worden. Durch sogenanntes *Quantum-Cutting* können Photonen relativ hoher Energie in energieärmere, aber noch photoaktive Photonen transformiert werden, wodurch die Umwandlung überschüssiger Lichtenergie in Wärme deutlich reduziert wird.<sup>209</sup>

Für all diese Anwendungen stellen lanthanoiddotierte Kristalle oder Gläser vielversprechende Materialien dar, da insbesondere die dreiwertigen Ionen des Erbiums, Thuliums und Holmiums über leiterartige Termschemata vom nahen UV- über den sichtbaren bis in den NIR-Bereich verfügen und bereits bei moderaten Anregungsleistungen mit Lampen und *Continuous-Wave* (cw)-Lasern (etwa 1-10<sup>3</sup> Wcm<sup>-2</sup>) eine effiziente UC ermöglichen.<sup>210</sup> Faktoren, die die Effizienz dieser potentiellen UC-Materialien negativ beeinflussen, stellen vor allem die sehr kleinen spektralen und räumlichen Absorptionsquerschnitte der Ln-Ionen dar. Bei sehr hoher Dotierung der Matrixmaterialien mit den Emitttern führen Kontakte gleichartiger Ionen dann zu sogenanntem Konzentrations-Quenchen der Fluoreszenz, d. h. es laufen verstärkt strahlungslose Energietransferprozesse ab, welche zwischen gleichartigen Ionen zu Relaxation (engl: *Crossrelaxations* (siehe Abb. 4.1) führen.<sup>199</sup>

Strahlungslose Relaxation kann auch durch phononenassistierte Prozesse erfolgen, nämlich wenn Energie eines aktivierten Emitters zur Anregung von Schwingungen des Wirtsgitters führt. Durch geeignete Auswahl von Matrixmaterialien und Optimierung der Dotierungsgrade sowie durch gezieltes Co-Dotieren können viele dieser Nachteile jedoch umgangen oder zumindest abgeschwächt werden. Bei der Wahl der Matrixmaterialien sind vor allem zwei Aspekte entscheidend. Zum einen sollten die Phononenfrequenzen im Matrixmaterial möglichst gering sein, denn die Dissipation optisch angeregter Zustände als Wärme ist vor allem auf die strahlungslose Anregung von Gitterschwingungen im Kristall zurückzuführen, mithilfe derer Wärme in Festkörpern transportiert wird. Wenn die Wirtsgitter nur relativ niederenergetische Phononen aufweisen (z. B. 0 - 600 cm<sup>-1</sup> in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),<sup>211</sup> ist eine Einkopplung

der Energien angeregter optischer Zustände im NIR-Bereich (ca. 6670 cm<sup>-1</sup>) sehr unwahrscheinlich und trägt kaum zu strahlungsloser Relaxation bei. Typische Matrixmaterialien für die Dotierung mit Ln-Ionen stellen Oxide, binäre und komplexe Fluoride sowie Gläser dar. Besondere Bedeutung besitzen kubisches Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und sowohl kubisches  $\alpha$ - als auch hexagonales  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>. Letzteres, dotiert mit Yb<sup>3+</sup> und Er<sup>3+</sup>, wird seit etwa 2004 als das bisher effizienteste UC-Material beschrieben<sup>212,213</sup> und ist damit Nachfolger des im Jahr 2000 von *Kapoor et al.* beschriebenen Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bei dem bis dato die beste UC-Effizienz festgestellt wurde.<sup>214</sup> Gläser sind prinzipiell von Interesse, da keine Fernordnung und somit keine Phononen und nur eine geringe Wärmeleitung vorliegen. Gleichzeitig ist bei Gläsern jedoch die koordinative Umgebung des Emitters nicht klar definiert und eine gezielte Optimierung der Materialien schwierig. Einen zweiten wichtigen Aspekt stellt die Anpassung des Wirtsgitters an den Gast, das Lanthanoid-Ion, dar. Im Falle einer Diskrepanz zwischen der Größe des Gasts und der zur Verfügung stehenden Kationenplätze im Matrixmaterial, kommt es zu Spannungen im Material. Dies kann dazu führen, dass lokale Entmischungen bereits bei niedrigen Dotierungsgraden auftreten und strahlungslose Relaxationsprozesse zwischen benachbarten Emittlern frühzeitig die UC-Effizienz reduzieren. Hier liegt ein weiterer wesentlicher Vorteil der Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und NaYF<sub>4</sub>-Wirtsgitter. Die meisten Ln<sup>3+</sup>-Ionen, vor allem Er<sup>3+</sup>, fügen sich nahezu spannungsfrei in den Wirtskristall ein. Der Unterschied der Gitterkonstanten von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beträgt nur 0,6%. Eine so kleine Differenz ist röntgenkristallographisch nur unter Verwendung von Synchrotronstrahlung feststellbar.<sup>215</sup> Da die Ionenradien der dreiwertigen Ln-Ionen generell nur sehr schwach variieren, gilt dies auch für andere Emittler wie Tm<sup>3+</sup>. Dies bringt den weiteren Vorteil mit sich, dass auch Co-Dotierungen mit verschiedenen Ln-Ionen gut realisierbar sind. Vor allem wenn Yb<sup>3+</sup> als Sensitizer für Er<sup>3+</sup> oder Tm<sup>3+</sup> eingesetzt wird, lässt sich durch verstärkte Promotion von ETU-Prozessen hohe UC-Effizienz erzielen und zudem praktisch das gesamte sichtbare Spektrum durch Variation der jeweiligen Ln<sup>3+</sup>-Anteile erzeugen. Eine Arbeit von *Wang et al.* zur Synthese von kolloidalem Ln:NaYF<sub>4</sub> zeigt dies sehr gut (Abb. 4.2).<sup>210</sup>

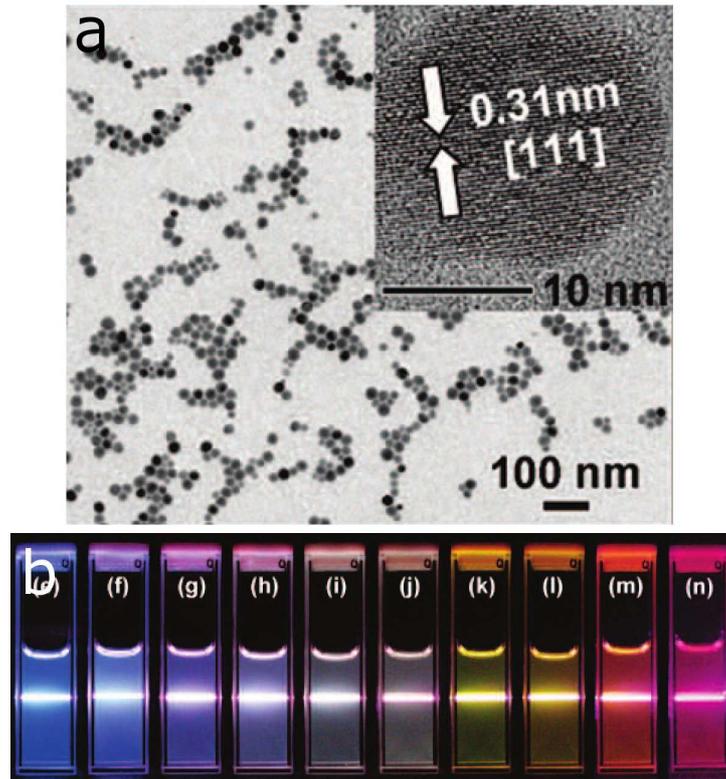


Abbildung 4.2: a) Übersichts- und hochaufgelöste TEM-Aufnahmen von Ln:NaYF<sub>4</sub>-NP; b) kolloidale Lösungen verschiedener Ln:NaYF<sub>4</sub>-NP, angeregt bei 980 nm.<sup>210</sup>

### 4.1.3 Nanokristalline UC-Materialien

Auch im Bereich der nanostrukturierten UC-Materialien (UC-NP) hat sich mittlerweile ein großes synthetisches und experimentelles *Know-How* entwickelt. Für die bedeutendsten UC-Materialien existieren Methoden zur Herstellung von Nanoröhren und -stäben, kolloidaler Systeme und dünner Filme. Gleichmaßen sind viele interessante Anwendungsmöglichkeiten vorgestellt worden. Durch die Kombination von UC-NP und Metall-NP konnte erstmals der positive Einfluss von Feldverstärkung auf Absorptions- und Emissionsintensitäten der UC-NP experimentell nachgewiesen werden. Ein großer Vorteil kolloidaler NP besteht in der Möglichkeit der Oberflächenfunktionalisierung der Partikel. Somit können stabile Dispersionen der NP in verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt werden, dünne Filme aus Lösungen abgeschieden werden und Interaktionen der NP mit anderen Molekülen gezielt gesteuert und beobachtet werden. *Wang et al.* konnten z. B. anhand biofunktionalisierter Er:NaYF<sub>4</sub>- und Gold-NP zeigen, dass die optischen Eigenschaften von UC-NP für die Biosensorik genutzt werden können.<sup>206</sup> In einer aktuellen Arbeit von *Schietinger et al.* wurden per *Spincoating* aus kolloidalen Lösungen dünne Schichten aus Au-NP und Yb/Er:NaYF<sub>4</sub>-NP erzeugt.<sup>213</sup> In einem kombinierten Versuchsaufbau mit AFM und konfokalem Mikroskop

konnten die Forscher an Einheiten aus einzelnen Partikeln eine plasmonenvermittelte Verstärkung von sowohl Absorption als auch UC-Fluoreszenz nachweisen. Dies ist umso bemerkenswerter, als dass die Anregung der UC mit 973 nm noch weit ab von der Plasmonenresonanz der Au-NP erfolgte. Die Eigenschaften solcher plasmonengekoppelter UC-Systeme sind sehr stark von den relativen Orientierungen zwischen den Emittlern, den Metalloberflächen und der Polarisation des Lichtes abhängig. Weitere Arbeiten an ähnlichen Systemen zeigen, dass neben Verstärkung der Emission auch die nicht-strahlende Deaktivierung durch Energietransfer zum Metall möglich ist und bereits mehrfach bei organischen Farbstoffen beobachtet wurde.<sup>216-219</sup> Eine kürzlich erschienene theoretische Betrachtung solcher Systeme von *Esteban et al.* beschäftigt sich mit dem Einfluss von Metalloberflächen auf UC-Prozesse.<sup>220</sup>

Neben weiteren Arbeiten zu kolloidalen Systemen<sup>210,221</sup> werden in der Literatur vor allem hydrothermale Syntheserouten zur Erzeugung von erbiumdotierten Nanoröhren und Nanostäben beschrieben. Unter hydrothermalen Bedingungen lassen sich oft anisotrope Strukturen hoher Kristallinität herstellen, die scharfe UC-Emissionsbanden zeigen.<sup>215,222,223</sup> Zur Synthese von dünnwandigen Lanthanoxid-Nanoröhren wird in der Literatur auch der Einsatz von Sol-Gel-Verfahren in AAO beschrieben.<sup>64,224,225</sup> Allerdings herrschen bei diesen Verfahren häufig relativ harte basische und saure Bedingungen, und eine Charakterisierung der Produkte bezüglich der UC-Eigenschaften ist ausgeblieben. Weitere Methoden zur Erzeugung nanokristalliner und hybridischer UC-Materialien sowie dünner Filme sind beschrieben, darunter Sol-Gel-Prozesse und Gasphasenabscheidungen.<sup>204,205,226-229</sup> Mit Hilfe von Röntgenabsorptionsspektroskopie wurde von einigen Gruppen der Zusammenhang zwischen den optischen Eigenschaften und der lokalen Umgebung der Emitter in nanokristallinen Eu<sup>3+</sup>- und Er<sup>3+</sup>-dotierten Lanthanoxidoxiden untersucht.<sup>230-232</sup>

## 4.2 Ergebnisse und Diskussion

Ziel des in den folgenden Abschnitten beschriebenen Teils dieser Dissertation war die Entwicklung einer einfachen Syntheseroute basierend auf einem SSP zur Beschichtung der Porenwände von AAO mit einem erbiumdotierten Matrixmaterial. Diese Schicht bzw. die nach der Entfernung des Templats vorliegenden Nanoröhren sollten zur UC fähig sein, d. h. im Falle des Erbiums als Emitter zur Emission von rotem und grünem Licht nach Anregung durch Photonen einer längeren Wellenlänge. Im vorangegangenen Abschnitt wurden bereits einige Arbeiten zu UC in nanostrukturierten Er<sup>3+</sup>-dotierten Materialien beschrieben. Seltenerd-dotierte Nanoröhren mit sehr dünnen Röhrenwänden sind auch in AAO bereits synthetisiert worden, jedoch ohne Berücksichtigung des Erbiums als Dotierungselement.<sup>64,224,225</sup> Eine Charakterisierung bezüglich der UC-Photolumineszenz (PL) ist daher bei den Produkten stets ausgeblieben.

Eine weitere Zielsetzung war es, die Auskleidung der Porenwände mit einer möglichst durchgehenden, einheitlichen und dünnen Schicht durchzuführen, damit nach der Herstellung der erbiumdotierten Beschichtung die Infiltration weiterer Materialien, insbesondere von Gold-NP in die AAO-Poren erfolgen kann. Nanoskalige Kern-Schale-Strukturen bestehend aus einem Goldkern und einer UC-aktiven Schale, eingebettet in eine dielektrische und transparente Matrix (AAO), stellen vielversprechende Materialien für die Untersuchung der Plasmonen-Verstärkung der UC-Effizienz dar.<sup>213</sup> Erste Versuche zur Infiltration von Gold-NP in die Erbium-modifizierte AAO-Poren werden ebenfalls in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

### 4.2.1 Synthesestrategie und Auswahl von Matrixmaterialien und Precursoren

In Abschnitt 4.1.2 wurden bereits einige typische Matrixmaterialien für Er<sup>3+</sup> in UC-Anwendungen vorgestellt. In dieser Arbeit wurden Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YF<sub>3</sub> und NaYF<sub>4</sub> als potentielle Matrixmaterialien ins Auge gefasst, da die effizientesten bekannten UC-Prozesse in diesen Matrixmaterialien beobachtet werden.<sup>212,214</sup> Als Precursor für Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind Metallalkoxide und Nitrate in der Literatur beschrieben. Auch die Oxide selbst können verwendet werden. Dazu werden die Oxide zunächst in Säure aufgelöst und kondensieren anschließend wieder in einem Sol-Gel-Verfahren.<sup>64,205,215</sup> Für Fluoride sind im Wesentlichen Trifluoracetat-Salze der jeweiligen Metalle als Precursoren beschrieben.<sup>233</sup> Diese vier Precursortypen wurden daher im

Rahmen dieser Arbeit zur Synthese von Nanoröhren eingesetzt. Die allgemeine Synthesestrategie bestand darin, eine Lösung der Precursoren im gewünschten Yttrium:Erbiium-Verhältnis herzustellen und diese in die Poren von AAO zu infiltrieren. Abb. 4.3 zeigt ein allgemeines Schema zur beschriebenen Syntheseplanung.



Abbildung 4.3: Schema zur Synthese von  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren durch Thermolyse eines Precursors in AAO.

$\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,7 \text{H}_2\text{O}$  sowie  $\text{Y}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  und  $\text{Er}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  sind kommerziell erhältlich, ebenso  $\text{Na}(\text{CO}_2\text{CF}_3)$ .  $\text{Y}(\text{CO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Er}(\text{CO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  wurden nach den Vorschriften von *Rillings et al.*, *Roberts* und *Rüssel* aus den Oxiden und Trifluoressigsäure hergestellt.<sup>233-235</sup> Um die Eignung der Precursoren für die geplante Synthese festzustellen, wurden zunächst zwei Arten von Experimenten durchgeführt. Zunächst wurden Yttriumnitrat, Yttriumtrifluoracetat sowie eine Mischung aus Natrium- und Yttriumtrifluoracetat thermolytisch bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  an Luft (Yttriumnitrat) bzw. bei  $380\text{ }^\circ\text{C}$  in Argonatmosphäre (Trifluoracetate) zersetzt, um die Thermolyseprodukte per RPD charakterisieren zu können. Die Thermolysetemperaturen wurden aufgrund entsprechender Untersuchungen in der Literatur ausgewählt.<sup>64,233</sup> Da neben der chemischen bzw. kristallinen Natur der Thermolyseprodukte die Morphologie der in AAO gebildeten Nanostrukturen ein für die Auswahl des Materials und des Precursors entscheidendes Kriterium darstellt, wurden in einer zweiten Versuchsreihe Lösungen der verschiedenen Edukte hergestellt, diese für 2 h in AAO mit einem mittleren Porendurchmesser von 60 nm oder 75 nm infiltriert und nach Verdampfen der Lösungsmittel thermolysiert. Der Anteil der Erbiumkomponente betrug in diesen Versuchen etwa 5-10 at% (at% = Atomprozent), die Konzentrationen der Lösungen etwa 20 bis 50 mg Precursor/mL. Eine Mischung aus Yttrium- und Erbiumnitrat wurde in Wasser gelöst, ebenso Mischungen aus Yttrium-, Erbium- und Natriumtrifluoracetat. Yttrium- und Erbiumisopropoxid wurden in THF gelöst. Zur Verwendung von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{Er}_2\text{O}_3$  als Precursoren wurde die Vorschrift von *Kuang et al.* zugrunde gelegt.<sup>64</sup> Dabei wird die Lösung der Oxide in verdünnter  $\text{HNO}_3$  zur Infiltration eingesetzt. Zur Bildung der oxidischen Produkte wurde bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  an Luft thermolysiert. Die Trifluoracetate wurden bei  $350\text{ }^\circ\text{C}$  bis

380 °C sowohl unter Argon als auch an Luft zersetzt, wobei sich keine Unterschiede in den Produkten zeigten. Die Freisetzung der Produkte aus den AAO-Templaten erfolgte unter basischen Bedingungen. Die AAO-Membran wurde dazu vollständig in 4M Natronlauge aufgelöst. Die Suspension der Produkte wurde daraufhin zentrifugiert, der Überstand verworfen und der Rückstand solange mit entionisiertem Wasser gewaschen bis der Überstand neutral war. 10  $\mu\text{L}$  der wässrigen Suspension der Produkte wurden dann auf ein TEM-Grid getropft und bis zur Trockne eingedampft.

In Abb. 4.4 sowie in Abb. 4.5 sind zunächst die RDP der Zersetzungsprodukte von Yttriumnitrat, Yttriumtrifluoracetat und einer 1:1-Mischung aus Natrium- und Yttriumtrifluoracetat gezeigt. Zum Vergleich sind jeweils die Referenzdiffraktogramme der entsprechenden Phasen dargestellt. Abb. 4.6 zeigt TEM-Aufnahmen der Produkte, die bei der Thermolyse in AAO gebildet wurden.

Im Falle des Yttriumnitrats (Abb. 4.4a) bildet sich  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in der erwarteten kubischen Bixbyitstruktur mit der Raumgruppe  $Ia\bar{3}$ . Die Reflexe sind noch stark verbreitert, was auf sehr kleine Kristallitgrößen oder eine schwache Kristallinität des Produkts hindeutet. Tempern des Produktes bei 800 °C (Abb. 4.5a) führt zu einer deutlichen Reduzierung der Reflexbreiten und zu verbessertem Signal-Rausch-Verhältnis. Das Diffraktogramm wurde für kubisches  $\text{Y}_2\text{O}_3$  indiziert und verfeinert, so dass eine Gitterkonstante von  $a = 10,601(2)$  Å ermittelt werden konnte, was in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten steht ( $a = 10,606(1)$  Å, ICSD No. 86813). Der Vergleich der (222)-Reflexe (Abb. 4.5b) der 500 °C- und der 800 °C-Probe zeigt, dass neben der Reduktion der Reflexbreiten auch eine Verschiebung des Reflexschwerpunkts zu größeren Winkeln stattfindet. Dies deutet ebenfalls auf die Bildung deutlich größerer Kristallite und höherer Kristallinität hin.

Im Falle des Yttriumtrifluoracetats bildet sich orthorhombisches  $\text{YF}_3$  in der Raumgruppe  $Pnma$  (Abb. 4.4b). Im Hinblick auf eine Zersetzung in AAO wurde auch untersucht, ob die Bildung von  $\text{AlF}_3$  eine Konkurrenzreaktion zur Bildung von  $\text{YF}_3$  darstellt. Die Thermolyse einer Mischung aus feingemörsertem AAO und Yttriumtrifluoracetat ergab jedoch das gleiche Produkt.

Die Thermolyse der Mischung aus Natrium- und Yttriumtrifluoracetat liefert hexagonales  $\text{NaYF}_4$  in der Raumgruppe  $P\bar{6}$ , welches in der Literatur als Hochdruckphase beschrieben ist (Abb. 4.4c). Das Produkt ist nicht einphasig, sondern enthält noch eine Verunreinigung. Produkte in der für UC-Anwendungen beschriebenen kubischen  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4$ - oder hexagonalen  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ -Modifikation wurden nicht erhalten.

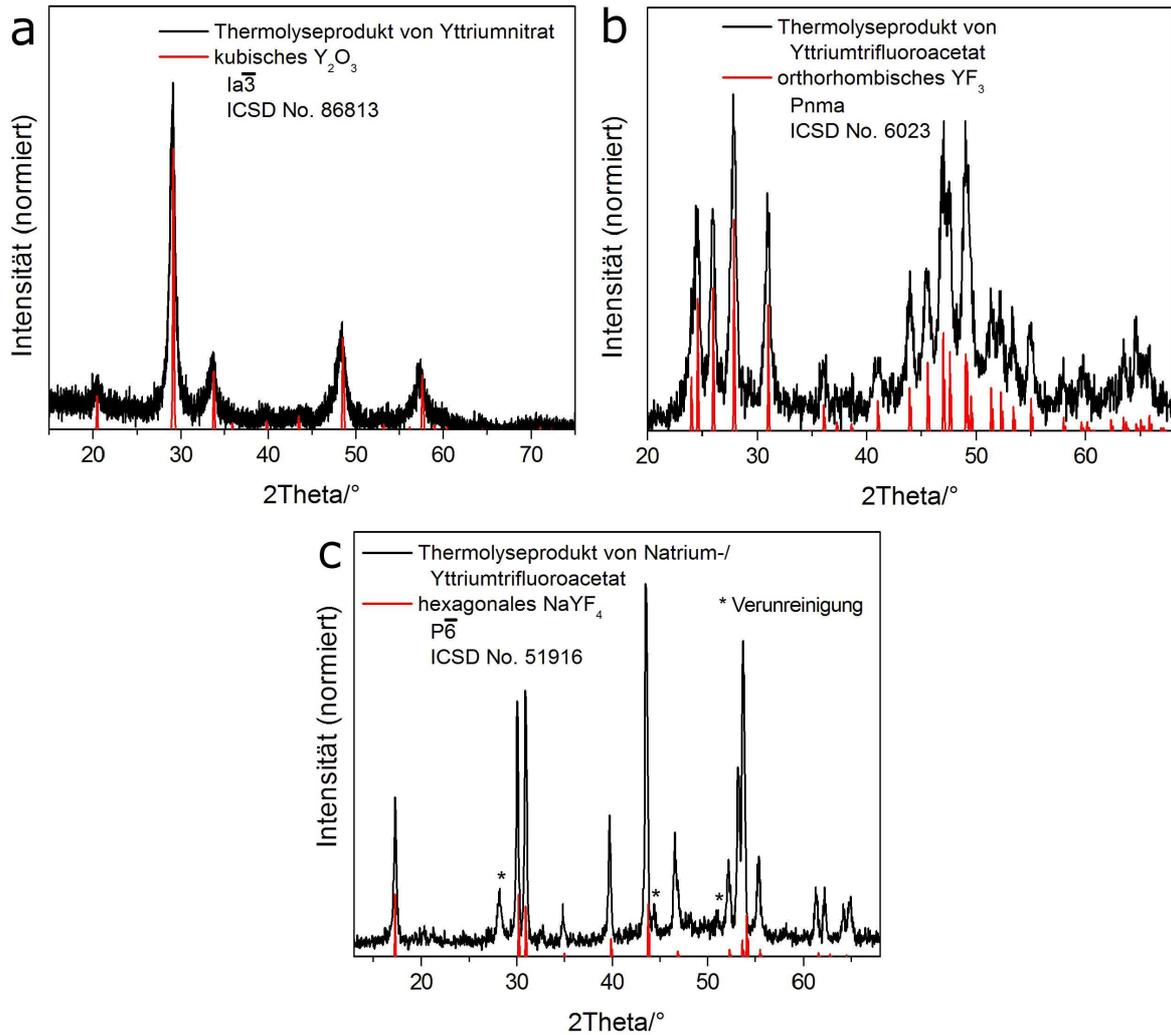


Abbildung 4.4: RPD-Aufnahmen der Thermolyseprodukte von Yttriumnitrat (a), Yttriumtrifluoroacetat (b) und einer 1:1-Mischung aus Natrium- und Yttriumtrifluoroacetat (c) sowie Referenzdiffraktogramme aus der Literatur für  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (a),  $\text{YF}_3$  (b) und  $\text{NaYF}_4$  (c).

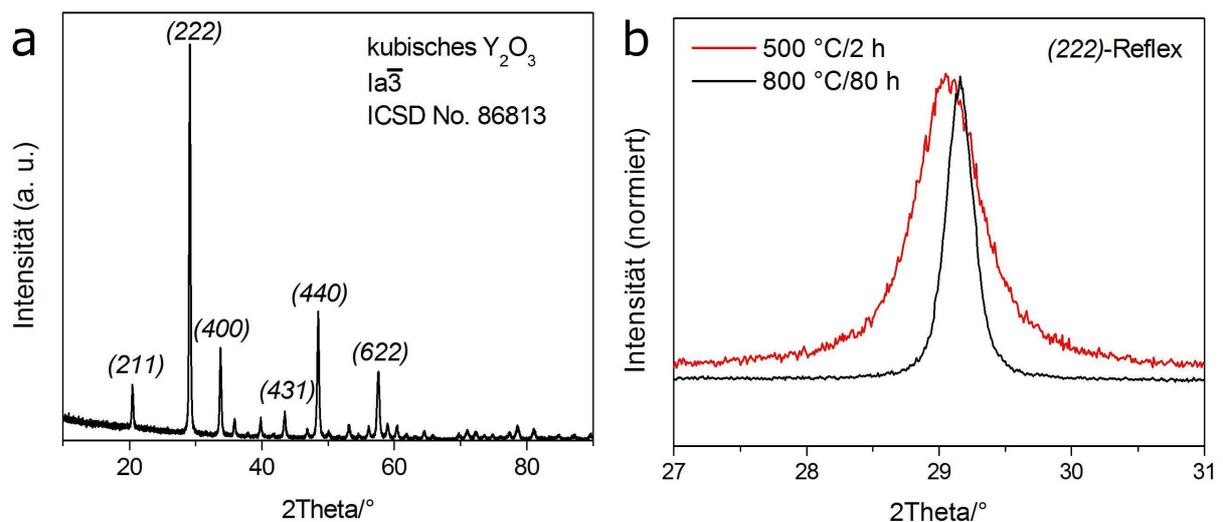
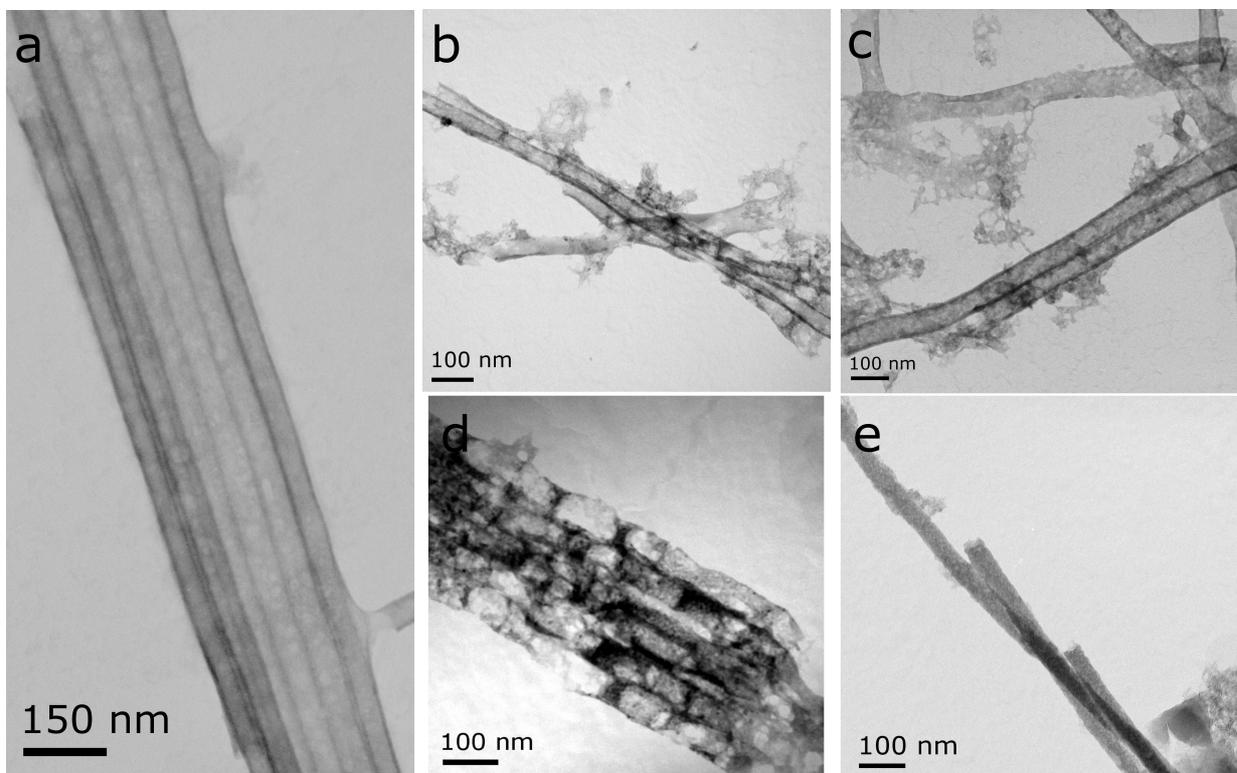


Abbildung 4.5: (a) RPD von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  hergestellt durch Thermolyse von Yttriumnitrat bei  $500^\circ\text{C}$  für 2 h und anschließendes Tempern bei  $800^\circ\text{C}$ ; Indizierung für kubisches  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; (b) Vergleich von Lage und Breite des (222)-Reflexes von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in den bei  $500^\circ\text{C}$  und  $800^\circ\text{C}$  getemperten Proben.

Auffällig bei der Thermolyse der Trifluoroacetate war die durchweg schwarze Farbe der Produkte. Zumindest bei der Thermolyse unter Argon ist davon auszugehen, dass es durch die Spaltung der C-F-Bindungen in der Trifluoromethylgruppe zu Carbonisierung kommt, so dass die Produkte durch kohlenstoffreiche Rückstände verunreinigt sind.

Die Produkte der Thermolyse in AAO weisen sehr unterschiedliche Eigenschaften auf. Bei der Thermolyse der Nitrate bildet sich ein hoher Anteil homogener Nanoröhren mit einheitlichem Durchmesser und hohem Aspektverhältnis (Abb. 4.6a). Die Nanoröhren bestehen aus polykristallinem  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , wie im folgenden Abschnitt noch näher beschrieben wird.



**Abbildung 4.6:** TEM-Aufnahmen der Thermolyseprodukte von Yttrium- und Erbiumnitrat in 60 nm-AAO (a), von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{Er}_2\text{O}_3$  in verdünnter  $\text{HNO}_3$  in 60 nm-AAO (b),<sup>64</sup> von Yttrium- und Erbiumtriisopropoxid in 75 nm-AAO (c), von Yttriumtrifluoracetat in 75 nm-AAO (d) und von Natrium- und Yttriumtrifluoracetat in 75 nm-AAO (e).

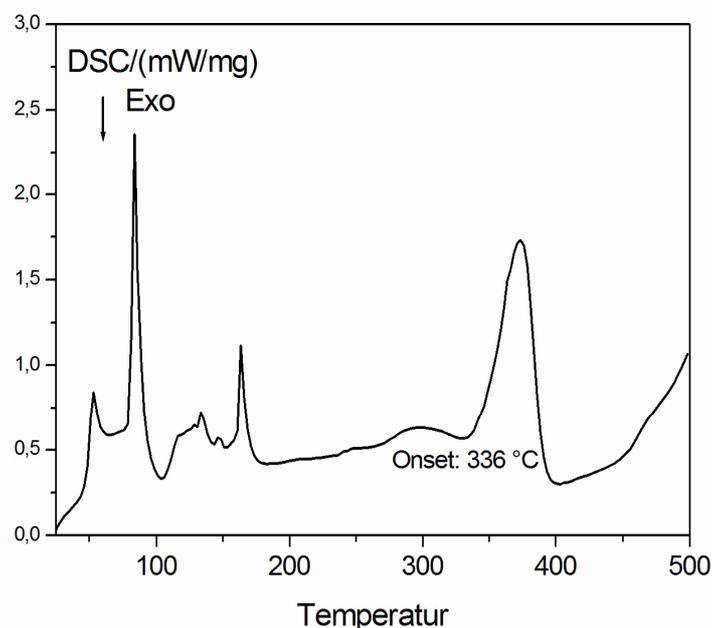
In sämtlichen anderen Fällen entstehen keine einheitlichen Nanoröhren und insbesondere keine hohen Ausbeuten. Zumeist sind die Produkte eher inhomogen und besitzen eine Vielzahl von Einschnürungen wie in Abb. 4.6b und d. Die Thermolyse der Alkoxide (Abb. 4.6c) liefert zwar Nanoröhren, allerdings in amorphem Zustand. Bei der Synthese der  $\text{NaYF}_4$ -Nanostrukturen entstehen auch bei geringen Precursorkonzentrationen eher poröse Nanodrähte als Nanoröhren (Abb. 4.6e). Auch bei der Thermolyse in AAO bilden sich im

Fälle der Trifluoroacetate schwarze Nebenprodukte aus, die vermutlich auf die Entstehung von organischen Rückständen zurückzuführen sind.

Die thermolytische Zersetzung von Yttrium- und Erbiumnitrat führt zu phasenreinem  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$  in der gewünschten kubischen Modifikation. Zudem hat sich gezeigt, dass die Thermolyse der Precursoren in AAO zu einem hohen Anteil an Nanoröhren mit sehr einheitlicher Morphologie führt. Die Produkte weisen wenige Einschnürungen und Unregelmäßigkeiten auf und verfügen über hohe Aspektverhältnisse. Daher wurden die weiteren Untersuchungen an  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren durchgeführt, die durch thermolytische Zersetzung von Yttrium- und Erbiumnitrat in AAO hergestellt worden sind.

#### 4.2.2 Charakterisierung von $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren

Als eine mögliche Ursache für die Bildung homogener Nanoröhren bei der Zersetzung von Yttrium- und Erbiumnitrat in AAO könnte das Schmelzverhalten der Precursoren angeführt werden.

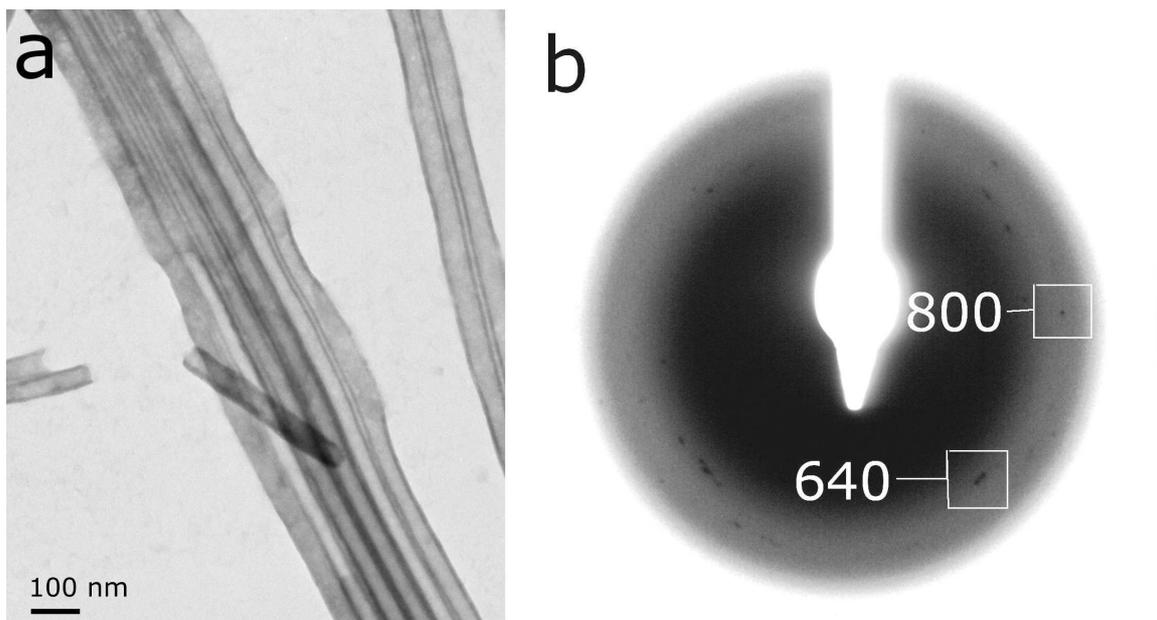


**Abbildung 4.7:** DSC-Kurve der thermischen Zersetzung von  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  im Temperaturbereich von 25 °C bis 500 °C. Die HR betrug 7°C/min.

Die DSC-Analyse (siehe Abb. 4.7) sowie eine Schmelzpunktbestimmung von  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in einer Glaskapillare zeigen, dass die Verbindung bereits bei 48 °C zu schmelzen beginnt. Bei etwa 80 °C ist der Schmelzvorgang abgeschlossen. Anschließend, im Temperaturbereich

von 100 °C bis 200 °C erfolgt stufenweise die Abgabe des Kristallwassers. Bei 336 °C setzt die thermische Zersetzung der Verbindung zum Oxid ein. Aufgrund des großen Temperaturbereichs zwischen der Abgabe des Kristallwassers und der einsetzenden Thermolyse ist es wahrscheinlich, dass sich die Schmelze als dünner mesoskopischer Film über die Porenwand des AAO legt. Bei der Infiltration einer geeigneten Menge des Precursors kommt es nicht zu einer vollständigen Befüllung der Poren. Aus der dünnen Lage des Precursormaterials auf der AAO-Porenwand können die bei der Thermolyse frei werdenden nitrosen Gase dann leicht verdampfen, ohne starken Einfluss auf die Morphologie der Nanoröhren auszuüben.

Beide Verbindungen, sowohl das Yttriumnitrat-Hexahydrat als auch das Erbiumnitrat-Hydrat, sind stark hygroskopisch. Zudem zersetzt sich Yttriumnitrat an Luft sehr langsam unter Bildung nitroser Gase. Zur exakten Einstellung des Yttrium- und des Erbiumanteils ist es daher nötig, in regelmäßigen Abständen gravimetrisch den Wassergehalt der Verbindungen zu ermitteln und kein bereits zersetztes Yttriumnitrat zu verwenden. Durch Lösen beider Nitrats im entsprechenden Verhältnis in Millipore<sup>®</sup>-Wasser, Infiltration der Lösungen in AAO mit mittleren Porendurchmessern von 60 nm und anschließender Thermolyse der Precursoren an Luft bei 500 °C für 2 h wurden im Rahmen dieser Arbeit  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren mit einem Erbiumgehalt von etwa 1-10 % hergestellt. Die Konzentrationen der Precursurlösungen betragen etwa 20-62 mg/mL. Die Nanoröhren wurden per TEM und EDX untersucht.



**Abbildung 4.8:** a) TEM-Aufnahme von  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren nach der Freisetzung aus AAO mit einem Porendurchmesser von 60 nm. Die Konzentration der Precursurlösung betrug 62 mg/mL, der Erbiumanteil 9,3 %; b) SAED-Aufnahme der Nanoröhren in (a), indiziert für kubisches  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

In Abb. 4.8a ist eine TEM-Aufnahme von Nanoröhren gezeigt, die in AAO mit einem mittleren Porendurchmesser von 60 nm synthetisiert wurden. Zusätzlich ist eine indizierte SAED-Aufnahme der Nanoröhren gezeigt (Abb. 4.8b). Der Durchmesser der Produkte beträgt 40-50 nm und liegt damit etwas unterhalb des Durchmessers der Poren. Diese Beobachtung ist auf eine Volumenabnahme des Precursormaterials bei der thermolytischen Zersetzung zum Oxid zurückzuführen und wurde z. B. auch bei der Sol-Gel-Synthese von mesoporösem Siliziumoxid bereits beschrieben.<sup>5</sup> Die Wanddicke der Nanoröhren beträgt etwa 6-8 nm, wobei die Wanddicken auch innerhalb einer Probe leicht variieren. Im Mittel entstehen bei der Verwendung geringerer Precursorkonzentrationen Nanoröhren mit dünneren Wänden. Bei zu geringer Precursormenge nimmt die Ausbeute an Nanoröhren jedoch deutlich ab.

Von größeren Ansammlungen von Nanoröhren konnten Elektronenbeugungsdiffraktogramme aufgenommen werden (Abb. 4.8b). Diese zeigen, dass die Kristallinität der Produkte noch gering ist. Die SAED-Aufnahmen weisen die für kubisches  $\text{Y}_2\text{O}_3$  erwarteten Reflexe auf und wurden entsprechend indiziert.

Aufgrund der nahezu perfekten Übereinstimmung der Ionenradien von  $\text{Y}^{3+}$  und  $\text{Er}^{3+}$  ist ein Nachweis des Erbium-Einbaus mit einfachen diffraktometrischen Methoden nicht möglich. Der Erbium-Gehalt der Nanoröhren wurde daher per EDX untersucht. Die EDX-Spektren aller Proben zeigen die Anwesenheit von Yttrium und Erbium in den Produkten. Die Quantifizierung der Messungen ergibt, dass der gemessene Erbiumgehalt in den Proben in guter Übereinstimmung mit dem Erbiumanteil der zur Infiltration eingesetzten Precursormischung steht. Abb. 4.9 zeigt das EDX-Spektrum einer Probe mit einem Erbiumanteil von ~8,4 %.

