

---

# Silbernanoteilchen auf Magnesiumoxid

Über den Vergleich von optischer Spektroskopie,  
Rasterkraftmikroskopie und  
Transmissionselektronenmikroskopie

---

Inauguraldissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt beim Fachbereich Naturwissenschaften  
der Universität Kassel von  
Dipl.-Phys. Matthias Alschinger

April 2006



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Physikalische Grundlagen und experimenteller Aufbau</b>	<b>9</b>
2.1	Grundlagen . . . . .	9
2.1.1	Herstellung von Nanoteilchen . . . . .	9
2.1.2	Optische Eigenschaften metallischer Nanoteilchen . . . . .	12
2.2	Experimenteller Aufbau und Probenpräparation . . . . .	16
2.2.1	Extinktionsaufbau . . . . .	19
2.2.2	Rasterkraftmikroskopie . . . . .	20
2.2.3	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Messungen und Ergebnisse</b>	<b>23</b>
3.1	Bestimmung der Teilchengröße mittels Rasterkraftmikroskopie . . . . .	23
3.2	Bestimmung der Teilchenform mittels optischer Charakterisierung . . . . .	28
3.2.1	Extinktionsspektroskopie . . . . .	29
3.2.2	Erweiterte Modellierung der optischen Spektren . . . . .	31
3.3	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Vergleich der verschiedenen Charakterisierungsmethoden</b>	<b>41</b>
4.1	Vergleich: Bestimmung der Teilchengröße . . . . .	41
4.2	Vergleich: Bestimmung der Teilchenform . . . . .	49
4.3	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	51
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>55</b>
	<b>Literatur</b>	<b>59</b>
	<b>Publikationen und Konferenzbeiträge</b>	<b>65</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>67</b>
	<b>Erklärung</b>	<b>69</b>



# 1 Einleitung

*„In the arts also glass is oftentimes coloured ruby by gold; I think that the glass in this state derives its colour from diffused divided gold; and [...] the colours are not due to any gold dissolved but to solid and diffused particles.“*

Michael Faraday, 1857 [1].

Obwohl die Techniken zum Färben von Gläsern durch Zusatz verschiedener Metalle, wie z.B. Gold und Silber, schon seit vielen Jahrhunderten bekannt waren, hatte erst 1857 der britische Physiker Michael Faraday erkannt, dass amikroskopisch kleine Partikel der Metalle die Ursache der Farbgebung waren. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts gelang es dann Gustav Mie, basierend auf der Maxwellschen Theorie der Elektrodynamik, eine allgemeine Theorie der Optik kleiner Teilchen abzuleiten [2]. Die Ergebnisse von Mie haben nichts von ihrer Relevanz eingebüßt und werden auch heute noch häufig zur Berechnung der optischen Eigenschaften von Nanoteilchen verwendet. Daher ist es kaum verwunderlich, dass Gustav Mie auf Grund dieser Arbeit zu den am häufigsten zitierten Autoren auf dem Gebiet der Physik zählt [3].

Es ist mittlerweile allgemein akzeptiert, dass die Nanotechnologie eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts sein wird [4]. Da die physikalischen Eigenschaften von Nanomaterialien sehr empfindlich von deren Dimension, d.h. Größe und Form, abhängen, ist es besonders wichtig, sie genau zu charakterisieren, wozu entsprechende Verfahren notwendig sind. Diese unterscheiden sich u.U. stark hinsichtlich Einfachheit in der Anwendung sowie Verfügbarkeit. Dabei liefert die Transmissionselektronenmikroskopie [5–8] die genauesten Ergebnisse im Vergleich zu anderen bildgebenden Verfahren. Allerdings ist der Anschaffungspreis entsprechender Mikroskope sehr hoch, und sie sind nicht an allen Forschungseinrichtungen vorhanden. Deswegen ist es notwendig, andere geeignete Verfahren zur Charakterisierung der Nanostrukturen zu haben. Hierzu bieten sich insbesondere die Rasterkraftmikroskopie und die optische Spektroskopie an. Dabei ist es hilfreich, die Verlässlichkeit der anderen Methoden anhand der aus der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) gewonnenen Daten zu überprüfen.

In der Tat beschäftigte sich bereits eine der ersten TEM-Untersuchungen nach der Erfindung des Elektronenmikroskops mit der Abbildung von Goldnanoteil-

chen [9]. Möchte man Nanoteilchen auf Oberflächen vollständig charakterisieren, ist es nötig, Aufsicht- und Querschnittsaufnahmen der Partikel mit dem TEM zu erstellen. Vor allem wenn es sich bei den Teilchen um oblate Rotationsellipsoide handelt, sind in solchen Aufnahmen alle wichtigen Informationen enthalten. Allerdings sind diese nur nach einer sehr aufwendigen Probenpräparation [10] oder bei Verwendung spezieller Substrate möglich [11–13], beispielsweise Nanowürfel, Nanoprismen oder Nanokugeln aus dielektrischen Materialien. Letztere wurden in der vorliegenden Arbeit verwendet, da diese den Vorteil bieten, dass auf eine aufwendige Probenpräparation verzichtet werden kann, die unter Umständen zu einer Veränderung der Teilchenmorphologie führt. Bei Untersuchungen mit dem TEM wird häufig wegen der sehr aufwändigen Probenpräparation auf Querschnittsbilder der Nanoteilchen verzichtet, was aber zur vollständigen Charakterisierung der Teilchenform eigentlich unerlässlich ist.

Die Rastersondenmikroskopie hat den Vorteil, dass auf eine komplizierte Probenpräparation weitestgehend verzichtet werden kann. Allerdings kann hiermit lediglich die Probentopographie untersucht, dreidimensionale Abbildungen können nicht erstellt werden. Von den Rastersondentechniken bietet die Rastertunnelmikroskopie die höchste Auflösung. Allerdings unterliegt deren Anwendung der Einschränkung, dass hierfür ein elektrisch leitendes Substrat benötigt wird. Für Nanoteilchen auf dielektrischen Substraten ist daher die Rasterkraftmikroskopie besser geeignet. Hierbei ist jedoch die nicht zu vermeidende Faltung von Spitzenform und Teilchenform zu beachten, was zu einer deutlich zu großen Bestimmung der Dimensionen von Nanostrukturen führt [14]. Dennoch können mit diesen Methoden äußerst detaillierte Untersuchungen zur Adsorption und zum Wachstum, vor allem an Metallclustern, durchgeführt werden [15, 16].

Andererseits können auf Grund der Formabhängigkeit der optischen Eigenschaften metallischer Nanoteilchen durch Vergleich der gemessenen mit modellierten optischen Spektren Rückschlüsse auf die Form der Teilchen<sup>1</sup> gezogen werden [17–20]. Die optischen Eigenschaften basieren auf kollektiven Schwingungen der Leitungsbandelektronen, die durch Licht angeregt werden [21, 22], die sog. lokalisierten Oberflächenplasmonen<sup>2</sup>. Diese sind auch heute noch Gegenstand zahlrei-

---

<sup>1</sup>In der Literatur existieren mehrere unterschiedliche Begriffe für Teilchen mit Abmessungen im Nanometerbereich. In dieser Arbeit werden die Begriffe Nanoteilchen, Teilchen und Partikel synonym für eben solche Systeme verwendet. Hingegen wird mit dem Begriff Cluster ein System bestehend aus einer geringen Anzahl von Atomen oder Molekülen bezeichnet. Eine besondere Eigenart von Clustern ist es, dass sich deren physikalischen Eigenschaften durch Hinzufügen oder Entfernen einzelner Atome oder Moleküle drastisch ändern können, was entsprechend der o.g. Definition für Nanoteilchen im Allgemeinen nicht gilt.

<sup>2</sup>Auch an der Oberfläche eines Festkörpers können Plasmonen angeregt werden, die ebenfalls häufig als Oberflächenplasmonen bezeichnet werden [23]. Jedoch handelt es sich dabei um eine fortlaufende Elektronenwelle, während es sich bei den lokalisierten Oberflächenplasmonen um Elektronenschwingungen handelt, bei denen die Elektronen an das Nanoteilchen

cher theoretischer und experimenteller Untersuchungen. So werden beispielsweise die optischen Eigenschaften von Nanoteilchen mit unregelmäßiger Form [24–28] oder Schalenstruktur [29, 30], die Wechselwirkung mehrerer Nanoteilchen untereinander [31] oder der Einfluss von Adsorbaten [32, 33] intensiv studiert. Aus der Absorption sowie der Streuung von Licht, die mit der Anregung eines Oberflächenplasmons verbunden sind, ergeben sich interessante Anwendungen, beispielsweise polarisationsabhängige Farbfilter [34, 35] oder miniaturisierte optoelektronische Bauteile [36, 37].

Durch die Streuung von elektromagnetischer Strahlung tritt im Zusammenhang mit den Oberflächenplasmonen eine lokale Feldverstärkung auf [38], die z.B. zur oberflächenverstärkten Ramanstreuung (SERS) [39] und oberflächenverstärkten Fluoreszenz [40, 41], zur Erhöhung des Wirkungsgrads von Solarzellen [42] sowie für optische Pinzetten [43] ausgenutzt werden kann. Hierbei hat sich herausgestellt, dass die Feldverstärkung zwischen zwei benachbarten Partikeln deutlich höher sein kann, als für isolierte Nanoteilchen. Daher ist besonders die Feldverstärkung von zwei dicht benachbarten Teilchen [44, 45] oder regelmäßigen Anordnungen von Nanoteilchen [46] sowie von fraktalen Nanostrukturen [47] von besonderem Interesse für die o.g. Anwendungen.

Weitere Methoden zur Bestimmung der Form und Größe von Nanoteilchen sind beispielsweise die Kleinwinkelstreuung streifend einfallender Röntgenstrahlung (GISAXS<sup>3</sup>) [48] oder die auf Rastertransmissions-Elektronenmikroskopie basierende Z-Kontrast-Tomografie [49], die sogar dreidimensionale Einblicke in Nanostrukturen erlaubt.

Bisher wurden erst wenige Messungen durchgeführt, die die Ergebnisse unterschiedlicher Charakterisierungsmethoden vergleichen. Zudem ist das System Silber auf Magnesiumoxid zwar Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, jedoch ist über das Wachstum und die Abhängigkeit der Form von der Größe der Nanoteilchen nur wenig bekannt. Daher ist es Ziel dieser Arbeit, die Form und Größe von Silberteilchen auf Magnesiumoxid mit mehreren unterschiedlichen Methoden zu untersuchen, nämlich der optischen Spektroskopie, der Rasterkraftmikroskopie sowie der Transmissionselektronenmikroskopie und die erhaltenen Ergebnisse miteinander zu vergleichen, um eine Aussage über die Vergleichbarkeit der verschiedenen Methoden treffen zu können. Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: In Kapitel 2 werden die physikalischen Grundlagen, d.h. vor allem die linearen optischen Eigenschaften metallischer Nanoteilchen eingeführt. Da ein wesentlicher Teil der Arbeit darin bestand, eine geeignete Vakuumapparatur zur Probenpräparation aufzubauen, wird auf deren Beschreibung besonderer Wert ge-

---

gebunden sind. In dieser Arbeit bezieht sich der Begriff *Oberflächenplasmon* immer auf eine Elektronenschwingung in metallischen Nanoteilchen.

<sup>3</sup>grazing incidence small angle x-ray scattering

legt, bevor die Messmethoden vorgestellt werden. Kapitel 3 beschäftigt sich dann mit den Ergebnissen der optischen Charakterisierung und der Rasterkraftmikroskopie. Es wird gezeigt, wie sich aus der Kombination beider Methoden, Aussagen über Größe und Form von Nanoteilchen auf Oberflächen treffen lassen. Die Charakterisierung der Proben durch Transmissionselektronenmikroskopie wurde in der Gruppe von Prof. Richard E. Palmer an der Universität Birmingham, UK, durchgeführt. Die dabei gewonnenen Bilder und deren Interpretation werden in Kapitel 4 vorgestellt. Der Vergleich, der aus den drei verschiedenen Charakterisierungsmethoden erhaltenen Ergebnisse, befindet sich in Kapitel 5. Abschließend wird die Arbeit in Kapitel 6 zusammengefasst und ein Ausblick auf zukünftige Experimente gegeben.



# 2 Physikalische Grundlagen und experimenteller Aufbau

## 2.1 Grundlagen

### 2.1.1 Herstellung von Nanoteilchen

Allgemein unterscheidet man zwei Klassen von Herstellungsverfahren mit denen Nanostrukturen präpariert werden. Diese unterscheiden sich darin, dass die gewünschten Nanostrukturen ausgehend von makroskopischen Materialien durch sukzessive Verkleinerung („top-down“-Methode) oder ausgehend von mikroskopischen Bausteinen wie Atomen und Molekülen durch selbstorganisiertes Wachstum („bottom-up“-Methode) realisiert werden [4].

Wichtigste Vertreter der top-down-Methode sind lithografische Techniken, z.B. die Elektronenstrahlithografie [34] oder die Photolithografie [50]. Diese Techniken erlauben die Herstellung von Nanoteilchen einheitlicher Größe und Form und gestatten darüber hinaus, die Anordnung bzw. den Abstand der Partikel auf einem Substrat vorzugeben. Allerdings sind diese Methoden sehr kostenintensiv und die o.g. Vorteile nur bis zu einem Größenbereich von etwa 20 nm realisierbar [4].