Für die Eignung eines Materials zur UC ist nicht alleine entscheidend, dass das Dotierungselement in das Wirtsgitter eingebaut wird, sondern auch wie der Emitter in der Matrix verteilt ist. Die Ausbildung von Inseln bzw. von erbiumreichen Domänen begünstigt das Quenchen der Fluoreszenz durch strahlungslose Relaxation. Anhand einzelner Nanoröhren wurde daher ein EDX-Linescan durchgeführt, der Aufschluss über die Verteilung von Yttrium und Erbium innerhalb der Produkte liefern sollte. Abb. 4.10 zeigt die TEM-Aufnahme einer einzelnen Nanoröhre (a) und das zugehörige Linescan-Profil (b). Der Bereich von dem der Linescan aufgezeichnet wurde, ist im Bild mit einem roten Balken markiert. Die EDX-Messung erfolgte jeweils in Abständen von 3 nm. Der Verlauf der Emissionsintensitäten in Abb. 4.10b zeigt deutlich das Profil einer Nanoröhre mit hohen Intensitäten im Bereich der Röhrenwände. Die Ausbildung erbiumreicher Domänen innerhalb

der Nanoröhren oder eine nicht mit der Yttriumkonzentration korrelierende Erbiumverteilung kann aufgrund dieser Resultate ausgeschlossen werden.

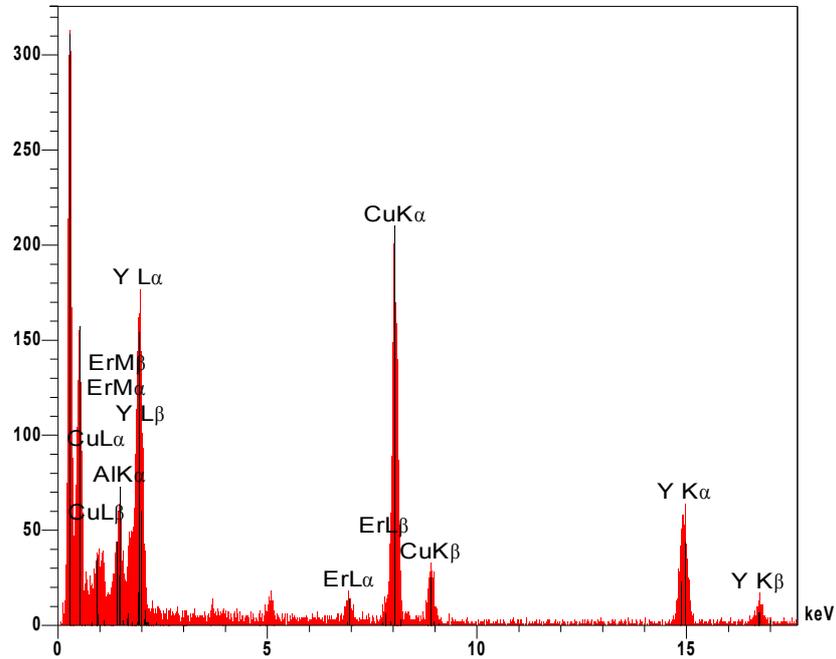


Abbildung 4.9: EDX-Spektrum einer  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Nanoröhre mit einem Erbiumgehalt von  $\sim 8,4\%$ .

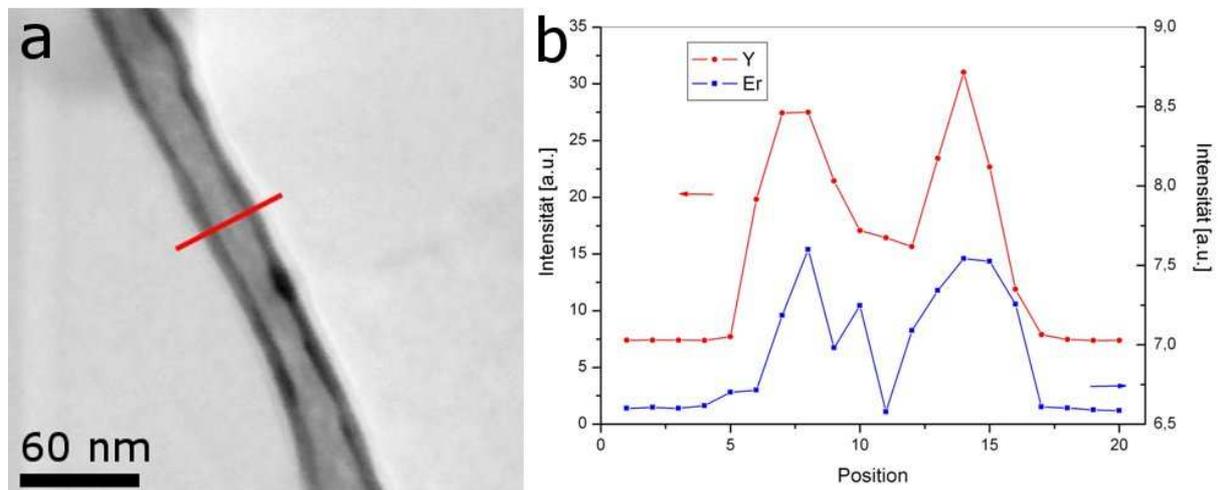
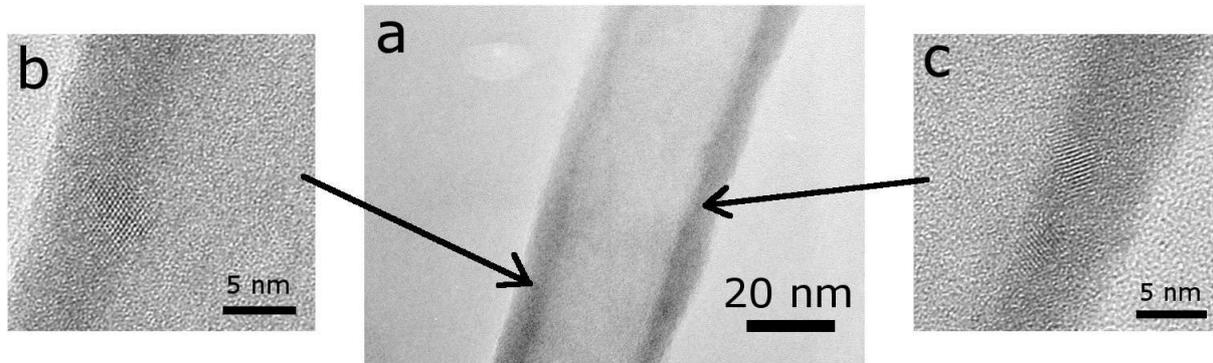


Abbildung 4.10: TEM-Aufnahme (a) und EDX-Linescan (b) einer  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Nanoröhre, hergestellt in 60 nm-AAO. Der Erbiumanteil beträgt  $\sim 8,4\%$ . Der Messbereich des Linescans ist durch den roten Balken in (a) gekennzeichnet.

Die anhand von Abb. 4.8 diskutierten Elektronenbeugungsexperimente zeigen, dass bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  synthetisierte Nanoröhren polykristallinen Charakter besitzen und insgesamt nur schwach kristallin sind. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Resultaten der RPD an den Produkten, die aus dem Precursormaterial bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten wurden. Um den

kristallinen Charakter der Nanoröhren noch genauer zu untersuchen, wurden HRTEM-Aufnahmen von einzelnen Nanoröhren angefertigt. In Abb. 4.11 sind exemplarische Aufnahmen gezeigt.

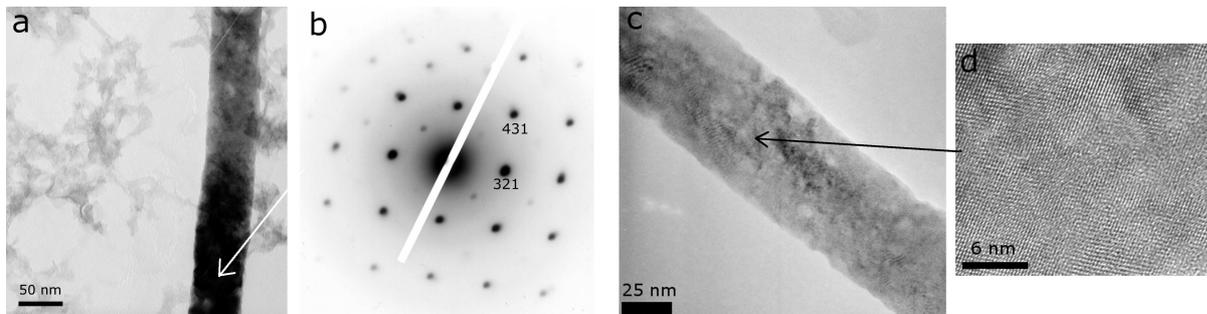


**Abbildung 4.11:** HRTEM-Aufnahme einer  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Nanoröhre (a) und vergrößerte Ausschnitte aus der Wand der Nanoröhre (b,c), welche (222)-Netzebenen einzelner isolierter Nanokristallite zeigen. Der mittlere Porendurchmesser des AAO betrug 60 nm, die Precursorkonzentration 22 mg/mL, der Erbiumanteil ~8,4 %.

Die vergrößerten Ausschnitte in Abb. 4.11b und c zeigen verschiedene Bereiche der Porenwand der Nanoröhre in Abb. 4.11a. Es sind Gitterabbildungen einzelner Nanokristallite mit einer Ausdehnung von 3-4 nm zu erkennen. Wesentlich größere einkristalline Bereiche liegen in den Wänden der Nanoröhren nicht vor. Zwischen den Kristalliten befinden sich überwiegend amorphe Bereiche und einige Nanokristallite anderer Orientierung. Zu erkennen sind zumeist die (222)-Gitterebenen von kubischem  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .  $\text{Y}_2\text{O}_3$  besitzt einen hohen Schmelzpunkt von 2380 °C.<sup>222</sup> Die Mobilität der Ionen reicht bei der verhältnismäßig niedrigen Synthesetemperatur von 500 °C nicht aus, um eine höhere Kristallinität zu erreichen. Zudem sind sowohl die amorphe Porenwand des AAO als auch die geringe Wandstärke der Nanoröhren nicht für das Wachstum größerer Kristallite förderlich.

Unter den Produkten der Thermolyse in AAO finden sich neben homogenen und dünnwandigen Nanoröhren auch wenige Nanodrähte, die gebildet werden, wenn das Precursormaterial eine Pore bei der Infiltration vollständig befüllt. Die vollständige Befüllung der Pore kann bereits bei der Infiltration der Lösung erfolgen und nach der Entfernung des Lösungsmittels zu Rückständen des Precursors im kompletten Porenvolumen und nicht nur an den Wänden der Pore geführt haben. Eine weitere Erklärung besteht darin, dass sich eine Instabilität des mesoskopischen Films ausbildet, während der Precursor als Schmelze vorliegt, so dass sich die gesamte Pore mit Precursor füllt, und anschließend anstelle einer Nanoröhre ein Nanodraht gebildet wird. Auf diese Weise kann auch die Bildung von Nanoröhren mit unterschiedlichen Wandstärken innerhalb einer Probe erklärt werden. Die Nanodrähte weisen

zumeist einkristallinen Charakter auf. Das Wachstum größerer Kristallite ist also auch bei einer Temperatur von 500 °C möglich und erfolgt höchstwahrscheinlich bevorzugt, wenn die Kristallisation aus einem größeren Volumen der Precursorschmelze erfolgt. In Abb. 4.12 sind TEM-Aufnahmen (a,c), eine SAED-Aufnahme (b) und eine HRTEM-Abbildung (d) von einkristallinen Bereichen einer Probe gezeigt.



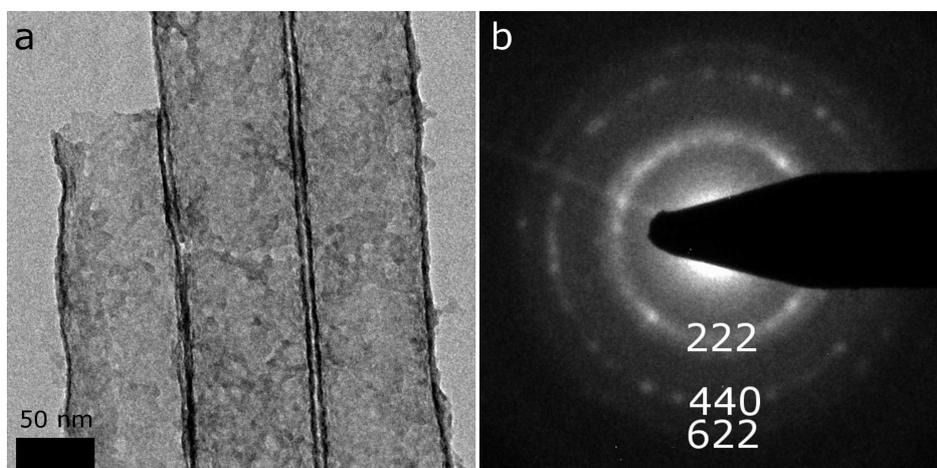
**Abbildung 4.12:** (a) und (c) TEM-Aufnahmen von  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Nanodrähten; (b) SAED-Aufnahme des Nanodrahts in (a); (d) HRTEM-Aufnahme der Probe in (c). Der mittlere Porendurchmesser des AAO betrug 60 nm, die Precursorkonzentration 22 mg/mL, der Erbiumanteil ~8,4 %.

Der Durchmesser der Nanodrähte (Abb. 4.12a und c) liegt mit 57-59 nm etwas über den Werten, die für die Nanoröhren gefunden wurden. Die Beugungsaufnahme (b) zeigt Reflexe von kubischem  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und wurde dementsprechend indiziert. In der hochaufgelösten TEM-Aufnahme (d) lassen sich die (222)- und die (400)-Netzebenen von kubischem  $\text{Y}_2\text{O}_3$  identifizieren.

Die Thermolyse und das anschließende Tempern des Pulvers, das bei der Thermolyse der Nitrate ohne Templat gebildet wird, haben gezeigt, dass ab Temperaturen von 800 °C die Kristallisation des  $\text{Y}_2\text{O}_3$  schnell weiter fortschreitet. Für die Thermolyse in AAO ist dies problematisch, da amorphes AAO bei Temperaturen von 800 °C beginnt, sich in  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  umzuwandeln, welches zwar noch poröse Struktur besitzt, jedoch nicht in Laugen löslich ist. Dieser Sachverhalt ist z. B. bei *Yang et al.* beschrieben.<sup>236</sup> Zudem ist zu berücksichtigen, dass das Aluminium-Substrat, auf welchem die AAO-Schicht aufgebracht ist, bei 660 °C schmilzt. Bereits bei Thermolysen bei 500 °C verformt sich die AAO-Membran und bildet Risse, da sich das Aluminium-Substrat stark ausdehnt, AAO aber deutlich weniger. Daher muss für Thermolysen, die bei deutlich höheren Temperaturen ausgeführt werden, zunächst das Aluminiumsubstrat entfernt werden. Dann kann weiteres Tempern von Produkten in AAO bei höheren Temperaturen erfolgen. Bei Temperaturen ab 800 °C ist mit Kristallisation des AAO zu rechnen. Zur Optimierung der Thermolysestrategie war es also notwendig, eine geeignete Temperatur zu finden, bei der die Kristallisation der Nanoröhren fortschreiten kann, ohne dass sich Veränderungen im AAO ergeben. Dazu wurden die AAO-Membranen nach erfolgter

Infiltration der Nitrat-Lösung zunächst mit der AAO-Seite nach unten bzw. mit der Aluminiumseite nach oben auf eine Glasplatte geklebt. Die Template wurden mit Klebefilm überklebt. In den Klebefilm wurde ein kreisförmiges Loch geschnitten, so dass eine möglichst große Fläche der Aluminiumseite freigelegt war. Das Aluminium innerhalb des ausgeschnittenen Kreises wurde mit *green dip* entfernt. Auf diese Weise wurde verhindert, dass die wässrige Ätzlösung in Kontakt mit der AAO-Oberseite gelangen und den infiltrierten Precursor wieder auflösen konnte. Anschließend wurde die AAO-Membran möglichst vollständig aus dem verbliebenen Aluminiumring herausgebrochen, zunächst 2 h bei 500 °C und darauf bei höheren Temperaturen getempert. Zunächst erfolgte der 2. Thermolyseschritt bei 800 °C (16 h). Die auf 800 °C erhitzten Membranen konnten jedoch nicht mehr basisch entfernt werden, so dass die Freisetzung der Produkte nicht möglich war. Zur Bestimmung der gebildeten Produkte wurde ein RPD der gemörserten Mischung aus Templatmaterial und dem in AAO gebildeten Produkt aufgenommen. Die Probe zeigt deutliche Reflexe, die bisher keiner bestimmten Phase zugeordnet werden konnten. Sowohl  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als auch Yttriumoxid können jedoch ausgeschlossen werden. Möglich wäre, dass sich eine andere Aluminiumoxid-Modifikation gebildet oder eine Reaktion des Templatmaterials mit Yttriumoxid stattgefunden hat. Das Resultat wäre dann die Bildung eines gemischten Oxids von Aluminium und Yttrium.

In einem zweiten Ansatz wurde die Thermolysetemperatur nach der Bildung von schwach kristallinem Yttriumoxid bei 500 °C für 3 h auf 700 °C erhöht. Das AAO konnte hierauf zumindest zum größten Teil entfernt werden, so dass eine TEM-Präparation möglich war. In Abb. 4.13a ist eine TEM-Aufnahme der erhaltenen Nanoröhren gezeigt.



**Abbildung 4.13:** (a) TEM-Aufnahme von  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren, die durch Thermolyse in 75 nm-AAO bei 700 °C für 3 h hergestellt wurden; (b) SAED-Aufnahme der Nanoröhren in (a) indiziert für kubisches  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Die Nanoröhren befinden sich zumeist parallel angeordnet in kleineren Aggregaten. Zusätzlich zu den Nanoröhren wurden auch kleinere Mengen eines feinkörnigen Materials gefunden. Auf der Aufnahme ist zu erkennen, dass kleine Partikel des Materials den Nanoröhren anhaften. Bereits von einer Ansammlung von zwei bis drei Nanoröhren konnten SAED-Aufnahmen angefertigt werden (Abb. 4.13b). Diese wurden für kubisches Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indiziert und weisen keine Reflexe von Verunreinigungen oder weiteren Phasen auf.

EDX-Messungen zeigen neben Emissionslinien für Yttrium und Erbium auch einen hohen Anteil an Aluminium. Die Intensität der Aluminium-Emission lässt sich gut mit der Menge der feinkörnigen Verunreinigung in der angeregten Probe korrelieren. Eine Identifikation der Aluminiumverbindung per ED oder RPD ist nicht möglich, da das Material keine ausreichend hohe Kristallinität besitzt. Auch mit mehrmaligem Waschen der Produkte in Base konnten die aluminiumhaltigen Verunreinigungen nicht entfernt werden. Es erscheint daher plausibel, dass es sich bereits um unlösliche Bestandteile des Templats oder um Reaktionsprodukte aus einer Umsetzung des Templatmaterials mit Yttriumoxid handelt. Da sich die bei 700 °C hergestellten Nanoröhren also trotz ihrer leicht verbesserten Kristallinität nicht vollständig vom Templatmaterial isolieren ließen, wurde die optische Charakterisierung nur anhand von Nanoröhren durchgeführt, die bei 500 °C hergestellt wurden.

### 4.2.3 Untersuchungen zur UC

Die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoröhren wurden in Kooperation mit *Dr. Holger Lange* und *Stefan Werner* vom Institut für Festkörperphysik der Technischen Universität Berlin auf ihre UC-Eigenschaften untersucht. Die Anregung erfolgte mit einem gepulsten Titan-Saphir-Laser bei 815 nm und einer Pulslänge von 2 ps. Es wurden Nanoröhren mit einem Erbiumgehalt von 1,6 % Erbium, 8,4 % Erbium und 9,3 % Erbium untersucht. Für die Messung wurden die Nanoröhren aus ethanolischer Suspension auf einen Silizium-Wafer abgeschieden. Zum Vergleich wurde ein UC-Spektrum einer mikrokristallinen Probe mit einem Erbium-Gehalt von 8,4 % aufgenommen, die aus dem selben Precursorsystem bei einer Temperatur von 800 °C erhalten wurde. In der Literatur sind bereits UC-Messungen an erbiumdotierten Yttriumoxid-Nanostäben beschrieben, die durch ein Hydrothermalverfahren hergestellt wurden und eine hohe Kristallinität aufweisen. Die Anregung erfolgte hierbei mit Licht einer Wellenlänge von 810 nm.<sup>222</sup> Die Emissionsbanden des trivalenten Erbiumions im sichtbaren Bereich sind durch eine Vielzahl von

Untersuchungen gut bekannt. Es handelt sich dabei um den  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ -Übergang (im *bulk*-Material bei 550 nm) und den  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ -Übergang (im *bulk*-Material bei 565 nm) im grünen Bereich des Spektrums sowie um den  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ -Übergang (im *bulk*-Material bei 665 nm) im roten Bereich.<sup>214,222,228,237,238</sup> Für das mikrokristalline Pulver mit 8,4 % Erbium wurden die beschriebenen Banden im UC-Emissionsspektrum detektiert. Im Falle der Nanoröhren konnte für die Probe mit einem geringen Erbiumgehalt von 1,6 % ein UC-Spektrum gemessen werden. Die erhaltenen Spektren sind in Abb. 4.14 gezeigt. Das Spektrum der Nanoröhren zeigt im Vergleich zu dem des mikrokristallinen Pulvers deutlich verbreiterte Banden. In beiden Proben können die Banden aber den drei intensivsten Emissionen von  $\text{Er}^{3+}$  zugeordnet werden. Die  $^4\text{S}_{3/2}$ - und beide Zweige der  $^4\text{F}_{9/2}$ -Emissionsbande sind um etwa 8 nm bis 10 nm rotverschoben, so dass sich für die  $^4\text{S}_{3/2}$ -Emission im Falle der Nanoröhren ein Maximum bei 568 nm im Vergleich zu 560 nm im *bulk*-Material ergibt. Die Maxima der beiden Zweige der  $^4\text{F}_{9/2}$ -Bande sind von 659/681 nm im mikrokristallinen Pulver auf 669/689 nm in den Nanoröhren verschoben. Im Gegensatz dazu ergibt sich für die  $^2\text{H}_{11/2}$ -Emissionsbande eine geringe Blauverschiebung von 550 nm im *bulk*-Material auf 545 nm in den Nanoröhren.

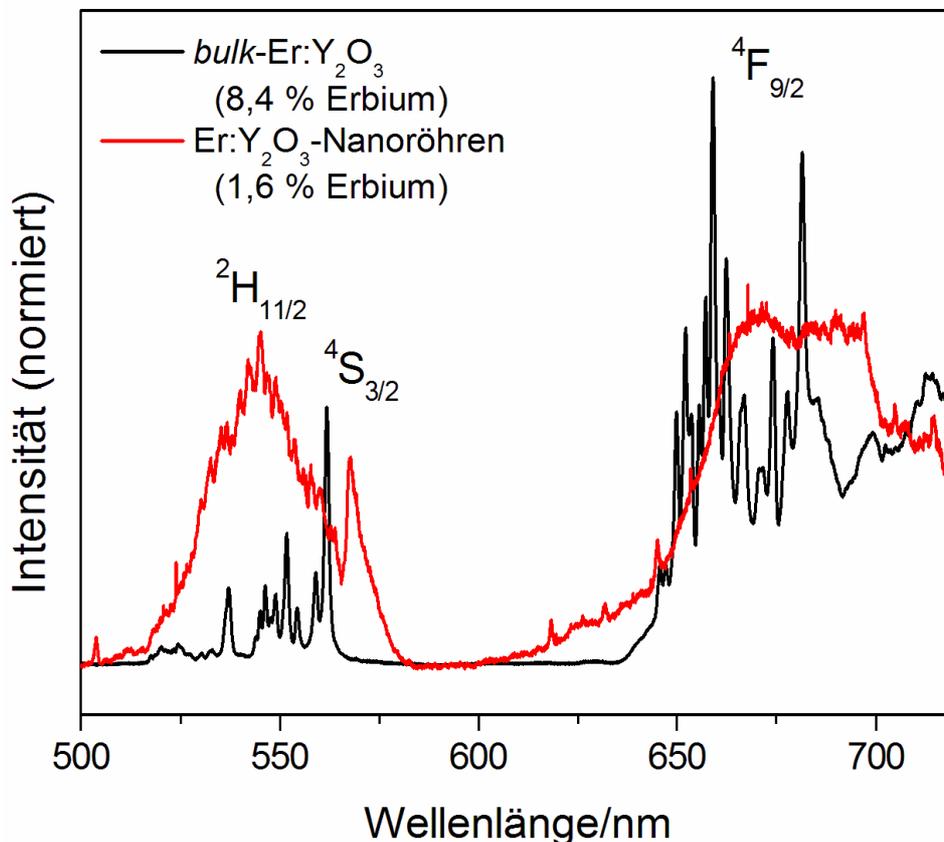


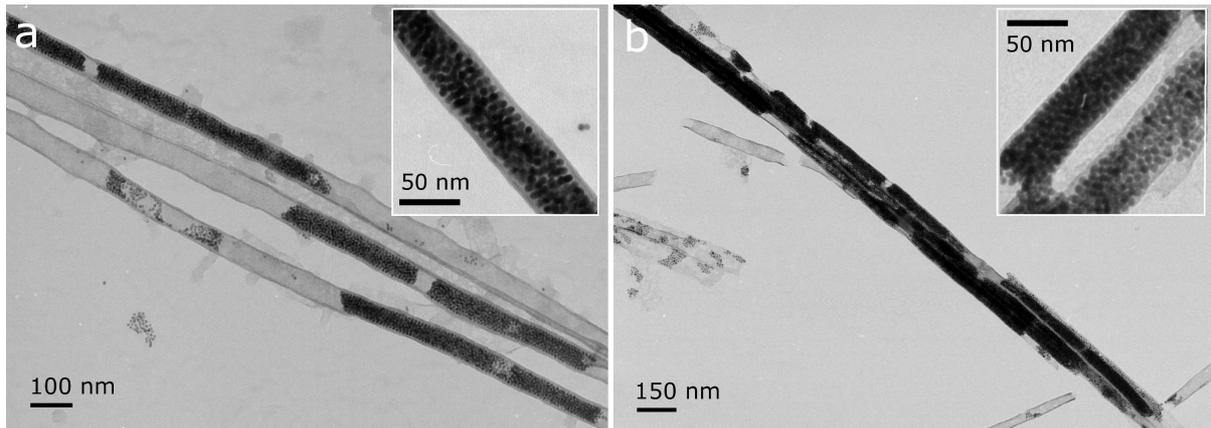
Abbildung 4.14: UC-Emissionsspektren von *bulk*-Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einem Erbiumanteil von 8,4 % und von Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoröhren mit 1,6 % Erbium. Anregung erfolgte bei 815 nm.

Mit Blick auf die in der Literatur beschriebenen optischen und strukturellen Untersuchungen an Er<sup>3+</sup>-dotiertem Yttriumoxid lassen sich die optischen Eigenschaften der hier vorgestellten Nanoröhren im Wesentlichen auf die geringe Kristallinität in den Nanoröhren und die daraus resultierende ungeordnete Koordination von Oxidionen um die emittierenden Erbiumionen zurückführen. XAS (engl.: XAS = *X-Ray Absorption Spectroscopy*)-Untersuchungen von *Mao et al.* und *Tu Van et al.* an hochkristallinen Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoröhren und Filmen haben gezeigt, dass für Er<sup>3+</sup>- und Y<sup>3+</sup>-Ionen in Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> annähernd unveränderte Koordinationssphären durch Oxidionen vorliegen.<sup>231,232</sup> Es kommt demnach nicht zur Bildung von erbiumreichen Domänen oder zu Spannungen, verursacht durch den Erbium-Einbau. Ab einer Konzentration von 8 % Erbium befinden sich statistisch in der 2. Koordinationssphäre des emittierenden Erbium-Ions häufig weitere Erbium-Ionen, so dass der Effekt des Konzentrations-Quenchens aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den optisch aktiven Ionen beobachtet wird. Durch diese Ergebnisse wird die Bedeutung der lokalen Kristallstruktur im ersten und zweiten Koordinationspolyeder der optisch aktiven Ionen verdeutlicht. Der Einfluss sehr kleiner Kristallitgrößen oder teilweise amorpher Bereiche auf die optischen Eigenschaften ist im Falle von Er<sup>3+</sup>-dotiertem Yttriumoxid noch nicht detailliert untersucht worden. *Qi et al.* beschreiben aber ähnliche Untersuchungen in Eu<sup>3+</sup>-dotiertem Yttriumoxid. Hier wurden die optischen und strukturellen Eigenschaften einer Probe aus etwa 9 nm großen Kristalliten per Fluoreszenz-Spektroskopie und XAS untersucht und mit einer Probe aus größeren Kristalliten verglichen.<sup>230</sup> Die Autoren konnten zeigen, dass mit abnehmender Partikelgröße die Koordinationssphäre der Kationen sowohl aufgeweitet wird als auch in einen ungeordneten Zustand übergeht. Bei einer Kristallitgröße von 9 nm weisen Yttriumionen demnach bereits eine mittlere Koordinationszahl von 6,8, Europiumionen einen Wert von 7,9 auf. In den Fluoreszenzspektren der nanokristallinen Probe ergeben sich dementsprechend stark verbreiterte und rotverschobene Emissionsbanden. Auch wenn der Ionenradius von dreiwertigem Erbium weniger stark vom Ionenradius des Y<sup>3+</sup> abweicht, als dies für Eu<sup>3+</sup> der Fall ist, und zudem geringer ist, ist es naheliegend, dass ein ähnlicher Zustand in den schwach kristallinen Röhrenwänden der hier vorgestellten Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoröhren vorliegt. Die gefundenen Kristallitgrößen sind noch deutlich kleiner als 9 nm und befinden sich in annähernd amorpher Umgebung, so dass für die lokale Struktur um die emittierenden Erbium-Ionen ein hohes Maß an Unordnung zu erwarten ist, ähnlich wie für die Yttriumionen in dem von *Qi et al.* beschriebenen Eu:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bei ungeordneter Koordination der Er<sup>3+</sup>-Ionen liegen verschiedene Er-O-Abstände vor, so dass der Emitter beim Übergang in den Grundzustand in ein breites Spektrum an Schwingungszuständen einkoppeln kann.

Aufgrund dieser Betrachtungen können die Unterschiede der UC-Spektren des *bulk*-Pulvers und der Nanoröhren nachvollzogen werden.

#### 4.2.4 Infiltration von Gold-Nanopartikeln in Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modifiziertes AAO

Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-funktionalisierte Poren von AAO können in einem 2. Infiltrationsschritt mit weiteren Materialien infiltriert werden, so dass kompositische Nanostrukturen mit einem Kern-Schale-artigen Aufbau entstehen. Eine interessante Variante hiervon stellt die Synthese von Nanoröhren dar, die mit Gold-NP befüllt werden. Eine wesentliche Motivation zur Synthese solcher komplexer Nanostrukturen besteht in der Möglichkeit, den Einfluss der Plasmonen-Anregung auf die Absorption und die Emission der UC-Materialien zu untersuchen. *Schietinger et al.* haben gezeigt, dass in unmittelbarer Nähe zu Gold-NP die UC-Effizienz von Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>-dotiertem NaYF<sub>4</sub> gesteigert werden kann, wenn sich das System in einer geeigneten Orientierung befindet.<sup>213</sup> Die Infiltration von Gold-NP in Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-funktionalisiertes AAO ermöglicht auf einfache Art und Weise, beide Materialien in einer definierten Anordnung zu organisieren. Aus diesem Grund wurden *ex situ* synthetisierte Dodecanthiol-koordinierte Gold-NP mit einem mittleren Partikeldurchmesser von ~6 nm in Chloroform-Lösung nach der Synthese des Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in die Templatporen infiltriert. Die Synthese der Gold-NP erfolgte nach der Methode von *Zheng et al.*<sup>1,239</sup> Zur Infiltration der Template wurde ein etwa 0,5 cm x 0,5 cm großes Stück der AAO-Membran mit 1 mL der 0,77 µM Gold-NP-Lösung bedeckt. In einem Fall wurde die Lösung in einem Zeitraum von etwa 94 h beinahe vollständig über dem Templat eingedampft. Anschließend wurde das Templat aus der Lösung genommen und über Nacht an Luft getrocknet. In einem zweiten Versuch wurde die Lösung über dem Templat für 9 h mit 4400 Umdrehungen/min zentrifugiert. Anschließend wurde das Templat aus der Lösung genommen und über Nacht an Luft getrocknet. In beiden Fällen wies die AAO-Membran dunkelrote bis schwarze Farbe auf. Die Freisetzung der Nanostrukturen aus dem Templat erfolgte anschließend durch basisches Entfernen des AAO. In Abb. 4.15 sind zwei exemplarische TEM-Aufnahmen der erhaltenen Produkte gezeigt. Abb. 4.15a zeigt das Ergebnis nach langsamem Verdampfen der Lösung, Abb. 4.15b das der Zentrifugation. Die Einsätze stellen vergrößerte Ausschnitte der Proben dar.

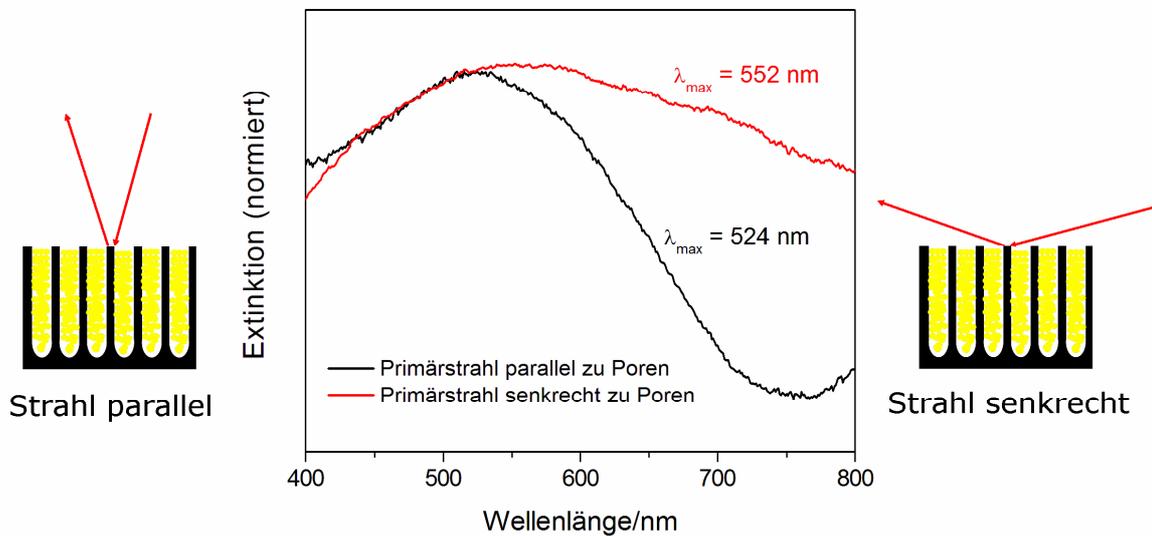


**Abbildung 4.15:** TEM-Aufnahmen von Gold-NP, die in  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -funktionalisiertes AAO mit einem mittleren Porendurchmesser von 60 nm infiltriert wurden; (a) Infiltration durch langsames Eindampfen der Kolloidlösung; (b) Infiltration durch Zentrifugation.

Ausgedehnte Agglomerate von NP befinden sich innerhalb der Nanoröhren, diese sind jedoch nicht vollständig befüllt. Während des Infiltrationsprozesses wird ein gewisser Teil des Volumens vom Lösungsmittel eingenommen, welches nach dem Trocken der Membranen freies Volumen hinterlässt. Zudem kann nicht jede Pore vollständig infiltriert werden, da die Nanoröhren einige Einschnürungen aufweisen und die Poren teilweise vollständig mit  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$  befüllt sind (siehe Abb. 4.12). Die starke Lichtabsorption der Membranen zeigt aber, dass die Poren zu einem großen Teil mit Gold-NP befüllt sind. Anhand der TEM-Aufnahmen entsteht der Eindruck, dass sich bei der Zentrifugation der Probe insgesamt dichtere Agglomerate aus NP bilden. Ein deutlich höherer Anteil befüllter Nanoröhren konnte aus dem Gesamtbild der Probe nicht abgeleitet werden.

Entsprechend einer Arbeit von *Sawitowski et al.*, in der ebenfalls die optischen Eigenschaften von *ex situ* synthetisierten Gold-NP in AAO untersucht wurden, ist für die Gold-NP-Agglomerate in den Templatporen eine starke Plasmonenkopplung und daher eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums und eine Verbreiterung der Bande im Vergleich zu isolierten NP zu erwarten.<sup>155</sup> Um die Lichtabsorption der im Rahmen dieser Dissertation erzeugten NP-Agglomerate zu untersuchen, wurde eine Probe durch Eindampfen der Gold-NP-Lösung hergestellt, und die Extinktion der im AAO-Templat immobilisierten NP in Theta/2Theta-Geometrie gemessen. Vor der Messung wurde das Aluminiumsubstrat mit *green dip* entfernt. Der Primärstrahl wurde auf die Oberfläche des AAO-Templats fokussiert. Dabei wurde zum einen ein kleiner Einstrahlwinkel gewählt. In diesem Fall ist der Feldvektors nahezu senkrecht zur Porenachse orientiert und Polarisierung der Probe erfolgt überwiegend senkrecht zur Porenachse. In einer zweiten Messung wurde der Einstrahlwinkel möglichst groß gewählt, um die Probe parallel zur Porenachse zu polarisieren. Die erhaltenen

Spektrale Schemata zur Veranschaulichung der Orientierung von Probe und Strahl sind in Abb. 4.16 gezeigt.



**Abbildung 4.16:** Extinktionsspektren von Gold-NP in AAO-Poren, infiltrierte durch Eindampfen einer Kolloidlösung und Schemata zur Orientierung von Probe und Strahl in den verschiedenen Messungen.

Das Absorptionsmaximum hängt stark von der Orientierung des Strahls zu den Poren des AAO ab. Im Falle des nahezu parallel orientierten Strahls (kleiner Einstrahlwinkel) liegt das Maximum der Absorption bei 524 nm. Im Falle des annähernd senkrecht zu den Poren orientierten Strahls erfährt die Plasmonenresonanz eine Rotverschiebung auf 552 nm. Die Breite der Bande nimmt stark zu. Diese Beobachtung zeigt deutlich, dass bei Polarisation entlang der Porenachse die Ausdehnung der NP-Agglomerate zu weitreichenden Wechselwirkungen zwischen den NP und zu einer starken Absorption im gesamten sichtbaren Bereich des Spektrums führt. Senkrecht zur Porenachse liegen auch Agglomerate von NP vor, jedoch sind diese aufgrund des begrenzten Porendurchmessers weniger ausgedehnt. Der Effekt der Bandenverbreiterung tritt also nur in geringerem Maße auf. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit den Ergebnissen der Arbeit von *Sawitowski et al.*, in der insbesondere den Einfluss des Befüllungsfaktors auf die optischen Eigenschaften der NP im AAO-Templat untersucht wurde.<sup>155</sup>

Die Resultate der in diesem Abschnitt beschriebenen Versuche zeigen, dass große Agglomerate von Gold-NP in  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -funktionalisierten AAO-Poren durch die Infiltration von *ex-situ* hergestellten Gold-NP erzeugt werden können. Daher sollte auch die Infiltration anderer Precursor- oder nanoskaliger Materialien in die funktionalisierten Poren möglich sein. Aufgrund der hohen Symmetrie der Porenanordnung und der geringen Dispersität der Porendurchmesser steht damit ein wohl definiertes Templat zur Erzeugung geordneter

komplexer Nanomaterialien zur Verfügung. Große Agglomerate von Gold-NP weisen eine breitbandige und starke Lichtabsorption auf, die u. a. von der relativen Orientierung der Probe und des anregenden Lichts abhängig ist. Kern-Schale-Strukturen aus Gold-NP, die in Er<sup>3+</sup>-dotierten Yttriumoxid-Nanoröhren immobilisiert sind, stellen somit ein vielversprechendes Material für die Untersuchung der Kopplungen von Absorption und Emission des UC-Materials mit den Plasmonen der Gold-NP dar.

## 5. Poröse Goldelektroden auf AAO-Membranen

### 5.1 Einführung in das Arbeitsgebiet

#### 5.1.1 Poröse oxidische Materialien in der Feuchte- und Gassensorik

In den vorangegangenen Kapiteln wurde poröses Aluminiumoxid als ein in der Synthese von Nanostrukturen sehr hilfreiches Templatmaterial vorgestellt. Aufgrund seiner regelmäßigen Porenstruktur dient es zur Erzeugung von Nanodrähten, Nanoröhren und Nanofasern mit einheitlichen Durchmessern und großen Aspektverhältnissen. Poröse Materialien sind jedoch nicht nur aufgrund ihrer Templatfunktion in der Synthese nanoskopischer Materialien interessant, sondern auch aufgrund zahlreicher weiterer Eigenschaften, die auf ihre Porenstruktur und ihre hohe spezifische Oberfläche zurückzuführen sind.<sup>240</sup> In einigen Anwendungen spielen die Größe der Poren (mikro-, meso- oder makroporös) oder die Größenverteilung die zentrale Rolle und der Ordnungsgrad der Poren ist nur von untergeordneter Bedeutung. Die verschiedenen Herstellungsmethoden für poröses AAO wurden bereits in Kapitel 1.4 vorgestellt. Für industrielle Anwendungen wird in der Regel die sogenannte *Hard Anodization* durchgeführt, da die Bildung der porösen AAO-Schicht auf diesem Wege wesentlich schneller erfolgt als im Falle der *Mild Anodization*. Die Porenstruktur ist dann jedoch weniger geordnet. Die industrielle Fertigung durchgehender und poröser Aluminiumoxidschichten ist insbesondere für die Modifikation von Oberflächen von Bedeutung. Mithilfe poröser Schichten können Oberflächen beispielsweise eingefärbt werden, indem Farbstoffe in die Poren eingebracht werden. Dies findet in zahlreichen Gebrauchsgegenständen des Alltags und in der Fassadentechnik Anwendung.<sup>241</sup> Kommerziell erhältliche dünne AAO-Membranen kommen insbesondere in verschiedenen Filtrationsanwendungen im Labormaßstab zum Einsatz.<sup>242</sup> Ein weiteres bedeutendes Anwendungsgebiet poröser oder keramischer oxidischer Materialien stellt die Sensorik, insbesondere die Gas- und Feuchtigkeitssensorik dar. Der Bedarf an Gas- und Feuchtigkeitssensoren besteht im Alltag überall dort, wo die regelmäßige Kontrolle der Luftzusammensetzung beispielsweise aus sicherheitstechnischen (Brandschutz, CO und H<sub>2</sub>), arbeitstechnischen (Klimatisierung, Feuchtigkeit) oder aus hygienischen (Krankenhäuser) Gründen notwendig ist. Das Funktionsprinzip der auf Metalloxiden basierenden Sensoren beruht auf der Abhängigkeit des elektrischen Widerstands bzw. der Permittivität des Materials

von der Chemi- oder Physisorption gasförmiger Analyten an der Oxidoberfläche. In porösen und keramischen oxidischen Materialien liegt ein hoher Anteil an Korngrenzen und Porenwänden vor, an denen die Analyten mit dem Sensormaterial in Wechselwirkung treten können. Verschiedene Modifikationen und Funktionsmechanismen oxidischer Sensormaterialien sind in der Literatur beschrieben worden. Eine wesentliche Rolle spielt dabei die Frage, in welchem Temperaturbereich der Sensor eingesetzt wird, ob es sich um dielektrische oder halbleitende Oxide handelt und welche Selektivitäten die Sensoren aufweisen müssen. Einen umfassenden Überblick über die Klasse der keramischen Feuchtesensoren hat *Traversa* gegeben.<sup>243</sup> *Chen* und *Lu* behandeln auch Sensormaterialien auf Polymerbasis und erläutern die Bedeutung von Aluminiumoxid zur Bestimmung der absoluten Luftfeuchtigkeit.<sup>244</sup> Metalloxide im Allgemeinen besitzen eine hohe chemische Stabilität und sind somit vielseitig einsetzbar. Daher erfüllen sie ein wichtiges Kriterium für die Eignung als kommerzielle Sensoren. Aluminiumoxid stellt wie bereits erwähnt nicht nur aufgrund seiner guten Verfügbarkeit ein interessantes Material für die Feuchtesensorik dar.<sup>245,246</sup> Mesoporöse Metalloxide könnten aufgrund ihrer besonders großen spezifischen Oberfläche eine hohe Sensitivität aufweisen und auf Luftfeuchtigkeit oder gasförmige Analyten in einem weiten Konzentrationsbereich reagieren. Daher sind beispielsweise mesoporöses Siliziumoxid<sup>247</sup> oder Zinnoxid<sup>248</sup> Gegenstand aktueller Forschung. Wie auch im Bereich der Mikroelektronik stellt die Miniaturisierung von Bauelementen in der Sensorik ein Ziel der Nanotechnologie dar. Daher sind mittlerweile auch nanoskopische Metalloxid-Strukturen als Gassensoren synthetisiert und charakterisiert worden.<sup>249</sup>

Die Sensormaterialien werden in der Regel zur Messung ihrer elektrischen Eigenschaften als Dielektrikum in einen Kondensatoraufbau eingebracht. Zur Kontrolle der Reaktion des Materials auf gasförmige Analyten können die Impedanz  $Z$  (der Wechselstromwiderstand) und daraus die Kapazität  $C$  des Kondensators per Impedanzspektroskopie bestimmt werden. Die Kapazität  $C$  eines Plattenkondensators hängt über die in Gleichung 5.1 gezeigte Beziehung mit der relativen Permittivität  $\epsilon_r$  des Dielektrikums zusammen, die wiederum von der adsorbierten Wasser- oder Gasmenge abhängig ist.  $\epsilon_0$  bezeichnet die Dielektrizitätskonstante des Vakuums,  $A$  die Fläche der Kondensatorplatten und  $d$  deren Abstand:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}.$$

**Gleichung 5.1**

Kommerzielle AAO-Membranen mit parallel angeordneten, durchgehenden Poren und einem großen Porendurchmesser von etwa 200 nm sind als makroporös einzustufen<sup>91</sup> und in diesem Zusammenhang noch nicht untersucht worden. *Varghese et. al.* haben jedoch bereits über die Eignung von geordneten AAO-Filmen mit mittleren Porendurchmessern von 13 nm bis 45 nm in der Feuchtesensorik berichtet und festgestellt, dass die Filme insbesondere bei kleinen Porendurchmessern eine hohe Sensitivität aufweisen.<sup>245</sup> Es besteht daher eine große Motivation, kommerzielle AAO-Membranen auf ihre feuchtesensorische Eignung zu untersuchen. Sie sind zu einem sehr günstigen Preis verfügbar, da sie bereits in großem Maßstab in Laboratorien eingesetzt werden. Um einen Kondensatoraufbau mit einer AAO-Membran zu realisieren, müssen nur die Ober- und die Unterseite mit einem porösen leitenden Film beschichtet werden, der als Elektrode bzw. als Kondensatorplatte fungiert. Die Porosität des Films gewährleistet, dass gasförmige Analyten in die Poren des Aluminiumoxids eintreten können.

Bei der Betrachtung des Chemi- und Physisorptionsverhaltens von Wasser an Metalloxidoberflächen muss im Falle eines porösen Materials die Wechselwirkung des Wassers mit der porösen Struktur betrachtet werden.<sup>243</sup> Zunächst bildet sich bei Kontakt mit Wasser unter der Annahme, dass das Oxid in trockenem Zustand vorliegt, eine Schicht chemisorbierter Wassermoleküle. In einen dissoziativen Mechanismus bindet ein Hydroxidion an ein ungesättigtes Metallkation an der Oberfläche. Das Proton bindet an ein benachbartes Oxidion. Somit haben sich aus einem Wassermolekül zwei Hydroxyl-Gruppen an der Oberfläche des Oxids gebildet. Die chemisorbierte Schicht wird durch weiteren Kontakt mit Wasser nicht beeinträchtigt und desorbiert erst bei einer Temperatur von etwa 400 °C. Weitere Wassermoleküle werden an der Hydroxyl-Schicht durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zunächst relativ stark physisorbiert. Steigt der Wasserdampfdruck weiter an, bildet sich aus der physisorbierten Monolage eine Multischicht, die wesentlich mehr locker gebundene Wassermoleküle enthält. Diese bilden ein flüssigkeitsähnliches Netzwerk aus und sind leicht polarisierbar. Bei der Physisorption einer Multilage von Wassermolekülen in einer Pore kann es beim Erreichen einer kritischen Dicke der Multilage zur sogenannten Porenkondensation kommen. Es bildet sich dann eine flüssige Phase innerhalb der Pore aus, was zu einem sprunghaften Anstieg der Permittivität im Sensormaterial führt. Bei welchem Dampfdruck die Porenkondensation erfolgt und wie sie sich auf die Eigenschaften des Sensors auswirkt, hängt u. a. von den Porendurchmessern und deren Größenverteilung ab. In mesoporösen Materialien kann die Porenkondensation auch noch oberhalb von 100 °C auftreten.<sup>250</sup> Eine Vorhersage darüber, unter welchen Bedingungen

in einem porösen Material Porenkondensation auftritt, ist unter Verwendung der Kelvin-Gleichung möglich:<sup>243,245</sup>

$$\ln\left(\frac{P}{P_S}\right) = -\frac{2\gamma M}{\rho R T r_K}.$$

Gleichung 5.2

$P_S$  bezeichnet den Sättigungsdampfdruck des Wassers,  $P$  den Wasserdampfdruck,  $\gamma$  die Oberflächenspannung,  $M$  das Molekulargewicht und  $\rho$  die Dichte des Wassers,  $R$  die universelle Gaskonstante,  $T$  die Temperatur in Kelvin und  $r_K$  den Porenradius, unterhalb dessen Porenkondensation erfolgt. Die Berechnung des Porenkondensationspunkts für Wasser in AAO-Membranen mit einem Porendurchmesser von 200 nm ergibt, dass bei Temperaturen von 25 °C, 75 °C und 150 °C (Messtemperaturen in dieser Arbeit) erst bei einer relativen Feuchte ( $P/P_S$ ) von 99,6 % mit Porenkondensation zu rechnen ist. In den in dieser Arbeit vorgestellten Messanordnungen (siehe auch Abschnitt 8.4.12) wird dieser Wert praktisch nicht erreicht, so dass die bei der Charakterisierung dieser Membranen beobachteten Effekte nicht auf Porenkondensation, sondern auf das Verhalten einer physisorbierten Multilage zurückgeführt werden müssen.

Das Modell, das für die Adsorption von Feuchte in den kommerziellen AAO-Membranen herangezogen werden kann, besteht aus folgenden Annahmen: Die Kapazität verhält sich proportional zur relativen Permittivität des Materials und damit proportional zur Menge des adsorbierten Wassers. Bei niedrigen relativen Feuchten gehorcht die Adsorption dem *Henry-Gesetz* so dass sich Adsorption, relative Permittivität und Kapazität proportional zum Wasserpartialdruck verhalten. Bei höherem Feuchtigkeitsanteil kommt es gemäß dem BET-Modell<sup>251</sup> (BET: *Brunauer-Emmet-Teller*) zu einer Multilagenadsorption und aufgrund der deutlich erhöhten Beweglichkeit der adsorbierten Wassermoleküle zu einer überproportional starken Zunahme von Permittivität und Kapazität.<sup>245</sup>

Eine Eigenschaft, in der sich die AAO-Membranen dabei ganz wesentlich von keramischen oxidischen Sensormaterialien unterscheiden, besteht darin, dass die Membran nicht aus gesinterten und gepressten Partikeln des Oxids besteht, sondern aus einer amorphen, defektbehafteten Aluminiumoxid-Schicht, die von parallel angeordneten Poren vollständig durchzogen ist. Die Physisorption von Wasser an den Porenwänden kann sich also durchaus in anderer Weise auf die elektrische Leitfähigkeit auswirken als dies von keramischen Sensormaterialien mit ungerichteten Grenzflächen bekannt ist.

Für die Herstellung von Sensorelementen stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung, die je nach Art des Sensors verwendet werden. Dementsprechend variabel ist auch die Kontaktierung in verschiedenen Sensoren. Bei Sensormaterialien auf Metalloxid-Basis wird in der Herstellung häufig Dünnschichttechnologie eingesetzt, d. h. einige Nanometer bis wenige Mikrometer dünne Schichten (Sensormaterial, Kontakte, u. a.) werden auf Substrate aufgedampft oder *-gesputtert*.<sup>252</sup> Leitende Schichten können z. B. durch Bedampfung einer Oberfläche mit Metallen erzeugt werden. Gold ist hierfür ein gut geeignetes Metall, da es eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist und zudem nicht im Laufe der Zeit korrodiert. In dieser Arbeit wurde ein neuer Ansatz zur Erzeugung der Goldelektrode gewählt. Poröse Goldfilme wurden aus dünnen 18 karätigen Blattgoldfilmen hergestellt, die zunächst auf die Ober- und die Unterseite der AAO-Membran aufgebracht und anschließend durch selektives Entfernen des Silbers in einen porösen Film umgewandelt wurden. Auch hierbei besteht der Vorteil der Methode darin, dass der dünne Goldfilm aus einem kostengünstigen (weil sehr dünnem) Ausgangsmaterial ohne zusätzlichen technischen Aufwand erzeugt werden kann

### **5.1.2 Erzeugung poröser Gold-Nanostrukturen durch Entlegierungsmethoden**

Die Erzeugung von Legierungen, festen Lösungen und Phasengemischen, aus denen im zweiten Schritt die elektrochemisch aktivere Komponente durch selektives Ätzen entfernt wird, stellt einen eleganten *Top-Down*-Ansatz zur Erzeugung anorganischer Nanostrukturen dar.<sup>21-27,30-32</sup> Selektives Auflösen einer Komponente ist in technologisch wichtigen Legierungen im Kontext der Materialkorrosion schon seit langem bekannt und Gegenstand von Forschungen. Da sich die mechanischen Materialeigenschaften einer korrodierten Oberfläche deutlich von denen des *bulk*-Materials unterscheiden, können sie einen wesentlichen Beitrag zum Bruch- und Reißverhalten des Werkstoffs leisten.<sup>253</sup> Welche Strukturen beim selektiven Ätzen prinzipiell erhalten werden können, hängt im Wesentlichen vom Phasendiagramm der Ausgangsmischungen ab. Im einfachsten Fall, zu dem auch das System Gold/Silber zu zählen ist, sind beide Komponenten im festen und im flüssigen Zustand vollständig miteinander mischbar. Es ist dann möglich, bei langsamer Abkühlung aus der Schmelze und ausreichend langen Diffusionszeiten eine Legierung beliebiger Zusammensetzung zu erzeugen, in dem die Atome der beiden Komponenten statistisch auf den Gitterplätzen vertreten sind. Solche Systeme treten insbesondere dann auf, wenn beide Komponenten isotyp sind, ähnliche Gitterkonstanten besitzen und keine hohe

Elektronegativitätsdifferenz aufweisen. Neben Gold/Silber zeigen z. B. auch Kupfer/Nickel und Eisen/Chrom das beschriebene Verhalten.

Aufgrund ihrer chemischen Stabilität sowie ihrer katalytischen und optischen Eigenschaften sind vor allem Gold/Silber-Systeme zur Erzeugung von Nanostrukturen in der Literatur beschrieben. Zumeist wird die Silberkomponente durch oxidatives Ätzen mit Lösungsmitteln aus der Legierung entfernt. Das genaue Erscheinungsbild des Produktes hängt von verschiedenen Parametern ab, unter anderem von der Zusammensetzung der Legierung, der Reaktionsgeschwindigkeit und der Form der Legierungspartikel (dünne Filme, *bulk*-Material, kolloidale NP). Typisch ist jedoch eine nanostrukturierte schwammartige kontinuierliche Gold-Matrix. *Erlebacher et al.* haben sich experimentell und theoretisch mit der Entwicklung von Nanopores während des Entlegierens beschäftigt.<sup>30</sup> Abb. 5.1 zeigt REM-Aufnahmen des dort beschriebenen nanoporösen Goldes.

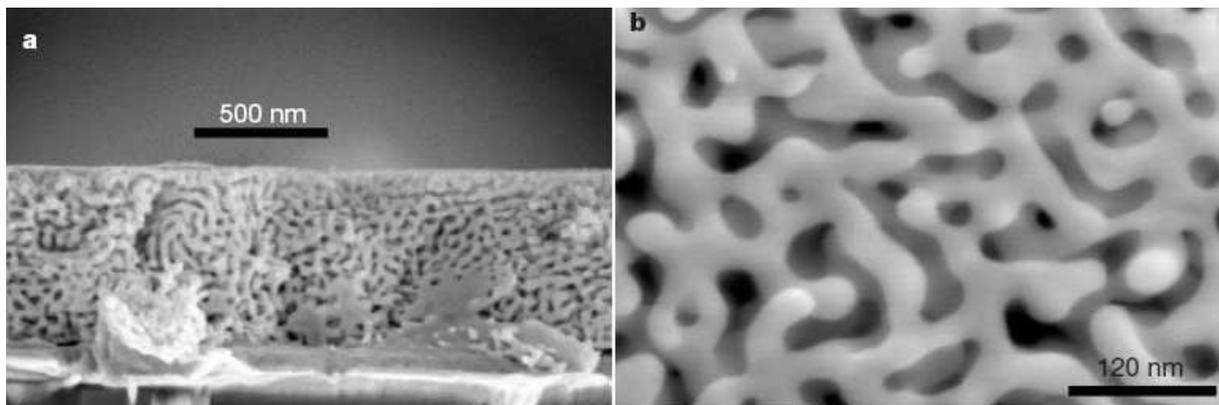


Abbildung 5.1: SEM-Aufnahmen eines nanoporösen Goldfilms mit Blick von der Seite (a) und Blick von oben (b).<sup>30</sup>

Die Forscher entgegen älteren Annahmen, die Entwicklung der nanoporösen Struktur sei auf versteckte Mikrostruktur oder die Existenz von Clustern im Ausgangsmaterial zurückzuführen, welche beim Ätzen zu Tage treten. Tatsächlich konnten diese Theorien durch Beugungsexperimente und experimentelle Befunde praktisch ausgeschlossen werden.<sup>28,29,33</sup> *Erlebacher et al.* führen die Ausbildung der porösen Struktur auf eine diffusionsgesteuerte Aggregation der edleren Metallatome zu Clustern an der Grenzfläche zwischen Legierung und Elektrolyt zurück. Aufgrund der ständig wachsenden Oberfläche und des Tiefenwachstums an der Grenzfläche während des Ätzprozesses bildet sich schließlich ein dreidimensionales poröses Netzwerk mit charakteristischen Längenskalen aus. In einer weiteren Arbeit zur Erzeugung nanoporösen Goldes haben *Qian* und *Chen* den Einfluss der Temperatur auf das resultierende Porennetzwerk untersucht.<sup>32</sup> Die Forscher haben bei niedrigen Temperaturen um  $-25\text{ °C}$  in einer  $\text{Ag}_{65}\text{Au}_{35}$ -Legierung durch Ätzen mit 70%iger wässriger  $\text{HNO}_3$  sehr feine

Poren mit Durchmessern von  $\sim 5$  nm erzeugen können. *Qian* und *Chen* führen diese Beobachtung auf die geringere Diffusivität der Goldatome bei tiefen Temperaturen zurück. In einer Veröffentlichung von *Lu et al.* werden würfelförmige Ag/Au-NP<sup>31</sup> beschrieben, die sich durch schrittweises Ätzen mit wässrigen Lösungen von  $\text{NH}_3$  oder  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  in poröse Würfel umwandeln. Auch in dieser Arbeit zeigt sich der starke Einfluss der Ätzgeschwindigkeit und des daraus resultierenden Diffusionsverhaltens der Goldatome auf die Gestalt der letztlich resultierenden Produkte.

Das Interesse an der Erzeugung nanoporöser Metallfilme oder poröser NP wird vor allem durch die plasmonischen Eigenschaften und die sehr guten elektrischen und thermischen Leitfähigkeiten hervorgerufen. Zudem weist nanoporöses Gold eine hohe spezifische Oberfläche auf. Werte im Bereich von  $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  wurden bereits ermittelt und sind mit der spezifischen Oberfläche von geträgerten kommerziellen Katalysatoren vergleichbar.<sup>254</sup> Die Entwicklung von Anwendungen in der Bioanalytik, Katalyse und Sensorik, welche auf der Detektion von Wechselwirkungen der Oberfläche mit verschiedenen Analyten oder Substraten basieren, ist daher naheliegend.

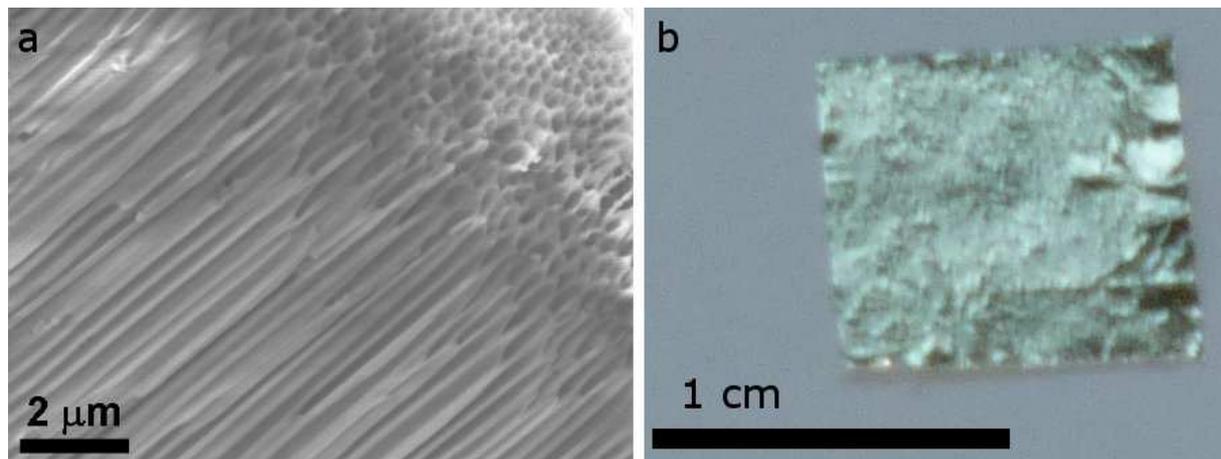
## 5.2 Ergebnisse und Diskussion

### 5.2.1 Herstellung poröser Goldelektroden auf AAO-Membranen

Um dünne leitende Goldfilme auf Ober- und Unterseite der AAO-Membranen zu erzeugen, wurde 18 karätiges Blattgold als Edukt eingesetzt. Dieses besteht aus einer Gold-Silber-Legierung mit Massenanteilen von 25 % Silber und 75 % Gold. Der molare Anteil des Silbers beträgt demnach 38,8 %. 24 Karat entsprechen reinem Gold. Der goldene Glanz des Materials hat einen deutlichen Weißton. Die Legierung wird bei der Herstellung zu etwa 100 nm dünnen Blättern geschlagen. Blattgoldfolien glänzen je nach Goldgehalt weiß-golden bis golden, im Gegenlicht sind die Folien allerdings bereits durchscheinend. Zudem sind die Folien nicht glatt.

Ziel war es, den Goldfilm möglichst eben und mit gutem Kontakt auf eine AAO-Oberfläche aufzubringen. Anschließend sollte in einem Entlegierungsschritt die Silberkomponente aus dem Film herausgelöst werden. Kommerziell erhältliche Blattgoldfolien sind auf einem Transferpapier geträgert, welches zum einen verhindert, dass sich die dünnen Filme zusammenrollen und zum anderen eine einfache Verarbeitung der Goldfolien, z. B. den

Transfer auf eine Oberfläche, gewährleistet. Aus den Folien wurden Quadrate einer Kantenlänge von etwa 1 cm, was etwa dem Durchmesser einer Whatman-Membran (1,3 cm) entspricht, ausgeschnitten und unter gleichmäßigem Druck mit dem Daumen für wenige Minuten zwischen einer glatten Arbeitsfläche und einem Glasobjektträger auf die AAO-Oberflächen gepresst. Auf diese Weise konnte jedoch keine Haftung der Folien auf der Membran erzielt werden. Beim Versuch, das Transferpapier zu entfernen, wurde der schwache Kontakt der Goldfolie mit der Oberfläche zerstört und die Folien lösten sich vollständig ab. Die Haftung des Blattgoldes auf der AAO-Oberfläche wird insbesondere durch die Rauigkeit der kommerziell erhältlichen AAO-Membranen erschwert. Abb. 5.2a zeigt eine REM-Aufnahme der Bruchkante einer AAO-Membran, auf der die Rauigkeit der Oberfläche gut erkennbar ist. Daneben (Abb. 5.2b) ist ein Stück einer 18 karätigen Blattgoldfolie abgebildet.



**Abbildung 5.2:** REM-Aufnahme von der Bruchkante einer kommerziellen AAO-Membran mit einem mittlerem Porendurchmesser von 200 nm (a) und Aufnahme eines etwa 1 cm<sup>2</sup> großen Stücks 18 karätiger Blattgoldfolie (b).

Um die Auophilie der AAO-Membran zu erhöhen und somit die Haftung des Goldfilms zu verbessern, wurden die AAO-Membranen funktionalisiert. Die Hydroxyl-Funktionen an der Oberfläche von AAO können beispielsweise über Kondensationsreaktionen mit Elektrophilen umgesetzt werden.<sup>255</sup> Die Funktionalisierung wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von *Smuleac et al.* mit Mercaptopropyltrimethoxysilan durchgeführt.<sup>256</sup> Die Kondensation erfolgt unter Abspaltung von Methanol. Am Ende der Propylkette trägt das Molekül eine Thiol-Funktion, die eine starke Tendenz zur Koordination an Goldoberflächen aufweist. Abb. 5.3 zeigt ein Reaktionsschema des Funktionalisierungsschritts. Die Membranen wurden dazu in eine Lösung von Mercaptopropyltrimethoxysilan in Dichlormethan (c = 10 vol%) gegeben. Nach etwa 3 h wurde die Lösung entfernt und die Membranen gründlich mit Ethanol gespült.

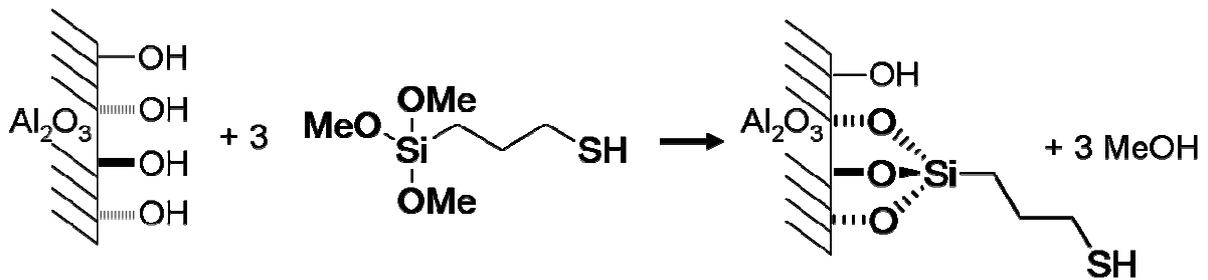


Abbildung 5.3: Reaktionsschema zur Funktionalisierung von AAO mit Mercaptopropyltrimethoxysilan.<sup>256</sup>

Nach der Funktionalisierung weisen die Membranen eine starke Hydrophobie auf. Abb. 5.4 zeigt einen gefärbten Wassertropfen auf Mercaptopropyltrimethoxysilan-modifiziertem AAO (a) und auf unbehandeltem AAO (b). Während der Tropfen im ersten Fall mit der Membranoberfläche einen sehr kleinen Kontaktwinkel ausbildet, spreitet der Tropfen im zweiten Fall und infiltriert unmittelbar anschließend die Membran.

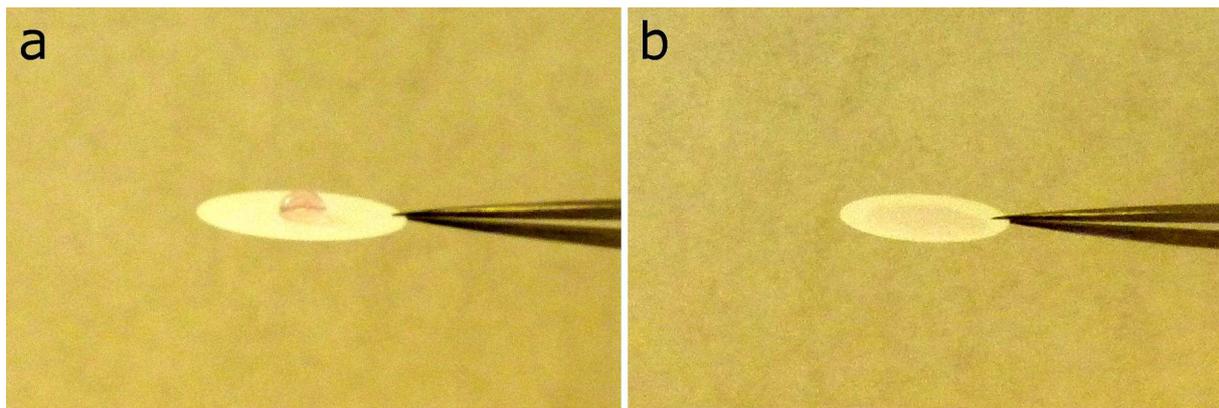


Abbildung 5.4: Verhalten eines Wassertropfens auf Mercaptopropyltrimethoxysilan-funktionalisiertem AAO (a) und auf unbehandeltem AAO (b).

Blattgoldfolien, die wie oben beschrieben auf Thiol-modifizierte AAO-Oberflächen gedrückt werden, können mit einer feinen Pinzette vom Transferpapier abgelöst werden, ohne dass es zu einem Zusammenrollen oder Ablösen der Goldfolien von der AAO-Oberfläche kommt.

Um das Silber aus den 18 karätigen Blattgoldfilmen herauszulösen, wurde eine Lösung von Iod in Ethanol verwendet. Hierdurch wird das Silber wesentlich schneller aus der Legierung herausgelöst als durch Salpetersäure oder ähnliche wässrigen Ätzmedien, die zumeist für Entlegierungsverfahren im System Silber/Gold verwendet werden.<sup>30-32</sup> Bei einer langen Kontaktzeit von wässrigen Ätzmedien mit der AAO-Membran ist außerdem damit zu rechnen, dass die AAO-Membran ebenfalls von den Lösungsmitteln angegriffen wird. Um die Bildung poröser Goldfilme zu untersuchen, wurde zudem auch Ätzlösung durch Infiltration

der Membran von der Rückseite mit der Unterseite des Goldfilms in Kontakt gebracht. Eine Infiltration der AAO-Poren mit wässrigen Medien ist jedoch nach der Funktionalisierung aufgrund der hohen Hydrophobie der AAO-Oberfläche nicht in angemessener Zeit möglich. Bei der Herstellung von porösen Goldfilmen auf Ober- und Unterseite der Membran für den Sensoraufbau wurden Blattgoldfolien auf beiden Seiten gleichzeitig angedrückt und mit der Iodlösung behandelt. In diesen Fällen wurde das Ätzmedium immer nur mit der Oberseite des Goldfilms in Kontakt gebracht.

In einem typischen Präparationsschritt folgte auf die Beschichtung der AAO-Membran mit der Blattgoldfolie die Benetzung der Goldfilme mit der Iodlösung. Dazu wurde ein 10 µL-Tropfen der Lösung mit der Oberseite des Goldfilms oder mit der Rückseite der AAO-Membran in Kontakt gebracht. Die AAO-Membran wurde in einer Pinzette eingespannt und mit der Goldseite nach unten stehengelassen. Nach ca. 1 min ist das Ethanol vollständig verdunstet und der Goldfilm hat eine kupferbraune Färbung angenommen. Bei der gleichzeitigen Behandlung von Goldfilmen auf beiden Seiten der Membran wurde die Pinzette bis zum vollständigen Verdampfen des Ethanols kontinuierlich gedreht. Entscheidend in dieser Phase der Präparation ist, dass die Membran nicht lange horizontal mit einem Goldfilm auf der Oberseite gehalten wird, da Ethanol durch die Poren verdunstet und den Goldfilm auf der Oberseite nach oben wegdrückt. Zum Trocknen wurden Membranen mit beidseitiger Goldbelegung daher immer vertikal ausgerichtet stehen gelassen, damit Ethanol nicht über eine Seite der Membran bevorzugt verdunstet und die Haftung des Films verringert. Der Benetzungsschritt mit Iodlösung wurde einmal entsprechend wiederholt. Nach vollständigem Verdunsten des Ethanols, wurde die AAO-Membran senkrecht stehend mit Ethanol abgespült, bis keine Färbung der Membran oder des Ethanols durch überschüssiges Iod mehr zu erkennen war. Die Farbe der Goldfilme nach diesem Präparationsschritt war kupferbraun. Dies resultiert im Wesentlichen aus der Bildung von Silberiodid, das bei der Reaktion von Iod mit Silber entsteht und aufgrund seiner geringen Löslichkeit zunächst in der Probe verbleibt. Im letzten Schritt wurde die Membran für etwa 1-2 s in eine Lösung von Natriumthiosulfat in Wasser/Ethanol-Gemisch getaucht, um das Silberiodid zu lösen. Nach dieser Behandlung glänzten die Filme golden. Noch anhaftendes Natriumthiosulfat wurde mit einer Wasser/Ethanolmischung abgespült. Nach dem Trocknen sind die AAO-Membranen mit einem glatten Goldfilm bedeckt. Abb. 5.5 zeigt Aufnahmen eines Films vor (a) und eines Films nach (b) der Behandlung mit Thiosulfat.

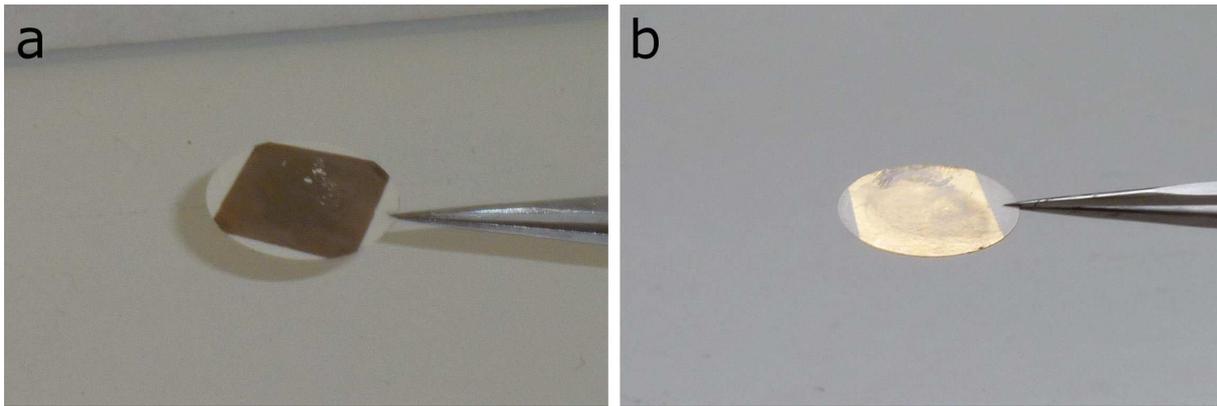
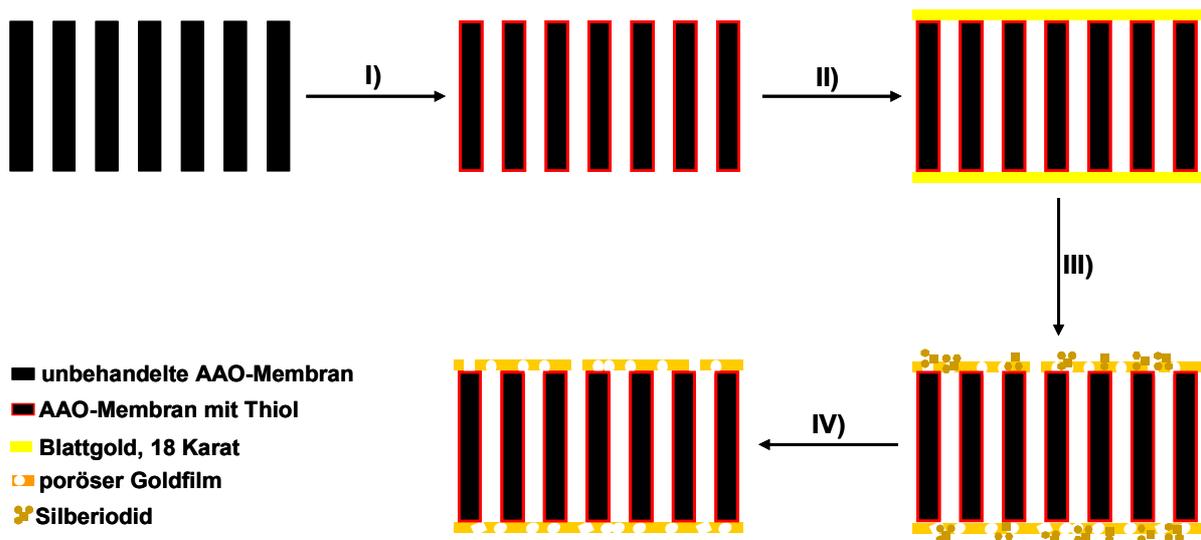


Abbildung 5.5: (a) Iod-behandelter 18 karätiger Blattgoldfilm auf einer AAO-Membran vor der Behandlung mit Natriumthiosulfatlösung; (b) Goldfilm auf einer AAO-Membran nach vollständiger Aufreinigung.

Abb. 5.6 zeigt ein Schema zur Herstellung der porösen Goldelektroden auf den AAO-Membranen (inklusive der ablaufenden chemischen Reaktionen), indem die Vorgehensweise nochmals anschaulich beschrieben ist.



I) Funktionalisierung der AAO-Membran mit Mercaptopropyltrimethoxysilan (Abb. 5.3)

II) Beschichtung der Membran mit 18 karätiger Blattgoldfolie

III) Entfernen der Silberkomponente durch Behandlung mit Iod in Ethanol



IV) Entfernen des AgI durch Behandlung mit Natriumthiosulfatlösung in Wasser/Ethanol

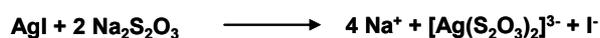
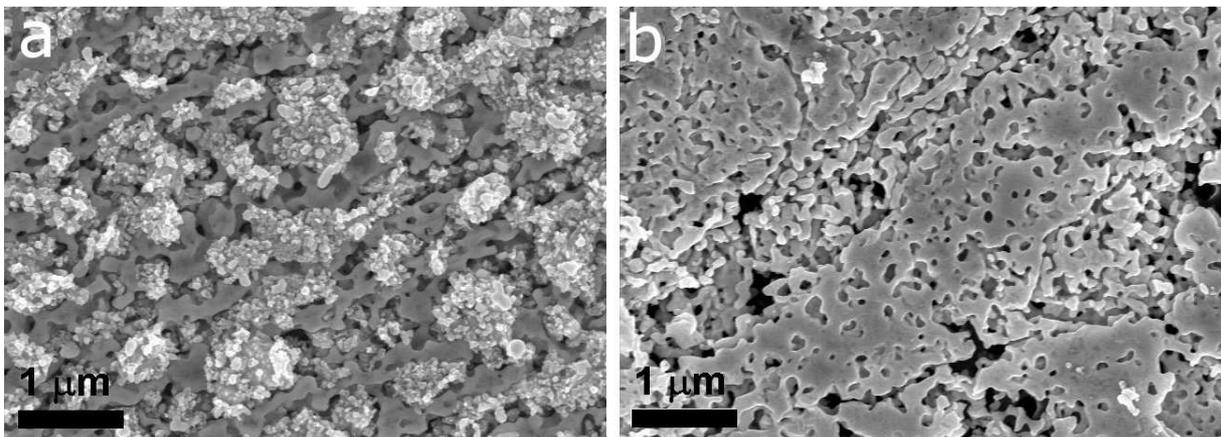


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung der Erzeugung poröser Goldelektroden auf einer AAO-Membran inklusive der chemischen Reaktionen beim Ätzen von Silber mit Iod und beim Auflösen von Silberiodid mit Natriumthiosulfatlösung.

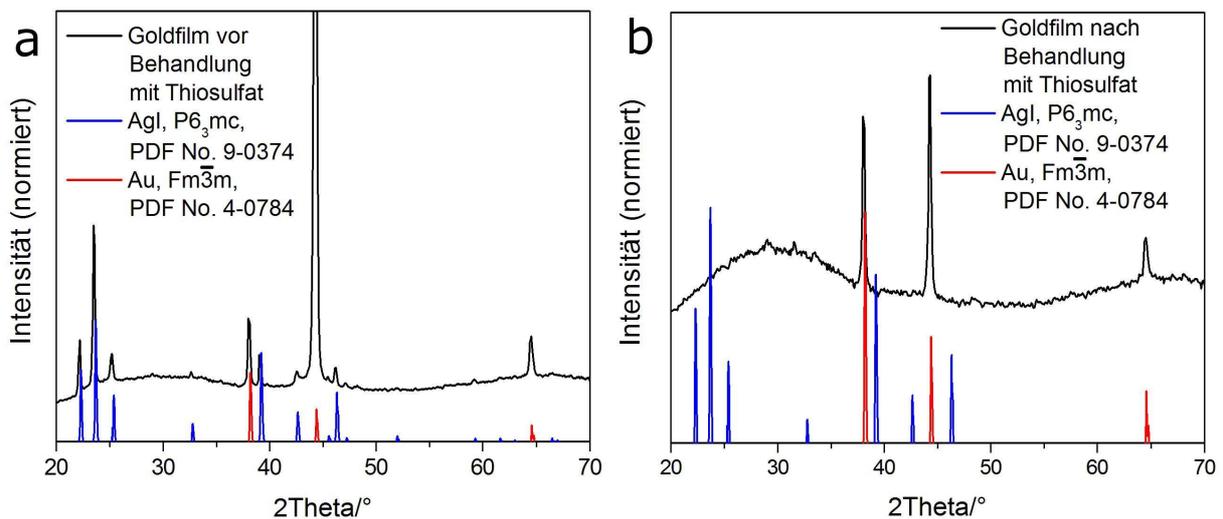
In Abb. 5.7 sind eine REM-Aufnahmen von porösen Goldfilmen gezeigt, die nach der oben beschriebenen Methode mit einer 0,1 M Lösung von Iod in Ethanol hergestellt wurden. Die Ätzlösung wurde in diesem Fall direkt mit der Oberseite des Films in Kontakt gebracht. Abb. 5.7a zeigt einen Film vor der Behandlung mit Natriumthiosulfat, Abb. 5.7b zeigt einen Film, der von Natriumthiosulfat befreit wurde.



**Abbildung 5.7:** REM-Aufnahmen poröser Goldfilme, die aus 18 karätigem Blattgold durch Ätzen mit 0,1 M Iodlösung in Ethanol hergestellt wurden; (a) vor der Natriumthiosulfatbehandlung mit Agglomeraten aus Silber und Silberiodid und (b) nach Behandlung mit Natriumthiosulfatlösung.

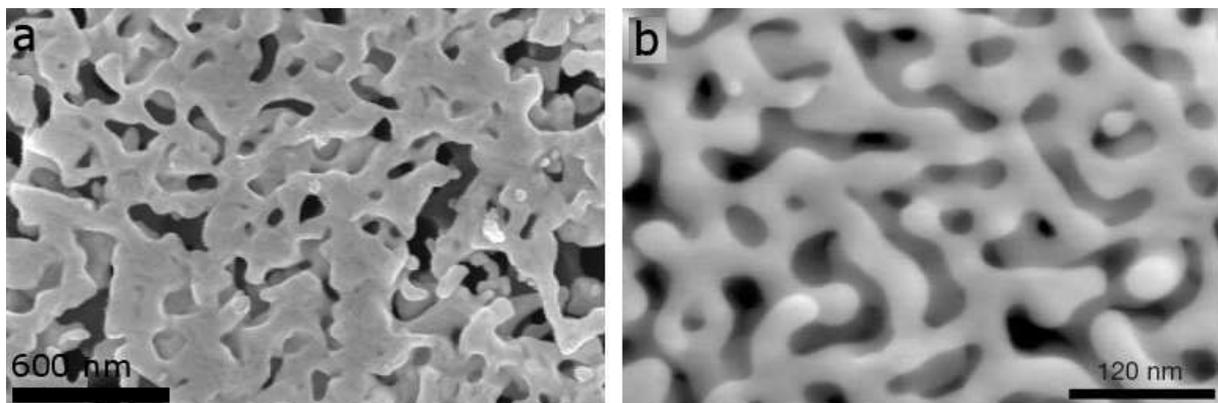
Erkennbar ist eine schwammartige poröse Matrix aus dem im Film verbliebenen Gold, die große Ähnlichkeit mit dem in der Literatur beschriebenen nanoporösen Gold aufweist.<sup>30,32</sup> Die Goldinseln, die sogenannten Ligamente, sind polydispers und erreichen Ausdehnungen von bis zu 500 nm. Die Poren zwischen den Goldligamenten sind ebenfalls eher polydispers und besitzen Ausdehnungen von bis zu 250 nm. Zusätzlich bilden sich sehr große und lange Poren aus, die größere Bereiche poröser Goldinseln voneinander trennen. Zumeist ist anhand der REM-Aufnahmen jedoch zu erkennen, dass die Goldligamente über dünne Stege miteinander verbunden sind. Das Silberiodid (a) zeigt sich in Form kleiner Agglomerate auf und in der Goldmatrix, die im Elektronenstrahl aufgrund ihrer Lichtempfindlichkeit sofort unter Bildung von elementarem Silber gespalten werden. Dass es sich tatsächlich um Silberiodid handelt, konnte per RPD nachgewiesen werden. Das Diffraktogramm in Abb. 5.8a zeigt Reflexe, die von einem Film vor der Thiosulfat-Behandlung stammen und Silberiodid und Gold zugeordnet werden können. In Abb. 5.8b (Diffraktogramm der Probe nach Thiosulfatbehandlung) sind nur noch Reflexe von Gold zu erkennen. Die hohe Intensität des (200)-Reflex relativ zum (111)-Reflex ist auf einen Textureffekt im dünnen Goldfilm zurückzuführen. Die Quantifizierung von EDX-Spektren eines reinen 18 karätigen Goldfilms und eines Goldfilms nach der Behandlung mit Iod zeigt, dass Silber in beiden Fällen etwa im

gleichen Verhältnis zu Gold vorliegt. In der Probe vor der Thiosulfat-Behandlung wurde der Silbermenge entsprechend viel Iod gefunden. Silberiodid verbleibt also aufgrund seiner sehr geringen Löslichkeit zunächst vollständig im entlegierten Goldfilm. Nach der Behandlung mit Thiosulfat sind Silber und Iod nicht mehr per EDX nachweisbar. Die entsprechenden EDX-Spektren sind im Anhang (Abb. 10.3 - Abb. 10.5) gezeigt.