Mit bottom-up-Methoden lassen sich Cluster mit nur wenigen Atomen ebenso gut herstellen wie größere Partikel mit Abmessungen von vielen Nanometern. Allerdings müssen dabei, je nach Herstellungsverfahren, deutlich breitere Größen- und Formverteilungen in Kauf genommen werden. Besonders wichtige Techniken sind das Ausfällen von Kolloiden in Lösung [51, 52], die Präparation von Clustern in der Gasphase, z.B. durch Düsenstrahlexpansion [53] sowie das epitaktische Wachstum von Nanoteilchen auf Oberflächen [54, 55]. Letzteres wurde in der vorliegenden Arbeit ausschließlich verwendet, weswegen im Folgenden genauer darauf eingegangen werden soll.

Zur Herstellung von Nanostrukturen auf Oberflächen werden Atome aus der Gasphase auf einem Substrat abgeschieden. Die in das Wachstum solcher Strukturen involvierten Prozesse sind in Abb. 2.1 dargestellt. Treffen Atome eines ther-

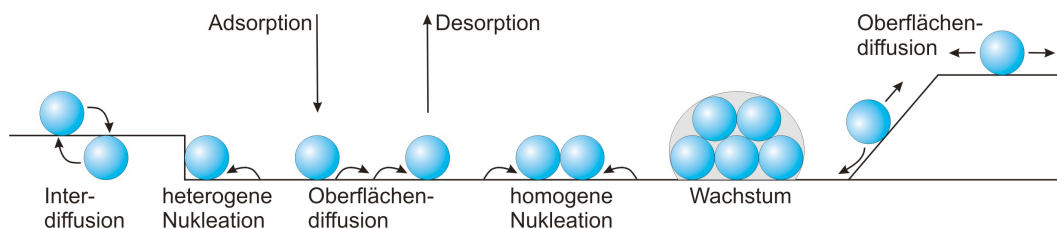
mischen Atomstrahls auf eine Oberfläche, so können diese dort adsorbieren. Für ein ideales Gas des Drucks  $p$  kann die Rate  $\phi$  der auf dem Substrat auftreffenden Atome oder Moleküle mit  $\phi = p(2\pi mkT)^{-1/2}$  berechnet werden, wobei  $m$  das Atom- bzw. Molekulargewicht,  $k$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die absolute Temperatur bezeichnen. Die adsorbierten Atome können dann auf der Oberfläche diffundieren, bis einer der folgenden Prozesse stattfindet. 1. Das Atom desorbiert nach einer gewissen Verweildauer wieder von der Oberfläche. 2. Zwei Atome treffen aufeinander und binden aneinander (homogene Nukleation). 3. Ein Atom kann sich an Defektstellen, z.B. Fehlstellen oder Stufen anlagern, wodurch es zur heterogenen Nukleation kommt und 4. Ein Atom kann durch Interdiffusion in die Substratoberfläche eindringen.

Bei dem weiteren Wachstumsprozess unterscheidet man im Allgemeinen drei verschiedene Fälle, die an Hand der freien Oberflächenenergie des aufzubringenden Materials  $\gamma_M$  und des Substrats  $\gamma_S$ , sowie der Grenzflächenenergie  $\gamma_G$  charakterisiert werden können [55]:

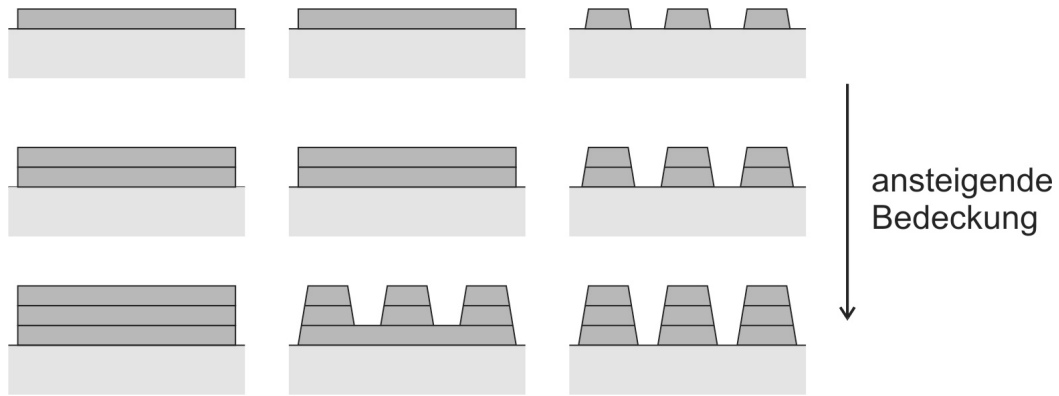
**Frank-van der Merwe-Wachstum:** Ist die Summe aus der Grenzflächenenergie  $\gamma_G$  und der freien Oberflächenenergie  $\gamma_M$  des Materials  $M$  kleiner als die freie Oberflächenenergie  $\gamma_S$  des Substrats  $S$ , d.h.  $\gamma_M + \gamma_G < \gamma_S$ , so wächst das Material  $M$  auf dem Substrat  $S$  in zweidimensionalen Lagen auf. Dieser Wachstumsmodus kann in reiner Form nur beim homoepitaktischen Wachstum auftreten, z.B. von Metallen oder Halbleitern. Ob dabei dann aber tatsächlich reines Lagenwachstum auftritt, hängt zudem noch von anderen wachstumskinetischen Parametern, wie Nukleationsgeschwindigkeit und Wachstumsgeschwindigkeit ab [55].

**Volmer-Weber-Wachstum:** Für den umgekehrten Fall, wenn  $\gamma_M + \gamma_G > \gamma_S$  ist, wächst das Material  $M$  in dreidimensionalen Inseln auf dem Substrat  $S$  auf. Diesen Fall findet man sehr häufig für das Wachstum von Metallen auf dielektrischen Substraten [55].

**Stranski-Krastanow-Wachstum:** Daneben kommt es häufig vor, dass zu Beginn des Wachstumsprozesses Lagenwachstum bevorzugt wird, die Grenzflächenenergie  $\gamma_G$  jedoch mit ansteigender Lagenzahl größer wird, z.B. auf Grund



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der Nukleation und des Wachstums von Nanoteilchen auf Oberflächen (siehe Text).



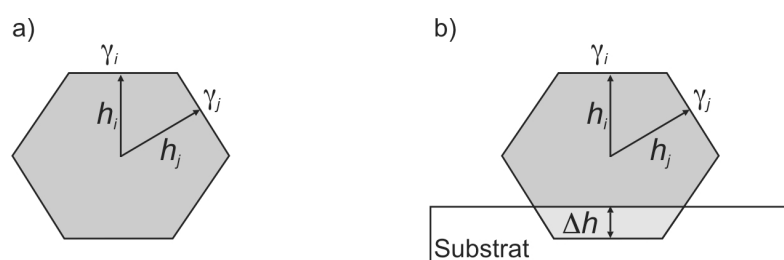
**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der drei verschiedenen Wachstumsmodi bei verschiedenen Bedeckungsgraden: Frank-van der Merwe-Wachstum, Stranski-Krastanow-Wachstum und Volmer-Weber-Wachstum (von links).

von Verspannungen in der Grenzschicht und daraufhin Inselwachstum dominiert. Dabei entstehen gelegentlich sehr regelmäßig angeordnete Strukturen einheitlicher Größe und Form [56].

In Abb. 2.2 sind die drei verschiedenen Wachstumsmodi schematisch dargestellt. Für den in dieser Arbeit betrachteten Fall des Wachstums eines Metalls auf einem dielektrischen Substrat beobachtet man üblicherweise Volmer-Weber-Wachstum. Daher soll dieser Wachstumsmodus und die dabei entstehenden Teilchen noch genauer betrachtet werden.

Die Gleichgewichtsform eines freien kristallinen Teilchens ist durch die Wulff-Konstruktion bestimmt, die darauf basiert, dass das Verhältnis der unterschiedlichen freien Oberflächenenergien  $\gamma_i$ , geteilt durch die dazugehörigen Abstände zum Mittelpunkt  $h_i$ , konstant ist (Abb. 2.3a). Daraus resultieren beispielsweise für Metalle mit kubisch flächenzentrierten Kristallgittern Teilchen in der Form eines Oktaeders mit abgeschnittenen Ecken, die sog. Wulff-Polyeder [7].

Für Teilchen auf Oberflächen beeinflusst die Grenzflächenenergie die Gleichgewichtsform. Solche Teilchen haben die Form eines Wulff-Polyeders, der an der Auflagefläche so abgeschnitten ist, dass die folgende Bedingung erfüllt ist [7] (Wulff-



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung der a) Wulff- und b) Wulff-Kaischew-Konstruktion.

Kaischew-Konstruktion, Abb. 2.3b):

$$\frac{\Delta h}{h_i} = \frac{E_{\text{adh}}}{\gamma_i} \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet  $\Delta h$  die abgeschnittene Höhe des Polyeders,  $h_i$  den Abstand der  $i$ -ten Kristallfläche zum Mittelpunkt des Polyeders und  $E_{\text{adh}} = \gamma_M + \gamma_S - \gamma_G$  die Adhäsionsenergie.

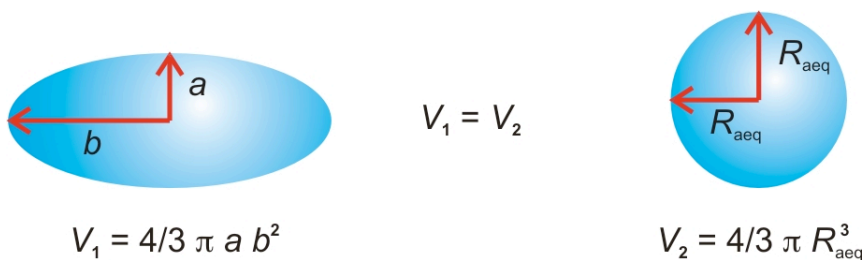
Diese thermodynamisch bevorzugten Formen werden allerdings nur bei der Präparation der Nanoteilchen bei erhöhten Temperaturen, nicht jedoch bei Raumtemperatur oder darunter, beobachtet. Bei Raumtemperatur dominieren kinetische Effekte, was üblicherweise zu facettierten Nanoteilchen führt, die durch sog. oblate Rotationsellipsoide mit einer kurzen Halbachse  $a$  und einer langen Halbachse  $b$  angenähert werden können. Die Form solcher Teilchen kann durch zwei Parameter, das Achsverhältnis  $a/b$  sowie den Äquivalentradius  $R_{\text{aeq}}$ , charakterisiert werden. Hierin bezeichnet der Äquivalentradius den Radius einer Kugel des selben Volumens wie das tatsächliche Teilchen, vgl. Abbildung 2.4.

Zusätzlich ist anzumerken, dass bei den meisten herkömmlichen Herstellungsverfahren, die auf selbstorganisiertem Wachstum beruhen, nicht Nanoteilchen einheitlicher Größe und Form, sondern Nanoteilchenensembles mit einer Größen- und Formverteilung entstehen. Das Ensemble wird dann durch Angabe eines mittleren Äquivalentradius  $\langle R_{\text{aeq}} \rangle$  und eines mittleren Achsverhältnisses  $\langle a/b \rangle$  charakterisiert.

## 2.1.2 Optische Eigenschaften metallischer Nanoteilchen

### Mie-Theorie

Eine genaue Beschreibung der optischen Eigenschaften eines kugelförmigen Teilchens in einem elektrodynamischen Feld liefert die Mie-Theorie. 1908 veröffentlichte Gustav Mie seine Behandlung dieses Problems, in der er die Maxwellgleich-



**Abbildung 2.4:** Bei Zimmertemperatur hergestellte Nanoteilchen haben annähernd die Form von oblaten Rotationsellipsoiden (links). Diese werden durch das Achsverhältnis  $a/b$  sowie den Äquivalentradius  $R_{\text{aeq}}$  charakterisiert. Dieser entspricht dem Radius einer volumengleichen Kugel (rechts).

chungen in Kugelkoordinaten mit den gegebenen Randbedingungen benutzte und durch eine Multipolentwicklung der einfallenden elektrischen und magnetischen Felder löste [2]. Lediglich die Teilchengröße sowie die dielektrischen Funktionen des Teilchenmaterials und des umgebenden Mediums müssen als Parameter in die Theorie eingesetzt werden. Für den Extinktionsquerschnitt  $\sigma_{\text{ext}}$  und den Streuquerschnitt  $\sigma_{\text{str}}$  ergibt sich in moderner Schreibweise gemäß [21]:

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \operatorname{Re}\{a_L + b_L\} \quad (2.2)$$

$$\sigma_{\text{str}} = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (2.3)$$

$$\sigma_{\text{abs}} = \sigma_{\text{ext}} - \sigma_{\text{str}}, \quad (2.4)$$

wobei  $a_L$  und  $b_L$  die Entwicklungskoeffizienten sind, die neben zylindrischen Riccati-Bessel Funktionen und deren Ableitungen noch den komplexen Brechungsindex des Teilchenmaterials, den realen Brechungsindex des umgebenden Mediums sowie den Größenparameter  $x = |\mathbf{k}|R$  enthalten, der durch den Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und den Radius  $R$  des Teilchens bestimmt ist. Für die genaue Berechnung der Entwicklungskoeffizienten  $a_L$  und  $b_L$  siehe z.B. [21]. Der Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{\text{abs}}$  ergibt sich aus der Differenz von Extinktions- und Streuquerschnitt.