**Abbildung 5.8:** RPD poröser Goldfilme vor (a) und nach (b) der Behandlung mit Natriumthiosulfatlösung. Als Referenz sind berechnete Diffraktogramme von Silberiodid (blau) und Gold (rot) gezeigt.

In Abb. 5.9a ist ein vergrößerter Ausschnitt der in Abb. 5.7b gezeigten Probe gemeinsam mit einer REM-Aufnahme (Abb. 5.9b) der bei *Erlebacher et al.* beschriebenen Goldmatrix dargestellt.<sup>30</sup> Der Maßstab in beiden Aufnahmen ist so gewählt, dass die nanoskopische Struktur in (b) etwa fünfmal stärker vergrößert ist als in (a).



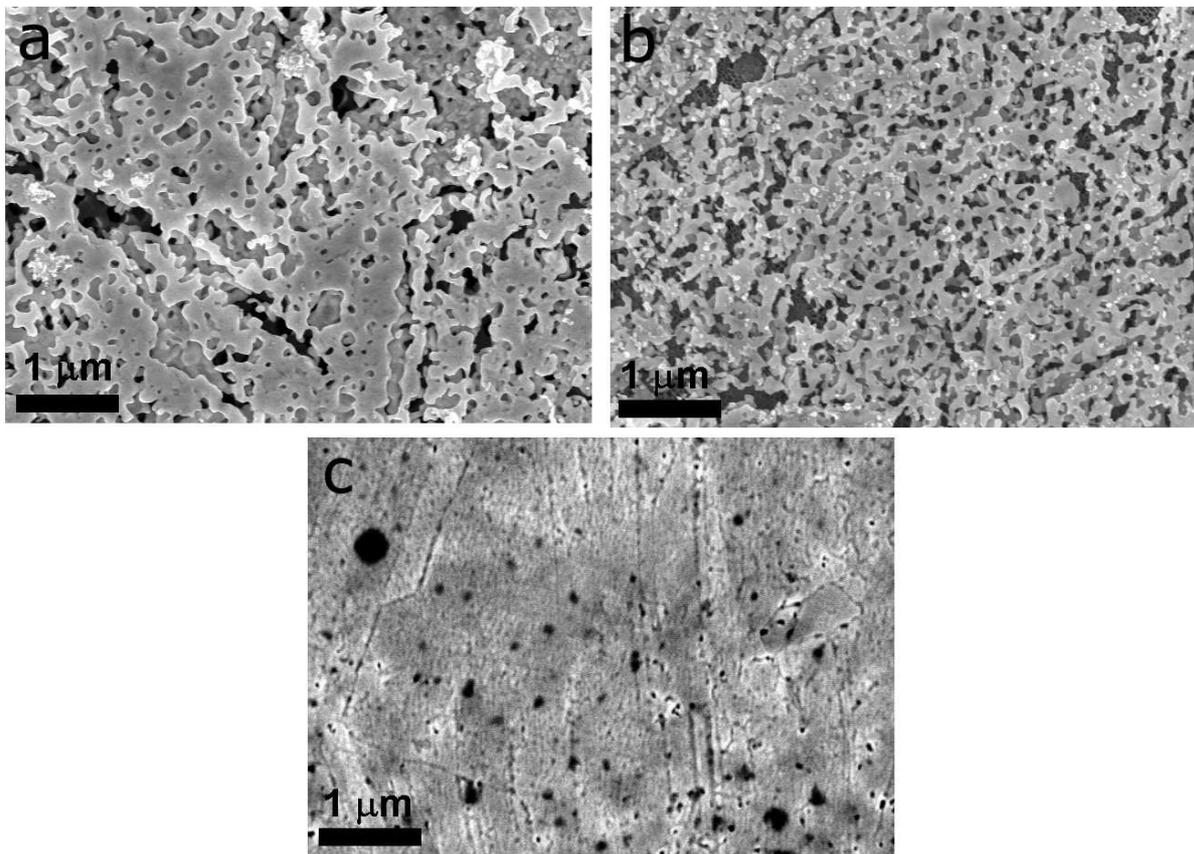
**Abbildung 5.9:** REM-Aufnahmen poröser Goldfilme, die durch Entlegieren von 18 karätigem Blattgold mit ethanolischer Iodlösung (a) und von *Erlebacher et al.* durch Entlegieren einer (Au<sub>26</sub>%Ag<sub>74</sub>%)-Legierung mit HNO<sub>3</sub> hergestellt wurden (b).<sup>30</sup>

Somit ist gut erkennbar, dass die Goldligamente in (a) etwa fünfmal größer als sind als in (b) und eine höhere Dispersität aufweisen. Die Durchmesser liegen im Bereich von 100-300 nm. Die Poren zwischen den Goldinseln zeigen einen ähnlichen Trend. Sie weisen in (a) eine höhere Dispersität auf und liegen im Bereich von 100-150 nm. An einigen größeren Goldinseln ist eine Strukturierung oder Rauigkeit der Goldoberfläche erkennbar.

Ein wesentlicher Unterschied der beiden Syntheserouten besteht in der Geschwindigkeit, mit der das Silber aus der Goldmatrix herausgelöst wird. Während das Silber bereits nach etwa zweiminütiger Einwirkung einer 0,1 M ethanolischen Iodlösung vollständig aus der Goldmatrix entfernt ist, laufen die bei *Erlebacher et al.* beschriebenen Ätzprozesse mit  $\text{HNO}_3$  innerhalb weniger Stunden ab. Überdies gehen beim Ätzen mit  $\text{HNO}_3$  Silberionen in Lösung und Festkörper und Elektrolyt bilden während der gesamten Prozedur eine Phasengrenze. Im Falle der Iod-Methode fällt sofort Silberiodid aus und bildet eine weitere Phase, die zwar inert ist, aber dennoch Einfluss auf Diffusionsprozesse während des Ätzvorgangs nehmen könnte. Das Lösungsmittel Ethanol verdunstet schnell, wodurch sich die Diffusionsgeschwindigkeiten während des Entlegierungsprozesses auch verändern sollten. Zudem ist der Silberanteil des 18 karätigen Blattgoldes mit 39 % geringer als bei *Erlebacher et al.* ( $\text{Au}_{26\%}\text{Ag}_{74\%}$ ). Im Modell der Autoren führt das Entfernen eines Silberatoms durch das Einwirken von  $\text{HNO}_3$  zu Fehlstellen, was die Reaktivität der angrenzenden Silberatome erhöht. An diesen Stellen kommt es dann zu einer bevorzugten und schnellen Abstraktion ganzer Ketten und Schichten von Silber. Die nun freiliegenden Goldatome werden als Adatome bezeichnet, die sich in einem energetisch ungünstigen Zustand befinden und zu größeren Goldclustern zusammenlagern. Aufgrund des kontinuierlichen Wachstums der Goldmatrix durch diffusionsgesteuerte Anlagerung neuer, freigesetzter Adatome bildet sich eine dreidimensionale Struktur mit charakteristischen Längenskalen aus. Im Falle der hier eingesetzten Legierung mit einem molaren Silberanteil von 39 % ist zu erwarten, dass das Lösen von Silber aus der ersten Schicht eher eine gestörte Goldstruktur hinterlässt als einzelne Goldadatome. Die Ausbildung rauher großer Goldinseln könnte dann durch Diffusion weniger ausgesetzter Goldatome über kurze Strecken erfolgen. Die Triebkraft für die Bildung eher großer Poren und großer Goldinseln besteht in der Ausbildung einer kleineren Oberfläche. In Bereichen mit großen Poren dringt weitere Iodlösung schnell in den dünnen Film ein und setzt den Ätzvorgang in der Tiefe fort. Silberiodid bildet sich dementsprechend schnell und fällt aufgrund seiner Unlöslichkeit in Ethanol aus.

Eine Möglichkeit, die für die Bildung des porösen Goldfilms entscheidenden Parameter einzugrenzen, stellt die Variation der Iodkonzentration in der Ätzlösung dar. Neben der oben

erwähnten Iodkonzentration von 0,1 M wurden Ätzversuche mit Iodkonzentrationen von 0,05 M und 0,01 M durchgeführt. Die Menge der pro Film eingesetzten Lösung wurde konstant gehalten. Abb. 5.10 zeigt REM-Aufnahmen der erhaltenen Goldfilme nach der Behnadlung mit Thiosulfatlösung. In (a) betrug die Iodkonzentration 0,1 M, in (b) 0,05 M und in (c) 0,01 M.

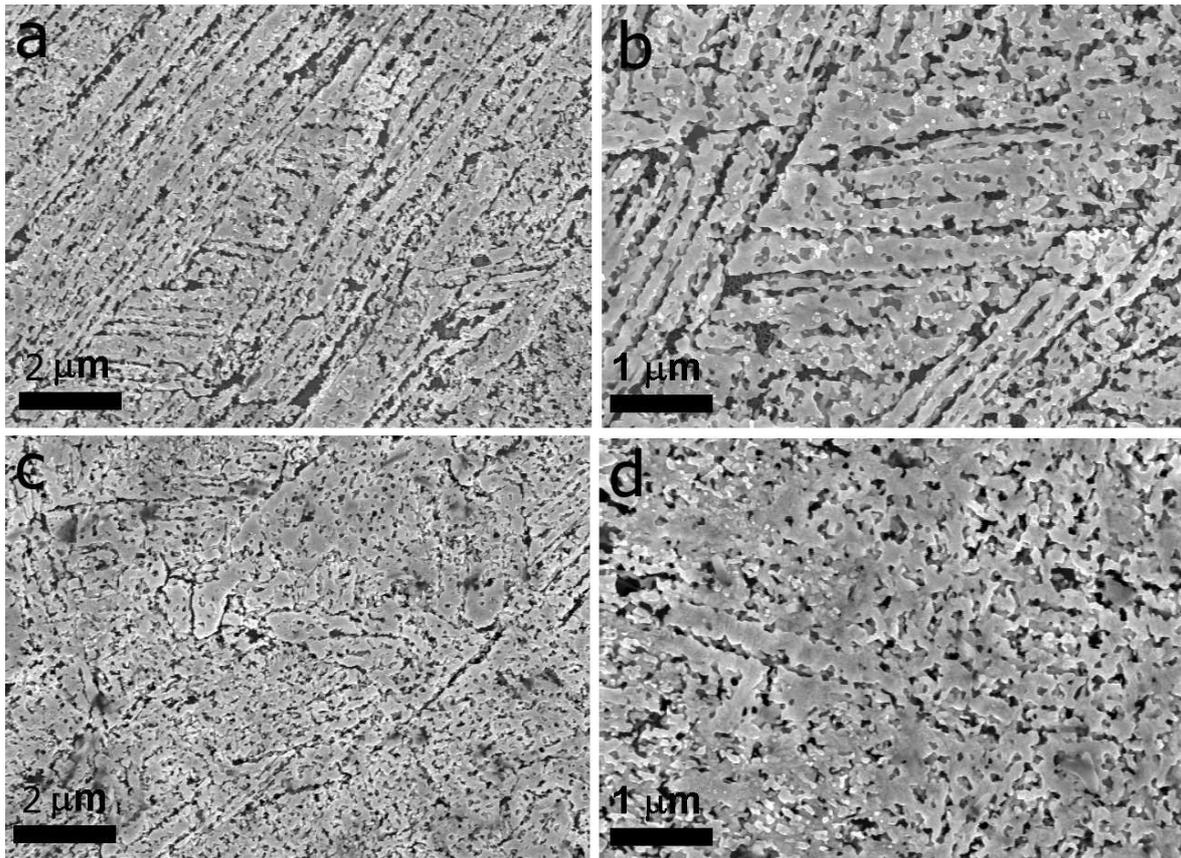


**Abbildung 5.10:** REM-Aufnahmen poröser Goldfilme, die durch Ätzen von 18 karätigem Blattgold mit 0,1 M (a), 0,05 M (b) und 0,01 M (c) Iodlösung in Ethanol hergestellt wurden, nach der Behandlung mit Natriumthiosulfat.

In Abb. 5.10a und b sind große und lange Poren erkennbar. Insgesamt jedoch besteht bei geringer Iodkonzentration (b) ein Trend zur Ausbildung kleinerer Inseln. Auch wenn noch große Poren vorhanden sind, sind die Goldligamente von überwiegend kleinen Poren durchsetzt. EDX-Messungen haben ergeben, dass auch die in (b) gezeigte Probe nahezu vollständig von Silber befreit ist. Abb. 5.10c zeigt einen Film, der mit 0,01 M Iodlösung behandelt wurde. Er enthält gemäß EDX noch 37,7 % Silber, also nahezu den gesamten initialen Silberanteil. Der Film weist Löcher und Risse auf. Da mechanische Belastung nur beim Andrücken an die AAO-Membran erfolgt, erscheint es naheliegend, dass die rauhe Oberfläche der Membran beim Andrücken des Goldfilms eine Strukturierung im dünnen Goldfilm hinterlässt. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass Iod an den Löchern und

Rissen das Material besonders schnell auch in der inneren Schicht des Films angreift, wird deutlich, dass das Auftreten sehr großer Poren, oder besser Löcher, nicht auf den Ätzprozess alleine zurückgeführt werden kann. Die Strukturierung des Films in Bereichen ohne größere Schäden lässt noch keine Vermutung über den Ablauf des Entlegierungsschritts zu. Bei einer Konzentration der Iodlösung von 0,01 M ist die Reaktion deutlich verlangsamt. Bereits bei einer Halbierung der Iodkonzentration von 0,1 M auf 0,05 M zeigt sich ein Einfluss der Iodkonzentration bzw. der Geschwindigkeit auf die Morphologie des resultierenden Films. Es kommt zu einem deutlichen Rückgang der Bildung großer Goldinseln. Die EDX-Spektren zu Abb. 5.10 sind im Anhang dargestellt (Abb. 10.6 und Abb. 10.7).

Zur Herstellung der Sensoren wurde Ätzlösung grundsätzlich direkt mit der Oberseite des Blattgoldfilms in Kontakt gebracht, da die Elektroden auf beiden Seiten gleichzeitig präpariert wurden. Dennoch ist die Frage interessant, ob sich Veränderungen in der Morphologie der Filme ergeben, wenn die Iodlösung durch Infiltration der AAO-Poren mit der Unterseite der Poren in Kontakt gebracht wird. Ein wesentlicher Unterschied der beiden Verfahren besteht darin, dass im zweiten Fall die Lösung etwas dosierter mit der Goldfolie in Kontakt tritt und nicht kurzzeitig auf dem Film schwimmt. In Abb. 5.11 sind REM-Aufnahmen von Goldfilmen nach Behandlung mit einer 0,05 M Iodlösung und Natriumthiosulfat gezeigt. In (a) und (b) erfolgte der Kontakt mit der Ätzlösung von der Oberseite, in (c) und (d) von der Porensseite. (a) und (c) sind Übersichtsaufnahmen bei geringerer Vergrößerung. Der wesentliche Unterschied in der Morphologie ist in den Übersichtsaufnahmen in (a) und (c) gut erkennbar. Im Falle des direkten Kontakts mit der Ätzlösung von der Oberseite (a) ist der Trend zur Bildung langer Poren deutlich erkennbar. Sollte dieser tatsächlich auch durch eine Strukturierung des Films während des Andrückens an die AAO-Membran begünstigt werden, wirkt sich dieser Effekt beim Ätzen der Goldfolie von der Oberseite stärker aus. Abb. 5.11c weist zwar auch solche Poren auf, jedoch entsteht nicht der Eindruck einer bevorzugten parallelen Orientierung. Einen klaren Hinweis darauf, dass der Ätzprozess durch die Poren langsamer verläuft, liefert die EDX. Der Silbergehalt in (c) und (d) beträgt noch 22 %. Daher wirkt der Film auch noch dichter und weniger porös als im Falle des direkten Ätzens. Der Trend zur bevorzugten Bildung langer Poren beim Ätzen der Oberseite zeigt sich auch bei einer Iodkonzentration von 0,1 M. Die Durchmesser der Goldinseln sind ähnlich. Das EDX-Spektrum zu Abb. 5.11c ist im Anhang gezeigt (Abb. 10.8).



**Abbildung 5.11: REM-Aufnahmen poröser Goldfilme, die durch Ätzen von 18 karätigem Blattgold mit 0,05 M Iodlösung in Ethanol hergestellt wurden, nach der Behandlung mit Natriumthiosulfat; (a,b) direkter Kontakt der Oberseite des Goldfilms mit der Iodlösung; (c,d) Kontakt der Iodlösung mit der Unterseite des Goldfilms durch Infiltration der AAO-Poren.**

Die kommerziell erhältlichen Anodisc<sup>TM</sup>-Membranen weisen auf Ober- und Unterseite unterschiedliche Porenstrukturen auf. Auf einer Seite befinden sich stets Poren mit einem mittleren Durchmesser von 200 nm. Die Poren sind ungeordnet, es deutet sich jedoch ein hexagonales Muster an. Poren dieser Anordnung und Größe bilden sich erst im Laufe der anodischen Oxidation, wenn sich ein stabiles Porenwachstum eingestellt hat. Auf der gegenüberliegenden Seite weisen die Poren ein ungeordnetes und sehr polydisperses Muster auf, das bei der anodischen Oxidation früh gebildet wird. Die Wanddicken sind uneinheitlich, die Poren ungeordnet und auch noch nicht zylindrisch. Neben Membranen mit einem durchgehenden Porendurchmesser sind auch Membranen verfügbar, auf deren ungeordneter Seite der Porendurchmesser in einem etwa 70 nm dicken Bereich auf 100 nm bzw. auf 20 nm verjüngt ist.<sup>257</sup> Bei der Präparation der Filme deutete sich ein schwacher Trend an, dass die Haftung des Goldfilms auf der geordneten 200 nm-Poreseite besser ist. Ein Einfluss der Porengröße und -anordnung auf die Strukturierung des porösen Goldfilms beim Ätzen von der Poreseite lässt sich nicht zuverlässig ableiten.

### 5.2.2 Charakterisierung goldbeschichteter AAO-Membranen als Feuchtesensoren

Die Messung der feuchtesensorischen Eigenschaften erfolgte an AAO-Membranen mit einem mittleren Porendurchmesser von 200 nm. Die porösen Goldelektroden wurden mit ethanolischer Iodlösung einer Konzentration von 0,1 M unter direktem Kontakt mit der Oberseite des Goldfilms hergestellt. Beide Seiten des Sensors wurden gleichzeitig behandelt. Abb. 5.12 zeigt REM-Aufnahmen beider Goldelektroden, die nach der Durchführung der feuchtesensorischen Messungen angefertigt wurden. Die Goldfilme zeigen über dünne Stege verbundene Goldinseln und Poren im Größenbereich weniger 100 nm.

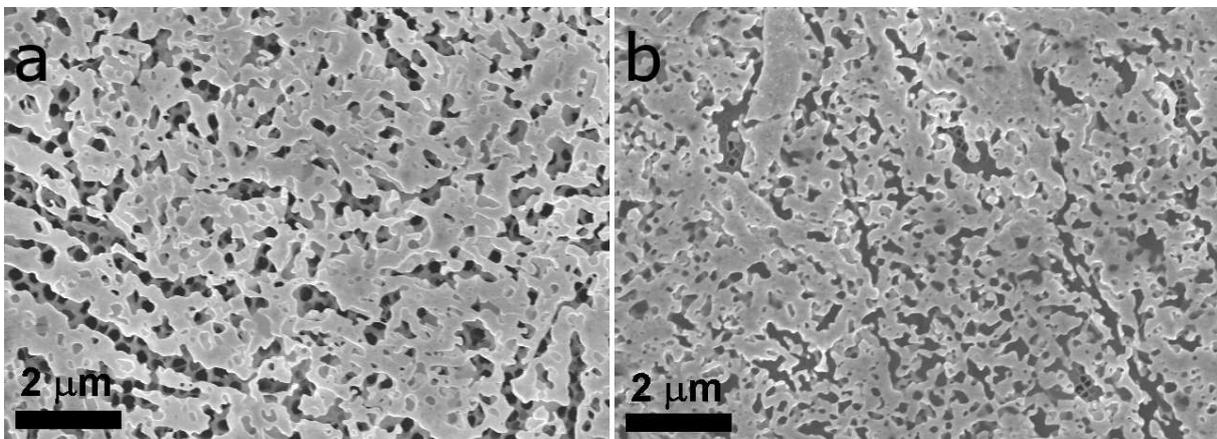


Abbildung 5.12: REM-Aufnahmen poröser Goldfilme, die durch Ätzen von 18 karätigem Blattgold mit ethanolischer Iodlösung hergestellt wurden, nach der feuchtesensorischen Untersuchung der AAO-Membranen; (a) Oberseite, (b) Unterseite.

Entscheidend für die Präparation ist neben der Erzeugung eines kontinuierlichen Goldfilms, dass kein Kontakt zwischen den Goldelektroden auf Membranoberseite und -unterseite besteht. Da es bei der Präparation von Goldfilmen mit annähernd der Fläche der AAO-Membranen stets zu einem Umklappen von überstehenden Ecken des Films auf die andere Seite der Membran kommt, wurden Blattgoldquadrate einer Kantenlänge von etwa 1 cm um 45 ° gegeneinander verdreht auf die Membran gedrückt.

Die feuchtesensorischen Messungen wurden im Rahmen einer Kooperation von *Alexander Weiß* in Zusammenarbeit mit *Dr. Tilman Sauerwald* aus der Arbeitsgruppe von *Prof. Kohl* am Institut für Angewandte Physik der JLU Gießen durchgeführt. Der Sensor, bestehend aus der beidseitig Gold-beschichteten AAO-Membran, wurde dazu in ein bereits erprobtes Sensorgehäuse eingesetzt.<sup>250</sup>

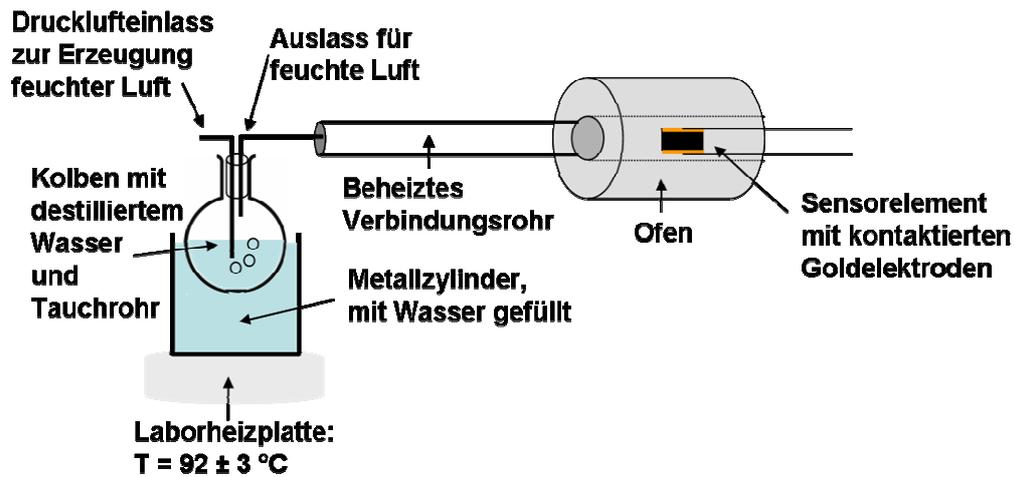
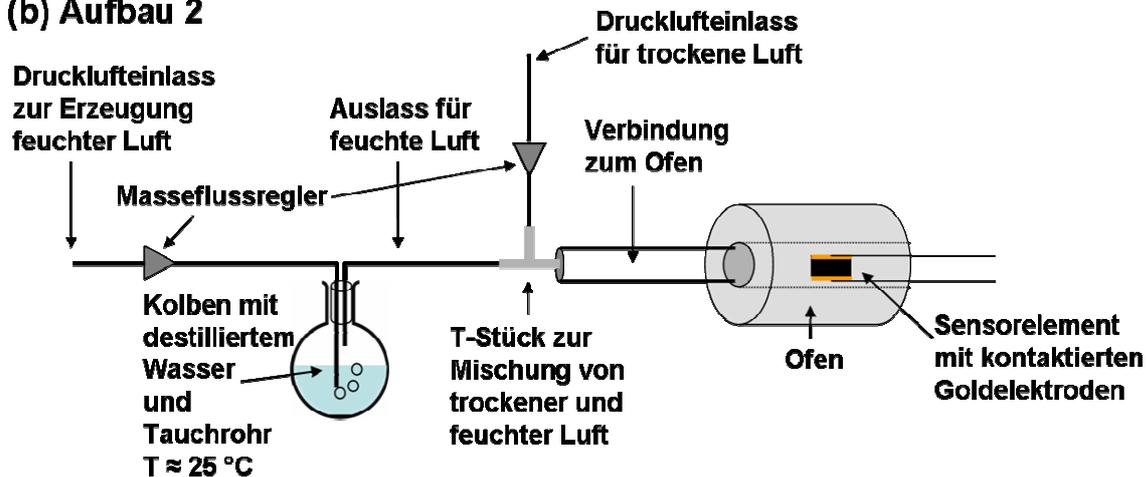
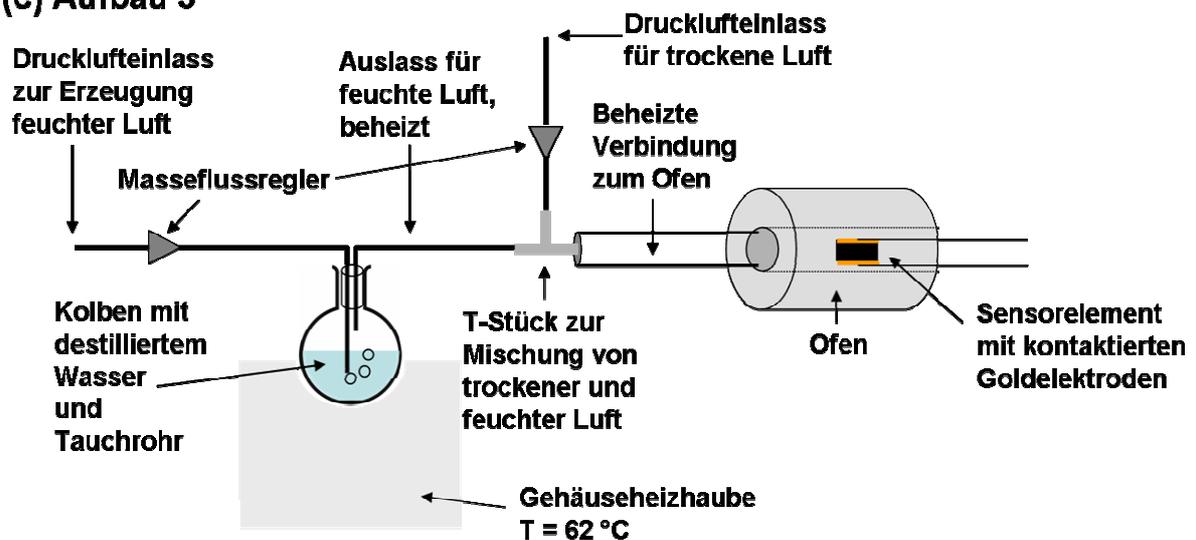
**(a) Aufbau 1****(b) Aufbau 2****(c) Aufbau 3**

Abbildung 5.13: Schematische Darstellung der Messaufbauten 1-3 zur Bestimmung der feuchtesensorischen Eigenschaften goldbeschichteter AAO-Membranen. Der Gesamtgasfluss betrug in allen Aufbauten 200 mL/min.

Ein schematischer Aufbau des Sensorgehäuses sowie weitere Details zum Messaufbau sind im Experimentalteil dargestellt (Abschnitt 8.4.12). Die Kontaktierung der Goldelektroden erfolgte durch Aufdrücken von Kabellitzen, so dass die Kapazität des Sensors gemessen werden konnte. Um den Sensor bei verschiedenen Temperaturen charakterisieren zu können, wurde das Gehäuse mit Sensor in einem Röhrenofen platziert. Die Bestimmung der Kapazität des Sensors erfolgte per Impedanzspektroskopie. Für jede Messung wurde ein Frequenzbereich (Sweep) von 1 Hz bis 100 kHz durchfahren. Die Frequenz wurde dabei jeweils um den Faktor 1,4 erhöht. An dieser Stelle sei bereits deutlich hervorgehoben, dass die Impedanz und die Kapazität des Kondensators bzw. Feuchtesensors frequenzabhängig sind. Diese Tatsache ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn Messdaten aus verschiedenen Experimenten direkt miteinander verglichen werden sollen. Die dargestellten Ergebnisse (Kapazität in Abhängigkeit der relativen Feuchte) entsprechen in den folgenden Abbildungen zunächst immer den bei einer Frequenz von 33 kHz ermittelten Werten. Die Erzeugung feuchter Luft wurde unter verschiedenen Bedingungen in drei unterschiedlichen Messaufbauten realisiert (Aufbau 1-3). Diese sind in Abb. 5.13 schematisch dargestellt. Während Aufbau 1 nur für Messungen mit und ohne Feuchte zur Verfügung stand, ermöglichte Aufbau 2 auch das Mischen von feuchter und trockener Luft und somit Variationen der relativen Feuchte während einer Messung. An Aufbau 3 war es zusätzlich möglich das Wasser zur Erzeugung der feuchten Luft zu erwärmen und somit höhere relative Feuchten zu erreichen. Das Sensorelement wurde vor der Charakterisierung 18 h bei 250 °C ausgeheizt, um Lösungsmittelreste aus dem Präparationsprozess zu entfernen.

In den ersten dargestellten Messkurven (Abb. 5.14) wurde der Sensor bei 150 °C im Ofen mit trockener Luft und feuchter Luft in Kontakt gebracht. Die Kapazität wurde in regelmäßigen Zeitabständen gemessen. Die Messung wurde an Aufbau 1 durchgeführt und diente einer ersten qualitativen Abschätzung der Kapazität. Die feuchte Luft wurde dabei mithilfe von Druckluft erzeugt, die durch ein Tauchrohr geleitet wurde. Das Rohr war in einen Kolben mit destilliertem Wasser getaucht, das über eine Laborheizplatte temperiert wurde (92 °C). Die Feuchte, mit der der Sensor in Kontakt gebracht wurde, entspricht also der in diesem Aufbau maximal erreichbaren relativen Feuchte und ist aufgrund der relativ ungenauen Temperiermethode leichten Schwankungen unterworfen. Der Verlauf der Messkurven zeigt, dass die Kapazität des Sensorelements keiner intrinsischen zeitlichen Veränderung unterliegt.

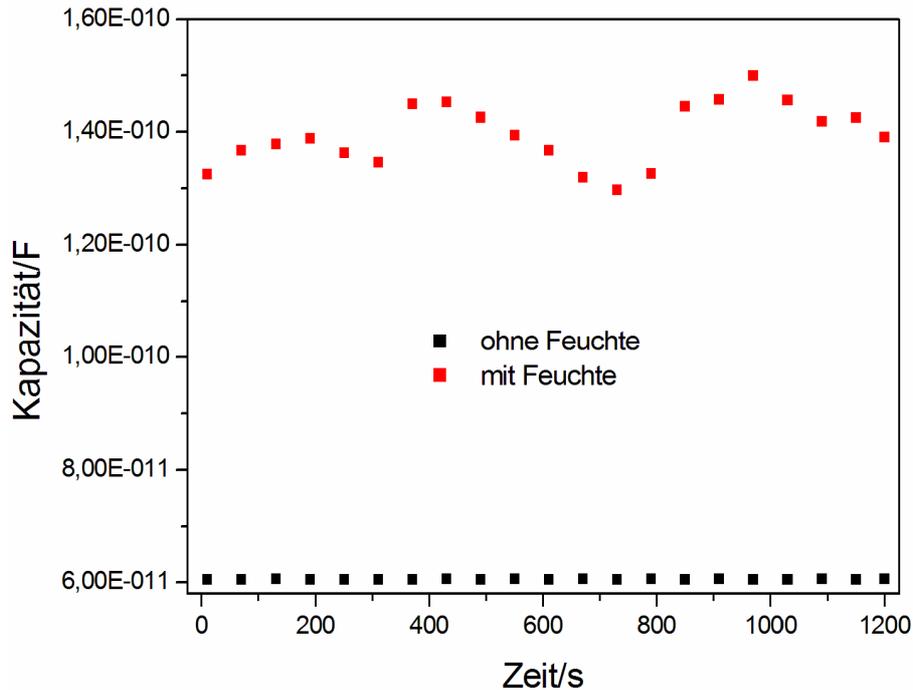


Abbildung 5.14: Kapazität des goldbeschichteten AAO-Sensors in Abhängigkeit von der Zeit bei 150 °C mit und ohne Feuchte.

Die Werte, in deren Bereich sich die Kapazität des Sensors mit ( $1,4 \cdot 10^{-10}$  F) und ohne Feuchte ( $6 \cdot 10^{-11}$  F) bewegt, entsprechen im Falle der Messung ohne Feuchte gut dem theoretisch zu erwartenden Wert, wenn für den Sensor eine einfache Plattenkondensatorgeometrie angenommen wird. Dazu wurden die annähernd quadratischen und gegeneinander verdrehten Goldelektroden als kreisförmige Platten mit dem Radius 5 mm angenommen, die Dicke  $d$  des Kondensators als 60  $\mu\text{m}$  und die Porosität  $P$  des AAO als 50 %. Als relative Permittivität für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\epsilon_{r,A}$ ) wurde ein gemittelter Wert von 10 eingesetzt und für Wasser ( $\epsilon_{r,W}$ ) ein Wert von 80,1.<sup>258</sup> Mit der Dielektrizitätskonstante des Vakuums  $\epsilon_0$  errechnet sich nach der in Gleichung 5.1 gezeigten Beziehung die Kapazität  $C$  des mit porösem AAO gefüllten Kondensators zu einem Wert von  $\sim 58$  pF:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_{r,A} \frac{A}{d} P = 8,854 \cdot 10^{-12} \cdot 10 \cdot \frac{\pi \cdot (0,005\text{m})^2}{0,00006\text{m}} \cdot 0,5 = 5,795 \cdot 10^{-11} \text{ F} .$$

Für einen vollständig mit Wasser gefüllten Kondensator wäre nach Gleichung 5.1 ein Wert von  $\sim 206$  pF zu erwarten:

$$C = \epsilon_0 \left( \frac{\epsilon_{r,A} \cdot \epsilon_{r,W}}{0,5 \cdot \epsilon_{r,A} + 0,5 \epsilon_{r,W}} \right) \frac{A}{d} = 2,061 \cdot 10^{-10} \text{ F} .$$

Unter den in Aufbau 1 herrschenden Bedingungen (Taupunkt: 92 °C, Sensortemperatur: 150 °C) beträgt die relative Feuchte am Sensor jedoch nur etwa 14 %, so dass auch nicht näherungsweise von vollständig mit Wasser gefüllten Poren ausgegangen werden kann. Die gemessene Kapazität von 140 pF erscheint daher für ein reines Kondensatormodell als zu hoch.

Messungen an Aufbau 2 ermöglichten das systematische Variieren der relativen Feuchte durch den Einsatz eines Gasmischers mit zwei Masseflussreglern für jeweils feuchte und trockene Luft. Die feuchte Luft wurde durch eine Gaswaschflasche erzeugt. Da das Wasser in der Gaswaschflasche in Aufbau 2 nicht temperiert werden konnte, war die relative Feuchte bei einer hohen Temperatur am Sensor nur gering (0,6 % bei 150 °C Ofentemperatur). Tests mit einem Referenzsensor (Typ: Sensirion SHT) zeigten, dass die relativen Feuchten, die über den Gasmischer eingestellt wurden, nach 1 bis 2 Minuten erreicht werden und über einen Zeitraum von mindestens 2 h stabil sind. Die maximale relative Feuchte bei einer bestimmten Sensortemperatur ist über den Sättigungsdampfdruck des Wassers, welches zur Erzeugung der feuchten Luft verwendet wird, gegeben. In Aufbau 2 wurde das Wasser nicht temperiert, so dass der Sättigungsdampfdruck (25 °C) etwa 31,5 mbar betrug. Wird der Sensor bei Raumtemperatur gehalten, beträgt die maximal mögliche relative Feuchte somit 100 %. Bei 75 °C am Sensor (Sättigungsdampfdruck 385,6 mbar) beträgt die maximale relative Feuchte noch 8,1 % und bei 150 °C (Sättigungsdampfdruck 5010,1 mbar) noch 0,6 % (siehe auch Abschnitt 8.4.12). Messungen an Aufbau 2 wurden bei den drei oben genannten Temperaturen durchgeführt, wobei der Anteil feuchter Luft in 10 %-Schritten von 0 % auf 100 % erhöht wurde. Der Gesamtfluss betrug 200 mL/min. Bei der Messung bei RT zeigte sich ab etwa 30 % relativer Feuchte ein starker Abfall des Widerstands. Da der Sensor unter diesen Bedingungen offensichtlich leitfähig wird, kann die Kapazität nicht mehr korrekt bestimmt werden. Die Beobachtung ist interessant, da sie einen ersten Anhaltspunkt dafür liefert, bei welchem Feuchtegehalt der Luft im Sensor Effekte auftreten (bei RT), die praktisch zur Ausbildung einer leitfähigen Schicht führen.

Abb. 5.15 zeigt die Messung der Kapazität bei 75 °C Ofentemperatur. Die Reaktion des Sensors auf die jeweils angebotene Feuchte ist gut erkennbar. Der Kapazitätsanstieg erfolgt nahezu linear. Da der Taupunkt des Wassers bei 25 °C liegt, sind zum einen die relativen Feuchten und zum anderen die Unterschiede der relativen Feuchten in den einzelnen Stufen nun geringer als bei der Messung bei RT. Der Abfall des Signals innerhalb einer Stufe zeigt, dass der Sensor einer leichten Drift unterliegt. Zu Beginn der Messung und am Ende der Messung wurde der Sensor jeweils 1 h trockener Luft ausgesetzt. Die Kapazität zu Beginn

beträgt 53,6 pF, am Ende nur noch 53 pF. Die Kapazität steigt pro Feuchtestufe etwa um 0,5 pF an.

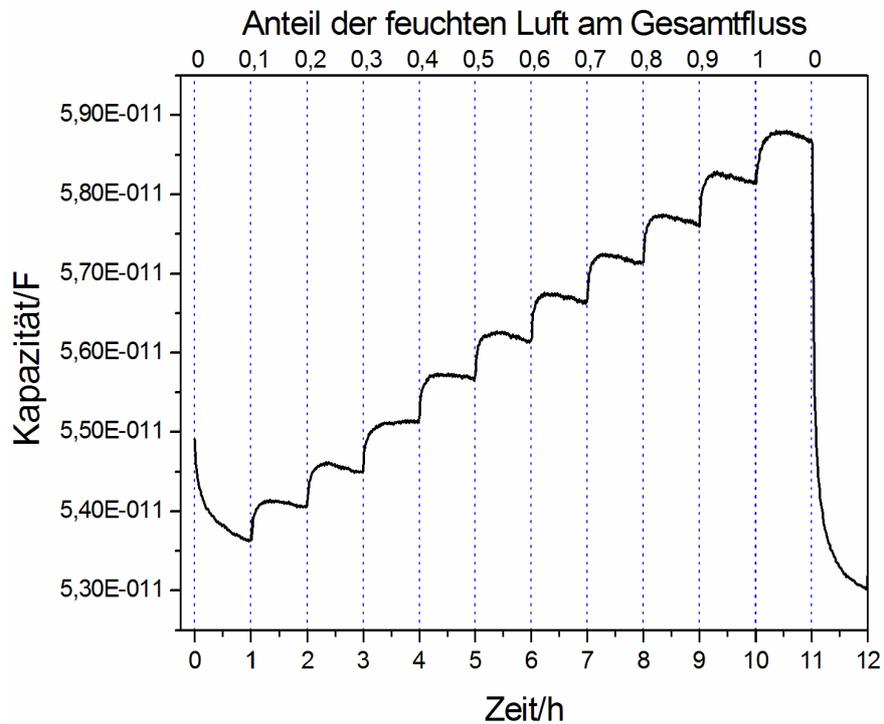


Abbildung 5.15: Kapazität des goldbeschichteten AAO-Sensors in Abhängigkeit von der Zeit bzw. der relativen Feuchte bei 75 °C (Taupunkt der feuchten Luft: 25 °C).