Der Summationsindex  $L$  hat zudem noch eine physikalische Bedeutung, er bezeichnet nämlich die Multipolordnung der vom Nanoteilchen abgestrahlten elektromagnetischen Welle. Dabei entspricht  $L = 1$  Dipolstrahlung,  $L = 2$  Quadrupolstrahlung,  $L = 3$  Oktupolstrahlung usw. Für Nanoteilchen, deren Radien kleiner als etwa 3% der eingestrahlten Lichtwellenlänge sind, können Retardierungseffekte des elektromagnetischen Feldes über den Teilchenradius vernachlässigt werden [21]. Dies bedeutet, dass die Multipolanregung der Mie-Theorie auf die elektrische Dipolmode beschränkt ist. Diese Einschränkung wird quasistatische Näherung genannt und soll im Folgenden beschrieben werden, da sie im Rahmen dieser Arbeit zur Beschreibung der optischen Spektren von metallischen Nanoteilchen herangezogen wird.

### Quasistatische Näherung

In der quasistatischen Näherung wird im einfachsten Fall die Wechselwirkung einer ebenen elektromagnetischen Welle mit einem kugelförmigen Teilchen, dessen Radius  $R$  sehr klein im Vergleich zur Wellenlänge  $\lambda$  ist, betrachtet. Dann kann nämlich das elektromagnetische Feld durch ein zeitlich veränderliches, aber über den Kugeldurchmesser räumlich konstantes, elektrostatisches Feld angenähert werden<sup>1</sup>. Dieses verursacht eine Verschiebung der beweglichen Leitungsbandelek-

<sup>1</sup>Die folgende Diskussion beschränkt sich auf die Betrachtung von Metallteilchen mit Abmessungen im Nanometerbereich. Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, dass die quasi-

tronen gegenüber den positiv geladenen Ionenrümpfen. Auf Grund der zeitlichen Veränderung des äußeren Feldes werden die Leitungsbandelektronen zu kollektiven erzwungenen Schwingungen angeregt. Für den Fall, dass die Anregungsfrequenz mit der Eigenfrequenz der Elektronenschwingung in Resonanz gerät, erwartet man eine besonders hohe Absorption des anregenden Lichts. Das Feld außerhalb des Metallteilchens entspricht dem eines idealen schwingenden Dipols, weswegen die quasistatische Näherung häufig auch als Dipolnäherung bezeichnet wird. Die erzwungenen kollektiven Elektronenschwingungen werden lokalisierte Oberflächenplasmonen oder kurz Oberflächenplasmon genannt, siehe oben.

Eine kurze Rechnung (siehe z.B. [22]) zeigt, dass die Wirkungsquerschnitte für Absorption und Streuung  $\sigma_{\text{abs}}$  bzw.  $\sigma_{\text{str}}$  durch die Polarisierbarkeit  $\alpha$  des Teilchens berechnet werden können.

$$\sigma_{\text{abs}} = |\mathbf{k}| \text{Im}(\alpha) \quad (2.5)$$

$$\sigma_{\text{str}} = \frac{|\mathbf{k}|^4}{6\pi} |\alpha|^2 \quad (2.6)$$

$$\text{mit } |\mathbf{k}| = \frac{\omega}{c}.$$

Damit ist die Berechnung der Wechselwirkung eines kleinen Teilchens mit einem elektrodynamischen Feld auf die Bestimmung seiner elektrostatischen Polarisierbarkeit reduziert worden. Für eine Kugel im homogenen elektrischen Feld findet man beispielsweise

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}, \quad (2.7)$$

wobei  $\varepsilon$  und  $\varepsilon_m$  die dielektrischen Funktionen des Teilchenmaterials und des umgebenden Materials sind. Zu beachten ist noch, dass im elektrodynamischen Fall vor allem  $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$  frequenzabhängig sowie komplexwertig ist. Man erkennt in Gl. 2.7, dass die Polarisierbarkeit bei  $\text{Re}\{\varepsilon(\omega_p)\} = -2\varepsilon_m$  unendlich groß wird. Hieraus folgt eine resonanzartige Absorption bei der Plasmonenfrequenz  $\omega_p$  unter der Voraussetzung, dass  $\text{Im}\{\varepsilon(\omega_p)\} \approx 0$  ist. Diese Bedingungen sind für einige Metalle, beispielsweise Silber und die Alkalimetalle im sichtbaren Spektralbereich erfüllt. Für die meisten anderen Metalle liegen die Plasmonresonanzen hingegen im UV-Bereich oder sind auf Grund eines nicht verschwindenden Imaginärteils von  $\varepsilon(\omega_p)$  sehr stark gedämpft [21].

Die quasistatische Näherung bietet den Vorteil, dass die gefundenen Ergebnisse leichter auf Teilchen unterschiedlicher Geometrien angewendet werden können als die Mie-Theorie. Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, lässt sich die Form von Nanoteilchen auf Substratoberflächen häufig durch Rotationsellipsoide

---

statische Näherung auch auf Teilchen aus elektrisch nichtleitenden Materialien angewendet werden kann. Für Metallteilchen hingegen lassen sich die physikalischen Effekte besonders anschaulich erläutern.

beschreiben. Daher soll nun die Methode der quasistatischen Näherung für eben diese Teilchengometrie erweitert werden.

Für ein Ellipsoid kann die elektrostatische Polarisierbarkeit entlang der drei Halbachsen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  als

$$\alpha_i = \frac{4}{3}\pi abc \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_i(\varepsilon - \varepsilon_m)}, \quad i = a, b, c \quad (2.8)$$

geschrieben werden [22].  $L_i$  ist ein Geometriefaktor, der hier lediglich für den in dieser Arbeit relevanten Fall von oblaten Rotationsellipsoiden ( $a < b = c$ ) angegeben wird.

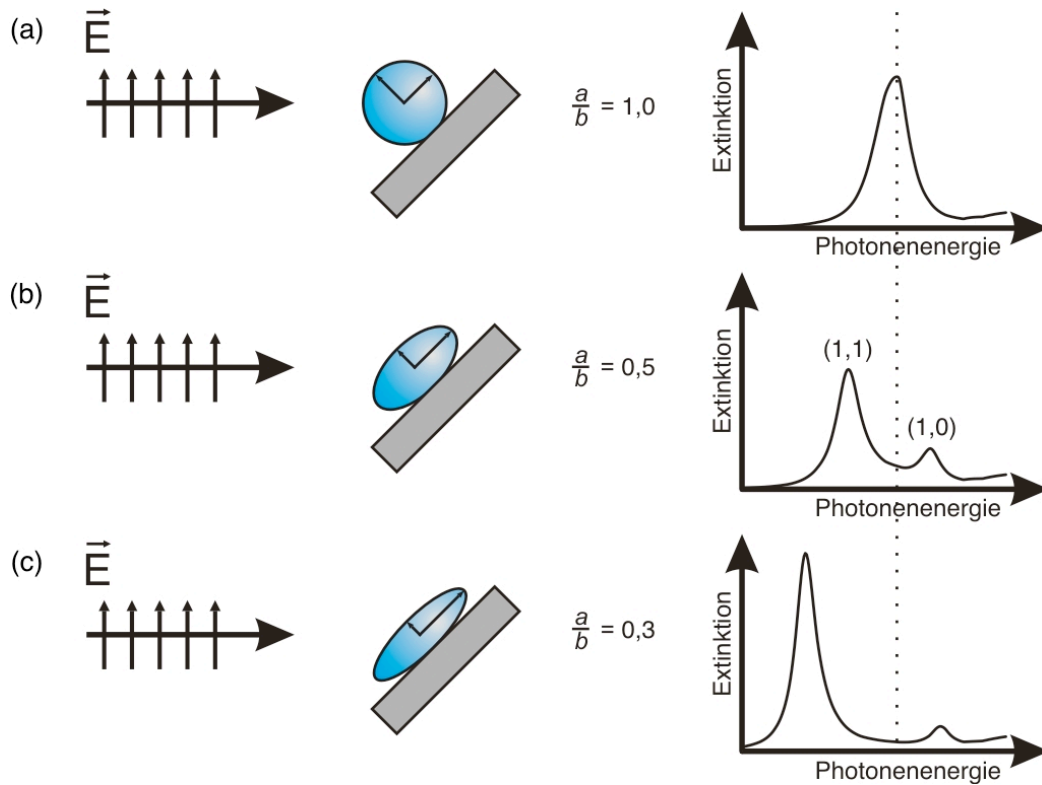
$$\begin{aligned} L_a &= \frac{g(e)}{2e^2} \left( \frac{\pi}{2} - \arctan[g(e)] \right) - \frac{g^2(e)}{2}, \quad L_b = 1 - L_a, \\ g(e) &= \left( \frac{1 - e^2}{e^2} \right)^{1/2}, \quad e^2 = 1 - \frac{a^2}{b^2}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Auf Grund der verschiedenen Werte von  $L_i$  entlang der beiden unterschiedlichen Halbachsen erwartet man auch zwei verschiedene Resonanzfrequenzen für Elektronenschwingungen entlang der beiden Halbachsen, was in Abb. 2.5 verdeutlicht wird. Dabei entspricht die niederenergetische (1,1)-Mode Elektronenschwingungen entlang der langen Halbachse und die höherenergetische (1,0)-Mode solchen entlang der kurzen Halbachse. Allgemein werden die Plasmonmoden durch Angabe eines geordneten Paares  $(L, m)$  charakterisiert.  $L$  bezeichnet die Multipolordnung und  $m = 0, 1, \dots, L$  entspricht der Projektion des Drehimpulses auf die Symmetrieachse.

In der bisherigen theoretischen Betrachtung ist davon ausgegangen worden, dass sich die Nanoteilchen in einem homogenen Medium mit der Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_m$  befinden. Dies trifft zwar für Teilchen in einer Matrix oder in Lösung zu, jedoch nicht für Nanoteilchen auf Oberflächen. Hier hat das Substrat einen großen Einfluss auf die Position der Plasmonresonanz. Allerdings befinden sich Nanoteilchen auf Oberflächen nur partiell in Kontakt mit dem Substrat, sodass dessen Einfluss deutlich schwerer berücksichtigt werden kann. Im einfachsten Fall kann angenommen werden, dass das Partikel in ein effektives homogenes Medium eingebettet sei, dessen effektive Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_{\text{eff}}$  aus den Dielektrizitätskonstanten des Substrats und des Vakuums durch folgenden Zusammenhang gegeben ist:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = x\varepsilon_s + (1 - x)\varepsilon_{\text{vak}} \quad (2.10)$$

Der sog. Mischfaktor  $x$  hängt von dem Oberflächenanteil des Nanoteilchens ab, der in Kontakt mit dem Substrat oder Vakuum ist. Die Einführung der effektiven Dielektrizitätskonstante hat eine Rotverschiebung der Plasmonresonanzen gegenüber Nanoteilchen im Vakuum zur Folge.



**Abbildung 2.5:** In quasistatischer Näherung berechnete Absorptionsquerschnitte für Silbernanoteilchen mit einem Äquivalentradius von  $R_{\text{aeq}} = 6 \text{ nm}$  für unterschiedliche Achsverhältnisse  $a/b$  und bei Bestrahlung unter  $45^\circ$  bezüglich der Substratebene. Runde Teilchen zeigen eine Plasmonresonanz (a). Bei Anregung mit p-polarisiertem Licht können in ellipsoiden Teilchen zwei unterschiedliche Plasmonmoden angeregt werden. Die (1,1)-Mode korrespondiert mit Elektronenschwingungen entlang der langen und die (1,0)-Mode mit solchen entlang der kurzen Halbachse. Die Positionen der Plasmonmoden im Spektrum hängt von der Form der Teilchen ab, (b) – (c).

Es ist anzumerken, dass auf Grund der in Abschnitt 2.1.1 angesprochenen Größen- und Formverteilung, die Plasmonresonanzen der optischen Spektren inhomogen verbreitert sind. Diese inhomogene Verbreiterung ist Grundlage einiger lasergestützter Verfahren zur maßgeschneiderten Herstellung von Nanoteilchenensembles oder auch zur Messung der Dephasierungszeit der Plasmonen [57, 58].