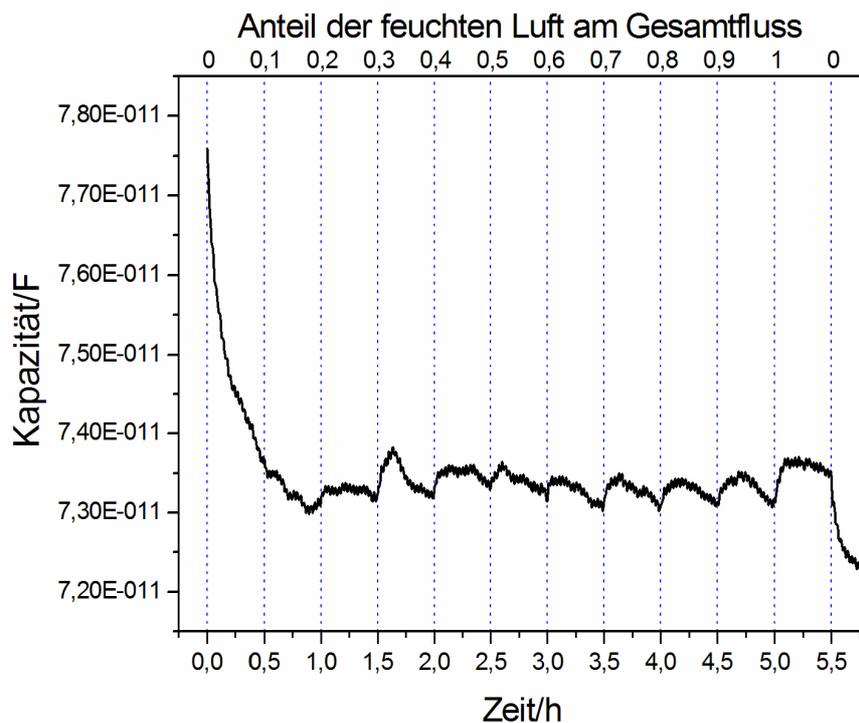


Abbildung 5.16: Kapazität des goldbeschichteten AAO-Sensors in Abhängigkeit von der Zeit bzw. der relativen Feuchte bei 150 °C (Taupunkt der feuchten Luft: 25 °C).

Die Messung bei 150 °C ist in Abb. 5.16 dargestellt. Der Unterschied in der Höhe des Signals ist für die verschiedenen Feuchtestufen nur noch sehr gering, da sich die relativen Feuchten in benachbarten Stufen bei der hohen Sensortemperatur von 150 °C nur schwach voneinander unterscheiden. Die Dauer eines Feuchteschritts beträgt in diesem Fall nur 30 min, dennoch ist auch hier die Drift des Signals deutlich erkennbar. Aufgrund der Drift innerhalb einer Feuchtestufe ist der Signalzuwachs bei Änderung der Feuchte noch erkennbar. Insgesamt ist eine Kapazitätzunahme jedoch nicht mehr abzuleiten.

Weitere Messungen wurden an Aufbau 3 durchgeführt. Dieser Aufbau ermöglichte die Kombination der Vorteile beider zuvor beschriebener Methoden. Das Wasser zur Erzeugung feuchter Luft wurde auf 62 °C temperiert, so dass bei den Sensortemperaturen von 75 °C und 150 °C höhere relative Feuchten erzielt werden konnten (56,7 % und 4,3 %). Ein Gasmischer ermöglichte wiederum die systematische Variation des Anteils der feuchten Luft am Gesamtfluss. Die Messungen an Aufbau 3 wurden nach einer Woche unter gleichen Bedingungen einmal wiederholt. Die Charakterisierung des Aufbaus mit dem Referenzsensor zeigte ab einem Anteil feuchter Luft am Gesamtfluss von etwa 60 % eine aufbaubedingte Schwankung des Messsignals. Abb. 5.17 zeigt die 1. Messung und die 2. Messung des AAO-Sensors bei 75 °C. Der Anteil der feuchten Luft am Gesamtfluss wurde in 10 %-Schritten von 0 auf 100 % erhöht, die Dauer einer Feuchtestufe betrug wiederum 1 h. Zu Beginn wurde der Sensor jeweils 2 h mit trockener Luft beaufschlagt. Um die Daten anschaulicher präsentieren zu können, ist die Auftragung logarithmisch erfolgt. Der Anstieg des Signals in Abhängigkeit der relativen Feuchte ist also deutlich überproportional. Bei maximaler relativer Feuchte liegt die Kapazität des Sensors mit ca. 800 pF mehr als eine Größenordnung über dem bei 75 °C in Aufbau 2 für eine relative Feuchte von 8,1 % gemessenen Wert und deutlich über dem Wert, der bei vollständiger Befüllung der Poren für einen Kondensator zu erwarten wäre (~206 pF). Die Kapazität nimmt bei der ersten Messung über den gesamten relativen Feuchtebereich von 0 % bis etwa 56,7 % um mehr als eine Größenordnung zu. Eine systematische Sensordrift ist nicht mehr erkennbar. Jedoch unterliegt der Sensor einer Alterung. In der 2. Messung liegt die Grundkapazität bei trockener Luft 2 % unterhalb des Werts bei der 1. Messung. Bei maximaler Feuchte ist der Wert um 70 % reduziert. Diese Messung bei einer maximalen relativen Feuchte von 56,7 % zeigt deutlich, dass der Sensor bei höheren Wasserdampfpartialdrücken nicht mehr nur als Kondensator verstanden werden kann. Abb. 5.18 zeigt die Messergebnisse bei 150 °C. Die Auftragung ist wieder linear erfolgt. Der Effekt der Alterung ist auch hier erkennbar. Die Grundkapazität ist bei der Wiederholung der Messung um 1 % reduziert, der Wert bei maximaler Feuchte um 4 %. Bei den nun gegenüber

der Messung bei 75 °C geringeren relativen Feuchten bis maximal 4,3 % verläuft die Antwort des Sensors auf die Feuchteänderungen wieder annähernd linear. Die gemessene Kapazität liegt im Bereich von 59 pF bis 64 pF, was etwa den Werten entspricht, die für ähnliche relative Feuchten bei 75 °C in Aufbau 2 gemessen wurden (Abb. 5.15).

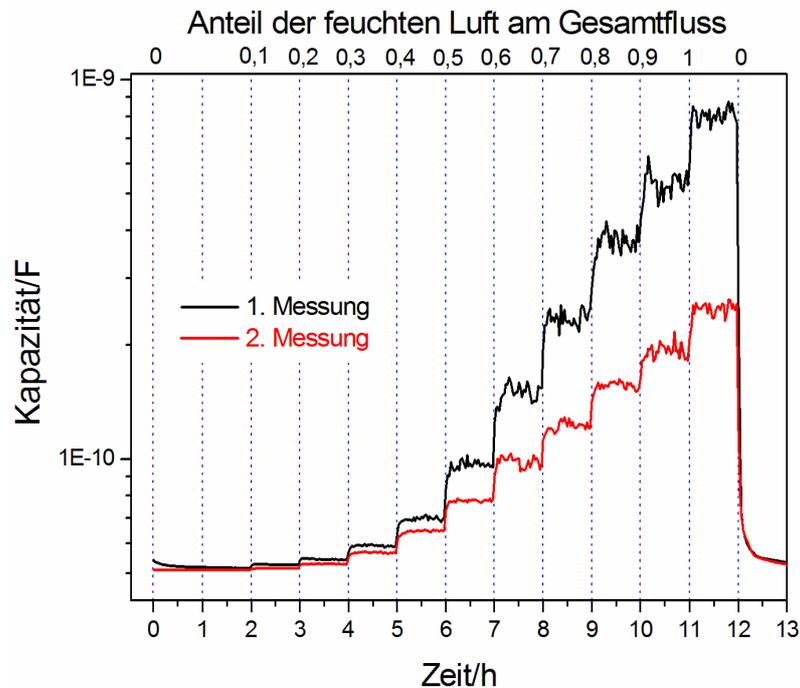


Abbildung 5.17: Kapazität des goldbeschichteten AAO-Sensors in Abhängigkeit von der Zeit bzw. der relativen Feuchte bei 75 °C (Taupunkt der feuchten Luft: 62 °C).

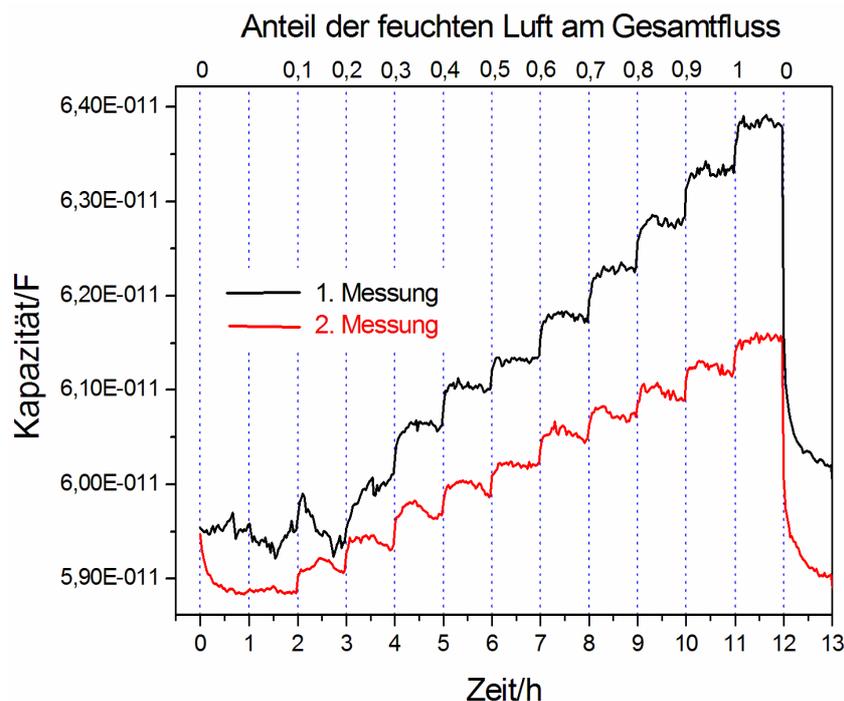


Abbildung 5.18: Kapazität des goldbeschichteten AAO-Sensors in Abhängigkeit von der Zeit bzw. der relativen Feuchte bei 150 °C (Taupunkt der feuchten Luft: 62 °C).

Der Sensor reagiert bei den in Aufbau 3 erzeugten relativen Feuchten sowohl bei 75 °C als auch bei 150 °C mit einer detektierbaren Zunahme der Kapazität auf die Änderungen der relativen Feuchte. Bei relativen Feuchten von über 10 %, die bei der Messung bei 75 °C schnell erreicht werden, weicht der Sensor zunehmend vom linearen Verhalten ab.

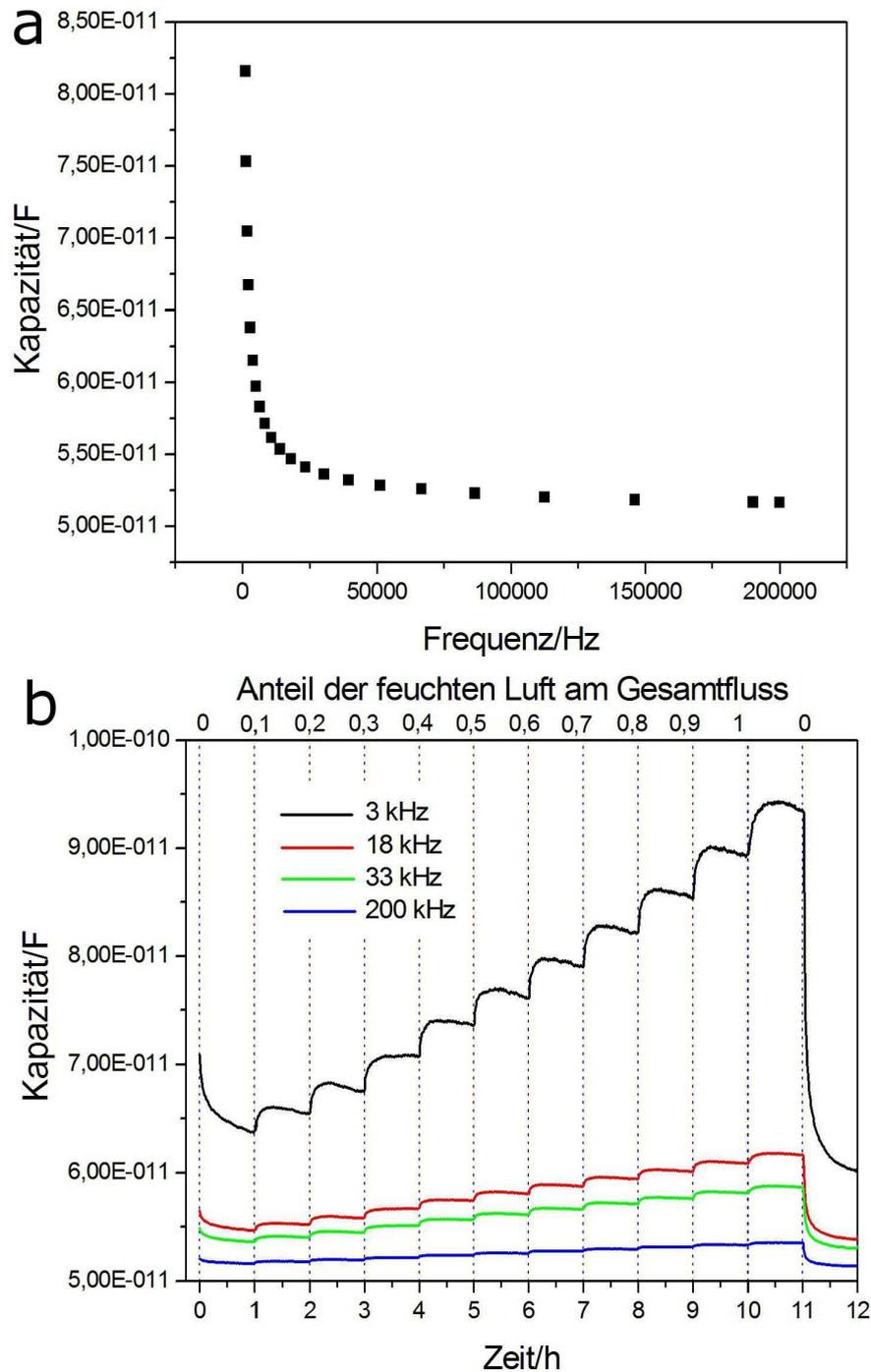


Abbildung 5.19: Kapazität des goldbeschichteten AAO-Sensors in Abhängigkeit von der Frequenz ohne Feuchte bei 75 °C (a) und Kapazität des goldbeschichteten AAO-Sensors in Abhängigkeit von der Zeit bzw. der relativen Feuchte bei 75 °C und bei verschiedenen Frequenzen (b) (Taupunkt der feuchten Luft: 25 °C).

Wie bereits in der Einführung erwähnt, wurden in allen bisher dargestellten Messkurven die für eine Frequenz von 33 kHz erfassten Daten präsentiert und verglichen. Aus Abb. 5.19 geht hervor, dass die Kapazitäten ohne Feuchte (a) und mit Feuchte (b) eine starke Frequenzabhängigkeit zeigen. Dargestellt sind Messdaten von Aufbau 2 bei 75 °C. Der Rückgang der Permittivität eines Dielektrikums aufgrund abnehmender Orientierungspolarisation der Dipole ist erst ab einer Frequenz von 1 GHz zu erwarten.<sup>259</sup> In den AAO-Membranen spielt daher ein anderer Effekt eine wesentliche Rolle. Hierbei handelt es sich höchstwahrscheinlich um Ionenleitfähigkeit im Sensor, die durch die abschließenden Elektroden blockiert wird.<sup>245</sup> Bei niedrigen Frequenzen sammeln sich die Ladungsträger vor den undurchlässigen Elektroden und bilden eine Raumladungsschicht aus, was die Impedanz und die Kapazität erhöht. Abb. 5.19b zeigt, dass der Effekt für höhere Feuchten und niedrige Frequenzen deutlich zunimmt. Bei 200 kHz ändert sich die Kapazität über den gesamten Feuchtebereich nur um 4 %, bei 3 kHz um 47 %. Beim Vergleich der Kapazitäten verschiedener Proben ist daher immer eine Betrachtung der Frequenzen notwendig. Ionenleitung in den AAO-Membranen könnte über Elektrolytionen und Löcher in den stark defektbehafteten äußeren Schichten des Aluminiumoxid zustande kommen und bei zunehmender relativer Feuchte auch durch Protonentransport in physisorbiertem Wasser, ähnlich dem in der Flüssigkeit (Grotthuß-Mechanismus).<sup>243</sup> Obwohl es in der Literatur umstritten ist, ob dieser Effekt in Aluminiumoxid-Sensoren schon bei relativen Feuchten unter 40 %, also bevor sich eine erste geschlossene physisorbierte Schicht gebildet hat, zur Leitfähigkeit beiträgt, postulieren *Varghese et al.*, dass in geordnet mesoporösem Aluminiumoxid (Porendurchmesser von 13 nm bis 45 nm) der Ionentransport hauptsächlich auf Protonenleitung in der physisorbierten Wasserschicht zurückgeführt werden kann, auch bereits bei geringen relativen Feuchten.<sup>245</sup> Dies liefert auch eine gute Erklärung dafür, warum in den 200 nm-Anodisc-Membranen bei RT und einer relativen Feuchte von etwa 30 % ein sprunghafter Anstieg der Leitfähigkeit gefunden wurde. Die hohe Defektkonzentration in den äußeren Schichten des AAO führt nach Auffassung der Autoren zu einer hohen Ladungsdichte auf den Porenwänden und begünstigt die Physisorption von Wasser. Im Sinne der Kelvin-Gleichung (Gleichung 5.2) erfolgt Physisorption bei umso geringeren relativen Feuchten, je kleiner der mittlere Porendurchmesser des AAO wird. Die Ergebnisse der Betrachtung makroporöser Aluminiumoxid-Membranen ( $D_p = 200$  nm) in dieser Dissertation zeigen, dass bei RT bereits eine relative Feuchte von ca. 30 % ausreicht, um das Dielektrikum kurzzuschließen. Bei 75 °C kann eine Zunahme der Kapazität auch bei der maximal erreichbaren relativen Feuchte von etwa 56,7 % noch detektiert werden (Abb. 5.17), der

Anstieg der Kapazität mit Zunahme der relativen Feuchte erfolgt aber bereits deutlich überproportional. Dies zeigt den Einfluss der Temperatur auf die Physisorption von Feuchtigkeit sehr deutlich. Bei höheren Temperaturen erfolgen Ad- und Desorptionsschritte schneller und stören so möglicherweise den Ladungstransport in physisorbierten Feuchtefilm. Prinzipiell reagieren die kommerziellen AAO-Membranen bei allen untersuchten Temperaturen und relativen Feuchten empfindlich auf Veränderungen der relativen Luftfeuchtigkeit. Bei Raumtemperatur wird der Sensor ab einer relativen Feuchte von etwa 30 % bereits leitfähig. Da aufgrund der Kelvin-Gleichung bei diesen Bedingungen noch keine Porenkondensation, sondern nur die Physisorption eines Feuchtigkeitsfilms zu erwarten ist, deutet die Leitfähigkeit des Sensorelements darauf hin, dass sich ein leitfähiger Film auf der Porenwand und zwischen beiden Goldelektroden ausbildet. Obwohl bei einer Temperatur von 75 °C (Abb. 5.17) in Aufbau 3 ebenfalls relative Feuchten von 30 % und mehr erreicht (bis zu 56,7 %) werden, kommt es bei dieser Temperatur auch bei der maximal möglichen relativen Feuchte noch nicht zu dem bei RT beobachteten Leitfähigkeits-Effekt. Bei Betriebstemperaturen von 75 °C und 150 °C zeigt der Sensor somit eine kontinuierliche Reaktion der Kapazität auf Änderungen der Feuchte. Der Anwendungsbereich eines Sensors aus makroporösem AAO könnte also dementsprechend bei Temperaturen um 50 °C bis 125 °C oberhalb der RT liegen. Dies wäre zum Beispiel für industrielle Anwendungen in Trocknungsprozessen interessant, da auf Polymeren basierende Sensoren bei erhöhten Temperaturen bereits deutlich geringere Stabilität gegenüber organischen Verbindungen aufweisen.

Der neue Wert der Kapazität stellt sich bei Änderungen der relativen Feuchte nach etwa 4 min ein. Der Referenzsensor, der zur Charakterisierung der Messaufbauten eingesetzt wurde, zeigt eine Ansprechzeit von etwa 1 min. Die Trägheit des Messsystems ist also hierfür nicht ausschlaggebend. Die Dynamik des AAO-Sensors liegt etwa im Bereich von Sensoren aus mesoporösem Siliziumoxid, die in ähnlichen Messanordnungen bereits untersucht wurden.<sup>250</sup> Prinzipiell können in Sensoren auf der Basis von Siliziumoxid und Aluminiumoxid Ansprechzeiten von unter 1 s erreicht werden, wie z. B. von *Geng et al.* und *Chatterjee et al.* gezeigt wurde.<sup>246,247</sup> Bei *Varghese et al.* wurden für geordnet poröse Aluminiumoxidfilme mit Porendurchmessern von 13 nm bis 45 nm jedoch ähnliche Werte gefunden wie für die AAO-Membranen in dieser Arbeit.<sup>245</sup> Auch diese Beobachtung zeigt, dass das Verhalten der Anodisc-Sensoren mit dem von *Varghese et al.* beschriebenen Modell höchstwahrscheinlich gut vergleichbar ist.

Die Ergebnisse der an Aufbau 1 durchgeführten Messungen der Kapazität mit ( $1,4 \cdot 10^{-10}$  F) und ohne ( $6 \cdot 10^{-11}$  F) Feuchte bei 150 °C (Abb. 5.14) stimmen bei geringer Luftfeuchte gut mit der theoretischen Vorhersage überein, wenn für den Sensor eine einfache Plattenkondensatorgeometrie angenommen wird. Das Modell ist also gut für die theoretische Beschreibung des Sensors geeignet, solange die relative Feuchte gering ist und der Sensor sich wie ein Kondensator verhält.

Eine wichtige Erkenntnis lässt sich aus den zeitlich versetzt durchgeführten Messungen an Aufbau 3 bei 75 °C und 150 °C (Abb. 5.17 und Abb. 5.18) ableiten. Offenbar unterliegt das Sensorelement einer Alterung, wie die Veränderungen der Grundkapazitäten und der Werte bei maximaler Feuchte zeigen. Andererseits ist bei diesen Messungen die systematische Sensordrift nicht mehr erkennbar, welche in den Messkurven von Aufbau 2 noch klar hervortritt. Möglicherweise hängt die Alterung entscheidend mit den verschiedenen Adsorptions- und Desorptionsschritten von Feuchtigkeit in der Probe zusammen. Da die Oberfläche der AAO-Membran vor der Beschichtung mit der Goldfolie durch Mercaptopropyltrimethoxysilan funktionalisiert wurde, kann nicht grundsätzlich davon ausgegangen werden, dass die Oberflächenbeschaffenheit des AAO-Sensors mit der von frisch hergestelltem AAO identisch ist. Während der Entlegierung des 18 karätigen Blattgoldfilms durch Iod dürften die freien Thiolgruppen größtenteils zu Disulfiden oxidiert worden sein. Zusätzlich wurde das Sensorelement vor der hier beschriebenen Charakterisierung mehrere Stunden bei 250 °C ausgeheizt, was wiederum zu Änderungen der Oberflächenfunktionalisierung geführt haben könnte, z.B. zu einer weiteren Oxidation schwefelhaltiger funktioneller Gruppen durch Luftsauerstoff. Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass Chemisorptions- und damit auch Physisorptionsprozesse im hier beschriebenen Sensor nicht exakt mit keramischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder unfunktionalisiertem AAO verglichen werden können. Genaue Studien zur Oberflächenbeschaffenheit des Sensors und zu den damit verbundenen Ad- und Desorptionsprozessen sollten also Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Dies geht auch aus der Arbeit von *Varghese et al.* an geordnet porösen Aluminiumoxid-Sensoren hervor, in der die chemische Beschaffenheit der Aluminiumoxid-Oberfläche als entscheidendes Kriterium für den Ladungstransport in den physisorbierten Wassermolekülen und somit für die Sensitivität des Sensors beschrieben wird.<sup>245</sup>

Da der Anodisc-Sensor bei ausreichend hoher relativer Feuchte leitfähig wird, bietet es sich an, neben der realen Kapazität  $C'$  auch den Imaginärteil  $C''$  der komplexen Kapazität  $C^* = C' - iC''$  zu betrachten. Dieser gibt Aufschluss über die Leistungsverluste, die durch die elektrische Leitfähigkeit des Kondensators hervorgerufen werden. Der Imaginärteil

der komplexen Kapazität kann direkt den Messdaten entnommen werden und hängt gemäß  $C'' = G'/\omega$  linear vom Realteil des Leitwerts  $G'$  der Probe ab, wobei  $\omega$  die Kreisfrequenz bezeichnet. Die Betrachtung der imaginären Kapazität zeigt, dass diese in derselben Größenordnung und teilweise sogar über dem Wert der realen Kapazität liegt. Die Kapazität des Sensors unterliegt also Leistungsverlusten, die auf die Leitfähigkeit der Probe zurückzuführen sind. Dieses Resultat, gestützt durch die starke Frequenzabhängigkeit der Kapazität, zeigt, dass im Falle der kommerziellen AAO-Membranen bereits bei relativ geringen Feuchteanteilen in der Luft ein ausgeprägter Ladungstransport im Sensormaterial vorliegt.<sup>245</sup> Neben der Betrachtung des Materials als kapazitiver Sensor, die für geringe relative Feuchten gut geeignet ist, wäre also bei höheren Feuchten auch die Betrachtung als Leitfähigkeitssensor möglich. Dies wird durch die in Abb. 5.20 gezeigte logarithmische Auftragung der Impedanz für die 1. Messung an Aufbau 3 bei 75 °C deutlich. Die Impedanz der Probe erfährt bei 33 kHz im relativen Feuchtebereich von 0 % bis 56,7 % eine Abnahme von etwa einer Größenordnung. Bei 3 kHz beträgt die Änderung der Impedanz sogar zwei Größenordnungen.

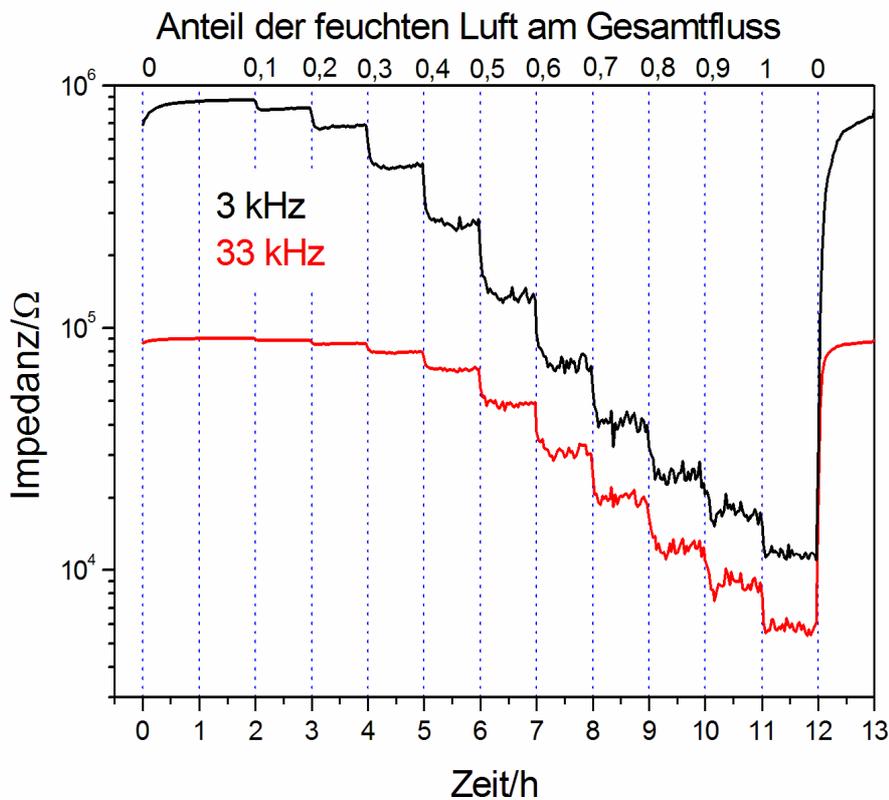


Abbildung 5.20: Impedanz des goldbeschichteten AAO-Sensors in Abhängigkeit von der Zeit bzw. der relativen Feuchte bei 75 °C (Taupunkt der feuchten Luft: 62 °C) für Frequenzen von 3 kHz und 33 kHz.

*Zusammenfassung*

Die hier vorgestellte Methode zur Erzeugung poröser Goldelektroden durch Entlegierung eines Blattgoldfilms auf einer AAO-Membran hat sich als einfacher, äußerst kostengünstiger und verlässlicher Weg zur Realisierung eines kapazitiven bzw. leitfähigen Sensoraufbaus herausgestellt. Der Sensor reagiert bei einer Temperatur von 75 °C im Feuchtebereich von 0 % bis 56,7 % sowie bei einer Temperatur von 150 °C im Feuchtebereich von 0 % bis 4,3 % kontinuierlich auf Änderungen der relativen Feuchte. Bei diesen Temperaturen wäre also eine Anwendungsmöglichkeit des AAO-Sensors zu sehen. In Frage kämen hierfür z. B. industrielle Trocknungsprozesse unter erhöhten Temperaturen, bei denen organische Sensormaterialien, z. B. Polymere, bereits eine deutlich geringere chemische Beständigkeit aufweisen. Bei geringen relativen Feuchten kann der Sensor gut mit einem kapazitiven Modell beschrieben werden, während sich bei hohen relativen Feuchten (in Abhängigkeit von der Temperatur) die Beschreibung als Leitfähigkeitssensor anbietet. Ursache hierfür ist höchstwahrscheinlich ein ausgeprägter Protonentransport in der physisorbierten Feuchtigkeitsschicht. Dieses Modell wird insbesondere durch die Frequenzabhängigkeit der Sensoreigenschaften gestützt.

## 6. Zusammenfassung

Ziel dieser Dissertation war es zu zeigen, dass mit Hilfe templatgestützter Synthesen ausgehend von SSP ein einfacher und direkter Zugang zu einheitlichen, hierarchisch aufgebauten und anisotropen Nanomaterialien möglich ist. Der Bildungsmechanismus nanokristalliner und nanokompositischer Materialien ausgehend von den SSP sollte anhand ausgewählter Beispiele detailliert untersucht werden. Als Template fungierten AAO und amphiphile BCP. Im letzten Teil der Arbeit bestand die Zielsetzung darin, die Vielseitigkeit von porösem AAO über seine Funktion als Templat hinaus anhand eines anwendungsbezogenen Beispiels zu präsentieren.

Im ersten Teil der vorliegenden Dissertation wurde eine Syntheseroute für nanokompositische BCP-Nanofasern vorgestellt, mit Hilfe derer ausgehend von Goldmesitylen als SSP eindimensional angeordnete Gold-NP in der BCP-Matrix hergestellt werden können. Mit Hilfe von TEM und SERS wurden die einzelnen Schritte der Bildung und Anordnung der NP untersucht und aufgeklärt. Es hat sich gezeigt, dass es zu selektiven Wechselwirkungen des unpolaren Polymerblocks mit dem Precursor und den frisch gebildeten NP kommt. Die Mikrophasenseparation des BCP in den Poren des AAO übt einen starken Einfluss auf das Wachstum und die Reifung der NP aus. Die optische Charakterisierung der NP konnte aufgrund der definierten Anordnung der Produkte im AAO-Templat richtungsabhängig erfolgen und zeigte, dass sich die Produkte wie isolierte NP verhalten und keine Plasmonenkopplung stattfindet. Das erarbeitete Modell für die Bildung der kompositischen Nanofasern legt jedoch nahe, dass z. B. durch Variation von Aufbau und Polymerisationsgrad des BCP Einfluss auf die Strukturierung der Produkte, beispielsweise den mittleren Partikelabstand, genommen werden kann. Möglicherweise stellt diese Syntheseroute also einen Weg dar, durch wenige Modifikationen auch plasmonengekoppelte Systeme zu synthetisieren. Dies könnte ein Ziel weiterführender Untersuchungen sein und tatsächlich einen sehr einfachen Zugang zu geordneten plasmonischen Nanostrukturen ermöglichen.

Eine weitere Fragestellung dieser Arbeit war die Untersuchung fluorierte metallorganischer Blei(II)-Verbindungen als Single-Source-Precursoren für Bleifluorid. Bei der thermolytischen Zersetzung von Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)selenophenolat] und Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl] wurde die Bildung von  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> beobachtet.  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> weist eine ausgeprägte Fluoridionenleitfähigkeit auf und bildet sich üblicherweise bei der Synthese aus den Elementen bei hohen Temperaturen oder bei der Kristallisation aus der Schmelze bei etwa 830 °C. Die SSP-Route stellt also eine Möglichkeit dar,  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> bereits bei geringen

Temperaturen ab 100 °C herzustellen. Systematische Untersuchungen der Thermolyse der beiden SSP haben ergeben, dass  $\text{PbF}_2$  sowohl bei der Bildung erster nanoskopischer Primärpartikel, als auch während des Partikelwachstums bei höheren Temperaturen von 250 °C bis 300 °C immer in der kubischen  $\beta$ -Modifikation vorliegt. Auch bei der Bildung makroskopischer Kristallite ist keine Umwandlung in die orthorhombische  $\alpha$ -Modifikation zu beobachten. Die relative Stabilität der beiden  $\text{PbF}_2$ -Modifikationen bei Normalbedingungen ist in der Literatur umstritten. Die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen zur precursorgestützten  $\text{PbF}_2$ -Synthese deuten daraufhin, dass die  $\beta$ -Modifikation thermodynamisch leicht begünstigt sein könnte.

Basierend auf der Templatfunktion von AAO wurde eine einfache Möglichkeit zur Synthese  $\text{Er}^{3+}$ -dotierter  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren erarbeitet. Durch Infiltration und Thermolyse von Yttrium- und Erbiumnitrat in AAO können Nanoröhren mit einheitlichem Durchmesser, hohem Aspektverhältnis und einer homogenen Erbiumdotierung hergestellt werden. Die bei 500 °C calcinierten Proben besitzen nur schwache Kristallinität und zeigen dennoch das Phänomen der UC-Photolumineszenz. Die Infiltration von kolloidalen Gold-NP in die  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -modifizierte AAO-Template zeigt, dass die Infiltration verschiedener Materialien in die AAO-Template schrittweise erfolgen kann und damit die Möglichkeit zur Synthese hierarchisch aufgebauter Nanostrukturen mit Kern-Schale-Struktur besteht. Die in dieser Arbeit vorgestellten  $\text{Au}@\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren weisen eine starke Lichtabsorption im sichtbaren Spektrum des Lichts auf. In zukünftigen Arbeiten könnten solche Strukturen zur detaillierten Untersuchung der Plasmonenverstärkung der UC-Effizienz lanthanoiddotierter Materialien dienen.<sup>213</sup>

Neben dem Einsatz als harte Template wurde die Verwendung von AAO-Membranen in der Feuchtesensorik untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass deren Anwendungsmöglichkeiten weit über Filtrations- und Templatfunktionen hinausgehen. Nach der Funktionalisierung der Oberfläche der AAO-Membranen mit Mercaptopropyltrimethoxysilan gelang es, dünne 18 karätige Blattgoldfilme auf Ober- und Unterseite der Membranen aufzubringen und durch einen Entlegierungsschritt in poröse Goldelektroden umzuwandeln. Auf diese Weise konnte ein Kondensatoraufbau realisiert werden, der die Charakterisierung der Membranen als kapazitiver Feuchtesensor ermöglichte. Die starke Frequenzabhängigkeit der Impedanz und der Kapazität der Membranen deuten bereits bei geringer relativer Feuchte auf eine ausgeprägte Ionenleitfähigkeit im physisorbierten Feuchtigkeitsfilm und an der AAO/Wasser-Grenzfläche hin. Bei RT führt dies schnell zu einem Kurzschluss des Sensors. Bei 75 °C und 150 °C konnte in einem weiten Feuchtigkeitsbereich eine kontinuierliche Reaktion der

Kapazität auf Änderungen der Feuchte beobachtet werden. In diesem Temperaturbereich wäre eine Anwendung der AAO-Sensoren zu sehen. Da sich die Beschaffenheit der Membranoberfläche entscheidend auf das Chemi- und Physisorptionsverhalten der Feuchtigkeit auswirkt, könnte das Ziel weiterführender Untersuchungen eine detaillierte Analyse und Manipulation der Membranen nach der Herstellung des Sensors sein.

## 7. Summary

The aim of this work was to show that straightforward access to homogeneous, hierarchical and anisotropic nanomaterials is possible based on the template-assisted synthesis starting from single-source-precursors. The formation of nanocrystalline and composite materials from single-source-precursors was to be studied in detail. Anodic aluminium oxide and amphiphilic block copolymers served as templates. In the final part of the thesis the scope was directed towards the versatility of porous alumina which is not only restricted to template applications.

In the first part of this dissertation a synthetic access to nanocomposite block copolymer fibres is presented. Like this, one-dimensionally ordered gold nanoparticles were synthesized inside the polymer matrix starting from gold mesitylene. The single steps of particle formation and ordering were investigated and illustrated by TEM and SERS. Selective interactions of the unpolar polymer block and the precursor or the freshly formed particles turned out to be crucial during the formation process. Microphase separation of the block copolymer inside the alumina pores has a big influence over the particle growth and ripening. Due to the defined arrangement of the products inside the alumina template optical characterization of the nanostructures was performed in different orientations of the samples towards the incoming beam. The products behave like single isolated particles and no plasmon coupling was observed. Nevertheless the model of growth for the composite nanofibres suggests that the mesostructure of the products, e. g. the interparticle distance, can be influenced by variations of the polymer composition and degree of polymerization. Thus the synthesis of plasmon-coupled systems can be achieved by this method. The aim of future work in this field has to be the systematic optimization of the parameters and the synthesis of ordered plasmonic materials in this way.

Another scope of this thesis was the investigation of fluorinated organometallic lead(II) compounds as single-source-precursors for lead fluoride. During the thermolytic decomposition of lead(II) bis-(2,4,6-trifluoromethylphenylselenolate) and lead(II) bis-(2,4,6-trifluoromethylbenzene) the formation of  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> was observed.  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> exhibits pronounced conductivity of fluoride ions and usually forms by reaction of the elements at elevated temperatures or crystallizes from the melt at  $\sim 830$  °C. Thus, the single-source-precursor based synthesis provides access to  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> already at low temperatures of 100 °C. Detailed investigations of the thermolysis of both precursors have shown that PbF<sub>2</sub> forms nanoscopic primary grains in the cubic  $\beta$ -modification and keeps its morphology during particle growth at

higher temperatures of 250 °C and 300 °C. Even during formation of macroscopic crystals no transformation to orthorhombic  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> was observed. The relative stability of both PbF<sub>2</sub> polymorphs at ambient conditions is discussed controversially in the literature. The investigations towards the precursor-assisted PbF<sub>2</sub> synthesis presented in this thesis suggest that the cubic  $\beta$ -modification might be the thermodynamically favored polymorph.

Based on the template function of porous alumina a straightforward synthetic route towards erbium-doped yttrium oxide nanotubes was presented. By infiltration and thermolysis of erbium and yttrium nitrate inside porous alumina nanotubes of uniform diameter, high aspect ratio and homogeneous erbium doping were produced. Samples calcined at 500 °C exhibit only weak crystallinity and however show up-converted fluorescence. The infiltration of colloidal gold nanoparticles into Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-functionalized aluminium oxide points out that various materials can be infiltrated into alumina pores in sequent steps. Like this, hierarchical nanostructures with core-shell-morphology can be synthesized. Au@Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nanotubes presented in this work exhibit strong light absorption in the visible range. In future experiments these products can be used for a detailed investigation of plasmon enhancement in energy-upconversion processes in lanthanide doped materials.<sup>213</sup>

In addition to their use as template material the application of anodic aluminium oxide membranes in humidity sensing was investigated. The results show that their potential is far beyond applications as templates and filters. After thiol-functionalization of the membrane surface thin 18 carat gold foils were coated onto both sides of the membranes and transformed to porous gold electrodes by means of a dealloying process. This capacitor geometry allowed the investigation of the membranes as capacitive humidity sensors. Also at low relative humidity the significant frequency-dependence of impedance and capacity of the membranes suggests relevant conductive effects in the physisorbed water layer and at the alumina/water interface. At room temperature this rapidly leads to a short-circuit in the sensor. At 75 °C and 150 °C the capacity changed continuously with increasing relative humidity in a broad humidity range. At these temperatures an application of AAO sensors could be taken into consideration. As the surface properties of AAO are crucial for humidity chemi- and physisorption processes the scope of future investigations has to be focussed on a detailed analysis and on manipulation techniques of the membrane surface.

## 8 Experimenteller Teil

### 8.1 Abkürzungen

AAO	<i>Anodic Aluminum Oxide</i>
Abb.	Abbildung
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
at%	Atomprozent
ATRP	<i>Atomic Transfer Radical Polymerization</i>
BCP	Blockcopolymer
CCD	<i>Charge-Coupled-Device</i>
CNT	<i>Carbon Nanotubes</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
cw	<i>Continuous-Wave</i>
D <sub>p</sub>	Mittlerer Porendurchmesser
DCM	Dichlormethan
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMF	Dimethylformamid
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EDX	<i>Energy-dispersive X-Ray Analysis</i>
EFTEM	<i>Energy- Filtered Transmission Electron Microscopy</i>
EI	Elektronenstoßionisierung
EISA	<i>Evaporation-Induced Self-Assembly</i>
EOT	<i>Extraordinary Optical Transmission</i>
ESA	<i>Excited State Absorption</i>
ETU	<i>Energy Transfer Up-Conversion</i>
FIB	<i>Focussed Ion Beam</i>
fcc	<i>face-centered cubic</i>
FRET	<i>Förster Resonant Energy Transfer</i>
gew%	Gewichtsprozent
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
GSA	<i>Ground State Absorption</i>
HR	Heizrate
IR	Infrarot

KS-DFT	Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
Ln	Lanthanoide
MA	<i>Mild Anodization</i>
MS	Massenspektrometrie
NIR	Nahes Infrarot
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
NP	Nanopartikel
PE	Polyethylen
PEO	Polyethylenoxid
PL	Photolumineszenz
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PPO	Polypropylenoxid
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
P2VP	Poly(2-vinylpyridin)
QD	<i>Quantum Dots</i>
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RPD	Röntgenpulverdiffraktometrie
RT	Raumtemperatur
SAXS	<i>Small Angle X-Ray Scattering</i>
SCMF	<i>Self-Consistent-Mean-Field</i>
SERS	<i>Surface-Enhanced Raman Spectroscopy</i>
SSP	<i>Single-Source-Precursor</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>
T <sub>p</sub>	Mittlere Porentiefe
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TOP	Trioctylphosphin
TOPO	Trioctylphosphinoxid
UC	<i>Energy-Upconversion</i>
UC-NP	Nanostrukturierte Upconversion-Materialien
U/min	Umdrehungen pro Minute

UV	Ultraviolett
Vis	<i>Visible</i>
vol%	Volumenprozent
XAS	<i>X-Ray Absorption Spectroscopy</i>

## 8.2 Chemikalien und Materialien

Die in dieser Arbeit eingesetzten Aluminiumoxidtemplete wurden am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle an der Saale durch anodische Oxidation von Aluminium in einem zweistufigen MA-Verfahren hergestellt. Es wurden Templete mit mittleren Porendurchmessern von 25, 35, 45-50, 60, 75 und 180 nm sowie mit Porentiefen von 50 und 100  $\mu\text{m}$  verwendet.

Kommerziell erhältliche AAO-Membranen (Anodisc<sup>TM</sup>) mit einem mittleren Porendurchmesser von 200 nm sowie einer Porentiefe von 60  $\mu\text{m}$  wurden von der Firma *Whatman* bezogen.

Die Blockcopolymere PS-b-PMMA, PS-b-PiMMA, PS-b-PEO und PS-b-P2VP mit verschiedenen Molekulargewichten wurden von der Firma *Polymersource*, PS und PMMA von der Firma *Aldrich* bezogen.

Blattgold der Klassifikation 24 Karat und 18 Karat wurden über die Firma *Dukatshop* bezogen.

Zur Aufreinigung der Produkte von Synthesen in AAO wurde Reinstwasser der Firma *Millipore* verwendet (Milli-Q Academic).

Benzol, Chloroform, DCM, Diethylether, *p*-Dioxan, Ethanol, Hexan, THF und Toluol wurden mit dem Reinheitsgrad reinst eingesetzt oder vor der Verwendung in Synthesen und Probenpräparation am Rotationsverdampfer destilliert.

Zur Synthese metallorganischer Precursoren wurden die Lösungsmittel vor der Verwendung über Trockenmitteln destilliert oder einer Absolutieranlage entnommen.

Für die NMR-Spektroskopie wurden deuterierte Lösungsmittel (Benzol, Chloroform, THF) der Firma *Euriso-top* verwendet.

Folgende Chemikalien wurden eingesetzt:

- Blei(II)chlorid aus dem Chemikalienlager des Bereichs Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin
- 2-Brommesitylen der Firma *Aldrich*
- <sup>tert</sup>Butylamin-Boran-Komplex der Firma *Alfa Aesar*
- n-Butyllithiumlösung in Hexan der Firmen *Acros*, *Aldrich* und *Alfa Aesar*
- Chlorocarbonylgold(I) der Firma *Strem*
- 1-Dodecanthiol der Firma *Aldrich*
- Erbiumisopropoxid der Firma *Strem*
- Erbiumnitrat Hydrat der Firma *Strem*
- Erbiumoxid aus dem Chemikalienlager des Bereichs Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin
- Iod (zweifach sublimiert) aus dem Chemikalienlager des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen
- Kaliumhydroxid (p. A.) aus dem Chemikalienlager des Bereichs Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin und aus dem Chemikalienlager des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen
- Kupfer(II)chlorid Dihydrat aus dem Chemikalienlager des Bereichs Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin
- Magnesiumspäne aus dem Chemikalienlager des Bereichs Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin
- Mercaptopropyltrimethoxysilan der Firma *Aldrich*
- Natriumhydroxid (p. A.) aus dem Chemikalienlager des Bereichs Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin und aus dem Chemikalienlager des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen
- Natriumtetrafluorborat Diethyletherkomplex der Firma *Aldrich*
- Natriumthiosulfat (reinst) aus dem Chemikalienlager des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen
- Natriumtrifluoracetat der Firma *Aldrich*

- Salpetersäure (konzentriert) aus dem Chemikalienlager des Bereichs Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin und aus dem Chemikalienlager des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen
- Salzsäure (konzentriert) aus dem Chemikalienlager des Bereichs Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin und aus dem Chemikalienlager des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen
- Selenpulver der Firma *Aldrich*
- Silber(I)chlorid aus dem Chemikalienlager des Bereichs Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin
- Trifluoressigsäure der Firma *Aldrich*
- Triphenylphosphingold(I)chlorid der Firma *Chempur*
- 1,3,5-Tris(trifluormethyl)benzol der Firma *Aldrich*
- Yttriumisopropoxid der Firma *Strem*
- Yttriumnitrat Hexahydrat der Firmen *Strem* und *Aldrich*
- Yttriumoxid aus dem Chemikalienlager des Bereichs Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

## 8.3 Synthesen

### 8.3.1 Synthese von Goldmesitylen [Au<sub>5</sub>Mes<sub>5</sub>]·2 THF und Silbermesitylen [Ag<sub>4</sub>Mes<sub>4</sub>]

Die Synthesen von Gold- und Silbermesitylen erfolgten gemäß der Vorschrift von *Meyer et al.*<sup>77</sup> Das Brommesitylen-Grignard-Reagenz wurde nach der Vorschrift von *Hawkins et al.* hergestellt.<sup>260</sup>

#### ***Synthese des Brommesitylen-Grignard-Reagenz MesMgBr***

Ein 50 mL-Zweihalsschlenkkolben (Rückflusskühler, Septum) mit 0,0479 g Magnesiumspänen (1,97 mmol) wurde evakuiert, ausgeheizt und mit Argon geflutet. Die Magnesiumspäne wurden mit 5 mL THF bedeckt und gerührt. Anschließend wurden 1 Tropfen 1,2-Dibromethan oder ein kleiner Iodkristall und ca. 10 % der Gesamtmenge an Brommesitylen zugegeben (insgesamt 0,3 mL, 1,97 mmol). Die Mischung wurde langsam

erhitzt. Bei ca. 50 °C setzte die Grignard-Reaktion ein, die Mischung wurde grau-trüb und THF siedete leicht. Das Heizbad wurde entfernt und das restliche Brommesitylen zugetropft, so dass das Lösungsmittel schwach unter Rückfluss siedete. Nach Zugabe des Brommesitylen wurde die Mischung 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das Grignard-Reagenz wurde anschließend auf RT abgekühlt und ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt.

### ***Synthese von Goldmesitylen [Au<sub>5</sub>Mes<sub>5</sub>] $\cdot$ 2 THF***

0,5139 mg Au(CO)Cl (1,97 mmol) wurden unter Argon in einen 100 mL-Schlenkkolben eingewogen. Bei -50 °C wurden 10 mL THF zugegeben. Die Suspension wurde bei -50 °C gerührt. 1,97 mmol MesMgBr in THF wurden unter Rühren zugetropft. Es entstand eine gelbgrüne Suspension. Der Reaktionskolben wurde nach der Zugabe von MesMgBr mit Aluminiumfolie vor Lichteinwirkung geschützt. Das Kältebad wurde entfernt und auf RT aufgetaut. Anschließend wurden 1,6 mL *p*-Dioxan zugegeben. Die gelbe Suspension wurde 2 h bei RT gerührt. Hierauf wurde die Reaktionsmischung über eine Umkehrfritte filtriert. Das orange-gelbe Filtrat wurde im Wasserbad bei 50 °C auf etwa 50 % seines Ausgangsvolumens eingeengt, auf RT abgekühlt und bei -18 °C über Nacht gekühlt. Es bildeten sich gelbe Kristalle, die mit einer Spritze von der Mutterlauge separiert, mit wenigen mL eisgekühltem THF gewaschen und langsam im Argonstrom getrocknet wurden. Die Auswaage betrug 0,2099 g, die Ausbeute 31 % (bezogen auf die Produktzusammensetzung [Au<sub>5</sub>Mes<sub>5</sub>] $\cdot$ 2 THF).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 6,76 ppm (*s*, 2 H, Aryl-H); 2,64 ppm (*s*, 6 H, *o*-CH<sub>3</sub>); 2,16 ppm (*s*, 3 H, *p*-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 155,5 ppm; 140,9 ppm; 135,4 ppm; 125,7 ppm; 27,7 ppm; 21,0 ppm.

CHN-Analyse: Berechnet für [Au<sub>5</sub>Mes<sub>5</sub>] $\cdot$ 2 THF: 36,91 % C, 4,15 % H; gemessen: 35,18 % C, 3,494 % H.

### ***Synthese von Silbermesitylen [Ag<sub>4</sub>Mes<sub>4</sub>]***

Wie oben beschrieben wurde zunächst 1 Äquivalent Brommesitylen-Grignard-Reagenz in THF hergestellt.

In einem 100 mL-Schlenkkolben wurde 1 g AgCl (7 mmol) in 15 mL THF suspendiert. Die Suspension wurde auf -25 °C gekühlt und stark gerührt. 7 mmol MesMgBr in THF wurden tropfenweise zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und unter Lichtausschluss 18 h bei RT gerührt. Anschließend wurde über eine Umkehrfritte filtriert und das gelb-braune Filtrat im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der hellbraune Feststoff wurde anschließend etwa 1 h mit 10 mL Toluol bei 40 °C digeriert. Anschließend wurde über eine Umkehrfritte filtriert und ein klares, leicht gelbliches Filtrat erhalten. Aus der Lösung fielen beim Abkühlen auf RT farblose Kristalle aus. Es wurde weiter über Nacht bei -18 °C gekühlt und weitere farblose Kristalle wurden erhalten. Die Mutterlauge wurde abgesaugt und die Kristalle mit wenigen mL kaltem Toluol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Auswaage betrug 0,928 g, die Ausbeute 59%.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 6,84 ppm (*s*, 2 H, Aryl-H); 2,65 ppm (*s*, 6 H, *o*-CH<sub>3</sub>); 2,22 ppm (*s*, 3 H, *p*-CH<sub>3</sub>).

CHN-Analyse: Berechnet für [Ag<sub>4</sub>Mes<sub>4</sub>]: 47,61 % C, 4,88 % H; gemessen: 47,78 % C, 4,88 % H.

### **8.3.2 Bildung von 2,2',4,4',6,6'-Hexamethylbiphenyl**

Die Bildung von 2,2',4,4',6,6'-Hexamethylbiphenyl wurde bei der thermischen Zersetzung von Goldmesitylen beobachtet. Am kalten Ende der Thermolyseapparatur schied sich eine kristalline farblose Substanz ab, die in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst werden konnte.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ = 6,90 ppm (*s*, 4 H, Aryl-H); 2,21 ppm (*s*, 6 H, *p*-CH<sub>3</sub>); 1,93 ppm (*s*, 12 H, *o*-CH<sub>3</sub>).

EI-MS: m/z 238 [M]<sup>+</sup>, 223 [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 208 [M-2 CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

### 8.3.3 Synthese von Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)selenophenolat]

Die Synthesen von Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)selenophenolat] und des Edukts 2,4,6-Tris(trifluormethyl)selenophenol erfolgten nach der Vorschrift von Labahn et al.<sup>82</sup> Das Edukt Blei(II)-bis(hexamethyldisilyl)amid wurde nach der Vorschrift von *Gynane et al.* synthetisiert.<sup>261</sup> Die Synthesen wurden bereits in einer vorangegangenen Arbeit durchgeführt.<sup>83</sup>

#### *Synthese von Blei(II)-bis(hexamethyldisilyl)amid*

In einem 250 mL-Schlenkkolben wurden 4,53 mL (21,6 mmol) Hexamethyldisilazan in 60 mL Diethylether gelöst und bei RT unter Zutropfen mit 13,5 ml einer 1,6 M n-Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt (21,6mmol n-Butyllithium), so dass sich die Reaktionslösung leicht erwärmte. Es wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und in einem weiteren 250 mL-Schlenkkolben eine Suspension von 3 g Blei(II)chlorid (10,8 mmol) in 45 mL Diethylether hergestellt. Zu dieser Suspension wurde anschließend die *in situ* hergestellte Lithium-hexamethyldisilylamid-Lösung bei Raumtemperatur zugetropft. Anschließend wurde weitere 2 h gerührt. Es resultierten in kurzer Zeit eine gelbe Lösung sowie ein farbloser Feststoff. Nachdem die Lösungsmittel im Vakuum entfernt worden waren, wurde der feste Rückstand mit 60 mL Hexan extrahiert und die entstandene Suspension über eine Umkehrfritte abfiltriert. Das orange-gelbe Filtrat wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand bei 0,15 mbar und 70-80 °C über eine Kolonne destilliert. Es wurden 7,76 g Blei(II)-bis(hexamethyldisilylamid) als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 68%

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta = 0,23$  ppm (*s*, CH<sub>3</sub>).

#### *Synthese von 2,4,6-Tris(trifluormethyl)selenophenol*

In einem 100 mL-Schutzgaskolben wurden 5 g (17,7 mmol) 2,4,6-Tris(trifluormethyl)benzol in 27 mL Diethylether gelöst und auf -78 °C gekühlt. Es wurden langsam 11,1 mL 1,6 M n-Butyllithium-Lösung in Hexan zugetropft (17,7 mmol n-Butyllithium). Die Lösung wurde

30 min gerührt und auf RT aufgewärmt. Anschließend wurden 1,68 g Selenpulver (21 mmol) in leichtem Überschuss zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde wiederum 6 h gerührt und anschließend mit 2,57 mL einer Lösung von Tetrafluorborsäure in Diethylether versetzt (17,7 mmol HBF<sub>4</sub>). Es wurde über Nacht unter Lichtausschluss gerührt und anschließend über eine Umkehrfritte filtriert, um überschüssiges Selen abzutrennen. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum, wurde der Rückstand in einem Kugelrohrföfen destilliert. Bei 65 °C und 0,1 mbar wurden 2,886 g einer klaren, gelblichen Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 45%.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz): δ = 7,66 ppm (s, 2H, Aryl-H); 2,36 ppm (sept, 1H, Se-H, <sup>5</sup>J<sub>FH</sub> = 3 Hz, <sup>1</sup>J<sub>SeH</sub> = 31,5 Hz).

### ***Synthese von Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)selenophenolat]***

Zu einer Lösung von 0,1579 g Blei(II)-bis(hexamethyldisilylamid) (2,99 mmol) in 48 mL Hexan in einem 100 mL-Schlenkkolben wurde bei RT eine Lösung von 2,1625 g 2,4,6-Tris(trifluormethyl)selenophenol (5,98 mmol) in 7 mL desselben Lösungsmittels zugetropft. Aus der orange-gelben Lösung fiel zügig ein gelber Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde 6 h unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend wurde der Niederschlag über einer Umkehrfritte abfiltriert und mehrfach mit Hexan gewaschen. Es wurden 2,4764 g Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)selenophenolat] als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 89,3 %.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>4</sub>D<sub>8</sub>O), 300 MHz): δ = 8,02 ppm (s, Aryl-H).

EI-MS: m/z 569 (M<sup>+</sup>-SeC<sub>9</sub>H<sub>2</sub>F<sub>9</sub>), 323 (SeC<sub>9</sub>H<sub>2</sub>F<sub>9</sub>-2 F)

EI-MS+VE+HMR: m/z 928 (M<sup>+</sup>)

### **8.3.4 Synthese von Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]**

Die Synthese von Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl] wurde in einem leicht modifizierten Verfahren gemäß der Vorschrift von *Brooker et al.* durchgeführt.<sup>179</sup>

2,09 g 1,3,5-Tris(trifluormethyl)benzol (7,42 mmol) wurden in einem 50 mL-Schlenkkolben in 7 mL Diethylether gelöst und auf -78 °C gekühlt. Es wurden unter Rühren 3,3 mL einer 2,5 M n-Butyllithiumlösung in Hexan (8,25 mmol n-Butyllithium) in leichtem Überschuss

zutropft. Es bildete sich eine gelblich-trübe Reaktionsmischung. Diese wurde nach 10 min auf RT aufgewärmt und weitere 45 min gerührt. In einem zweiten 50 mL-Schlenkkolben wurden 1,0318 g  $\text{PbCl}_2$  (3,71 mmol) in 3 mL Diethylether suspendiert. Anschließend wurde die nun klare, orange gefärbte Lösung der Organolithiumspezies bei RT tropfenweise zur  $\text{PbCl}_2$ -Suspension gegeben. Diese wurde für 48 h unter Lichtausschluss gerührt. Nach etwa 4 h färbte sich die Reaktionsmischung leuchtend gelb. Nach Ende der Reaktion wurden die Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der Rückstand wurde hierauf mit etwa 10 mL Hexan extrahiert, wobei sich eine gelbe Lösung bildete und ein unlöslicher weißer Feststoff als Rückstand verblieb. Die Mischung wurde über eine Umkehrfritte filtriert und das gelbe Filtrat auf etwa 4 mL eingengt. Das Kühlen der Lösung bei  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  lieferte leuchtend gelbe Kristalle. Die Mutterlauge wurde abgenommen, die Kristalle mit wenig kaltem Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Auswaage betrug 0,8265 g, die Ausbeute 29 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 8,33$  ppm (s, 2 H, Aryl-H).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ext. Standard  $\text{CFCl}_3$ ):  $-59,9$  ppm (s, 12 F, *o*- $\text{CF}_3$ );  $-63,7$  ppm (s, 6 F, *p*- $\text{CF}_3$ ).

### 8.3.5 Synthese von Yttrium- und Erbiumtrifluoracetat Trihydrat

Die Synthese von Yttrium- und Erbiumtrifluoracetat Trihydrat erfolgte gemäß der Vorschriften von *Roberts*<sup>235</sup> und *Rilling et al.*<sup>234</sup> aus den Oxiden und Trifluoressigsäure.

#### ***Synthese von Erbiumtrifluoracetat Trihydrat $\text{Er}(\text{O}_2\text{C}_2\text{F}_3) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$***

0,3 g  $\text{Er}_2\text{O}_3$  wurden in 2 mL wässriger Trifluoressigsäure (c = 50 vol%) 1 h bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  unter Rückfluss erhitzt. Die rosafarbene Lösung wurde abfiltriert, um überschüssige Oxide abzutrennen und bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  eingedampft. Dabei bildeten sich rosa Kristalle, die abfiltriert und an Luft getrocknet wurden.

CHN-Analyse: Berechnet: 12,86 % C, gemessen: 13 % C.

TGA: Gewichtsanteil nach Wasserabspaltung, berechnet: 90,4 %; gemessen: 90,4 %.

### ***Synthese von Yttriumtrifluoracetat Trihydrat $Y(O_2C_2F_3) \cdot 3 H_2O$***

0,174 g  $Y_2O_3$  wurden in 2 mL wässriger Trifluoressigsäure (c = 50 vol%) 1,5 h bei 100 °C unter Rückfluss erhitzt. Die leicht trübe farblose Lösung wurde abfiltriert, um überschüssige Oxide abzutrennen und bei 80 °C eingedampft. Dabei bildeten sich farblose Kristalle, die abfiltriert und an Luft getrocknet wurden.

CHN-Analyse: Berechnet: 14,95 % C, gemessen: 15 % C.

TGA: Gewichtsanteil nach Wasserabspaltung, berechnet: 88,8 %; gemessen: 88,74 %.

### **8.3.6 Modifizierung von Anodisc<sup>TM</sup>-Membranen mit Mercaptopropyltrimethoxysilan**

Die Funktionalisierung von AAO-Membranen mit Mercaptopropyltrimethoxysilan erfolgte nach einer Vorschrift von *Smuleac et al.*<sup>256</sup>

Dazu wurden in einem 50 mL-Schlenkkolben 1 mL Mercaptopropyltrimethoxysilan in 9 mL DCM gelöst und anschließend in eine Schraubflasche gegeben. Die zu funktionalisierenden AAO-Membranen wurden mit Aceton getränkt und an Luft getrocknet. Anschließend wurden die Membranen in die Schraubflasche gegeben und 4 h bei RT mit der Lösung des Thiols behandelt. Hierauf wurde die Lösung entfernt und die Membranen zweimal mit reichlich Ethanol gespült und an Luft getrocknet.

### **8.3.7 Herstellung von *green dip***

*Green dip* wurde zum selektiven Entfernen von Aluminium unter Erhalt der AAO-Membran eingesetzt. Zur Herstellung von *green dip* wurden 1,5 g  $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$  in 50 mL Wasser gelöst und anschließend mit 50 mL konzentrierter Salzsäure (37 %) versetzt.

### **8.3.8 Synthese von Au@PS-b-P<sup>i</sup>MMA-Nanofasern**

Au@BCP-Polymernanofasern wurden durch thermische Zersetzung von Goldmesitylen in den in AAO erzeugten Precursor-Polymer-Kompositnanofasern hergestellt.

Es wurden neben PS(10.000)-b-P<sup>i</sup>MMA(46.000) auch PS(16.000)-b-P<sup>i</sup>MMA(34.000), PS(12.000)-b-PMMA(50.000), PS(58.600)-b-PEO(71.000) und PS(13.800)-b-P2VP(47.000),

PS(170.000) und PMMA(90.000) in Syntheseexperimenten eingesetzt. Weiterführende Untersuchungen (beschrieben ab Abschnitt 2.2.3) wurden nur im Falle von PS(10.000)-b-P<sup>i</sup>MMA(46.000) durchgeführt.

Der Anteil des Goldmesitylen an der Precursor-Polymer-Mischung wurde in diesen Experimenten im Bereich von etwa 30 - 60 gew% variiert. Das Verhältnis von Lösungsmittel zu Polymer wurde konstant gehalten.

Der mittlere Porendurchmesser des AAO betrug in der Regel 35 nm, die Porentiefe 100 µm und der mittlere Porenabstand 105 nm. In einigen Fällen wurden auch AAO-Templates mit mittleren Porendurchmessern von 25, 45 - 50, 60, 75 und 180 nm oder einem mittleren Porenabstand von 65 nm eingesetzt (siehe Abschnitt 2.2.3). Für die systematische Variation eines Syntheseparameters (z. B. die Thermolysetemperatur oder Precursoranteil) wurden die AAO-Templates bereits vor oder direkt nach der Infiltration in entsprechend viele Stücke zerteilt (zumeist vier bis sechs Teile). Ganze Templates wurden nur zur Synthese von Proben für die optische Charakterisierung eingesetzt.

Thermolysen erfolgten in einem Glasrohr unter Argon in einem Temperaturbereich von RT - 200 °C, der mit einer HR von 10 °C/min durchfahren wurde. In allen weiterführenden Experimenten enthielt das Thermolyseprogramm einen isothermen Schritt von 20 min bei 120 °C. Die Thermolysen erfolgten je nach Experiment ab der Temperatur von 120 °C stufenweise oder in einem Schritt.

Thermolysen wurden mit einem elektrischen Widerstandsofen des Typs *Reetz Losa* 600-40-180 mit einer *Eurotherm* 2132-Temperaturkontrolleinheit durchgeführt.

Bei Erreichen der Zieltemperatur wurde das Glasrohr aus dem Ofen entfernt und auf RT abgekühlt. Bei der Entnahme von Proben vor Erreichen der endgültigen Zieltemperatur wurde das Glasrohr schnell aus dem Ofen genommen, im Argonstrom geöffnet und das Template mit einer langen Pinzette entfernt. Anschließend wurde die Thermolyse fortgesetzt.

Für die Charakterisierung per TEM und Absorptionsspektroskopie in Suspension wurden die Nanofasern aus den Templates freigesetzt. Die Freisetzung der Nanofasern aus den Templates erfolgte in allen Fällen stufenweise. Zunächst wurde das Aluminiumsubstrat mit *green dip* entfernt, anschließend die AAO-Membran mit wässriger KOH (15 gew%).

In einem typischen Experiment wurden in einem Schraubdeckelgläschen 20,5 mg PS(10.000)-b-P<sup>i</sup>MMA(46.000) eingewogen, evakuiert, mit Argon geflutet und in 0,5 mL DCM gelöst. 14,8 mg Goldmesitylen wurden unter Argon in ein weiteres Schraubdeckelgläschen eingewogen und in 0,5 mL DCM gelöst. Beide Lösungen wurden vermischt, so dass eine

leicht viskose, gelbe Lösung entstand. Ein AAO-Templat wurde mit der porösen Seite nach oben in ein Schnappdeckelgläschen gelegt und zur Infiltration mit der Precursor-Polymer-Lösung bedeckt. Das Gläschen wurde verschlossen und 2 h unter Lichtausschluss stehen gelassen. Anschließend wurde der Deckel des Gläschens mit einer Kanüle durchstoßen, so dass das Lösungsmittel langsam über Nacht verdunsten konnte. Nach dem vollständigen Eindampfen der Lösung wurde das Templat aus dem Gläschen genommen und mit etwas Chloroform und einem Skalpell von Resten der Polymer-Precursor-Mischung befreit. Die AAO-Membran des Templats wies eine gelbe Farbe, resultierend aus dem infiltrierten Goldmesitylen, auf. Das Templat wurde mit einer Schere in sechs etwa gleichgroße Stücke zerteilt, von denen fünf in ein mit Argon befülltes Glasrohr gelegt wurden. Das Glasrohr wurde verschlossen und im Ofen platziert. Die Temperatur wurde hierauf zunächst von RT auf 120 °C erhöht, dann für 20 min bei 120 °C gehalten und anschließend stufenweise auf 150 °C, 180 °C und 200 °C erhöht und dort jeweils 1 min gehalten. Die Proben wurden nach 3 min bei 120 °C, nach 20 min bei 120 °C sowie nach jeweils 1 min bei 150 °C, 180 °C und 200 °C entnommen. Die Template wurden nach Abkühlen auf RT jeweils in einem im Wasserbad gekühlten 100 mL-Erlenmeyerkolben mit etwa 4 mL green dip versetzt. Hin und wieder wurde das gebildete Kupfer mit einer Pipette entfernt. Nach vollständigem Entfernen des Aluminiums wurde die Ätzlösung abgesaugt, die AAO-Membranstücke mit destilliertem Wasser gewaschen und in ein Schraubdeckelgläschen überführt. Anschließend wurde das AAO mit 15 gew% wässriger KOH entfernt. Nach etwa 10 min und kurzer Ultraschallbehandlung konnte die Bildung faserartiger Agglomerate beobachtet werden. Nach vollständigem Auflösen des AAO wurden die freigesetzten Nanofasern im Ultraschallbad wenige Sekunden dispergiert, so dass eine, je nach Thermolysebedingungen, schwach bis tief rot gefärbte Suspension entstand. Die Fasern wurden abzentrifugiert (10 min, 2500 U/min), der Überstand entfernt und die Fasern mit Reinstwasser resuspendiert und gewaschen. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis der Überstand nach der Zentrifugation einen neutralen pH-Wert zeigte. Die Fasern wurden in wässriger Suspension gelagert.

### **8.3.9 Synthese von $\beta$ -PbF<sub>2</sub> aus Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]**

Die Bildung von  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> erfolgte durch thermolytische Zersetzung von Blei(II)-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]. Dazu wurden etwa 100 mg der Precursorverbindung unter Vermeidung von Luftkontakt auf einen Glasobjektträger oder in ein Glasschiffchen in einem

mit Argon gefüllten Schlenkrohr gegeben. Das Schlenkrohr wurde verschlossen und in einem Ofen (Typ: siehe Abschnitt 8.3.11) platziert. Die Temperatur wurde mit einer HR von 10 °C/min auf die Zieltemperatur im Bereich von 155-350 °C erhöht. Nach Erreichen der Zieltemperatur bzw. nach Beendigung der Thermolyse wurde das Glasrohr aus dem Ofen entfernt und auf RT abgekühlt. PbF<sub>2</sub> konnte als weißes bis leicht hellbraunes Pulver von einem Teil der Rückstände des Precursors separiert werden.

### **8.3.10 Synthese von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YF<sub>3</sub>, NaYF<sub>4</sub> und Er<sup>3+</sup>-dotierten Matrixmaterialien**

Die Synthesen erfolgten durch freie oder AAO-gestützte thermolytische Zersetzung von Yttriumnitrat Hexahydrat, Yttriumtriisopropoxid, Yttriumtrifluoracetat Trihydrat und einer Mischung von Yttrium- und Natriumtrifluoracetat im Verhältnis 1:1, gegebenenfalls unter Beimischung der jeweiligen Erbiumverbindung. Zudem wurde ein Sol-Gel-Verfahren in AAO nach *Kuang et al.* ausgehend von den Oxiden in HNO<sub>3</sub> eingesetzt.<sup>64</sup>

Thermolysen erfolgten im Falle der Nitrate und Alkoxide bei Temperaturen von 500 °C bis 800 °C in Quarzschiffchen an Luft und im Falle der Trifluoracetate in Glasampullen unter Argonatmosphäre bei 350 °C bis 380 °C.

Die Thermolysen wurden bis 500 °C in einem Widerstandsofen der Firma *Reetz* (Typ: siehe Abschnitt 8.3.11) und bei Temperaturen über 500 °C in einem Kammerofen der Firma *Heraeus Instruments* durchgeführt.

Nach Thermolysen in AAO wurde das Templat durch Ätzen mit 4 M Natronlauge entfernt.

Weiterführende Untersuchungen wurden nur an Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver und Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoröhren durchgeführt, die durch Thermolyse der Nitrate mit variierendem Erbiumanteil hergestellt wurden. Eine detaillierte Beschreibung der Aufreinigung von Produkten in AAO wird an diesem Beispiel gegeben.

#### ***Synthese von YF<sub>3</sub> und NaYF<sub>3</sub>***

Drei Spatelspitzen Y(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)·3 H<sub>2</sub>O und eine Mischung aus 31,5 mg Y(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)·3 H<sub>2</sub>O und 8,9 mg Na(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>) wurden jeweils in eine Glasampulle gegeben. Die Glasampullen wurden evakuiert, mit Argon geflutet und in den Ofen gegeben. Die Temperatur wurde mit einer HR von 10 °C/min auf 380 °C erhöht und 1 h gehalten. Anschließend wurde der Ofen

abgeschaltet und die Proben langsam auf RT abgekühlt. Es resultierten schwarze Pulver die per RPD charakterisiert wurden (siehe Abb. 4.4).

### ***Synthese von $Y_2O_3$***

Drei Spatelspitzen  $Y(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$  wurden in einem Mörser verrieben und in ein Quarzschiffchen gegeben. Die Probe wurde anschließend mit einer HR von  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  im Ofen an Luft auf  $500\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Hierauf wurde der Ofen abgeschaltet und die Probe auf RT abgekühlt. Anschließend wurden Teile der Probe in einem weiteren Thermolyseschritt ohne definierte Heizrate in einem Kammerofen auf Temperaturen bis zu  $800\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und mehrere Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Charakterisierung erfolgte per PRD (Abb. 4.4 und 4.5).

### ***Synthese von $Er:YF_3$ und $Er:NaYF_3$ in AAO***

Eine Mischung aus 10,5 mg  $Y(O_2C_2F_3) \cdot 3 H_2O$  und 2,1 mg  $Y(O_2C_2F_3) \cdot 3 H_2O$  sowie eine Mischung aus 10 mg  $Y(O_2C_2F_3) \cdot 3 H_2O$ , 2,8 mg  $Na(O_2C_2F_3)$  und 1 mg  $Y(O_2C_2F_3) \cdot 3 H_2O$  wurde jeweils in einem Schraubdeckelgläschen in 1 mL Reinstwasser gelöst. In die Lösungen wurden zur Infiltration 2 h AAO-Template mit einem mittleren Durchmesser von 75 nm gelegt. Die Template wurden anschließend aus den Lösungen entnommen und an Luft getrocknet. Hierauf wurden die Template jeweils in ein Glasrohr gegeben. Die Glasrohre wurden evakuiert, mit Argon geflutet und in den Ofen gegeben. Die Temperatur wurde mit einer HR von  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  auf  $350\text{ }^\circ\text{C}$  erhöht und 1 h gehalten. Anschließend wurde der Ofen abgeschaltet und die Proben auf RT abgekühlt. Die schwarzen Produkte wurden mit 4 M NaOH aus dem Templat freigesetzt und per TEM charakterisiert (siehe Abb. 4.6).

### ***Zersetzung von $Y(O^iPr)_3$ und $Er(O^iPr)_3$ in AAO***

0,11 g  $Y(O^iPr)_3$  und 0,0096 g  $Er(O^iPr)_3$  wurden unter Argon in 2 mL trockenem THF gelöst. In die Lösung wurde ein AAO-Templat mit einem mittleren Porendurchmesser von 75 nm gegeben und über Nacht infiltriert. Anschließend wurde das Templat aus der Lösung

entnommen, an Luft getrocknet und in einem Quarzschiffchen im Ofen mit einer HR von 10 °C/min auf 500 °C erhitzt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde der Ofen abgeschaltet und die Probe langsam auf RT abgekühlt. Die Produkte wurden mit 4 M NaOH aus dem Templat freigesetzt und per TEM charakterisiert (Abb. 4.6)

#### ***Bildung von Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoröhren in AAO nach Kuang et al.<sup>64</sup>***

50 mg Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 4 mg Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden in 2 mL einer 0,01 M HNO<sub>3</sub> gegeben und bei 100 °C etwa 4 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde ein AAO-Templat mit einem mittleren Porendurchmesser von 60 nm in die Lösung gelegt und 1 h infiltriert. Anschließend wurde das Templat entnommen, an Luft getrocknet und in einem Quarzschiffchen in den Ofen gegeben. Die Thermolyse erfolgte bei 500 °C für 2 h (HR: 10 °C/min). Der Ofen wurde anschließend abgeschaltet, die Probe langsam auf RT abgekühlt und das Templat mit 4 M NaOH entfernt. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte per TEM (Abb. 4.6).

#### ***Synthese von Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoröhren in AAO durch Thermolyse von Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>***

In einem typischen Experiment wurden in einem Schraubdeckelgläschen 55,1 mg Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O und 6,9 mg Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4,7 H<sub>2</sub>O in 1 mL Reinstwasser gelöst. Ein AAO-Templat mit einem mittleren Porendurchmesser von 60 nm wurde in die Lösung gelegt und 2 h infiltriert. Das Templat wurde anschließend aus der Lösung genommen, an Luft getrocknet, in einem Quarzschiffchen in den Ofen gegeben und mit einer HR von 10 °C/min auf 500 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde die Probe 2 h gehalten. Anschließend wurde der Ofen abgeschaltet und die Probe langsam auf RT abgekühlt. Anschließend wurde das Templat in einen 100 mL-Erlenmeyerkolben gegeben und mit etwa 5 mL 4 M NaOH behandelt, bis die AAO-Membran vollständig aufgelöst war. Es konnte ein farbloser flockiger Rückstand beobachtet werden. Die suspendierten Produkte wurden mit einer Pipette in ein Schraubdeckelgläschen gegeben und per Zentrifugation von der Ätzlösung separiert (10 min, 3000 U/min). Der Überstand wurde verworfen und der Rückstand mit Reinstwasser gewaschen. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis der Überstand nach der Zentrifugation einen neutralen pH-Wert zeigte. Die Nanoröhren wurden in wässriger Suspension gelagert.

Bei Thermolysen der Precursoren in AAO bei Temperaturen über 500 °C wurde die Vorgehensweise nach der Infiltration des Templats geändert. Nach der Entnahme aus der Infiltrationslösung wurde die Probe getrocknet und mit klarem Klebeband (AAO-Seite nach unten, Al-Seite nach oben) auf die Rückseite einer Petrischale geklebt. In den Klebefilm wurde ein kreisförmiges Loch geschnitten, so dass der Großteil des Aluminiumsubstrats freilag. Anschließend wurde die Aluminiumschicht so lange mit *green dip* behandelt bis sie vollständig entfernt war. Reste der Ätzlösung wurden mit Wasser abgespült. Das Klebeband wurde entfernt und die von Aluminium befreite AAO-Membran wurde aus dem verbliebenen Ring aus Aluminium herausgebrochen. Die Membranstücke wurden in ein Quarzschiffchen gegeben und entsprechend der oben beschriebenen Probe bei 500 °C thermolysiert. Anschließend wurde die Thermolyse bei entsprechend höheren Temperaturen in einem Kammerofen fortgesetzt.

### ***Synthese von mikrokristallinem Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver aus Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>***

Zur Synthese einer *bulk*-Probe aus Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden 0,2963 g Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O und 0,0333 g Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4,7 H<sub>2</sub>O in einem Mörser gründlich verrieben und in ein Quarzschiffchen gefüllt. Das Quarzschiffchen wurde in einen Kammerofen gegeben und an Luft auf 800 °C erhitzt. Die Probe wurde bei dieser Temperatur 80 h gehalten. Anschließend wurde der Ofen abgeschaltet und die Probe langsam auf RT abgekühlt.

### **8.3.11 Synthese von Dodecanthiol-koordinierten 6 nm-Goldkolloiden**

Die Synthese der Gold-NP wurde von *Meike Roskamp* durchgeführt und erfolgte nach einer Vorschrift von *Zheng et al.*<sup>1,239</sup>

In einem 100 mL-Rundkolben wurden 120,9 mg AuPPh<sub>3</sub>Cl (0,24 mmol) in 20 mL Benzol gelöst. Anschließend wurden 125 µL *I*-Dodecanthiol (0,5 mmol) zugegeben und gleichmäßig gerührt. Nach Zugabe von 212,2 mg <sup>tert</sup>Butylamin-Boran-Komplex in Pulverform (2,4 mmol) färbte sich die Lösung nach etwa 1 min leicht gelb. Der Kolben wurde in ein auf 55 °C vorgeheiztes Ölbad getaucht und die Reaktionsmischung 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Mischung färbte sich innerhalb weniger Minuten dunkelrot. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Heizbad entfernt und der Kolben mit Eis gekühlt. Die abgekühlte Lösung wurde anschließend mit 20 mL Ethanol versetzt und der gebildete schwarze Niederschlag

abzentrifugiert (2 min, 1500 U/min). Der Überstand wurde verworfen, der Rückstand dreimal mit ca. 10 mL Ethanol gewaschen und im HV getrocknet. Durch Redispersion des Rückstands in 20 mL Chloroform entstand eine tiefrote Lösung von Gold-NP mit einer Konzentration von 0,77  $\mu\text{M}$  (bezogen auf die Anzahl der NP). Eine ausführliche Charakterisierung der Produkte ist bei *Roskamp* gegeben.<sup>239</sup>

### 8.3.12 Infiltration von Gold-Nanopartikeln in Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiziertes AAO

Zur Infiltration der Template wurden 1-Dodecanthiol-koordinierte Gold-NP in Chloroform verwendet (Synthese siehe Abschnitt 8.3.14). Die AAO-Template mit einem mittleren Porendurchmesser von 60 nm wurden, wie in Abschnitt 8.3.13 beschrieben, durch Infiltration und Thermolyse einer Mischung aus Yttrium- und Erbiumnitrat in AAO-Poren hergestellt.

Zwei Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-funktionalisierte Template wurden in einem Schraubdeckelgläschen mit jeweils 1 mL einer 0,77  $\mu\text{M}$  Lösung von Gold-NP in Chloroform überschichtet. In einem Fall wurde die Lösung innerhalb eines Zeitraums von 94 h nahezu vollständig über dem Templat eingedampft. Anschließend wurde das Templat aus der Lösung entfernt, mit etwas Chloroform abgespült und über Nacht an Luft getrocknet.

In einem zweiten Experiment wurde die Lösung über dem Templat 9 h bei 4400 U/min zentrifugiert. Das Templat wurde aus der Lösung entnommen, mit etwas Chloroform abgespült und an Luft über Nacht getrocknet.

Freisetzung der Nanostrukturen aus dem AAO-Templat für die Charakterisierung per TEM erfolgte mit 4 M NaOH. Im Falle der optischen Charakterisierung wurde nur das Aluminiumsubstrat in einem möglichst großen, kreisförmigen Bereich mit *green dip* entfernt. In beiden Fällen wurden die in Abschnitt 8.3.13 beschriebenen Verfahren eingesetzt.

### 8.3.13 Erzeugung poröser Goldfilme auf Anodisc<sup>TM</sup>-Membranen

Die Erzeugung poröser Goldfilme erfolgte durch Entlegierung von 18 karätigem Blattgoldfilmen auf AAO-Membranen mit ethanolischer Iodlösung. Es wurden Iodlösungen mit Konzentrationen von 0,1 M, 0,05 M und 0,01 M eingesetzt. Die Iodlösungen wurden aus zweifach sublimiertem Iod und reinst-Ethanol hergestellt und auf zwei unterschiedlichen Wegen mit dem Goldfilm in Kontakt gebracht. Zum einen wurde Iod durch Auftropfen der

Lösung mit der Oberseite des Goldfilms, zum anderen durch Infiltration der AAO-Poren mit der Unterseite des Goldfilms in Kontakt gebracht. Das erstgenannte Verfahren wurde grundsätzlich bei der gleichzeitigen Herstellung poröser Goldfilme auf beiden Seiten der Membran eingesetzt.

Bei einer typischen Präparation wurden aus einem größeren Stück einer 18 karätigen Blattgoldfolie zwei Quadrate, bestehend aus Transferpapier und Goldfolie, mit einer Seitenlänge von etwa 1 cm ausgeschnitten. Auf einer glatten Arbeitsfläche wurde das erste Stück Blattgold (Goldseite oben, Transferpapier unten) mit einer mit Mercaptopropyltrimethoxysilan funktionalisierten AAO-Membran (siehe Abschnitt 8.3.6) bedeckt. Die zweite Goldfolie wurde mit der Goldseite auf die Membran gelegt, so dass die Ecken der beiden Folien nicht auf Deckung zum Liegen kamen, sondern um 45 °C versetzt waren. Die oben liegende Goldfolie wurde mit einem größeren Stück Transferpapier bedeckt und mit einem Glasobjektträger auf die Membran und die unten liegende Goldfolie gedrückt. Es wurde etwa 1 bis 2 min fest mit dem Daumen gedrückt, anschließend wurden der Objektträger und das große Stück Transferpapier entfernt. Mit einer Inversspinzette wurde die AAO-Membran am Rand fixiert und etwa 1 cm über der Arbeitsfläche abgestellt. Mit einer feinen Nadel oder einem dünnen Skalpell wurde nun das Transferpapier auf beiden Goldfolien angehoben und entfernt, ohne dass die Goldfolien von der AAO-Membran abgelöst wurden.

Die Goldfolien wurden hierauf direkt hintereinander mit einem 10 µL-Tropfen der Iodlösung aus einer Eppendorfpipette benetzt, wobei die AAO-Membran kontinuierlich um die lange Achse gedreht wurde. Es konnte dabei ein Ansaugen des Goldfilms an die Membran beobachtet werden. Nach etwa 1 min war das Lösungsmittel verdampft und der Goldfilm sowie die Ränder der AAO-Membran waren durch Rückstände von Iod braun gefärbt. Die beschriebene Prozedur wurde mit einem zweiten Tropfen Iodlösung pro Seite wiederholt. Anschließend wurde die Membran vertikal aufgestellt zum vollständigen Trocknen für etwa 2 bis 3 min stehen gelassen. Überschüssiges Iod wurde durch Spülen der Membran mit Ethanol entfernt. Der Goldfilm behielt eine kupferbraune Färbung zurück. Nach vollständigem Trocknen der Membran (ca. 10 min, vertikal stehend) wurde diese für 1 bis 2 s in eine Lösung von 10 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 34 mL Wasser und 4 mL Ethanol gegeben. Sofort zeigte sich auf beiden Seiten ein glatter glänzender Goldfilm. Wiederum wurde die Membran vollständig an Luft getrocknet (10 bis 15 min, vertikal stehend), anschließend mit einer 1:1-Mischung von Ethanol und Wasser abgespült und ein letztes Mal vertikal stehend an Luft getrocknet.