## 2.2 Experimenteller Aufbau und Probenpräparation

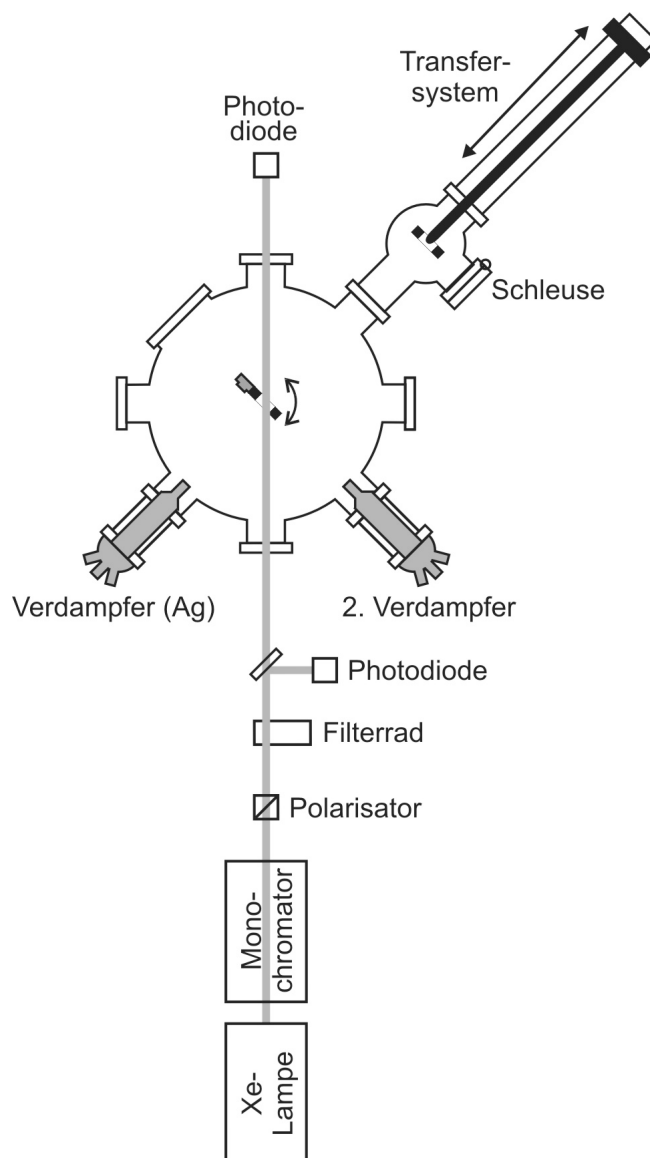
Die Herstellung und optische Charakterisierung der Proben erfolgte ausschließlich unter Ultrahochvakuumbedingungen. Hierzu wurde gemeinsam mit N. Borg ein neues Vakuumsystem (Abb. 2.6) geplant und aufgebaut<sup>2</sup>. Da die verwendete

<sup>2</sup>Teile des Systems wurden bereits von N. Borg in dessen Diplomarbeit beschrieben. Darin finden sich auch einige technische Zeichnungen [59].



ten Substrate nicht mehrmals benutzt werden konnten, war es unerlässlich, die Vakuumanlage als ein System bestehend aus einer Prozess- und einer Schleusenkammer aufzubauen. Der Enddruck in der Prozesskammer wird durch eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe erreicht und beträgt  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar. Ein ähnlich zusammengesetztes Pumpensystem erzeugt in der Schleusenkammer innerhalb von etwa 2,5 Stunden einen Druck von  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar, was für einen kurzen Transfer der Proben ausreichend ist.

An der Prozesskammer befinden sich zwei Elektronenstrahlverdampfer (Omicron EFM 3), die eine sehr flexible Probenpräparation gestatten. So können bei-



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung des verwendeten experimentellen Aufbaus. Die UHV-Apparatur besteht aus einer Schleusen- und einer Prozesskammer mit zwei Elektronenstrahlverdampfern. Die optischen Spektren der präparierten Nanoteilchen werden in situ mittels eines Extinktionsaufbaus gemessen.

spielweise mit einem Verdampfer metallische Nanoteilchen auf einem Substrat hergestellt werden, während der andere die Präparation einer dielektrischen Schutzschicht erlaubt, wie sie für verschiedene ex situ Anwendungen benötigt werden. Zusätzlich gestattet das Verdampfersystem aber auch verschiedene Metalle gleichzeitig zu verdampfen, wodurch sich bimetallische core-shell Nanoteilchen oder Legierungsnanoteilchen herstellen lassen.

Sämtliche in dieser Arbeit untersuchten Nanoteilchen wurden durch Verdampfen von Silber (Heraeus Feinchemikalien und Forschungsbedarf, Reinheit: 99,995%) mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers hergestellt. Der dadurch entstandene thermische Atomstrahl wurde auf ein Substrat gerichtet, wobei durch Anlegen einer Sperrspannung von  $U_{\text{ion}} = +2000$  V die enthaltenen Ionen herausgefiltert wurden. Der mit einer wassergekühlten Quarzmikrowaage gemessene Atomfluss wurde auf  $0,75 \cdot 10^{15}$  Atome/cm<sup>2</sup>min ( $\hat{=} 0,5$  ML/min) eingestellt.

Das Prinzip der Mikrowaage basiert darauf, dass sich die Resonanzfrequenz eines Schwingquarzes proportional zur Massenbelegung durch eine Fremdschicht ändert [60, 61]. Der Atomfluß pro Fläche und Zeit  $\phi$  berechnet sich gemäß

$$\phi \left[ \frac{\text{Atome}}{\text{s cm}^2} \right] = \frac{\Delta\nu}{\Delta t} \frac{N_A}{M C_\nu}, \quad (2.11)$$

wobei  $N_A$  die Avogadro-Konstante und  $M$  das Molgewicht des aufgedampften Materials bezeichnet. Die Frequenzänderung pro Zeit  $\Delta\nu/\Delta t$  wird mit Hilfe eines Frequenzzählers (Hewlett Packard, 5334 B) gemessen.  $C_\nu$  wird in der Literatur Schichtwäageempfindlichkeit genannt und wird aus der Eigenfrequenz des Schwingquarzes  $\nu$ , der Dichte von Quarz  $\rho_Q = 2,65$  g/cm<sup>3</sup> und der für Quarz charakteristischen Frequenzkonstante des sog. AT-Schnitts  $N = 1670$  kHz·mm berechnet:

$$C_\nu = \frac{\nu^2}{N \rho_Q} \quad (2.12)$$

In dieser Arbeit kamen goldbeschichtete Schwingquarze der Firma Inficon mit einer Resonanzfrequenz von  $\nu = 6000$  kHz zum Einsatz. Setzt man in (2.11) beispielsweise  $\Delta\nu/\Delta t = 1$  Hz/s und für die anderen Konstanten die entsprechenden Zahlenwerte ein, so errechnet man eine Zunahme der Bedeckung um  $6,89 \cdot 10^{14}$  Atome/s cm<sup>2</sup>.

Für die hier beschriebenen Experimente wurden zwei verschiedene Arten von Substraten benutzt. 1. Ausgedehnte Magnesiumoxidkristalle (CrysTec,  $10 \times 10$  mm<sup>2</sup>,  $h = 0,5$  mm). Diese Substrate wurden für die optische Charakterisierung der Nanoteilchen und für Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop verwendet. Sie wurden vor der Präparation für mehrere Stunden auf 400°C im UHV erhitzt, um Verunreinigungen zu entfernen. 2. Mit würfelförmigen nanometergroßen Magnesiumoxidkristallen beschichtete TEM-Kupfernetze wurden für die TEM-Experimente verwendet. Diese speziellen Substrate wurden in der Gruppe

um Prof. Esko Kauppinen<sup>3</sup> am Technical Research Centre of Finland hergestellt und mir zur Verfügung gestellt.

### 2.2.1 Extinktionsaufbau

Zur Aufnahme der optischen Spektren der präparierten Nanoteilchen wurde je ein Extinktionsspektrometer für Messungen an Luft und im Vakuum aufgebaut. Eine Xenonlampe (Osram, XBO 450 W/1) und ein Monochromator (AMKO, Multi-Mode) dienen in beiden Aufbauten als Quelle für monochromatisches Licht mit Wellenlängen zwischen  $\lambda = 250$  nm und  $\lambda = 1000$  nm. Bei dem eingesetzten Beugungsgitter handelt es sich um ein Reflexionsgitter mit 1200 Linien/mm und einem Blazewinkel von 250 nm. Das Licht wird mit Hilfe eines Lichtwellenleiters auf die zu untersuchende Probe gerichtet. Hier befindet sich ein Polarisationsprisma (Glan-Thompson-Prisma, B.G. Halle), mit dem die gewünschte Polarisationsrichtung eingestellt werden kann. In dieser Arbeit wurde jedoch ausschließlich mit p-polarisiertem Licht gearbeitet. Zusätzlich ist im Aufbau noch ein motorgesteuertes Filterrada integriert, das während der Messungen computergesteuert gedreht werden kann. Für Messungen im UV-Bereich bis 400 nm befindet sich kein Filterglas im Strahlengang. Zwischen 400 nm und 600 nm wird die Intensität der Xe-Lampe mit einem Neutralglasfilter (Schott, NG11, 1 mm) abgeschwächt, um eine Sättigung des Signals an den Photodioden zu verhindern. Für Wellenlängen größer als 600 nm wird ein Langpassfilter (Schott, OG550, 2 mm) verwendet, der die zweite Beugungsordnung der kurzwelligeren Strahlung effektiv auslöscht. Der Lichtein- und -austritt in die Vakuumkammer erfolgt über UV-durchlässige Quarzfenster. Der Winkel zwischen einfallendem Licht und der Oberflächennormalen des Substrats betrug in allen Messungen 45°. Unter diesen Voraussetzungen ist es möglich, sowohl die (1,1)- als auch die (1,0)-Mode der Silbernanoteilchen anzuregen und im Extinktionsspektrum zu beobachten.

Um Intensitätsschwankungen der Lampe und die spektrale Charakteristik von Lampe und Monochromator zu berücksichtigen, wurde die Intensität des Lichts jeweils vor und nach der Probe mit zwei Photodioden gemessen.  $I_{\text{norm}} = \frac{I_2}{I_1}$  bezeichnet das auf die Intensität der ersten Photodiode normierte Signal der zweiten Photodiode. Ferner wurde die Extinktion der optischen Komponenten und des Substrats sowie die Empfindlichkeit der Photodioden berücksichtigt, indem ein Referenzspektrum  $I_{\text{norm}}^0 = \frac{I_2^0}{I_1^0}$  des reinen, d.h. unbedeckten Substrats aufgenommen wurde. Die Extinktion  $E(\lambda)$  der Nanoteilchen berechnet sich dann gemäß

$$E(\lambda) = 1 - \frac{I_{\text{norm}}}{I_{\text{norm}}^0}. \quad (2.13)$$

<sup>3</sup>Technical Research Centre of Finland, VTT Chemical Technology, P.O.Box 1602, FIN-02044 VTT, Finland

## 2.2.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) bietet die Möglichkeit, die Oberflächenmorphologie von Nanostrukturen zu untersuchen, wobei verschiedene Messmodi gewählt werden können. Generell lassen sich diese in dynamische und statische Modi einteilen, je nachdem ob der Cantilever während des Messvorgangs in Schwingung versetzt wird oder nicht. Ein Vorteil der dynamischen Modi ist, dass die Mikroskopspitze gar nicht (*non-contact mode*) oder nur kurzfristig (*intermittent contact mode*) in Kontakt mit der Probenoberfläche ist, wodurch spitzeninduzierte Oberflächenmodifikationen weitestgehend verhindert werden. Diese Modi werden vor allem bei der Untersuchung empfindlicher Oberflächen, wie Nanoteilchen oder biologischem Material angewendet. In den statischen Modi ist die Mikroskopspitze dauerhaft in Kontakt mit der Oberfläche (*contact mode*), weshalb dieser Modus nur für sehr stabile Oberflächen, beispielsweise Metall- oder Halbleiteroberflächen verwendet wird. Dabei ist jedoch der Messaufwand deutlich geringer und das Messsignal ist weniger anfällig für äußere Einflüsse als bei den dynamischen Modi.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben wurde ein Rasterkraftmikroskop des Typs AutoProbe CP-Research der Firma Veeco eingesetzt. Dieses war mit einem  $5\ \mu\text{m}$  „small-area“-Scanner ausgestattet. Die verwendeten Siliziumspitzen (NST-NCHF) der Firma Nascatec sind mit Spitzenradien kleiner  $10\ \text{nm}$ , einem Öffnungswinkel  $\angle = 20^\circ$  und einer Resonanzfrequenz zwischen  $200\ \text{kHz}$  und  $300\ \text{kHz}$  spezifiziert. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten AFM-Untersuchungen wurde ausschließlich im *non-contact*-Modus gemessen.

## 2.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Charakterisierung von Nanoteilchen mittels Transmissionselektronenmikroskopie liefert die verlässlichsten Daten bezüglich deren Form und Größe. Hierfür wurden - wie in Abschnitt 2.2 beschrieben - Nanoteilchen auf würfelförmigen Nanokristallen aus Magnesiumoxid hergestellt. Die Abmessungen der Nanowürfel sind gerade klein genug, dass der Elektronenstrahl des Mikroskops diese durchdringen kann. Daher entfällt eine aufwendige und zeitintensive Behandlung der Proben vor den TEM Experimenten, wodurch auch eine Beeinflussung der Nanostrukturen verhindert wird. Mit solchen Substraten können leicht Abbildungen von Nanoteilchen in Draufsicht aber auch Querschnittbilder aufgenommen werden. Hierzu muss lediglich ein Nanowürfel gefunden werden, dessen Seitenflächen parallel zum Elektronenstrahl ausgerichtet sind, wodurch Nanoteilchen, die an diesen Flächen gewachsen sind, im Querschnitt abgebildet werden.

Sämtliche TEM-Aufnahmen in dieser Arbeit erfolgten im Rahmen eines EU-

Projekts gemeinsam mit Dr. Yu Chen und Dr. Marcel di Vece in der Arbeitsgruppe von Prof. Richard E. Palmer in Birmingham<sup>4</sup>. Für die TEM-Untersuchungen wurde ein Mikroskop des Typs FEI Tecnai G<sup>2</sup> F20 eingesetzt, wobei eine Beschleunigungsspannung von 200 kV angelegt wurde. Die Auflösung des Systems beträgt 1.4 Å.