Bei der Entlegung eines Blattgoldfilms auf nur einer Seite der Membran wurde prinzipiell analog vorgegangen. Es wurde nur ein Stück aus der Goldfolie ausgeschnitten und auf die AAO-Membran gepresst. Die Iodlösung wurde gegebenenfalls nicht auf den Goldfilm getropft, sondern auf die unbeschichtete Seite der Membran, worauf diese sich schnell mit der braunen Lösung vollsaugte. Während der Einwirkung des Iods auf den Blattgoldfilm und während der Trocknungsschritte wurde die Membran immer mit der Goldseite nach unten ausgerichtet und nicht gedreht. Lösungsmittel verdunstete auf diese Weise überwiegend über die unbeschichtete Seite der Membran. Einwirkdauer und eingesetzte Menge der Iodlösung wurden konstant gehalten.

## **8.4 Charakterisierungsmethoden**

### **8.4.1 NMR-Spektroskopie**

NMR-Spektren wurden mit Ausnahme der Spektren in Abschnitt 8.3.3 mit einem 400 MHz-Spektrometer der Firma *JEOL* aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  wurden auf den internen Standard Tetramethylsilan (TMS) bezogen ( $\delta = 0$  ppm). Zur Kalibration wurde das Signal des entsprechenden Lösungsmittels verwendet.

### **8.4.2 Massenspektrometrie**

EI-Massenspektren wurden mit Ausnahme der Spektren in Abschnitt 8.3.3 in der zentralen Service-Abteilung für Massenspektrometrie des Instituts für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin mit einem Gerät des Typs MAT 711 der Firma *Varian* aufgenommen. Die Elektronenenergie betrug 80 eV. Messungen erfolgten bei 30 °C in Argonatmosphäre.

### **8.4.3 Elementaranalyse**

CHNS-Analysen wurden an einem *Vario EL* Elementanalysator am Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin durchgeführt.

#### 8.4.4 Transmissionselektronenmikroskopie

TEM-Aufnahmen wurden an verschiedenen Geräten angefertigt. Es wurden Geräte des Typs JEM 1010 der Firma *JEOL* (LaB<sub>6</sub>-Kathode, 100 kV) sowie CM 12 (LaB<sub>6</sub>-Kathode, 100 kV), CM 20 FEG (W-Kathode, 200 kV) und CM 30 TEM/STEM (LaB<sub>6</sub>-Kathode, 300 kV) der Firma *Philips* verwendet. TEM-Grids (300 mesh, kohlebedampft) wurden von der Firma *Plano* bezogen. Als Referenzsubstanz für die Elektronenbeugung wurde mikrokristallines TiCl<sub>3</sub>-Pulver verwendet. Zur Kalibration hochaufgelöster TEM-Aufnahmen dienten Gold-NP. TEM-EDX-Spektren am CM 30 TEM/STEM wurden mit einem EDX-System der Firma *EDAX* (Si/Li-Detektor) aufgenommen. TEM- und EDX-Linescan-Messungen am CM 20 FEG wurden von Dr. Andreas Berger am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle/Saale durchgeführt. Zur Probenpräparation wurden 10 µL einer wässrigen oder ethanolschen Suspension der Probesubstanzen auf ein TEM-Grid getropft.

#### 8.4.5 Rasterelektronenmikroskopie

REM-Aufnahmen wurden mit einem Gerät des Typs Leo Gemini der Firma *Zeiss* angefertigt (W-Kathode, 5-30 kV). REM-EDX-Untersuchungen erfolgten am Leo Gemini mit einem EDX-System der Firma *Oxford Instruments*. Proben wurden mithilfe von Graphit-Pads oder Silber-Leitlack auf Aluminiumprobenstellern befestigt. Probensteller, Graphitpads und Leit-Silber wurden von der Firma *Plano* bezogen.

#### 8.4.6 Röntgenpulverdiffraktometrie

RPD-Aufnahmen erfolgten mit einem STADI P Transmissionpulverdiffraktometer der Firma *STOE* sowie mit einem *Philips* PW 1700 und einem Gerät des Typs X'Pert der Firma *Panalytical* in Theta/2Theta-Geometrie (alle Cu K<sub>α</sub>-Strahlung). Die Proben wurden im ersten Fall mit einem Klebstoff auf einer Trägerfolie verrieben. In beiden anderen Fällen erfolgte die Präparation durch Dispersion der Proben auf einem einkristallinen Si-Träger. Dünne Gold-Filme auf AAO-Membranen wurden mit doppelseitigem Klebeband in der Vertiefung eines Aluminiumträgers befestigt.

### 8.4.7 Raman-Spektroskopie

Raman-Spektroskopie an Goldmesitylen, PS-b-PiMMA und Au@PS-b-PiMMA-Nanofasern in AAO wurde von *Dr. Holger Lange* vom Institut für Festkörperphysik (AG *Prof. Dr. Thomsen*) der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Zur Anregung wurde ein He-Ne-Laser mit einer Anregungswellenlänge von 633 nm verwendet. Der Fokusquerschnitt betrug  $4 \mu\text{m}^2$ . Der Fokus wurde ca.  $0,5 \mu\text{m}$  unter der Oberfläche der AAO-Membranen positioniert. Die Untersuchung des Goldmesitylen erfolgte separat mit einem Ar-Laser (351 nm). Das Raman-System bestand aus einem *LabRam HR* Konfokal-Raman-Mikroskop (100er Objektiv) mit Bandpass und *Notch*-Filter, einem *Single-grating* Spektrometer und einer Peltier-gekühlten CCD mit einem Strahlengang in Rückstreugeometrie. Die Untersuchung der kompositischen Nanofasern erfolgte direkt nach der Präparation im AAO-Templat. Referenzspektren von PS-b-PiMMA und Goldmesitylen wurden an dünnen Filmen auf einem Silizium-Wafer aufgenommen.

### 8.4.8 Vis-Absorptionsspektroskopie

Die Durchführung der Vis-Absorptionsspektroskopie erfolgte durch *Eric Yau* in Kooperation mit *Marcel Dyrba* und *Dr. Paul Miclea* am Institut für Physik (AG *Prof. Dr. Wehrspohn*) der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Absorptionsspektren von Au@PS-PiMMA-Nanofasern wurden in Transmission an freigesetzten Nanofasern in wässriger Suspension sowie in Transmissions- und Reflexionsgeometrie an Nanofasern in AAO aufgenommen. Für Messungen in Suspension wurde zunächst das Aluminiumsubstrat mit *green dip* entfernt und anschließend die AAO-Membran in wässriger KOH (15 gew%) aufgelöst. Die mithilfe von Ultraschall in wässriger KOH suspendierten Nanofasern wurden in eine Küvette gefüllt und sofort charakterisiert. Für die Messung in AAO wurde das Aluminiumsubstrat mit *green dip* entfernt. In Transmissionsgeometrie wurde die AAO-Membran mit parallel zum Strahl orientierten Poren durchstrahlt. Bei Reflexion wurde in Theta/2Theta-Geometrie gemessen. Der parallel zu den Poren linear polarisierte Strahl wurde auf eine Bruchkante der AAO-Membran fokussiert. Der spektroskopische Aufbau bestand aus einer 75 W Halogenlampe, einem Monochromator des Typs iHR 550 der Firma *Horiba Scientific* mit einer Brennweite von 0,55 m und einem Hochgeschwindigkeits-Silizium-Detektor DET 110 der Firma *Thorlabs*, gekoppelt mit einem SR830 *Lock-in*-Verstärker der Firma *Stanford Research*.

#### 8.4.9 Simulationen von Extinktionsspektren

Simulationen der Lichtabsorption von Au@PS-b-P<sup>i</sup>MMA-Kompositnanofasern wurden von *Dr. Paul Miclea* vom Institut für Physik (AG *Prof. Dr. Wehrspohn*) der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg durchgeführt. Die Transmissionsspektren der Polymerfasern in Suspension wurden mit einer modifizierten Version des *Xu-Codes* simuliert.<sup>177,178</sup> Die dielektrischen Funktionen wurden bei *Palik* entnommen.<sup>262</sup>

#### 8.4.10 Upconversion-Fluoreszenzspektroskopie

UC-Fluoreszenzspektroskopie an mikrokristallinem Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und an Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoröhren wurde von *Dr. Holger Lange* und *Stefan Werner* vom Institut für Festkörperphysik (AG *Prof. Dr. Thomsen*) der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Die Nanoröhren wurden aus ethanolischer Suspension auf Si-Wafern abgeschieden. Mikrokristallines Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde mit 90 gew% Kaliumbromid zu einem ca. 2 mm dicken Pressling mit einem Durchmesser von 1 cm gepresst. Anregung erfolgte mit einem gepulsten Ti-Saphir-Laser mit einer Pulslänge von 2 ps bei 815 nm. Detektion erfolgte mit einem *Mc Pherson* Doppel-Monochromatorsystem und einem Peltier-gekühlten GaAs-Detektor in Reflexionsgeometrie.

#### 8.4.11 Thermoanalyse-Methoden

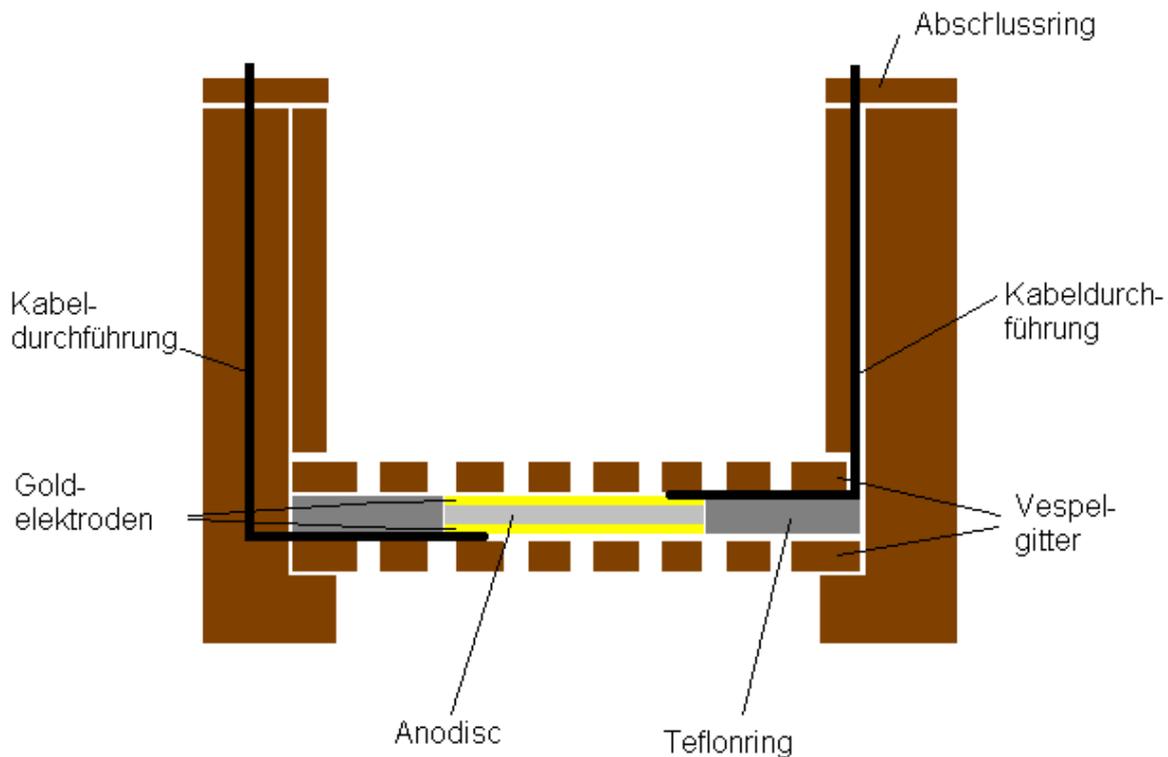
Thermogravimetrische Analysen wurden mit einem Gerät des Typs TG 209 cell der Firma *Netzsch* in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. DSC-Messungen erfolgten ebenfalls in Stickstoffatmosphäre an einem *Netzsch* DSC 404 C-Calorimeter. Etwa 10 - 15 mg einer Probe wurden feingemörsert und in Korundtiegel eingewogen.

#### 8.4.12 Charakterisierung der AAO-Feuchtesensoren

Die Untersuchung von goldbeschichteten Anodisc<sup>TM</sup>-Membranen als Feuchtesensoren erfolgte durch *Alexander Weiß* in Kooperation mit *Dr. Tilman Sauerwald* am Institut für Angewandte Physik (AG *Prof. Dr. Kohl*) der Justus-Liebig-Universität Gießen.

### Sensorgehäuse

Das Schema in Abb. 8.1 zeigt den Aufbau des Sensorgehäuses.



**Abbildung 8.1: Schematischer Aufbau des Sensorgehäuses.**

Das Gehäuse besteht aus Vespel, einem bis 150 °C formstabilen Kunststoff der Firma *DuPont*. Der äußere Zylinder ist 20 mm hoch und hat einen Innendurchmesser von 23 mm. Das Sensorelement ist zwischen zwei Gittern befestigt und wird zusätzlich durch einen Teflonring in Position gehalten. Zur Verkabelung wurden von beiden Seiten Kabellitzen auf die Goldfilme des Sensorelements aufgedrückt. Die 70 cm langen Kabel sind mit Teflon ummantelt und bis zu einer Temperatur von 260 °C beständig.

### Messaufbau

Insgesamt wurden drei verschiedene Messaufbauten zur Charakterisierung der AAO-Membranen eingesetzt (Aufbau 1-3). In allen drei Aufbauten wurde das Sensorgehäuse in einem Röhrenofen des Typs *Horst HAT MC1* platziert und somit (neben Messungen bei RT) auf die Messtemperaturen von 75 °C und 100 °C erwärmt. Temperaturmessungen erfolgten mit einem Thermoelement an einem Plus VC920-Multimeter der Firma *Voltcraft*. Die Messungen der Kapazität erfolgten mit einem Impedanzspektrometer des Typs Si 1260 der Firma *Solatron*.

In Aufbau 1 wurde die Feuchte mithilfe eines Tauchrohrs mit Perlator in einem 1 L-Rundkolben erzeugt. Das Wasser darin wurde mit einer Laborheizplatte temperiert. Der Kolben wurde dazu in einem mit Wasser gefüllten Metallzylinder auf der Heizplatte befestigt. Die Verbindung zwischen Kolben und Ofen wurde durch ein Glasrohr hergestellt, welches mit einem Heizband auf Temperaturen oberhalb der Wassertemperatur erwärmt wurde. Mithilfe einer Druckluftversorgung wurde ein Gasfluss von 200 mL/min durch den Perlator erzeugt. Die Temperatur des Wassers zur Feuchterzeugung betrug in Aufbau 1  $92 \pm 3$  °C. Abb. 8.2 zeigt eine Aufnahme von Aufbau 1.

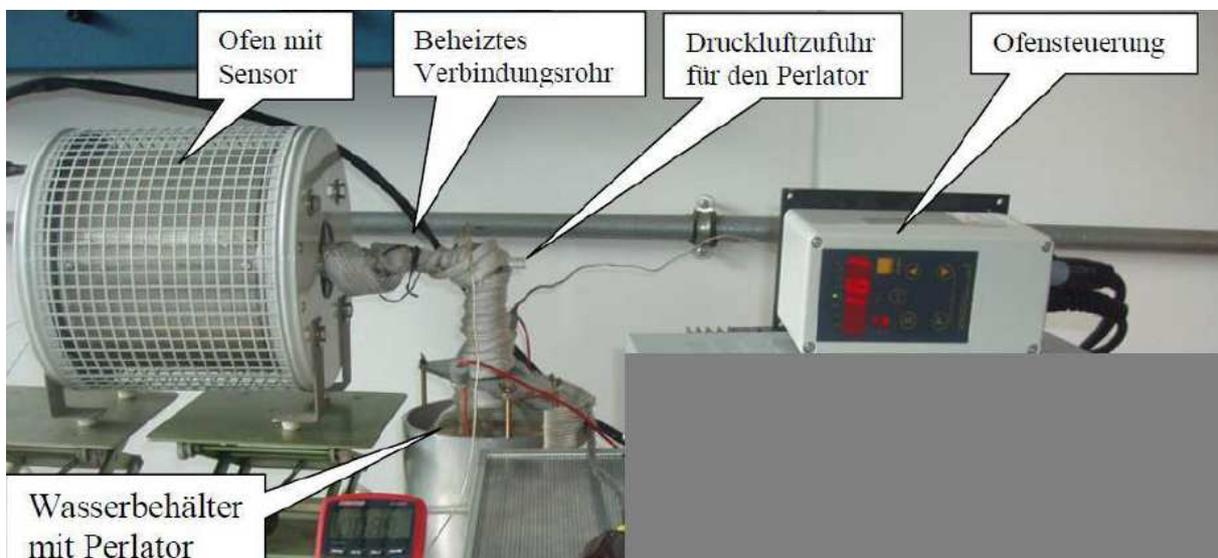


Abbildung 8.2: Aufbau 1.

Aufbau 2 diente der Erzeugung verschiedener relativer Feuchten. Daher wurde ein Gasmischer eingesetzt. Feuchte Luft wurde in einer Gaswaschflasche bei RT erzeugt, in einem Block mit trockener Luft gemischt und an den Sensor weitergeleitet. Die Regulierung

der Luftzufuhr erfolgte über zwei Masseflussregler, die über das Programm LabView angesteuert wurden. Der Gasfluss betrug 200 mL/min.

In Aufbau 3 wurden wiederum verschiedene relative Feuchten durch den Einsatz eines Gasmischers erzeugt. Zudem wurde feuchte Luft bei einer gegenüber Aufbau 2 erhöhten Wassertemperatur von 62 °C generiert. Dazu diente wiederum ein Tauchrohr mit Perlator in einem 2 L-Dreihalsrundkolben. Der Kolben wurde durch eine Gehäuseheizhaube des Typs Isopad<sup>®</sup> LG2/ER der Firma Wisag beheizt. Feuchte und trockene Luft wurden über Silikonschläuche zu einem T-Stück geleitet, dort gemischt und über einen Sensirion SHT Referenzsensor zum Ofen mit AAO-Sensor geleitet. Die gesamte Schlauchführung, sowohl für die feuchte als auch für die trockene und später gemischte Luft, wurde mit einem Heizband des Typs Horst HBSIE erwärmt. Schlauchführung und Heizband wurden in Aluminiumfolie gewickelt. Die Temperatur innerhalb der Folie wurde mit einem Thermoelement gemessen und über einen Eurotherm PID Temperatur Controller geregelt. Die Temperaturen in der Gasführung wurden auf Werte knapp unterhalb der Ofentemperatur und von maximal 100 °C am Referenzsensor eingestellt. Eine Aufnahme von Aufbau 3 ist in Abb. 8.3 gezeigt.

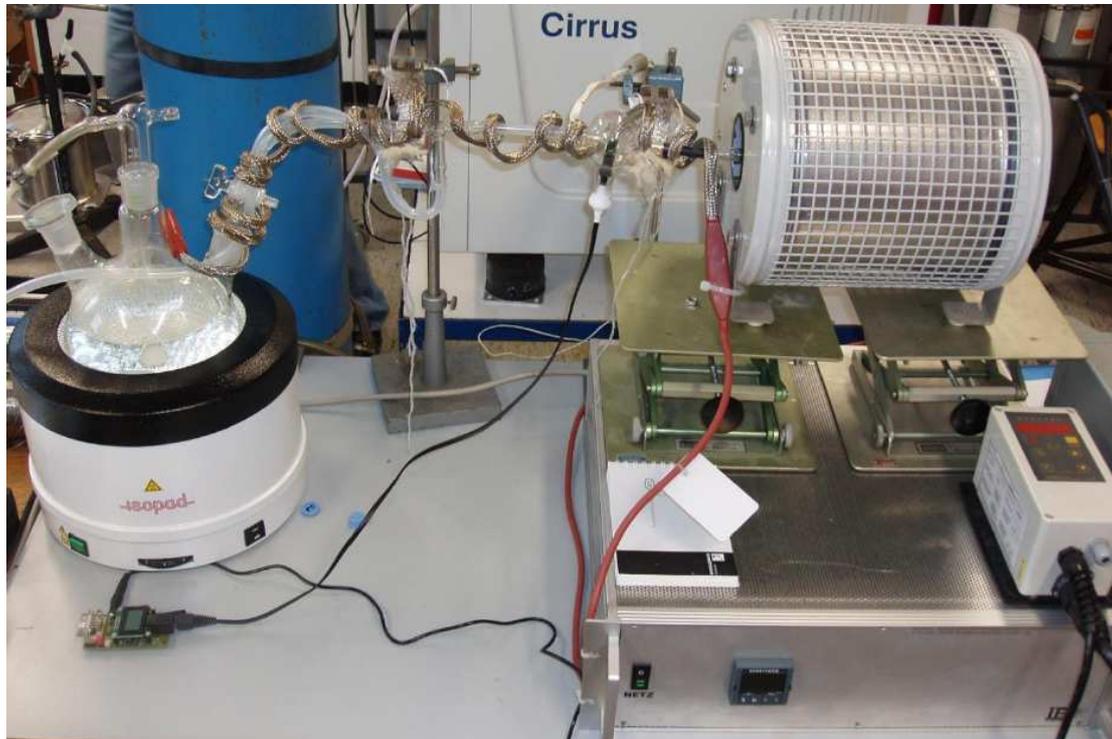


Abbildung 8. 3: Aufbau 3 vor Umhüllung der Schlauchführung mit Aluminiumfolie.

*Messprogramm*

Bei den Messungen wurde kontinuierlich alle 2 min ein sogenannter *Frequenzsweep* durchfahren. Dabei wurde die Frequenz zwischen 1 Hz bis 100 kHz jeweils um den Faktor 1,4 erhöht.

Änderungen des Anteils an feuchter Luft in Aufbau 2 und Aufbau 3 erfolgten von 0 % bis 100 % in 10 %-Schritten. Aufgrund der unterschiedlichen Wassertemperaturen bei der Erzeugung feuchter Luft ergaben sich in Aufbau 2 und 3 verschiedene maximal erreichbare relative Feuchten. Es wurde davon ausgegangen, dass die relative Feuchte der Luft nach dem Durchströmen des Wassers annähernd 100 % beträgt. In Tab. 8.1 und 8.2 sind die maximal erreichbaren relativen Feuchten bei verschiedenen Sensor- bzw. Ofentemperaturen dargestellt.

**Tabelle 8.1: Berechnete maximale relative Feuchten bei gegebenen Ofentemperaturen und einer Wassertemperatur von 25 °C (Aufbau 2, Dampfdruck 31,5 mbar).**

Ofentemperatur/°C	Dampfdruck/mbar	Relative Feuchte
25	31,5	100 %
75	385,6	8,1 %
150	5010,1	0,6 %

**Tabelle 8.2: Berechnete maximale relative Feuchten bei gegebenen Ofentemperaturen und einer Wassertemperatur von 62 °C (Aufbau 3, Dampfdruck 218,5 mbar).**

Ofentemperatur/°C	Dampfdruck/mbar	Relative Feuchte
75	385,6	56,7 %
150	5010,1	4,3 %

Die Berechnung der Dampfdrücke und der daraus resultierenden relativen Feuchten bei verschiedenen Temperaturen erfolgte mit der empirischen Antoine-Gleichung:<sup>263</sup>

$$\log_{10}(P) = A - \frac{B}{T + C}.$$

**Gleichung 8.1**

P bezeichnet den Dampfdruck in bar und T die Temperatur in Kelvin. Die Parameter A, B und C sind empirische Konstanten, die nur für einen bestimmten Temperaturbereich Gültigkeit besitzen. Die hier eingesetzten Werte sind in Tab. 8.3 dargestellt. Die jeweiligen relativen

Feuchten ergeben sich aus dem Verhältnis des vorliegenden Wasserdampfdrucks und des Sättigungsdampfdrucks bei der jeweiligen Ofentemperatur.

**Tabelle 8.3: Antoine-Parameter für die relevanten Temperaturbereiche.**

Temperaturbereich	A	B	C
61 °C bis 90 °C	5,0768	1659,793	-45,854
106 °C bis 150 °C	3,55959	643,748	-198,043

## 9. Literatur

- (1) Zheng, N.; Fan, J.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6550-6551.
- (2) Puentes, V. F.; Zanchet, D.; Erdonmez, C. K.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12874-12880.
- (3) Gole, A.; Murphy, C. J. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3633-3640.
- (4) Alberius, P. C. A.; Frindell, K. L.; Hayward, R. C.; Kramer, E. J.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3284-3294.
- (5) Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* **1998**, *279*, 548-552.
- (6) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55-75.
- (7) Farhangfar, S.; Yang, R. B.; Pelletier, M.; Nielsch, K. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 325602.
- (8) Lin, S.; Chen, S.; Chen, Y.; Cheng, S. *J. Alloys Compd.* **2008**, *449*, 232-236.
- (9) Zhang, L.; Fang, Y.; Zhang, P. *Spectrochim. Acta, Part A* **2008**, *69*, 91-95.
- (10) Liu, L.; Zhou, W.; Xie, S.; Albrecht, O.; Nielsch, K. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *466*, 165-169.
- (11) Lee, J.; Farhangfar, S.; Lee, J.; Cagnon, L.; Scholz, R.; Gösele, U.; Nielsch, K. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 365701.
- (12) Popp, A.; Engstler, J.; Schneider, J. J. *Carbon* **2009**, *47*, 3208-3214.
- (13) Wu, Y.; Cheng, G.; Katsov, K.; Sides, S. W.; Wang, J.; Tang, J.; Fredrickson, G. H.; Moskovits, M.; Stucky, G. D. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 816-822.
- (14) Afzaal, M.; Ellwood, K.; Pickett, N. L.; O'Brien, P.; Raftery, J.; Waters, J. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1310-1315.
- (15) Shahid, M.; Mazhar, M.; Hamid, M.; O'Brien, P.; Malik, M. A.; Helliwell, M.; Raftery, J. *Dalton Trans.* **2009**, 5487.
- (16) Panneerselvam, A.; Malik, M. A.; Afzaal, M.; O'Brien, P.; Helliwell, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2420-2421.
- (17) Panneerselvam, A.; Nguyen, C. Q.; Malik, M. A.; O'Brien, P.; Raftery, J. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 419-427.
- (18) Celle, C.; Mouchet, C.; Rouvière, E.; Simonato, J.; Mariolle, D.; Chevalier, N.; Brioude, A. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 760-765.
- (19) Huang, H.; Ren, X.; Ye, X.; Guo, J.; Wang, Q.; Yang, Y.; Cai, S.; Huang, Y. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 64-68.

- 
- (20) Gao, P. X.; Wang, Z. L. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7534-7537.
- (21) Chen, Y.; Milenkovic, S.; Hassel, A. W. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 737-742.
- (22) Milenkovic, S.; Hassel, A. W.; Schneider, A. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 794-799.
- (23) Hassel, A. W.; Bello-Rodriguez, B.; Milenkovic, S.; Schneider, A. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 3033-3039.
- (24) Milenkovic, S.; Schneider, A.; Hassel, A. W. *Gold Bull.* **2007**, *39*, 185-191.
- (25) Hassel, A. W.; Smith, A. J.; Milenkovic, S. *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 1799-1804.
- (26) Brittman, S.; Smith, A. J.; Milenkovic, S.; Hassel, A. W. *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 265-1042.
- (27) Milenkovic, S.; Hassel, A. W. *Phys. Status Solidi A* **2009**, *206*, 455-461.
- (28) Sieradzki, K. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 2868-2872.
- (29) Pickering, H. W.; Wagner, C. *J. Electrochem. Soc.* **1967**, *114*, 698-706.
- (30) Erlebacher, J.; Aziz, M. J.; Karma, A.; Dimitrov, N.; Sieradzki, K. *Nature* **2001**, *410*, 450-453.
- (31) Lu, X.; Au, L.; McLellan, J.; Li, Z.; Marquez, M.; Xia, Y. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1764-1769.
- (32) Qian, L. H.; Chen, M. W. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 083105.
- (33) Sieradzki, K.; Corderman, R. R.; Shukla, K.; Newman, R. C. *Philos. Mag. A* **1989**, *59*, 713.
- (34) Zhang, S.; He, J.; Ji, X.; Su, Z.; Yang, S.; Zhu, T.; Zhao, X.; Tritt, T. *J. Electron. Mater.* **2009**, *38*, 1142-1147.
- (35) Koenderink, A. F.; de Waele, R.; Prangma, J. C.; Polman, A. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 201403.
- (36) Haynes, C. L.; McFarland, A. D.; Zhao, L.; Van Duyne, R. P.; Schatz, G. C.; Gunnarsson, L.; Prikulis, J.; Kasemo, B.; Kall, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7337-7342.
- (37) Murray, W. A.; Barnes, W. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3771-3782.
- (38) Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy*; Springer: New York, **1996**.
- (39) Reichelt, R.; Reimer, L. *Scanning Electron Microscopy*; 3rd ed.; Springer: Berlin, Heidelberg, **2010**.
- (40) <http://www.afmuniversity.org/Cover.html>. Stand: 2010-04-29 09:33:14
- (41) Chen, C. J. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*; illustrated edition.; Oxford University Press, USA, **1993**.
-

- 
- (42) Nanda, J.; Kuruvilla, B. A.; Sarma, D. D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 7473.
- (43) Berne, B. J.; Pecora, R. *Dynamic light scattering*; Courier Dover Publications, **2000**.
- (44) *Appl. Phys. B* **2001**, *73*.
- (45) Erk, C.; Caba, S. M.; Lange, H.; Werner, S.; Thomsen, C.; Steinhart, M.; Berger, A.; Schlecht, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3623-3627.
- (46) Haynes, C. L.; McFarland, A. D.; Van Duyne, R. P. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 338 A-346 A.
- (47) Diggle, J. W.; Downie, T. C.; Goulding, C. W. *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 365-405.
- (48) Keller, F.; Hunter, M. S.; Robinson, D. L. *J. Electrochem. Soc.* **1953**, *100*, 411-419.
- (49) Steinhart, M. In *Self-Assembled Nanomaterials II*; **2008**; pp. 123-187.
- (50) Fröba, M.; Scheld, W.; Gath, C.; Hoffmann, F. *Chem. Unserer Zeit* **2004**, *38*, 162-171.
- (51) Thompson, G. E.; Furneaux, R. C.; Wood, G. C.; Richardson, J. A.; Goode, J. S. *Nature* **1978**, *272*, 433-435.
- (52) Thompson, G. E.; Wood, G. C. *Nature* **1981**, *290*, 230-232.
- (53) Masuda, H.; Fukuda, K. *Science* **1995**, *268*, 1466-1468.
- (54) Masuda, H.; Hasegawa, F.; Ono, S. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L127-L130.
- (55) Masuda, H.; Yada, K.; Osaka, A. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **1998**, *37*, L1340-L1342.
- (56) Li, A. P.; Müller, F.; Birner, A.; Nielsch, K.; Gösele, U. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 6023.
- (57) Nielsch, K.; Choi, J.; Schwirn, K.; Wehrspohn, R. B.; Gosele, U. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 677-680.
- (58) Steinhart, M.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U.; Wendorff, J. H. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1356-1367.
- (59) Zhao, L.; Steinhart, M.; Yosef, M.; Lee, S. K.; Geppert, T.; Pippel, E.; Scholz, R.; Gösele, U.; Schlecht, S. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3-5.
- (60) Zhao, L.; Lu, T.; Yosef, M.; Steinhart, M.; Zacharias, M.; Gösele, U.; Schlecht, S. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6094-6096.
- (61) Zhao, L.; Yosef, M.; Pippel, E.; Hofmeister, H.; Steinhart, M.; Gösele, U.; Schlecht, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8042-8045.
- (62) Zhao, L.; Steinhart, M.; Gösele, U.; Schlecht, S. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1218-1221.
- (63) Zhao, L.; Yosef, M.; Steinhart, M.; Göring, P.; Hofmeister, H.; Gösele, U.; Schlecht, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 311-315.
- (64) Kuang, Q.; Lin, Z.; Lian, W.; Jiang, Z.; Xie, Z.; Huang, R.; Zheng, L. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 1236-1242.
- (65) Dersch, R.; Greiner, A.; Steinhart, M.; Wendorff, J. H. *Chem. Unserer Zeit* **2005**, *39*,
-

- 26-35.
- (66) Senkevich, J.; Wiegand, C.; Yang, G.; Lu, T. *Chem. Vap. Deposition* **2004**, *10*, 247-249.
- (67) Maneeprakorn, W.; Malik, M. A.; O'Brien, P. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2329.
- (68) Erk, C.; Rohner, C.; Schlecht, S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 3001-3004.
- (69) Tang, Q.; Yoon, S. M.; Yang, H. J.; Lee, Y.; Song, H. J.; Byon, H. R.; Choi, H. C. *Langmuir* **2006**, *22*, 2802-2805.
- (70) Arndt, S.; Aksu, Y.; Driess, M.; Schomäcker, R. *Catal. Lett.* **2009**, *131*, 258-265.
- (71) Beal, J. H. L.; Etchegoin, P. G.; Tilley, R. D. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3817-3821.
- (72) Yosef, M.; Schaper, A. K.; Froba, M.; Schlecht, S. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5890-5896.
- (73) Nomura, R.; Shimokawatoko, T.; Matsuda, H.; Baba, A. *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 51-54.
- (74) Winkler, H.; Devi, A.; Manz, A.; Wohlfart, A.; Rogge, W.; Fischer, R. *Phys. Status Solidi A* **2000**, *177*, 27-35.
- (75) Fischer, R. A.; Miehr, A.; Ambacher, O.; Metzger, T.; Born, E. *J. Cryst. Growth* **1997**, *170*, 139-143.
- (76) Foos, E. E.; Jouet, R. J.; Wells, R. L.; Rheingold, A. L.; Liable-Sands, L. M. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 45-52.
- (77) Meyer, E. M.; Gambarotta, S.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C. *Organometallics* **1989**, *8*, 1067-1079.
- (78) Bunge, S. D.; Boyle, T. J.; Headley, T. J. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 901-905.
- (79) Deng, Y.; Lv, Q.; Wu, S.; Zhan, S. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2497-2503.
- (80) Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. *Science* **2000**, *287*, 1989-1992.
- (81) Seligson, A. L.; Arnold, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8214-8220.
- (82) Labahn, D.; Bohnen, F. M.; Herbst-Irmer, R.; Pohl, E.; Stalke, D.; Roesky, H. W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 41-47.
- (83) Erk, C. Polymergestützte Nanostrukturierung von thermoelektrischem Bleiselenid und Bleitellurid ausgehend von Single-Source-Precursoren. Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2006**.
- (84) Erk, C.; Berger, A.; Wendorff, J. H.; Schlecht, S. In *6th European Conference on Thermoelectrics Paris 2008-Articles Proceeding*; Paris, **2008**; pp. P1-02-1 - P1-02-4.
- (85) Rohner, C. In-situ Diffraktometrie-Messungen an CdSe Nanopartikeln. Bachelorarbeit, Freie Universität Berlin, **2007**.

- (86) Buchholz, M. Synthese von kristallinem PbSe durch thermische Zersetzung eines Single-Source-Precursors. Aufklärung des Reaktionsverlaufes per DSC und Röntgenpulverdiffraktometrie. Bachelorarbeit, Freie Universität Berlin: Berlin, **2008**.
- (87) Dabbousi, B. O.; Bonasia, P. J.; Arnold, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3186-3188.
- (88) Messerschmidt, M. Partiiell geschützte Blockcopolymere zur Darstellung von Polymerfilmen mit strukturierbarer und modifizierbarer Morphologie. Dissertation, Technische Universität Dresden, **2006**.
- (89) BATES, F. S. *Science* **1991**, *251*, 898-905.
- (90) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525-557.
- (91) Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. M.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739-1758.
- (92) *Polymer Handbook*; Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A., Eds.; 4th ed.; Wiley: New York, **2003**.
- (93) Matyjaszewski, K.; Müller, A. H. E. *Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications*; 1st ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**.
- (94) Lopes, W. A.; Jaeger, H. M. *Nature* **2001**, *414*, 735-738.
- (95) Kim, B. J.; Bang, J.; Hawker, C. J.; Kramer, E. J. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4108-4114.
- (96) Lin, Y.; Boker, A.; He, J.; Sill, K.; Xiang, H.; Abetz, C.; Li, X.; Wang, J.; Emrick, T.; Long, S.; Wang, Q.; Balazs, A.; Russell, T. P. *Nature* **2005**, *434*, 55-59.
- (97) Wu, Y.; Livneh, T.; Zhang, Y. X.; Cheng, G.; Wang, J.; Tang, J.; Moskovits, M.; Stucky, G. D. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2337-2342.
- (98) Jin, K.; Yao, B.; Wang, N. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *409*, 172-176.
- (99) Cott, D. J.; Petkov, N.; Morris, M. A.; Platschek, B.; Bein, T.; Holmes, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3920-3921.
- (100) Lu, Q.; Gao, F.; Komarneni, S.; Mallouk, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8650-8651.
- (101) Steinhart, M.; Liang, C.; Lynn, G. W.; Gösele, U.; Dai, S. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2383-2385.
- (102) Pendry, J. B. *Science* **2004**, *306*, 1353-1355.
- (103) Xiang, H.; Shin, K.; Kim, T.; Moon, S. I.; McCarthy, T. J.; Russell, T. P. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1055-1056.
- (104) Yang, S.; Zhao, L.; Yu, C.; Zhou, X.; Tang, J.; Yuan, P.; Chen, D.; Zhao, D. *J. Am.*

- Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10460-10466.
- (105) Yang, Y.; Suzuki, M.; Fukui, H.; Shirai, H.; Hanabusa, K. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1324-1329.
- (106) Yang, Y.; Suzuki, M.; Owa, S.; Shirai, H.; Hanabusa, K. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1644-1650.
- (107) Ho, R.; Chiang, Y.; Tsai, C.; Lin, C.; Ko, B.; Huang, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2704-2705.
- (108) Kumaki, J.; Kawauchi, T.; Okoshi, K.; Kusanagi, H.; Yashima, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5348-5351.
- (109) Chiang, Y.; Ho, R.; Ko, B.; Lin, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7969-7972.
- (110) Wang, Y.; Wei, G.; Zhang, W.; Jiang, X.; Zheng, P.; Shi, L.; Dong, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *266*, 233-238.
- (111) Haes, A. J.; Hall, W. P.; Chang, L.; Klein, W. L.; Van Duyne, R. P. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1029-1034.
- (112) He, L.; Musick, M. D.; Nicewarner, S. R.; Salinas, F. G.; Benkovic, S. J.; Natan, M. J.; Keating, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9071-9077.
- (113) Sonnichsen, C.; Alivisatos, A. P. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 301-304.
- (114) Katz, E.; Willner, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6042-6108.
- (115) Elghanian, R.; Storhoff, J. J.; Mucic, R. C.; Letsinger, R. L.; Mirkin, C. A. *Science* **1997**, *277*, 1078-1081.
- (116) Riehemann, K.; Schneider, S.; Luger, T.; Godin, B.; Ferrari, M.; Fuchs, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 872-897.
- (117) Pissuwan, D.; Valenzuela, S. M.; Cortie, M. B. *Trends Biotechnol.* **2006**, *24*, 62-67.
- (118) Aussenegg, F.; Ditlbacher, H. *Phys. Unserer Zeit* **2006**, *37*, 220-226.
- (119) He, H.; Xie, C.; Ren, J. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 5951-5957.
- (120) Mie, G. *Ann. Phys., 4.Folge* **1908**, *25*, 377-445.
- (121) Kreibig, U. *Phys. Unserer Zeit* **2008**, *39*, 281-287.
- (122) Link, S.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8410-8426.
- (123) Sherry, L. J.; Chang, S.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P.; Wiley, B. J.; Xia, Y. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2034-2038.
- (124) Nehl, C. L.; Liao, H.; Hafner, J. H. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 683-688.
- (125) Hulteen, J. C.; Van Duyne, R. P. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1995**, *13*, 1553-1558.
- (126) Gunnarsson, L.; Rindzevicius, T.; Prikulis, J.; Kasemo, B.; Kall, M.; Zou, S.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1079-1087.