---

<sup>4</sup>University of Birmingham, Nanoscale Physics Research Laboratory, Edgbaston, Birmingham B15 2TT, UK



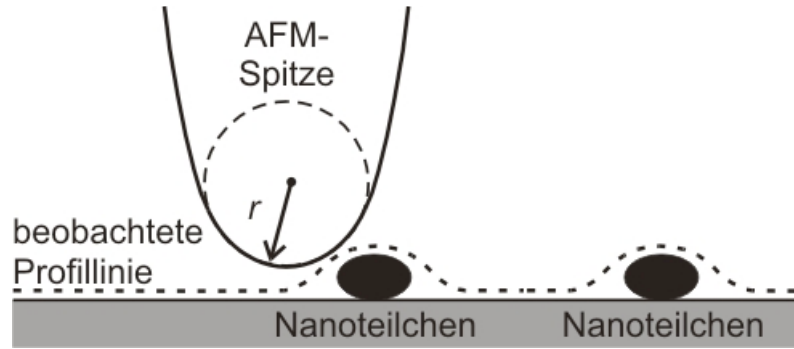
# 3 Messungen und Ergebnisse

Um das Wachstumsverhalten von Silbernanoteilchen auf Magnesiumoxid zu charakterisieren, müssen verschiedene Parameter der präparierten Nanoteilchenensembles gemessen werden. Hierbei handelt es sich vor allem um die Teilchengröße und -form sowie die Partikelgrößenverteilung. Wünschenswert wäre es, ein bildgebendes Verfahren zu haben, das Zugang zu all diesen Größen liefert.

Für die vergleichende Charakterisierung der Nanoteilchenensemble wurden die jeweiligen Magnesiumoxidsubstrate mit Silber bedampft. Dabei entsprechen unterschiedliche Bedeckungen des Substrats mit Silber verschiedenen mittleren Teilchengrößen und -formen, die es zu bestimmen gilt. Wie oben schon ausgeführt, wurden dazu die Rasterkraftmikroskopie, die optische Spektroskopie und die Transmissionselektronenmikroskopie verwendet, was in den folgenden Abschnitten beschrieben wird. Ein Vergleich der mit den verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse findet sich in Kapitel 4.

## 3.1 Bestimmung der Teilchengröße mittels Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie ist eine relativ einfache Methode zur Untersuchung von Strukturen im atomaren Maßstab. Sie erlaubt es, glatte Oberflächen, mit atomarer Auflösung abzubilden [62] oder auch einzelne Atome auf Oberflächen zu positionieren und diese damit gezielt zu strukturieren [63, 64]. Dies gilt jedoch nur für atomar glatte Oberflächen. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben handelt es sich hingegen um Oberflächen mit Rauigkeiten im Nanometerbereich, so dass die resultierende Auflösung deutlich vermindert ist. Zusätzlich sind die Abmessungen der untersuchten Nanoteilchen mit dem Radius der AFM-Spitze vergleichbar, weshalb man im AFM-Bild eine Faltung der beiden Strukturen beobachtet. Daher werden die lateralen Dimensionen der Partikel stark verbreitert wiedergegeben und somit kann weder die Teilchenform noch die Teilchengröße direkt bestimmt werden, was in Abb. 3.1 skizziert ist. Unter Zuhilfenahme der optischen Spektren der Nanoteilchen lassen sich die Strukturen jedoch recht gut charakterisieren. Dabei liefern die beiden Verfahren, die in diesem und im nächsten



**Abbildung 3.1:** Aufgrund des endlich kleinen Spitzenradius, werden die lateralen Abmessungen von Nanoteilchen im AFM-Bild zu groß wiedergegeben.

Abschnitt beschrieben werden, komplementäre Informationen, die - kombiniert miteinander - eine Gesamtcharakterisierung der Nanoteilchenensemble ermöglichen. Das detaillierte Vorgehen wird in den folgenden Abschnitten beschrieben.

Für die Untersuchung der Teilchengöße wurden Bilder der Oberflächenstruktur der Proben mit einem Rasterkraftmikroskop angefertigt. Abbildung 3.2 zeigt Beispiele. Wie bereits erwähnt, ist es jedoch nicht möglich, die geometrischen Abmessungen der Nanoteilchen direkt aus den AFM-Aufnahmen abzulesen. Allerdings fanden Grabar et al. durch den Vergleich von AFM- und TEM-Bildern heraus [65], dass die Dimensionen der Nanoteilchen durch die Faltung mit der AFM-Spitze lediglich linear verbreitert werden. Deswegen bleibt die relative Größenverteilung davon unberührt und kann auch aus AFM-Aufnahmen abgelesen werden.

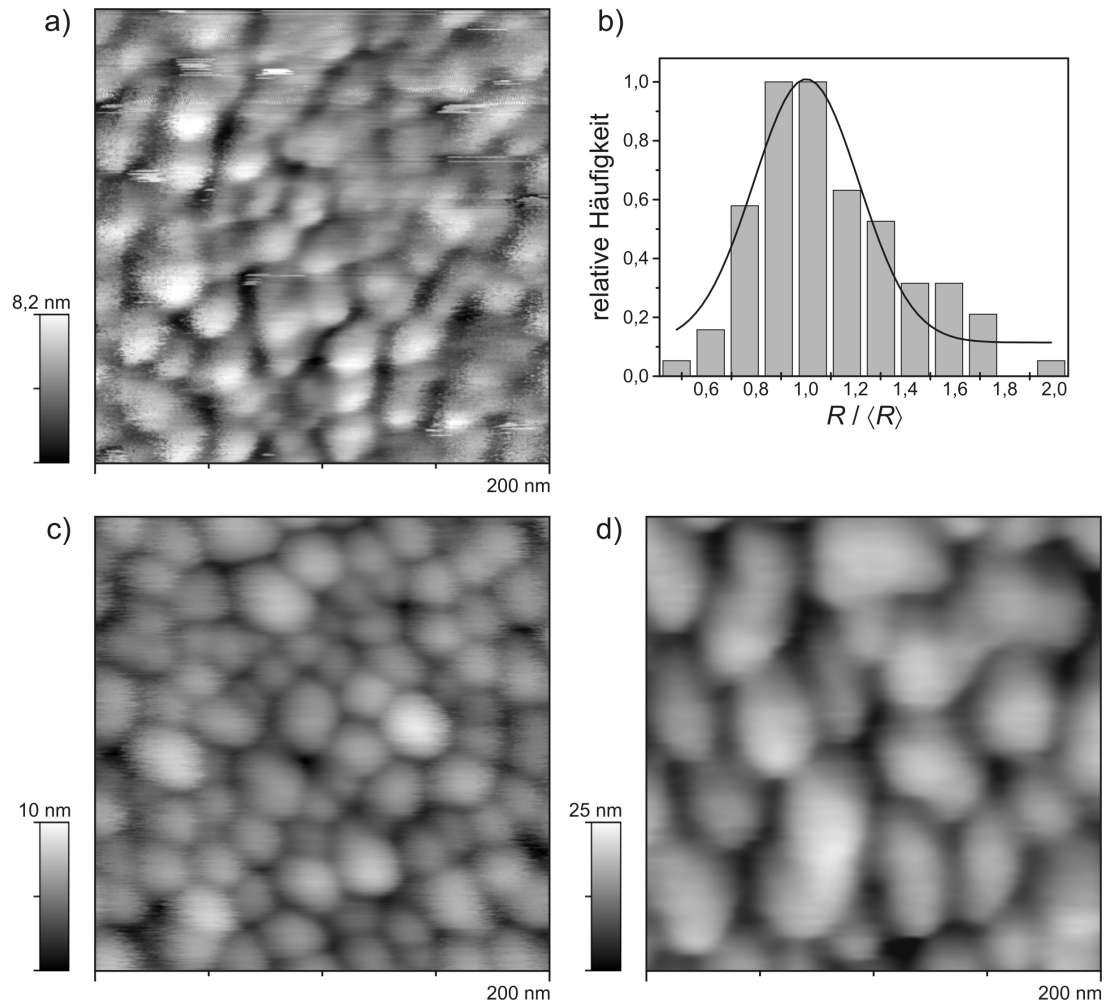
Exemplarisch ist für ein Nanoteilchenensemble in Abb 3.2 b die auf den mittleren Radius normierte relative Größenverteilung dargestellt. Diese lässt sich durch eine Gauss-Verteilung der Form

$$f_R(R_{\text{aeq}}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_r} \exp \left\{ -\frac{[(R_{\text{aeq}}/\langle R_{\text{aeq}} \rangle) - 1]^2}{2\sigma_r^2} \right\} \quad (3.1)$$

mit der Breite  $\sigma_r$  beschreiben. Sie beträgt beispielsweise für eine Silberbedeckung von 2,5 ML ( $\hat{=} 3,75 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$ )  $\sigma_r = (21 \pm 4)\%$  und für 20 ML ( $\hat{=} 30 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$ )  $\sigma_r = (38 \pm 8)\%$ , steigt also mit größer werdender Bedeckung und - damit verbunden - größer werdenden Nanoteilchen deutlich an.

Trotz der verbreiterten Abbildung der Größe der Nanoteilchen ist es für den Spezialfall von kugelförmigen Nanoteilchen unter bestimmten Umständen möglich, den Partikelradius direkt aus AFM-Aufnahmen abzulesen. Ist nämlich die Teilchendichte so gering, dass die AFM-Spitze zwischen den einzelnen Teilchen immer wieder in Kontakt mit dem Substrat kommt, entspricht die gemessene Höhe dem Partikeldurchmesser, da die vertikalen Abmessungen von der Spitzengeometrie unbeeinflusst bleiben. Für den in dieser Arbeit vorliegenden Fall von





**Abbildung 3.2:** Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von Silbernanoteilchen auf Magnesiumoxid. a) Deposition von 2,5 ML ( $\hat{=} 3,75 \cdot 10^{15}$  Atome/cm<sup>2</sup>) Silber, b) relative Größenverteilung des Nanoteilchenensembles aus a). c) Deposition von 10 ML ( $\hat{=} 15 \cdot 10^{15}$  Atome/cm<sup>2</sup>) Silber, d) Deposition von 20 ML ( $\hat{=} 30 \cdot 10^{15}$  Atome/cm<sup>2</sup>) Silber.

meist nicht-kugelförmigen Teilchen, die zudem noch recht nah beieinander liegen, muss ein anderes Verfahren angewendet werden.

Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 beschrieben wurde, lässt sich die Größe eines beliebig geformten Teilchens durch Angabe des Äquivalenzradius  $R_{\text{aeq}}$  charakterisieren. Dieser entspricht dem Radius einer volumengleichen Kugel. Das Volumen  $V \sim R^3$  eines Nanoteilchens ist zudem proportional zur Zahl der Atome, aus denen es aufgebaut ist. Das mittlere Teilchenvolumen  $\langle V \rangle \sim \langle R_{\text{aeq}}^3 \rangle$  errechnet sich aus dem Quotienten der aufgetragenen Materialmenge pro Fläche und der Teilchenanzahl pro Fläche. Da im Allgemeinen  $\langle R_{\text{aeq}}^3 \rangle \neq \langle R_{\text{aeq}} \rangle^3$  ist, wird ein Korrekturfaktor  $\beta(\sigma_r)$  eingeführt, der die gaußförmige Häufigkeitsverteilung der Partikelradien berücksichtigt und es ermöglicht, aus dem mittleren Volumen  $\langle V \rangle$  auf den mittleren Äquivalenzradius  $\langle R_{\text{aeq}} \rangle$  zu schließen. Der Korrekturfaktor  $\beta$  ist

$\sigma_r$	$\beta$
0,20	0,963
0,25	0,944
0,30	0,923
0,35	0,901
0,40	0,878

**Tabelle 3.1:** Korrekturfaktor  $\beta$  für verschiedene Werte von  $\sigma_r$ , aus [66].

für verschiedene Werte von  $\sigma_r$  in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Den mittlere Äquivalentradius eines Nanoteilchenensembles berechnet man dann gemäß

$$\langle R_{\text{aeq}} \rangle = \beta \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \langle V \rangle}. \quad (3.2)$$

Zur Berechnung des mittleren Teilchenvolumens benötigt man neben der Teilchenanzahldichte  $n$  noch die Molmasse  $m_{\text{mol}}$  sowie die Dichte  $\rho$  des Partikelmaterials und die aufgebrauchte Materialmenge pro Fläche. Letztere gibt man zweckmäßig als Anzahl  $N$  äquivalenter Monolagen ML an. Setzt man dies in Gleichung 3.2 ein, erhält man

$$\langle R_{\text{aeq}} \rangle = \beta \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{m_{\text{mol}} \cdot \text{ML} \cdot N}{N_A \cdot \rho \cdot n}} \quad (3.3)$$

oder mit den Zahlenwerten<sup>1</sup> für Silber

$$\langle R_{\text{aeq}} \rangle / \text{nm} = \beta \cdot \sqrt[3]{6,068 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \frac{N}{n}}. \quad (3.4)$$

Abb. 3.2 zeigt deutlich, dass die Größe der Nanoteilchen mit zunehmender Bedeckung ansteigt und gleichzeitig die Teilchenanzahldichte, d.h. die Anzahl der Nanoteilchen pro Fläche, kleiner wird. In den abgebildeten Aufnahmen sinkt diese von  $2,3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  für die Bedeckung von 2,5 ML auf  $7,2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  für eine Bedeckung von 20 ML. Unter der Voraussetzung, dass man alle Nanoteilchen mit dem AFM „sieht“, kann man diese Zahlenwerte in (3.4) einsetzen und erhält die zugehörigen mittleren Partikelradien von  $\langle R_{\text{aeq}} \rangle(2,5 \text{ ML}) = 3,9 \text{ nm}$  bzw.  $\langle R_{\text{aeq}} \rangle(20 \text{ ML}) = 10,5 \text{ nm}$

Um die Messungenauigkeit des mittleren Äquivalentradius' zu bestimmen, müssen zuerst die Genauigkeiten der Menge des aufgebrauchten Materials  $\delta N$ , der Teilchenanzahldichte  $\delta n$  und des Korrekturfaktors  $\delta \beta$  abgeschätzt werden. Die Fehler der Breiten der Gaußverteilung  $\delta \sigma_r$  betragen zwischen 4% und 8%. Vergleicht man die Werte des Korrekturfaktors  $\beta$  für verschiedene Breiten  $\sigma_r$ ,

<sup>1</sup> $m_{\text{mol}}(\text{Ag}) = 107,87 \text{ g/mol}$ ,  $\rho(\text{Ag}) = 10,5 \text{ g/cm}^3$ ,  $\text{ML}(\text{Ag}) = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-1}$ ,  
 $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

so entspricht die maximale relative Abweichung von  $\beta$  für die berechneten  $\delta\sigma_r$  höchstens  $\delta\beta/\beta = 5\%$ . Die relative Messgenauigkeit der Quarzmikrowaage und damit der Menge des aufgetragenen Materials wird ebenso wie der relative Fehler der Teilchenanzahldichte typischerweise mit  $\delta N/N = \delta n/n = 10\%$  abgeschätzt. Die Unsicherheit des mittleren Äquivalentradius kann dann mit Hilfe des Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes gemäß

$$\delta\langle R_{\text{aeq}} \rangle = \left[ \left( \frac{\partial\langle R_{\text{aeq}} \rangle}{\partial\beta} \delta\beta \right)^2 + \left( \frac{\partial\langle R_{\text{aeq}} \rangle}{\partial N} \delta N \right)^2 + \left( \frac{\partial\langle R_{\text{aeq}} \rangle}{\partial n} \delta n \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (3.5)$$

$$= \left[ (\langle R_{\text{aeq}} \rangle \cdot 0,05)^2 + 2 \left( \frac{\beta N}{3n} \cdot 1,828 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2} \left[ \frac{N}{n} \right]^{-2/3} \cdot 0,1 \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (3.6)$$

berechnet werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop sind in Tabelle 3.2 zusammen gefasst:

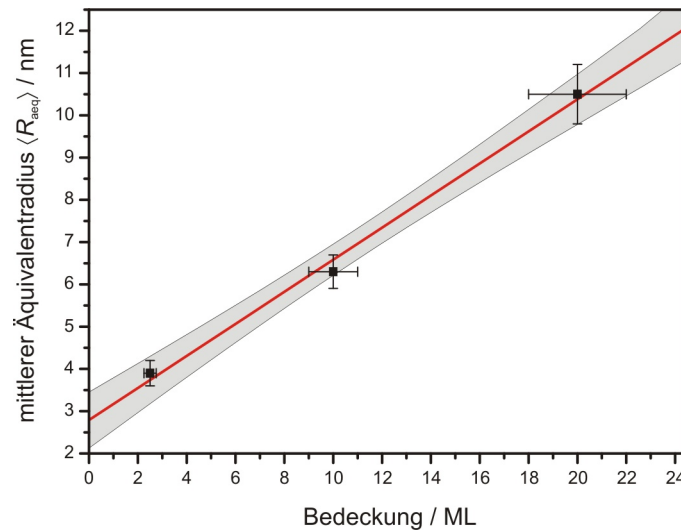
Bedeckung	mittlere Teilchengröße	Teilchenanzahldichte	Breite $\sigma_r$
2,5 ML	$\langle R_{\text{aeq}} \rangle = (3,9 \pm 0,3) \text{ nm}$	$2,3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	$\sigma_r = (21 \pm 4)\%$
10 ML	$\langle R_{\text{aeq}} \rangle = (6,3 \pm 0,4) \text{ nm}$	$1,9 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	$\sigma_r = (29 \pm 6)\%$
20 ML	$\langle R_{\text{aeq}} \rangle = (10,5 \pm 0,7) \text{ nm}$	$7,2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$	$\sigma_r = (38 \pm 8)\%$

**Tabelle 3.2:** Zusammenfassung der rasterkraftmikroskopischen Untersuchung.

In anderen Arbeiten, in denen das Wachstum von Silber auf dielektrischen Substraten untersucht worden ist, wurde gezeigt, dass für Bedeckungen zwischen etwa einer und 20 ML, ein linearer Zusammenhang zwischen mittlerem Äquivalentradius und der Bedeckung besteht [19, 66]. Dies wird hier ausgenutzt, um den mittleren Äquivalentradius für solche Nanoteilchenensembles zu bestimmen, für die keine detaillierte rasterkraftmikroskopische Analyse durchgeführt wurde. Abbildung 3.3 zeigt die aus den AFM-Aufnahmen gewonnenen Daten, die mit linearer Regression berechnete Gerade sowie das dazugehörige 68%-Konfidenzintervall. Die Regressionsgerade folgt der Gleichung

$$\langle R_{\text{aeq}} \rangle = m \cdot N + b, \quad \text{mit } m = (2,9 \pm 0,4) \text{ nm/ML und } b = (0,38 \pm 0,03) \text{ nm.} \quad (3.7)$$

Man erkennt deutlich, dass die Messpunkte innerhalb der Fehlergrenzen auf der Regressionsgerade liegen und somit die Annahme eines linearen Zusam-



**Abbildung 3.3:** Mittlerer Äquivalentradius in Abhängigkeit von der Bedeckung in äquivalenten Monolagen. Die durchgezogene Linie wurde mittels linearer Regression berechnet. Zusätzlich ist das 68%-Konfidenzintervall eingezeichnet.

menhangs zwischen Teilchengröße und der Bedeckung gerechtfertigt ist. Mit Hilfe Gleichung von 3.7 kann nun der mittlere Äquivalentradius eines Silber-Nanoteilchenensembles auf Magnesiumoxid berechnet werden. Hierfür ist lediglich die Kenntnis der aufgetragenen Silbermenge als Vielfaches einer äquivalenten Monolage ( $\hat{=} 1,5 \cdot 10^{15}$  Atome/cm<sup>2</sup>) notwendig. Dies stellt eine große Vereinfachung dar, da bisher für jedes Teilchenensemble, dessen mittlerer Äquivalentradius bestimmt werden sollte, eine zeitaufwendige rasterkraftmikroskopische Untersuchung durchgeführt werden musste.

## 3.2 Bestimmung der Teilchenform mittels optischer Charakterisierung

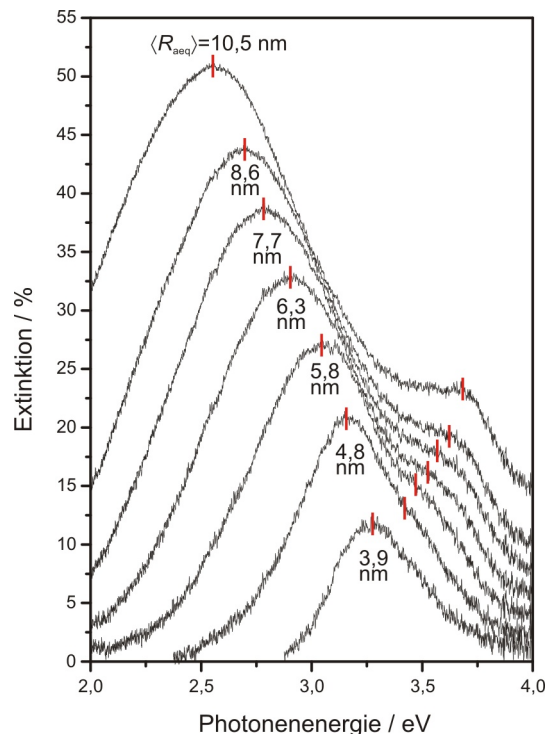
Wie bereits angemerkt, ist es nicht möglich, aus den aufgenommenen AFM-Bildern auf die Teilchenform zu schließen. Hierfür wurden die optischen Spektren der Nanoteilchenensembles gemessen und mit Modellrechnungen verglichen.

Aus Abschnitt 2.1.2 ist bekannt, dass im Rahmen der quasistatischen Näherung die Positionen der Plasmonresonanzen von rotationsellipsoiden Nanoteilchen lediglich von der Teilchenform und nicht von der Teilchengröße abhängen. Dieser Zusammenhang wird ausgenutzt, um die mittlere Teilchenform der präparierten Nanoteilchenensemble zu bestimmen.

### 3.2.1 Extinktionsspektroskopie

In Abb. 3.4 sind Extinktionsspektren von Silbernanoteilchen auf Magnesiumoxid abgebildet. Dabei wurden neben den selben Proben wie schon für die Rasterkraftmikroskopie noch zusätzliche Proben verwendet. In den Spektren ist deutlich zu erkennen, wie sich die (1,1)-Mode der Plasmonresonanz mit größer werdendem mittleren Äquivalenzradius ins Rote verschiebt. Gleichzeitig baut sich die (1,0)-Mode der Plasmonresonanz auf und verschiebt sich zu höheren Photonenenergien. Diese Verschiebung der beiden Plasmonmoden im optischen Spektrum resultiert aus dem Abflachen der Nanoteilchen während des Wachstums. Das heißt, es gibt einen eindeutigen Zusammenhang zwischen mittlerer Teilchengröße und mittlerer Teilchenform. Die Linienbreite der Plasmonresonanz ist, wie bereits in Abschnitt 2.1.2 erläutert wurde, auf Grund der Größen- und Formverteilung des Nanoteilchenensembles inhomogen verbreitert.

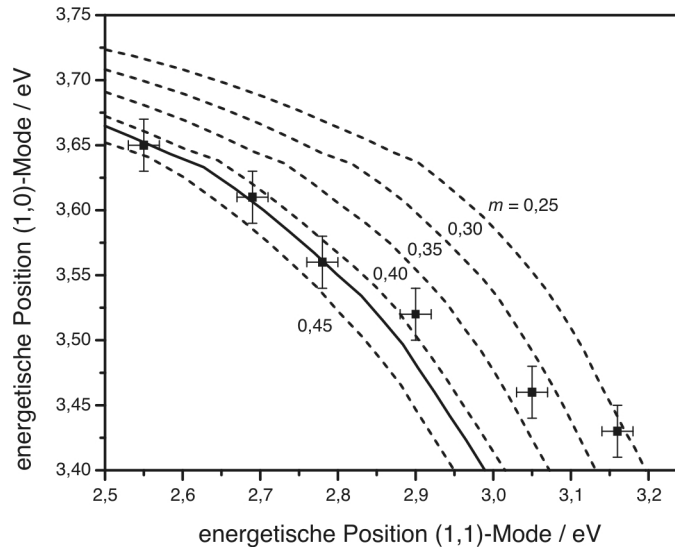
Eine Möglichkeit, die Form der Nanoteilchen zu bestimmen ist, die optischen Spektren der Teilchen mit Modellrechnungen des Extinktionsquerschnitts in quasistatischer Näherung zu vergleichen. Die quasistatische Näherung bietet den Vorteil, dass nur sehr wenige Parameter zur Berechnung der Extinktionsquerschnitte benötigt werden. Die Wechselwirkung der Nanoteilchen mit dem Substratmateri-



**Abbildung 3.4:** Extinktionsspektren von Silbernanoteilchen auf Magnesiumoxid für unterschiedliche Bedeckungen. Gemessen wurde mit p-polarisiertem Licht unter einem Einfallswinkel von  $45^\circ$ . Der mittlere Äquivalenzradius steigt dabei von  $\langle R_{\text{aeq}} \rangle = 3,9$  nm auf  $10,5$  nm an.

al wird, wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, durch die Einführung einer effektiven Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_{\text{eff}}$  berücksichtigt. Dabei bleiben komplizierte, vom Substrat verursachte Effekte, wie beispielsweise die Wechselwirkung der Dipoloszillation mit induzierten Bilddipolen, ebenso unberücksichtigt wie Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen. Dies hat zur Folge, dass die ermittelten Teilchenformen tendenziell zu flach abgeschätzt werden [67]. Auf der anderen Seite ist es im Rahmen der quasistatischen Näherung leichter die Größen- und Formverteilung des Nanoteilchenensembles zu berücksichtigen.