- 
- (127) Oldenburg, S. J.; Averitt, R. D.; Westcott, S. L.; Halas, N. J. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 288, 243-247.
- (128) Krenn, J. R.; Schider, G.; Rechberger, W.; Lamprecht, B.; Leitner, A.; Aussenegg, F. R.; Weeber, J. C. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 3379.
- (129) Oldenburg, S. J.; Jackson, J. B.; Westcott, S. L.; Halas, N. J. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 2897.
- (130) Oldenburg, S. J.; Hale, G. D.; Jackson, J. B.; Halas, N. J. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 1063.
- (131) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 668-677.
- (132) Futamata, M.; Maruyama, Y.; Ishikawa, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 7607-7617.
- (133) Grosjes, T.; Vial, A.; Barchiesi, D. *Opt. Express* **2005**, 13, 8483-8497.
- (134) Bravo-Abad, J.; Garcia-Vidal, F. J.; Martín-Moreno, L. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 227401.
- (135) Krenn, J. R.; Dereux, A.; Weeber, J. C.; Bourillot, E.; Lacroute, Y.; Goudonnet, J. P.; Schider, G.; Gotschy, W.; Leitner, A.; Aussenegg, F. R.; Girard, C. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 2590.
- (136) Shalaev, V. M.; Botet, R.; Jullien, R. *Phys. Rev. B* **1991**, 44, 12216.
- (137) Degiron, A.; Ebbesen, T. W. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **2005**, 7, S90-S96.
- (138) Rechberger, W.; Hohenau, A.; Leitner, A.; Krenn, J. R.; Lamprecht, B.; Aussenegg, F. R. *Opt. Commun.* **2003**, 220, 137-141.
- (139) Iqbal, M.; Chung, Y.; Tae, G. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 335-342.
- (140) Busbee, B.; Obare, S.; Murphy, C. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 414-416.
- (141) Sardar, R.; Shumaker-Parry, J. S. *Nano Lett.* **2008**, 8, 731-736.
- (142) Kim, F.; Sohn, K.; Wu, J.; Huang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14442-14443.
- (143) Bakshi, M. S.; Sachar, S.; Kaur, G.; Bhandari, P.; Kaur, G.; Biesinger, M. C.; Possmayer, F.; Petersen, N. O. *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8, 1713-1719.
- (144) Kou, X.; Zhang, S.; Yang, Z.; Tsung, C.; Stucky, G. D.; Sun, L.; Wang, J.; Yan, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6402-6404.
- (145) Sau, T. K.; Murphy, C. J. *Langmuir* **2004**, 20, 6414-6420.
- (146) Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1389-1393.
- (147) Chen, M.; Feng, Y.; Wang, X.; Li, T.; Zhang, J.; Qian, D. *Langmuir* **2007**, 23, 5296-5304.
- (148) Li, Z.; Tao, J.; Lu, X.; Zhu, Y.; Xia, Y. *Nano Lett.* **2008**, 8, 3052-3055.
-

- (149) Bartlett, P. N.; Baumberg, J. J.; Birkin, P. R.; Ghanem, M. A.; Netti, M. C. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2199-2208.
- (150) Sau, T. K.; Rogach, A. L. *Adv. Mater.* **2009**, DOI: 10.1002/adma.200901271.
- (151) Sau, T. K.; Rogach, A. L.; Jäckel, F.; Klar, T. A.; Feldmann, J. *Adv. Mater.* **2009**, DOI: 10.1002/adma.200902557.
- (152) Wu, L.; Shi, C.; Tian, L.; Zhu, J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 319-323.
- (153) Wu, M.; Kuga, S.; Huang, Y. *Langmuir* **2008**, *24*, 10494-10497.
- (154) Wagner, S. C.; Roskamp, M.; Colfen, H.; Bottcher, C.; Schlecht, S.; Koksche, B. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 46-51.
- (155) Sawitowski, T.; Miquel, Y.; Heilmann, A.; Schmid, G. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 435-440.
- (156) Hu, M.; Chen, H.; Shen, C.; Hong, L.; Huang, B.; Chen, K.; Chen, L. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 102-106.
- (157) Courty, A.; Mermet, A.; Albouy, P. A.; Duval, E.; Pileni, M. P. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 395-398.
- (158) Henry, A.; Courty, A.; Pileni, M.; Albouy, P.; Israelachvili, J. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2000-2005.
- (159) Yin, Y.; Xia, Y. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 267-271.
- (160) Pileni, M. *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1498-1505.
- (161) Kalsin, A. M.; Fialkowski, M.; Paszewski, M.; Smoukov, S. K.; Bishop, K. J. M.; Grzybowski, B. A. *Science* **2006**, *312*, 420-424.
- (162) Ebbesen, T. W.; Lezec, H. J.; Ghaemi, H. F.; Thio, T.; Wolff, P. A. *Nature* **1998**, *391*, 667-669.
- (163) Maier, S. A.; Friedman, M. D.; Barclay, P. E.; Painter, O. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 071103.
- (164) Schmid, G. *Chem. Unserer Zeit* **2005**, *39*, 8-15.
- (165) Ditlbacher, H.; Lamprecht, B.; Leitner, A.; Aussenegg, F. R. *Opt. Lett.* **2000**, *25*, 563-565.
- (166) Panneerselvam, A.; Malik, M. A.; O'Brien, P.; Raftery, J. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3264-3269.
- (167) Lin, X. Z.; Teng, X.; Yang, H. *Langmuir* **2003**, *19*, 10081-10085.
- (168) Wiberg, N. *Holleman-Wiberg-Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 101st ed.; Walter de Gruyter: Berlin, New York, **1995**.
- (169) Ostwald, W. *Z. Phys. Chem.* **1897**, *12*, 289-330.

- (170) *Characteristic Raman frequencies of organic compounds*; Dollish, F. R.; Fateley, W. G.; Bentley, F. F., Eds.; Wiley: New York.
- (171) Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies - Tables and Charts*; 3rd ed.; Wiley: New York, **2004**.
- (172) Schrader, B.; Rademacher, P. *Compact Textbook of Organic Chemistry*; 3rd ed.; Walter de Gruyter: Berlin, New York, **2009**.
- (173) Anema, J. R.; Brolo, A. G.; Felten, A.; Bittencourt, C. *J. Raman. Spectrosc.* **2009**, DOI: 10.1002/jrs.2504.
- (174) Prasad, B. L. V.; Stoeva, S. I.; Sorensen, C. M.; Klabunde, K. J. *Langmuir* **2002**, *18*, 7515-7520.
- (175) Lin, X.; Sorensen, C.; Klabunde, K. *J. Nanopart. Res.* **2000**, *2*, 157-164.
- (176) Prasad, B. L. V.; Stoeva, S. I.; Sorensen, C. M.; Klabunde, K. J. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 935-942.
- (177) Xu, Y.; Gustavson, B. Å. *S. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2001**, *70*, 395-419.
- (178) Xu, Y.; Gustavson, B. Å. *S. Astrophys. J.* **1999**, *513*, 894-909.
- (179) Brooker, S.; Buijink, J. K.; Edelman, F. T. *Organometallics* **1991**, *10*, 25-26.
- (180) Hull, S.; Berastegui, P.; Eriksson, S. G.; Gardner, N. J. G. *J. Phys. Condens. Matter* **1998**, *10*, 8429-8446.
- (181) Boldrini, P.; Loopstra, B. O. *Acta Cryst.* **1967**, *22*, 744-745.
- (182) Alov, D. L.; Rybchenko, S. I. *J. Phys.: Condens. Matter* **1995**, *7*, 1475-1482.
- (183) Hull, S.; Keen, D. A. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 14837.
- (184) Samara, G. A. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 4529.
- (185) Hutchings, M. T.; Clausen, K.; Dickens, M. H.; Hayes, W.; Kjems, J. K.; Schnabel, P. G.; Smith, C. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1984**, *17*, 3903-3940.
- (186) Goff, J. P.; Hayes, W.; Hull, S.; Hutchings, M. T. *J. Phys. Condens. Matter* **1991**, *3*, 3677-3687.
- (187) Koto, K.; Schulz, H.; Huggins, R. A. *Solid State Ionics* **1980**, *1*, 355-365.
- (188) Jamieson, J. C.; Manghnani, M. H.; Matsui, T.; Ming, L. C. *J. Geophys. Res.* *91*, PP. 4643-4649.
- (189) Schmidt, E.; Vedam, K. *J. Phys. Chem. Solids* **1966**, *27*, 1563-1566.
- (190) Oberschmidt, J.; Lazarus, D. *Phys. Rev. B* **1980**, *21*, 2952.
- (191) Klement, J.; Cohen, L. H. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 1403-1405.
- (192) Kennedy, J. H.; Miles, R.; Hunter, J. *J. Electrochem. Soc.* **1973**, *120*, 1441-1446.
- (193) Davidson, P. J.; Harris, D. H.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**,

- 2268-2274.
- (194) Hegenbarth, S. Synthese von PbSe-Nanodrähten ausgehend von einem Single-Source-Precursor. Bachelorarbeit, Freie Universität Berlin: Berlin, **2007**.
- (195) Zhu, G.; Liu, P.; Hojamberdiev, M.; Zhou, J.; Huang, X. *J. Mat. Sci.* **2010**, *45*, 1846-1853.
- (196) Xu, K. *Mat. Lett.* **2008**, *62*, 4322-4324.
- (197) Sauka, Y. *J. Gen. Chem.* **1949**, *19*, 1453-1458.
- (198) Hammerschmidt, L.; Andrae, D.; Paulus, B., Freie Universität Berlin, Persönliche Mitteilung.
- (199) Auzel, F. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 139-174.
- (200) Auzel, F. *Proc. IEEE* **1973**, *61*, 758-786.
- (201) Wright, J. In *Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases*; **1976**; pp. 239-295.
- (202) Förster, T. *Ann. Phys.* **1948**, *2*, 55.
- (203) Trupke, T.; Shalav, A.; Richards, B.; Würfel, P.; Green, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 3327-3338.
- (204) Karmaoui, M.; Sá Ferreira, R. A.; Carlos, L. D.; Pinna, N. *Mater. Sci. Eng., C* **2007**, *27*, 1368-1371.
- (205) Karmaoui, M.; Sá Ferreira, R. A.; Mane, A. T.; Carlos, L. D.; Pinna, N. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4493-4499.
- (206) Wang, L.; Yan, R.; Huo, Z.; Wang, L.; Zeng, J.; Bao, J.; Wang, X.; Peng, Q.; Li, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6054-6057.
- (207) Trupke, T.; Green, M. A.; Würfel, P. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 4117-4122.
- (208) Strümpel, C.; McCann, M.; Beaucarne, G.; Arkhipov, V.; Slaoui, A.; Svrcek, V.; del Cañizo, C.; Tobias, I. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 238-249.
- (209) Timmerman D.; Izeddin I.; Stallinga P.; Yassievich I. N.; Gregorkiewicz T. *Nat. Photon.* **2008**, *2*, 105-109.
- (210) Wang, F.; Liu, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5642-5643.
- (211) Silver, J.; Martinez-Rubio, M. I.; Ireland, T. G.; Fern, G. R.; Withnall, R. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1548-1553.
- (212) Schäfer, H.; Ptacek, P.; Kömpe, K.; Haase, M. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1396-1400.
- (213) Schietinger, S.; Aichele, T.; Wang, H.; Nann, T.; Benson, O. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 134-138.
- (214) Kapoor, R.; Friend, C. S.; Biswas, A.; Prasad, P. N. *Opt. Lett.* **2000**, *25*, 338-340.

- (215) Mao, Y.; Huang, J. Y.; Ostroumov, R.; Wang, K. L.; Chang, J. P. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2278-2285.
- (216) Lakowicz, J. R. *Anal. Biochem.* **2001**, *298*, 1-24.
- (217) Glass, A. M.; Liao, P. F.; Bergman, J. G.; Olson, D. H. *Opt. Lett.* **1980**, *5*, 368-370.
- (218) Dulkeith, E.; Morteani, A. C.; Niedereichholz, T.; Klar, T. A.; Feldmann, J.; Levi, S. A.; van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N.; Müller, M.; Gittins, D. I. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 203002.
- (219) Verhagen, E.; Kuipers, L.; Polman, A. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 334-337.
- (220) Esteban, R.; Laroche, M.; Greffet, J. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 033107.
- (221) Mai, H.; Zhang, Y.; Si, R.; Yan, Z.; Sun, L.; You, L.; Yan, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6426-6436.
- (222) Li, X.; Li, Q.; Wang, J.; Li, J. *J. Lumin.* **2007**, *124*, 351-356.
- (223) Wang, X.; Sun, X.; Yu, D.; Zou, B.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1442-1445.
- (224) Wu, G. S.; Lin, Y.; Yuan, X. Y.; Xie, T.; Cheng, B. C.; Zhang, L. D. *Nanotechnology* **2004**, *15*, 568-571.
- (225) Lin, Z.; Kuang, Q.; Lian, W.; Jiang, Z.; Xie, Z.; Huang, R.; Zheng, L. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23007-23011.
- (226) Glaspell, G.; Anderson, J.; Wilkins, J. R.; El-Shall, M. S. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11527-11531.
- (227) Nelson, J. A.; Brant, E. L.; Wagner, M. J. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 688-693.
- (228) Mai, H.; Zhang, Y.; Sun, L.; Yan, C. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13730-13739.
- (229) Hoang, J.; T. Van, T.; Sawkar-Mathur, M.; Hoex, B.; Van de Sanden, M. C. M.; Kessels, W. M. M.; Ostroumov, R.; Wang, K. L.; Bargar, J. R.; Chang, J. P. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 123116-8.
- (230) Qi, Z.; Shi, C.; Zhang, W.; Zhang, W.; Hu, T. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 2857-2859.
- (231) Mao, Y.; Bargar, J.; Toney, M.; Chang, J. P. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 094316-8.
- (232) Tu Van, T.; Bargar, J. R.; Chang, J. P. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 023115-8.
- (233) Rüssel, C. *J. Non-Cryst. Solids* **1993**, *152*, 161-166.
- (234) Rillings, K.; Roberts, J. *Thermochim. Acta* **1974**, *10*, 269-277.
- (235) Roberts, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1087-1088.
- (236) Yang, S. G.; Li, T.; Huang, L. S.; Tang, T.; Zhang, J. R.; Gu, B. X.; Du, Y. W.; Shi, S. Z.; Lu, Y. N. *Phys. Lett. A* **2003**, *318*, 440-444.
- (237) Shalav, A.; Richards, B. S.; Trupke, T.; Kramer, K. W.; Gudel, H. U. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 013505-3.

- (238) Capobianco, J. A.; Vetrone, F.; Boyer, J. C.; Speghini, A.; Bettinelli, M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1181-1187.
- (239) Roskamp, M. Oberflächenfunktionalisierung von Nanopartikeln zur gezielten Wechselwirkung mit Biomolekülen. Dissertation, Freie Universität Berlin: Berlin, **2010**.
- (240) Zhao, X. S. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 623-625.
- (241) Lotz, A. Studien zur Nanostrukturierung von Aluminium-Oberflächen mittels elektrochemischer Methoden. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen: Gießen, **2009**.
- (242) <http://www.whatman.com>. Stand: 2010-04-20 14:07:12
- (243) Traversa, E. *Sens. Actuators, B* **1995**, *23*, 135-156.
- (244) Chen, Z.; Lu, C. *Sens. Lett.* **2005**, *3*, 274-295.
- (245) Varghese, O.; Gong, D.; Paulose, M.; Ong, K.; Grimes, C.; Dickey, E. *J. Mater. Res.* **2002**, *17*, 1162-1171.
- (246) Chatterjee, S.; Basu, S.; Chattopadhyay, D.; Mistry, K. K.; Sengupta, K. *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, *72*, 2792.
- (247) Geng, W.; Wang, R.; Li, X.; Zou, Y.; Zhang, T.; Tu, J.; He, Y.; Li, N. *Sens. Actuators, B* **2007**, *127*, 323-329.
- (248) Wagner, T.; Kohl, C.; Fröba, M.; Tiemann, M. *Sensors* **2006**, *6*, 318-323.
- (249) Li, L.; Sasaki, T.; Shimizu, Y.; Koshizaki, N. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15948-15954.
- (250) Weiß, A. Charakterisierung von mesoporösem Silica als kapazitiver Feuchtesensor. Einfluss von Materialfunktionalisierung und Herstellungsparametern der Sensoren. Bachelorarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen: Gießen, **2008**.
- (251) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319.
- (252) Wernecke, R. *Industrielle Feuchtemessung*; Wiley-VCH, **2003**.
- (253) Li, R.; Sieradzki, K. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1168.
- (254) Tulimieri, D. J.; Yoon, J.; Chan, M. H. W. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 121.
- (255) Sah, A.; Castricum, H.; Blik, A.; Blank, D.; ten Elshof, J. *J. Membr. Sci.* **2004**, *243*, 125-132.
- (256) Smuleac, V.; Butterfield, D.; Sikdar, S.; Varma, R.; Bhattacharyya, D. *J. Membr. Sci.* **2005**, *251*, 169-178.
- (257) Crawford, G. P.; Steele, L. M.; Ondris-Crawford, R.; Iannacchione, G. S.; Yeager, C. J.; Doane, J. W.; Finotello, D. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 7788-7796.

- (258) Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; 79th ed.; CRC-Press, **1998**.
- (259) Hübner, C. *Hochfrequente Materialfeuchtemessverfahren*; Hochschule Mannheim: Mannheim, **2007**.
- (260) Hawkins, R. T.; Lennarz, W. J.; Snyder, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3053-3059.
- (261) Gynane, M. J. S.; Harris, D. H.; Lappert, M. F.; Power, P. P.; Riviere, P.; Riviere-Baudet, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2004-2009.
- (262) Palik, E. *Handbook of Optical Constants of Solids: 1*; Academic Press Inc, **1985**.
- (263) <http://webbook.nist.gov/chemistry>. Stand: 2010-05-19 12:01:57

## 10 Anhang

### 10.1 Abbildungen

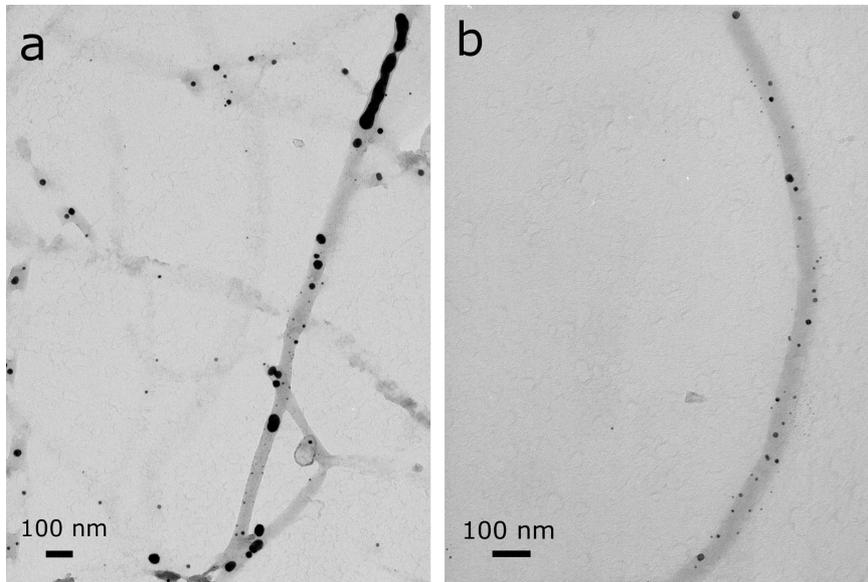


Abbildung 10.1: TEM-Aufnahmen von Gold-NP in PMMA-Fasern (a) und PS-Fasern (b).

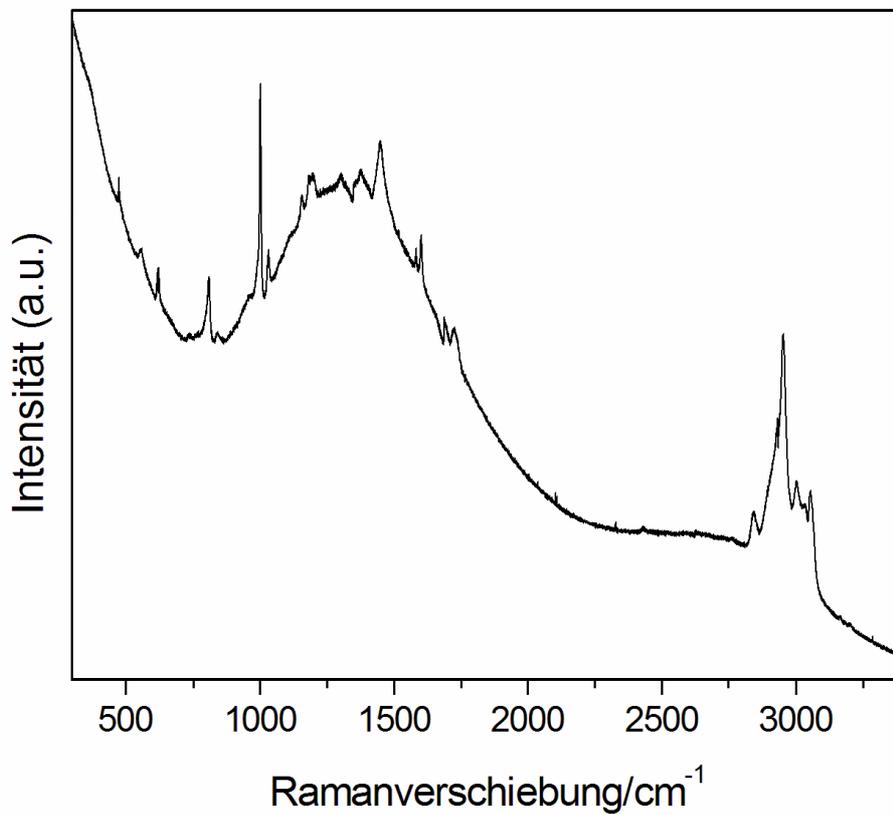


Abbildung 10.2: Ramanspektrum von PS(10.000)-b-P<sup>i</sup>MMA(46.000). Anregung mit 633 nm.

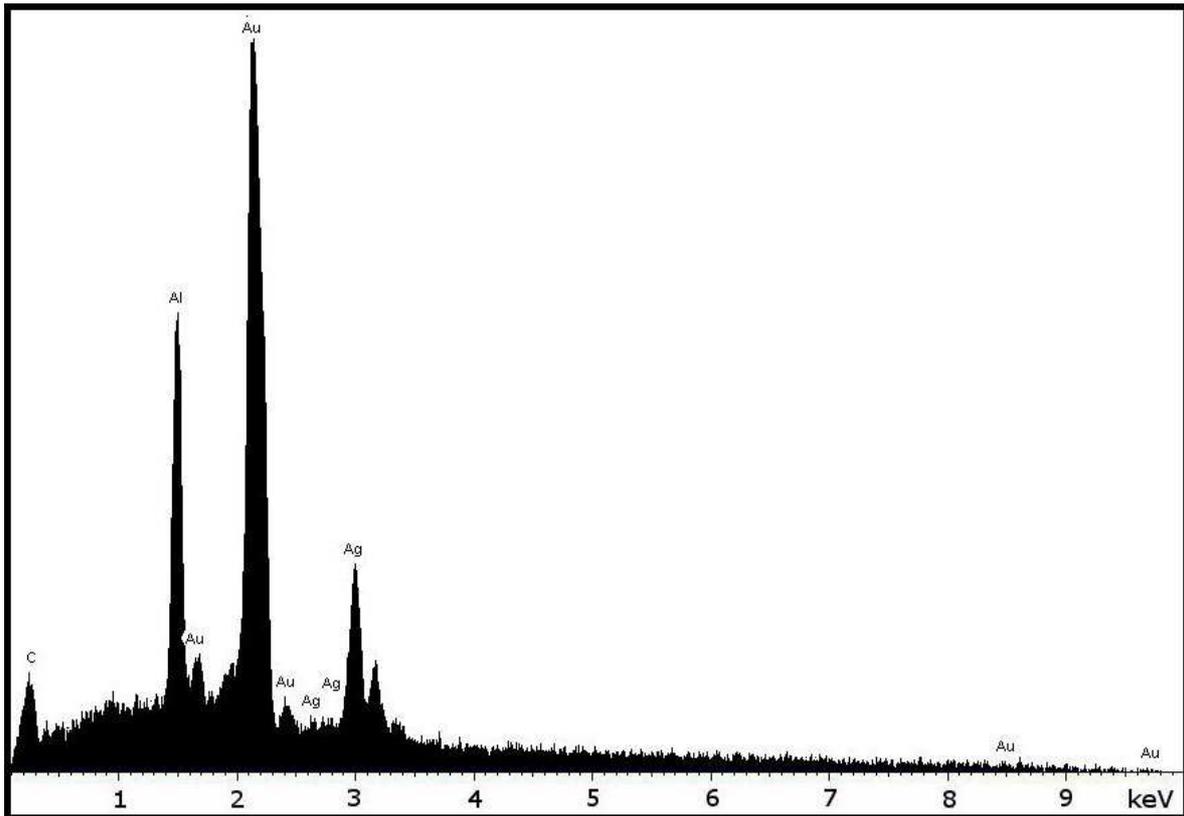


Abbildung 10.3: EDX-Spektrum eines 18 karätigen Blattgoldfilms auf AAO. Die Quantifizierung (bezogen auf Gold und Silber) ergibt: 63,5 at% Gold, 36,5 at% Silber.

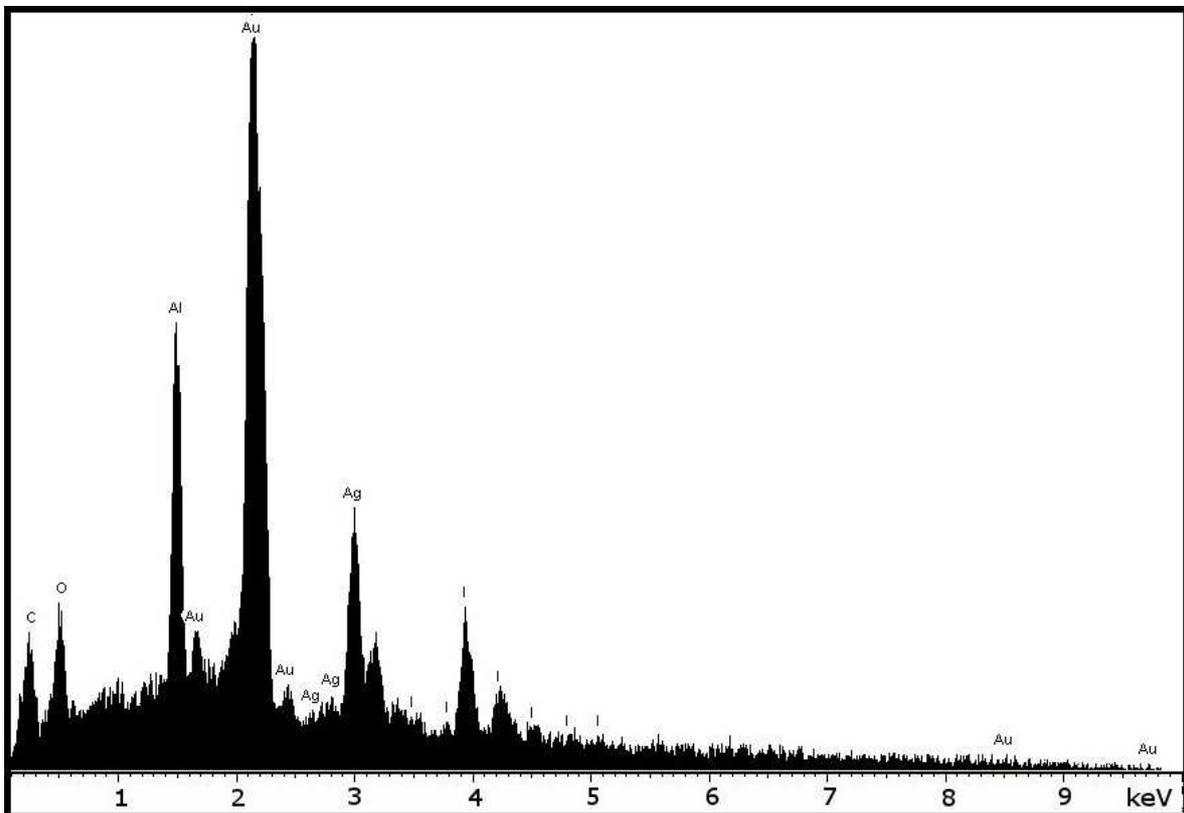


Abbildung 10.4: EDX-Spektrum eines 18 karätigen Blattgoldfilms auf AAO nach der Behandlung mit ethanolischer Iodlösung (0,1 M). Die Quantifizierung (bezogen auf Gold, Silber und Iod) ergibt: 43 at% Gold, 30 at% Silber und 27 at% Iod.

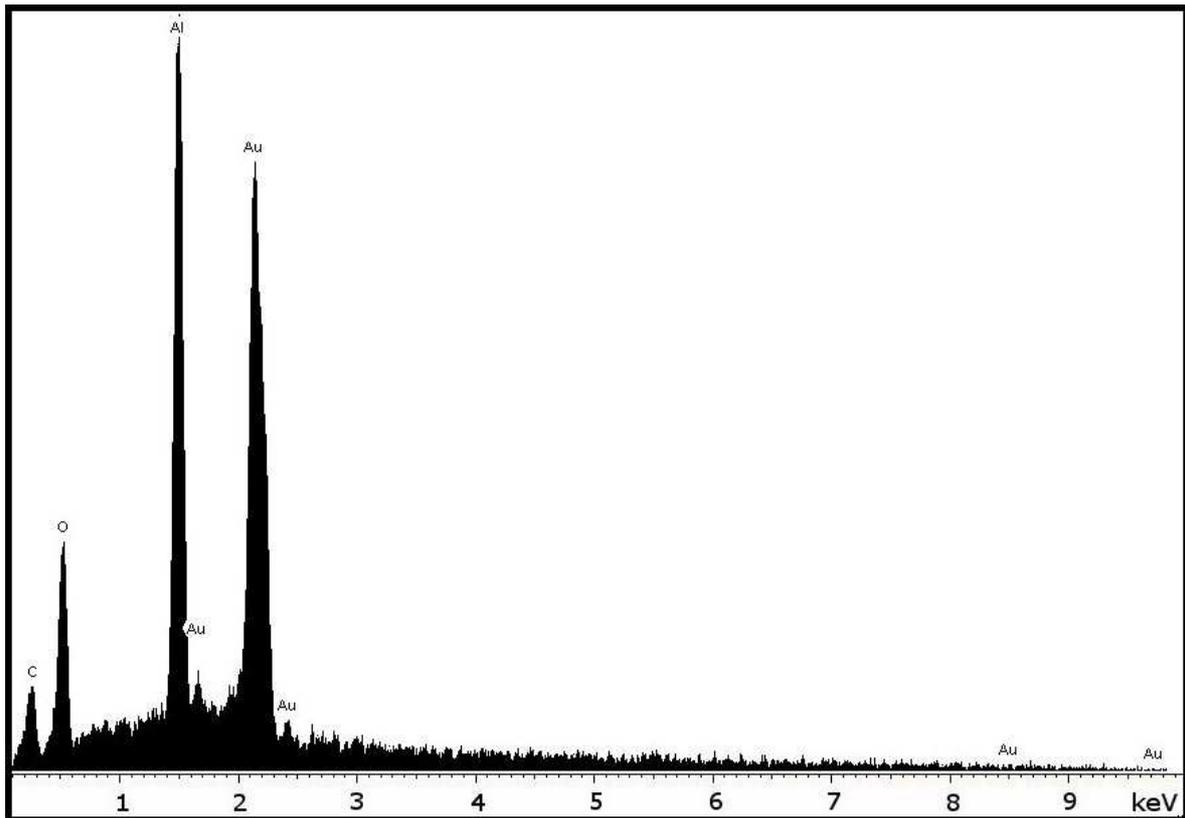


Abbildung 10.5: EDX-Spektrum eines 18 karätigen Blattgoldfilms auf AAO nach der Behandlung mit ethanolischer Iodlösung (0,1 M) und Natriumthiosulfatlösung.

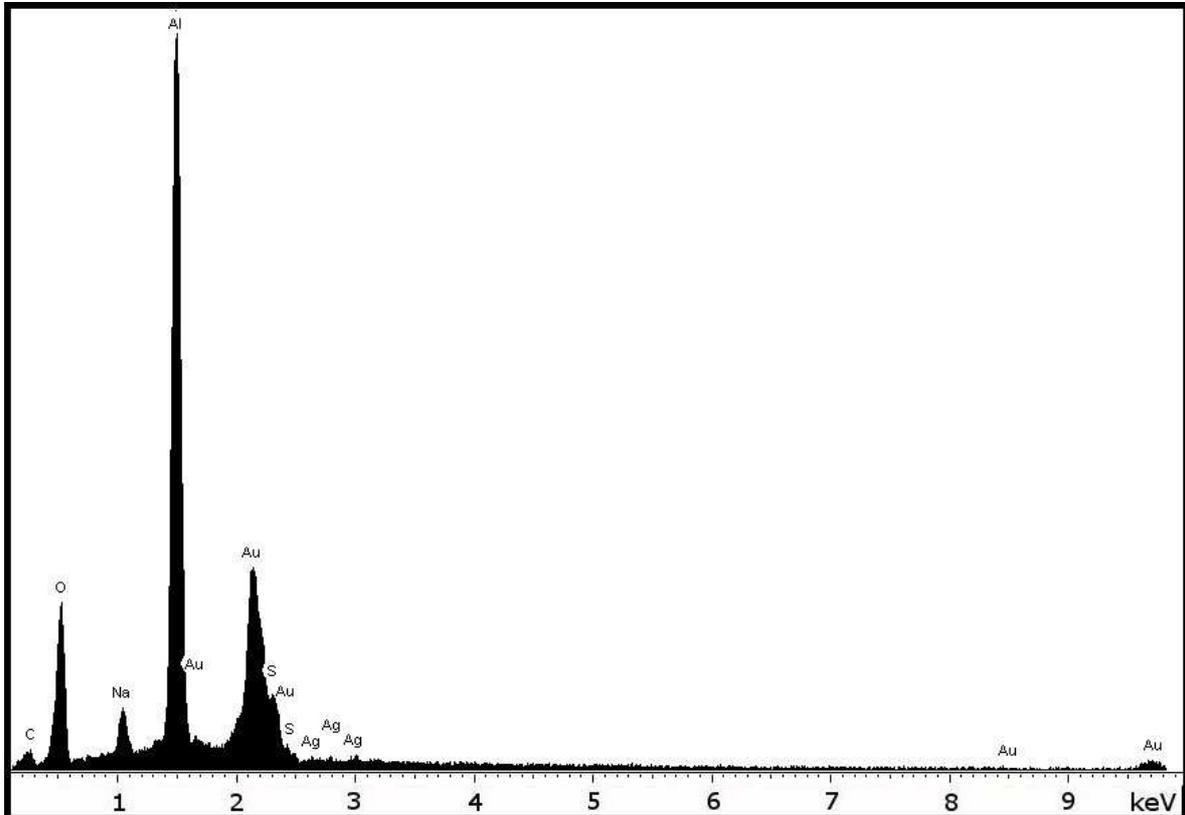


Abbildung 10.6: EDX-Spektrum eines 18 karätigen Blattgoldfilms auf AAO nach der Behandlung mit ethanolischer Iodlösung (0,05 M) und Natriumthiosulfatlösung. Emissionslinien von Natrium und Schwefel zeigen, dass Natriumthiosulfat noch nicht vollständig aus der Probe entfernt ist .

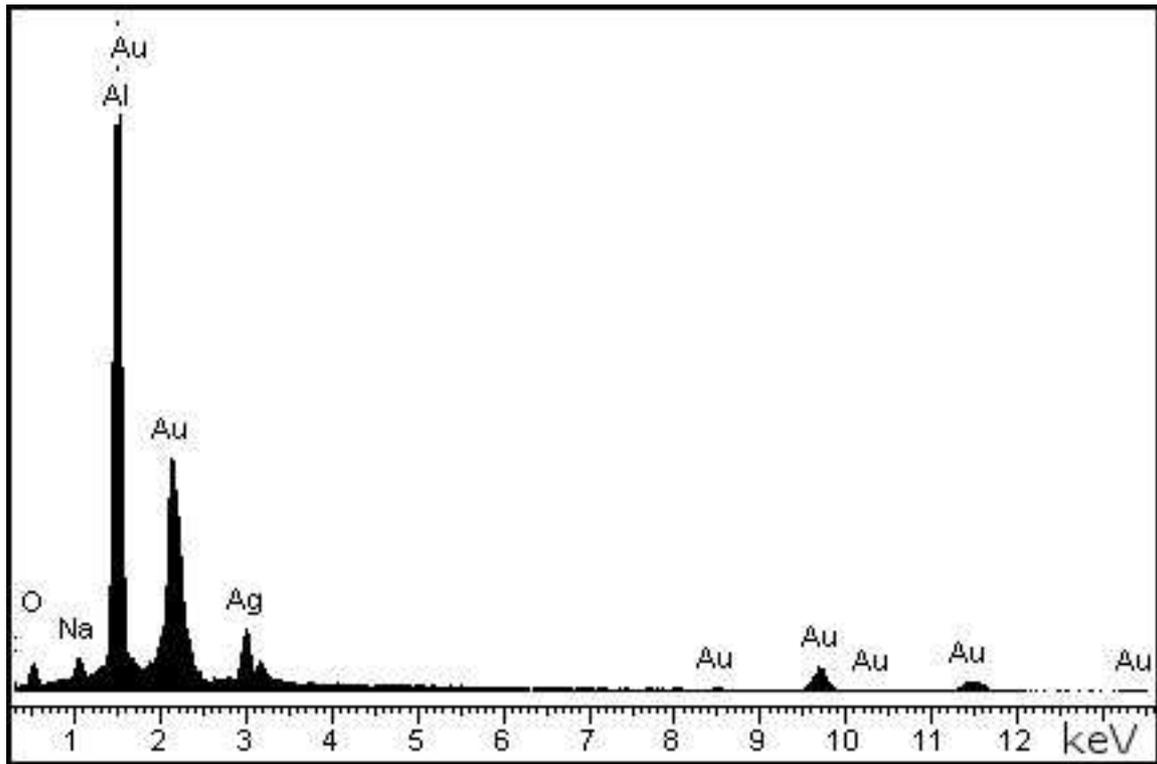


Abbildung 10.7: EDX-Spektrum eines 18 karätigen Blattgoldfilms auf AAO nach der Behandlung mit ethanolischer Iodlösung (0,01 M) und Natriumthiosulfatlösung. Die Quantifizierung (bezogen auf Gold und Silber) ergibt: 62,5 at% Gold und 37,5 at% Silber.

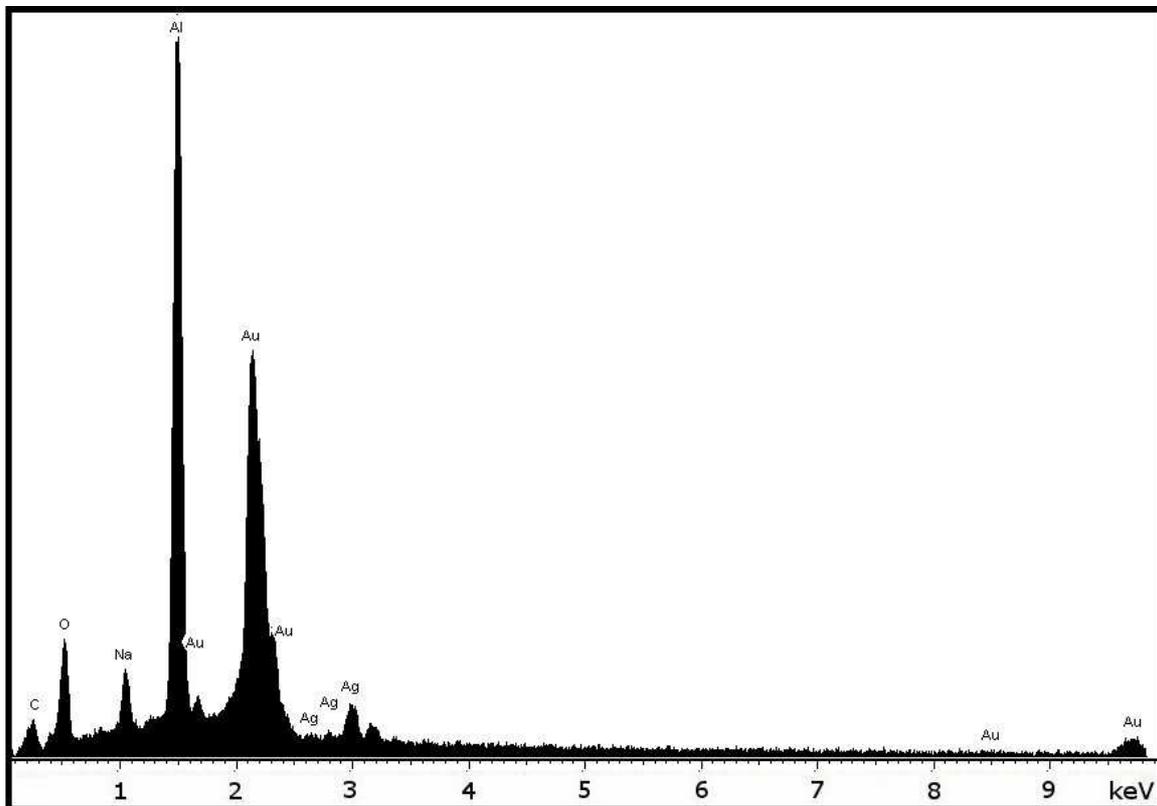


Abbildung 10.8: EDX-Spektrum eines 18 karätigen Blattgoldfilms auf AAO nach der Behandlung mit ethanolischer Iodlösung (0,05 M) und Natriumthiosulfatlösung. Die Iodlösung wurde durch die AAO-Poren mit der Unterseite des Goldfilms in Kontakt gebracht. Die Quantifizierung (bezogen auf Gold und Silber) ergibt: 78 at% Gold und 22 at% Silber.

## 10.2 Publikationen, Posterbeiträge, Vorträge

### *Publikationen*

- Christoph Erk, Christian Rohner, Sabine Schlecht: „Formation of Crystalline CdSe Particles from a Single-Source-Precursor according to Ostwald’s Rule“, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2008**, 634, 3001-3004.
- Christoph Erk, Andreas Berger, Joachim H. Wendorff, Sabine Schlecht: “Template assisted synthesis of nanoscale layers of lead selenide and lead telluride”, *6th European Conference on Thermoelectrics Paris 2008*-Articles Proceeding, P1-02-1-P1-02-4.
- Sabine Schlecht, Christoph Erk, Maেকে Yosef: “Nanoscale Zinc Antimonides: Synthesis and Phase Stability”, *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, 1693-1697.
- Christoph Erk, Sofia Martin, Caba, Holger Lange, Stefan Werner, Christian Thomsen, Martin Steinhart, Andreas Berger, Sabine Schlecht: „Thin-walled Er<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes showing up-converted fluorescence”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, 11, 3623-3627.

### *Posterbeiträge*

- “Single-Crystalline CdSe Nanostructures: From Primary Grains To Oriented Nanowires”, 2. DFG SPP 1165 Schwerpunkttreffen, Fulda **2007**.
- “Template-assisted synthesis of nanowires starting from molecular single-source-precursors”, Autumn School on Materials Science and Electron Microscopy 2007, Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin **2007**.
- „Templatgestützte Synthese von Gold-Polymer-Kompositnanodrähten“, Tag der Chemie 2008, Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin **2008**.

- „Template assisted synthesis of nanoscale layers of lead selenide and lead telluride“, European Conference on Thermoelectrics 2008, Paris **2008**.
- “Anodic Aluminium Oxide and Amphiphilic Block Copolymers as Templates in the Synthesis of Mesoporous and Complex Nanowires“, Materialforschungstag Mittelhessen 2009, Justus-Liebig-Universität Gießen, Gießen **2009**.

### *Vorträge*

- „Polymergestützte Nanostrukturierung von thermoelektrischem Bleiselenid und Bleitellurid ausgehend von Single-Source-Precursoren“, Feskörperseminar Hirschegg 2007, Hirschegg **2007**.
- “Single-Crystalline CdSe Nanostructures: From Primary Grains To Oriented Nanowires”, 2. DFG SPP 1165 Schwerpunkttreffen, Fulda **2007**.
- “Template-assisted synthesis of nanowires starting from molecular single-source-precursors”, 2. DFG SPP 1165 Mitarbeitertreffen, Norderney **2007**.
- „Templatgestützte Synthese von Gold-Blockcopolymer-Kompositnanodrähten“, Nanotage 2008, Berlin **2008**.
- „Optical properties of gold/block copolymer composite nanowires”, 3. DFG SPP 1165 Mitarbeitertreffen, Berlin **2009**.
- „Energy Up-conversion in erbiumdotierten Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoröhrchen“, Hemdsärmelkolloquium 2009, Marburg **2009**.
- „Synthese von nanoporösen Goldfilmen durch Entlegieren“, Nanotage 2009, Aachen **2009**.