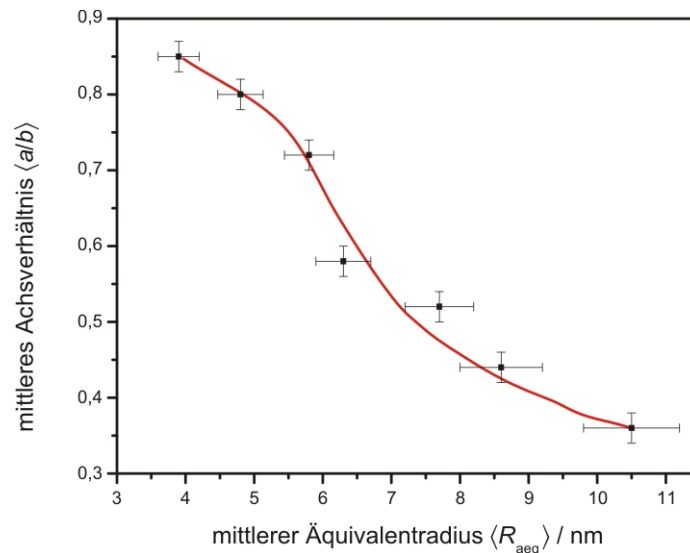
Zur Berechnung der effektiven Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_{\text{eff}}$  benötigt man den sog. Mischfaktor  $m$ , der den Einfluss der Dielektrizitätskonstante des Substrats beschreibt und zudem Einfluss auf die Lage sowohl der (1,1)- als auch der (1,0)-Mode hat. Zur Bestimmung des Mischfaktors trägt man die gemessenen Positionen der (1,0)-Mode gegenüber denen der (1,1)-Mode auf und vergleicht den gemessenen mit dem für unterschiedliche Mischfaktoren  $m$  berechneten Verlauf, Abb. 3.5.



**Abbildung 3.5:** Bestimmung des Mischfaktors  $m$  durch Vergleich der gemessenen Lage der Plasmonmoden mit berechneten Werten. Die dicke Linie entspricht  $m = 0,42$ .

Man sieht, dass für flache Nanoteilchen (im Diagramm links) die Positionen der Plasmonmoden durch einen Mischfaktor von  $m = 0,42$  sehr gut beschrieben werden. Nähert sich die Form der Nanoteilchen mehr und mehr der Kugelform an, wird der Einfluss des Substrats auf die Lage der Plasmonresonanz geringer, und es müssen niedrigere Mischfaktoren gewählt werden.

Mit den so erhaltenen Mischfaktoren kann dann das mittlere Achsverhältnis, d.h. die mittlere Teilchenform, eines Nanoteilchenensembles berechnet werden. Dieses ist gegeben als das Achsverhältnis eines einzelnen Nanoteilchens, dessen Plasmonmoden an den selben Positionen im optischen Spektrum liegen wie die



**Abbildung 3.6:** Mittleres Achsverhältnis in Abhängigkeit vom mittleren Äquivalenzradius. Die Form der Nanoteilchen wurde aus den optischen Spektren bestimmt, deren Größe hingegen indirekt aus den AFM-Aufnahmen bzw. mit Gl. (3.7). Die durchgezogene Linie dient zur Führung des Auges.

des gesamten Ensembles. Trägt man nun in einem Diagramm das mittlere Achsverhältnis gegenüber dem mittleren Äquivalenzradius auf (Abb. 3.6), so erkennt man auch hier, dass die Nanoteilchen während des Wachstums abflachen. Ähnliche Verläufe wurden bereits in früheren Arbeiten, in denen das Wachstum von Silber auf Quarz- und Saphirsubstraten studiert worden ist, beobachtet [66, 67].

### 3.2.2 Erweiterte Modellierung der optischen Spektren

Die im letzten Abschnitt vorgestellte Methode zur Bestimmung der mittleren Form, d.h. des mittleren Achsverhältnisses, der Nanoteilchen ist geeignet, um einfache Aussagen zum Wachstumsverhalten machen zu können. Man sieht z.B., dass die Nanoteilchen während des Wachstums flacher werden. Allerdings ist es nicht möglich, Vorhersagen für die Form einzelner Nanoteilchen innerhalb eines Teilchenensembles zu machen. Beispielsweise ist das im letzten Abschnitt berechnete mittlere Achsverhältnis in der Regel nicht identisch mit dem Achsverhältnis der im Ensemble am häufigsten auftretenden Nanoteilchen. Um Aussagen zur Form einzelner Partikel mit bestimmter Größe innerhalb eines Nanoteilchenensembles machen zu können, ist in unsere Arbeitsgruppe ein Verfahren entwickelt worden, mit dem die optischen Spektren solcher Teilchenensembles unter Berücksichtigung von deren Größen- und Formverteilung modelliert werden können [68]. Ziel dabei ist es, einen Zusammenhang zwischen dem Achsverhältnis und dem Äquivalenzradius einzelner Nanoteilchen im Ensemble zu erhalten. Dieses Verfahren wird im

Folgenden vorgestellt und dann zur Modellierung des optischen Spektrums eines Teilchenensembles verwendet. Die Ergebnisse aus dieser Modellrechnung werden in Kapitel 4 mit TEM-Aufnahmen aus Abschnitt 3.3 verglichen und ausführlich diskutiert. Für eine strenge mathematische Betrachtung des Modells wird auf [20] verwiesen.

Der Einfachheit halber wird in diesem Abschnitt das Achsverhältnis  $a/b$  eines einzelnen Nanoteilchens mit  $\xi$  bezeichnet. Ausgehend von den in quasistatischer Näherung berechneten Absorptionsquerschnitten einzelner Nanoteilchen  $\sigma(\xi, \omega)$ , kann ein gemessenes optisches Spektrum eines Teilchenensembles modelliert werden, indem man die Querschnitte  $\sigma(\xi, \omega)$  mit der Verteilungsfunktion  $f_{ab}(\xi)$  multipliziert und über alle möglichen Achsverhältnisse  $\xi \in [0, 1]$  integriert.

$$S_{ab} = n \int_0^1 f_{ab}(\xi) \cdot \sigma(\xi, \omega) \cdot d\xi \quad (3.8)$$

Dabei bezeichnet  $S_{ab}$  das berechnete Spektrum und  $n$  die Anzahldichte der Nanoteilchen. Setzt man für  $\sigma(\xi, \omega)$  die Absorptionsquerschnitte für rotationsellipsoide Teilchen ein (vgl. Gleichungen (2.8) und (2.5)), so erhält man:

$$S_{ab} = \frac{n\omega}{c} \int_0^1 f_{ab}(\xi) V(\xi) \cdot \text{Im} \left\{ \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L(\varepsilon - \varepsilon_m)} \right\} \cdot d\xi \quad (3.9)$$

Gleichung (3.9) ist eine Integralgleichung des Produkts  $f_{ab}(\xi)V(\xi)$  und entspricht mathematisch gesehen einer Fredholm-Gleichung erster Art. Da in unserem Fall die homogene Breite der Spektren der einzelnen Nanoteilchen viel kleiner ist als die inhomogene Breite des Nanoteilchenensembles, lässt sich Gleichung (3.9), durch Herausziehen des Produkts  $f_{ab}(\xi)V(\xi)$  vor das Integral stark vereinfachen [69].

$$S_{ab} = f_{ab}(\xi)V(\xi) \frac{n\omega}{c} \int_0^1 \text{Im} \left\{ \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L(\varepsilon - \varepsilon_m)} \right\} \cdot d\xi \quad (3.10)$$

Durch Anpassen des modellierten Spektrums  $S_{ab}$  an das gemessene Spektrum erhält man das Produkt aus der Formverteilung  $f_{ab}(\xi)$  und dem Volumen  $V(\xi)$  der Nanoteilchen.

Setzt man andererseits voraus, dass es einen stetigen und monotonen Zusammenhang zwischen dem Äquivalentradius und dem Achsverhältnis eines Nanoteilchens  $\xi(R_{\text{aeq}})$  gibt, so existiert zu jedem Intervall  $d\xi$  von Achsverhältnissen ein Intervall  $dR_{\text{aeq}}$ , für das

$$f_R(R_{\text{aeq}}) \cdot dR_{\text{aeq}} = -f_{ab}(\xi) \cdot d\xi \quad (3.11)$$

gilt. Hierin bezeichnet  $f_R(R_{\text{aeq}})$  die Häufigkeitsverteilung der Äquivalentradien, die aus AFM-Aufnahmen gewonnen werden kann. Durch das Minuszeichen wird berücksichtigt, dass große Nanoteilchen ein kleineres Achsverhältnis haben als kleine Nanoteilchen. Da aus dem ersten Teil der Modellierung das Produkt  $f_{ab}(\xi)V(\xi)$



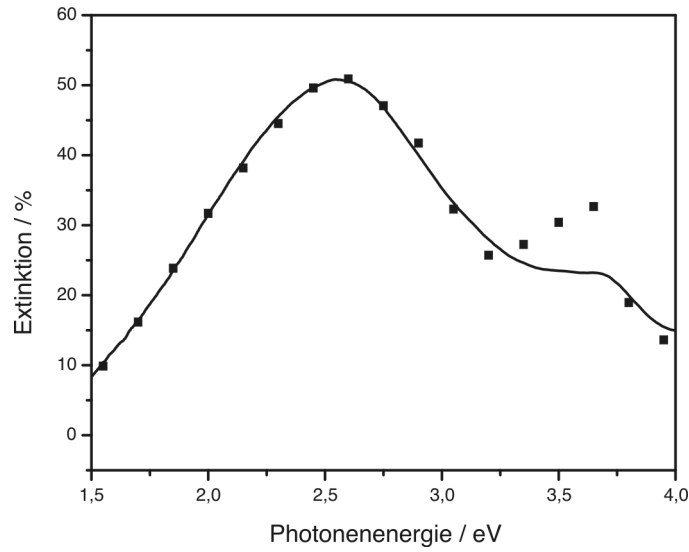
anstatt der reinen Verteilungsfunktion  $f_{ab}(\xi)$  bekannt ist, muss zur weiteren Berechnung Gleichung (3.11) mit dem Volumen der Nanoteilchen multipliziert und dann integriert werden. Man erhält

$$\int_{R_{\text{aeq}}=0}^{R_{\text{aeq}}=R_{\text{aeq},i}} \frac{4}{3}\pi R_{\text{aeq}}^3 \cdot f_R(R_{\text{aeq}}) \cdot dR_{\text{aeq}} = \int_{\xi=1}^{\xi=\xi_i} f_{ab}(\xi) \cdot V(\xi) \cdot d\xi. \quad (3.12)$$

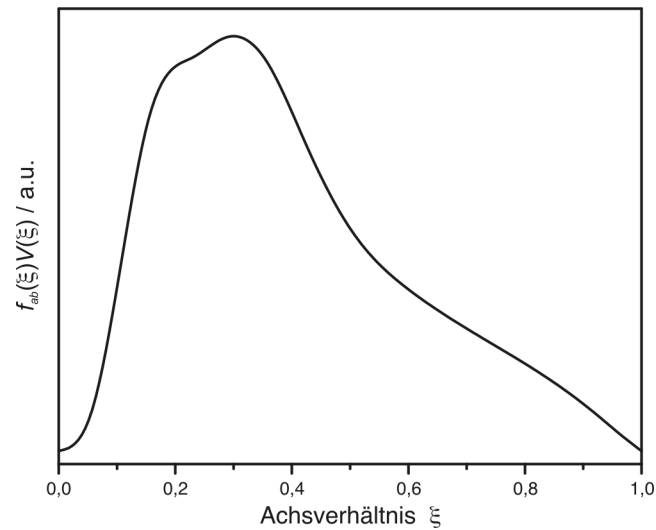
Ausgehend von Gleichung (3.12) ergibt sich numerisch der gesuchte Zusammenhang  $\xi(R_{\text{aeq}})$ . Wie das hier beschriebene Verfahren zur Modellierung eines experimentellen Spektrum verwendet werden kann, wird im nächsten Abschnitt exemplarisch gezeigt.

Abbildung 3.7 zeigt ein mit Hilfe von Gleichung (3.10) modelliertes Spektrum eines Nanoteilchenensembles mit einem mittleren Äquivalentradius von 10,5 nm. Man erkennt wie vor allem der Verlauf der (1,1)-Mode der Plasmonresonanz exakt wiedergegeben wird. Hingegen gibt es signifikante Abweichungen des modellierten vom experimentell gemessenen Spektrum im Bereich der (1,0)-Mode. Der Grund hierfür ist noch nicht vollständig geklärt, jedoch können einfache experimentelle Fehler ausgeschlossen werden. Beispielsweise hat die Polarisierung des einfallenden Lichts Einfluss auf die Amplitude der (1,0)-Mode, ebenso wie der Einfallswinkel des Lichts in Bezug auf die Substratoberfläche [70]. Beide Parameter wurden im Experiment sehr genau justiert und überwacht. Zudem wurde darauf geachtet, dass die besagten Parameter auch reproduzierbar eingestellt werden konnten. Aber selbst bei einer Variation des Einfallswinkels und der Polarisierung in einem Bereich, der deutlich größer als die Einstelltoleranzen war, zeigte sich keine Veränderungen in der Amplitude der (1,0)-Mode, die die Abweichung vom modellierten Spektrum erklären würde. Hingegen ist für Photonenenergien größer als 3,7 eV wieder eine gute Übereinstimmung des Modells mit dem gemessenen Spektrum gegeben.

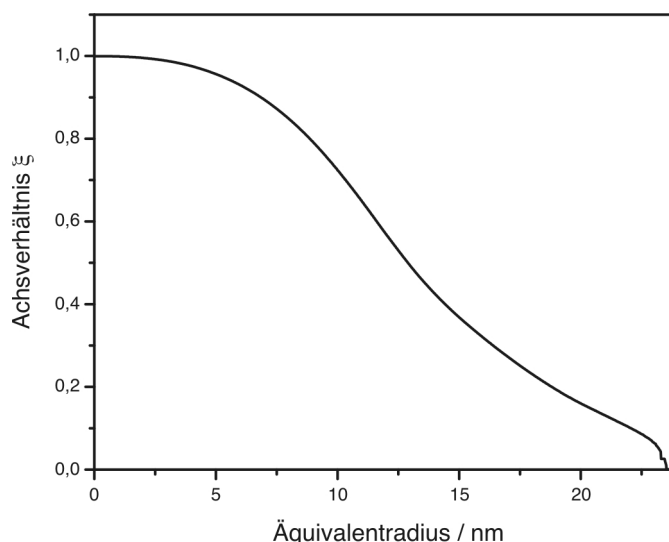
Der zur Modellierung des optischen Spektrums in Abb. 3.7 benötigte Verlauf des Produkts aus Volumen und Häufigkeitsverteilung, die beide vom Achsverhältnis  $\xi$  abhängen, ist in Abb. 3.8 dargestellt. Diesen erhält man, indem man 10 bis 20 Stützstellen vorgibt bzw. variiert, bis der Verlauf des modellierten Spektrums dem des gemessenen möglichst exakt folgt. Die verschiedenen Stützstellen werden dann durch einen Spline miteinander verbunden. An dieser Stelle soll betont werden, dass der Verlauf von  $f_{ab}(\xi)V(\xi)$  nicht der Formverteilung des Teilchenensembles entspricht und dass deshalb dessen Maximum weder mit dem mittleren Achsverhältnis noch dem am häufigsten auftretenden Achsverhältnis äquivalent ist. Vielmehr ist die Verteilung  $f_{ab}(\xi)V(\xi)$  im Vergleich zur wahren Formverteilung auf Grund der Multiplikation mit dem Volumen zu kleineren Achsverhältnissen verschoben. Dies wird vor allem durch den Einfluss von Teilchen mit einem kleinen Achsverhältnis verursacht, da diese deutlich größer sind als solche die beinahe kugelförmig sind.



**Abbildung 3.7:** Modelliertes (■) und gemessenes Spektrum (—) eines Nanoteilchenensembles mit einem mittleren Äquivalentradius von 10,5 nm.



**Abbildung 3.8:** Zur Modellierung des optischen Spektrums verwendeter Verlauf des Produkts  $f_{ab}(\xi)V(\xi)$ . Dieser Verlauf wurde durch Berechnung eines Splines mit 13 Stützstellen erhalten, sodass das experimentelle Spektrum aus Abb. 3.7 möglichst exakt wiedergegeben wird.



**Abbildung 3.9:** Mit Hilfe von Gleichung (3.12) bestimmter Zusammenhang zwischen Form und Größe einzelner Nanoteilchen innerhalb eines Teilchenensembles.

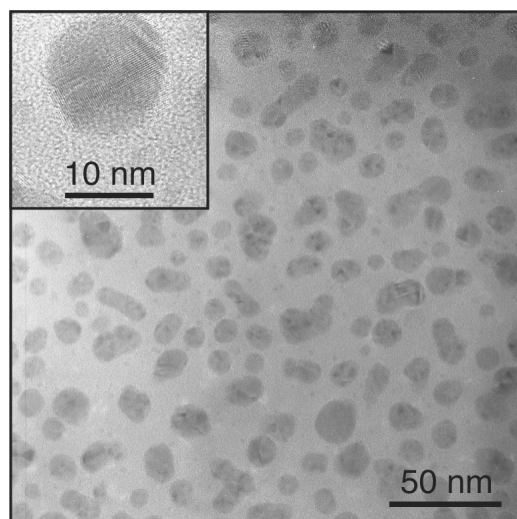
Nun kann man unter Verwendung der durch Rasterkraftmikroskopie bestimmten Größenverteilungen  $f(R_{\text{aeq}})$  Gleichung (3.12) numerisch lösen und erhält den in Abb. 3.9 aufgetragenen Zusammenhang zwischen dem Äquivalentradius  $R_{\text{aeq}}$  und dem Achsverhältnis  $\xi$ .

Aus Abbildung 3.9 kann nun für beliebige Nanoteilchen innerhalb eines Teilchenensembles deren Form, d.h. deren Achsverhältnis, in Abhängigkeit vom Äquivalentradius abgelesen werden. Somit ist durch die Kombination der Ergebnisse der Rasterkraftmikroskopie und der optischen Spektroskopie eine vollständige Charakterisierung der Nanoteilchen hinsichtlich deren Größe und Form sichergestellt.

### 3.3 Bestimmung der Teilchenmorphologie mittels Transmissionselektronenmikroskopie

Zur vergleichenden Untersuchung der Form und Größe einzelner Nanoteilchen wurden im Rahmen dieser Arbeit Messungen mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) durchgeführt (siehe Abschnitt 2.2.3). Aus den damit gewonnenen Bildern können die Abmessungen der Teilchen direkt abgelesen werden. Zudem bietet die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) die Möglichkeit, strukturelle Details einzelner Nanoteilchen zu untersuchen.

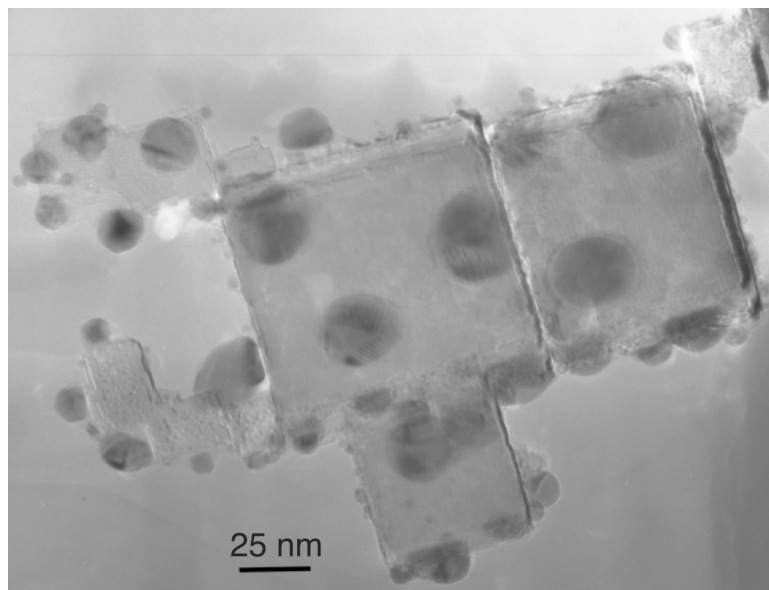
Abbildung 3.10 zeigt eine typische TEM-Aufnahme von Silbernanoteilchen, die auf einem herkömmlichen kohlenstoffbeschichteten TEM-Netz präpariert wur-



**Abbildung 3.10:** HR-TEM-Aufnahme von Silbernanoteilchen unterschiedlicher Größe auf amorphem Kohlenstoff. Die Nanoteilchen wurden durch Aufdampfen von 10 ML Silber auf einem mit Kohlenstoff beschichtetem Kupfernetz hergestellt. Das Silberteilchen im Ausschnitt hat einen *in plane* Durchmesser von 14 nm. Zusätzlich erkennt man deutlich verschiedene Netzebenen in dem Silbernanoteilchen.

den. Die Aufnahme demonstriert sehr schön einige Vorteile der Transmissionselektronenmikroskopie gegenüber der Rasterkraftmikroskopie. Durch die sehr hohe Auflösung der Bilder ist es leicht möglich, die genauen Abmessungen der Nanoteilchen in der Substratebene zu bestimmen. Zudem können auch sehr dicht beieinander liegende Nanoteilchen deutlich voneinander unterschieden werden. Außerdem ist sehr gut zu erkennen, ob zwei oder mehrere Teilchen durch Koaleszenz zusammen gewachsen sind. In dieser Aufnahme liegen rund 80% der Nanoteilchen als einzelne Teilchen mit einem runden Querschnitt vor. 20% haben hingegen einen unregelmäßigen Querschnitt, d.h. sie sind offenbar aus der Koaleszenz mehrerer ursprünglich getrennter Partikel entstanden. Zusätzlich ist in dem Ausschnitt in Abbildung 3.10 ein einzelnes Nanoteilchen vergrößert dargestellt, wobei mehrere Netzebenen mit unterschiedlichen Orientierungen zueinander erkennbar sind, was auf eine kristalline oder polykristalline Struktur hindeutet. Der Durchmesser dieses Partikels in der Substratebene beträgt 14 nm. Unter der Annahme, dass es sich hierbei um ein rotationsellipsoides Teilchen handelt, entspricht dies dem Zweifachen der langen Halbachse  $b$ . Die Größe der kurzen Halbachse  $a$  kann aus solchen Aufnahmen nicht ermittelt werden. Hierzu sind Aufnahmen nötig, die den Querschnitt des Teilchens senkrecht zur Substratebene abbilden.

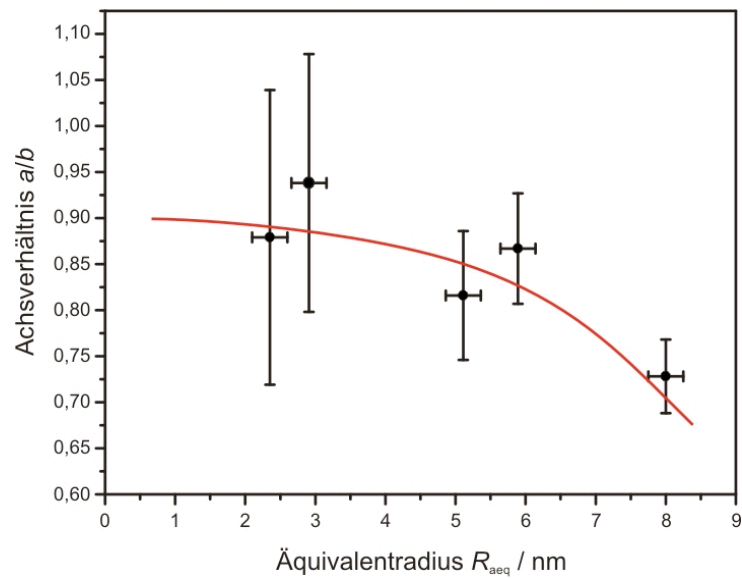
Eine Möglichkeit solche „Querschnittsaufnahmen“ zu erhalten ist, Substrate zu verwenden, die bereits eine Vielzahl von Oberflächenorientierungen in Bezug zur Bildebene aufweisen. Hierfür besonders geeignet sind sog. Nanowürfel, d.h. winzige würfelförmige Kristalle, die auf herkömmlichen TEM-Netzen aufge-



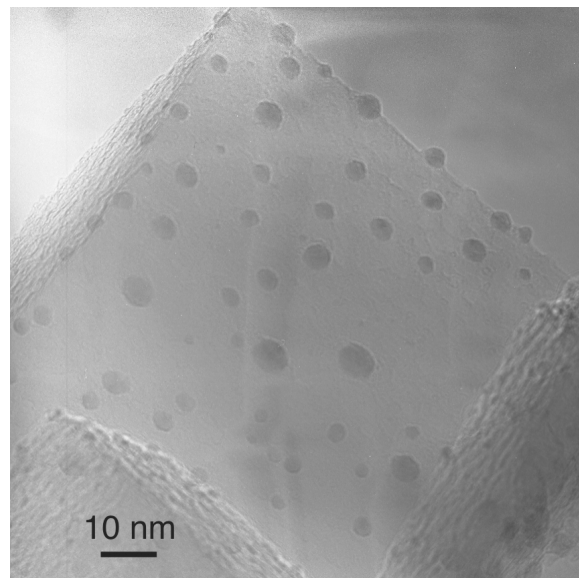
**Abbildung 3.11:** HR-TEM-Aufnahme von Silbernanoteilchen auf Magnesiumoxid Nanowürfeln mit Kantenlängen zwischen 15 nm und 100 nm. Dabei erkennt man für Nanoteilchen, die sich auf den in der Bildebene liegenden Würfelflächen befinden, einen kreisrunden Querschnitt. Hingegen weicht der Querschnitt von Nanoteilchen, die sich an den Seitenflächen befinden, deutlich von der Kugelform ab. An solchen Teilchen ist es möglich, das Achsverhältnis, d.h. deren Form direkt aus den TEM-Bildern abzulesen.

bracht sind [7]. Abbildung 3.11 zeigt solche Nanowürfel aus Magnesiumoxid, auf denen sich durch Volmer-Weber Wachstum hergestellte Silbernanoteilchen befinden. Man erkennt auch hier einige Nanoteilchen auf Würfelflächen, die parallel zur Bildebene ausgerichtet sind. Diese weisen dann - in Einklang mit einer rotationsellipsoiden Form - einen kreisrunden Querschnitt auf (z.B. die großen Partikel in der Bildmitte). Andererseits gibt es einige Teilchen, deren Form deutlich von der Kugelgestalt abweicht und die sich an einer der Seitenflächen der Nanowürfel befinden. An genau diesen Partikeln ist es möglich, aus einem Bild gleichzeitig beide Halbachsen  $a$  und  $b$  auszumessen. Trägt man die aus den TEM-Bildern gewonnenen Daten von Form und Größe der Nanoteilchen in ein Diagramm ein, so erhält man Abbildung 3.12. Man sieht auch hier, wie schon bei den Messungen mit optischer Spektroskopie, dass das Achsverhältnis mit zunehmender Größe der Nanoteilchen abnimmt.

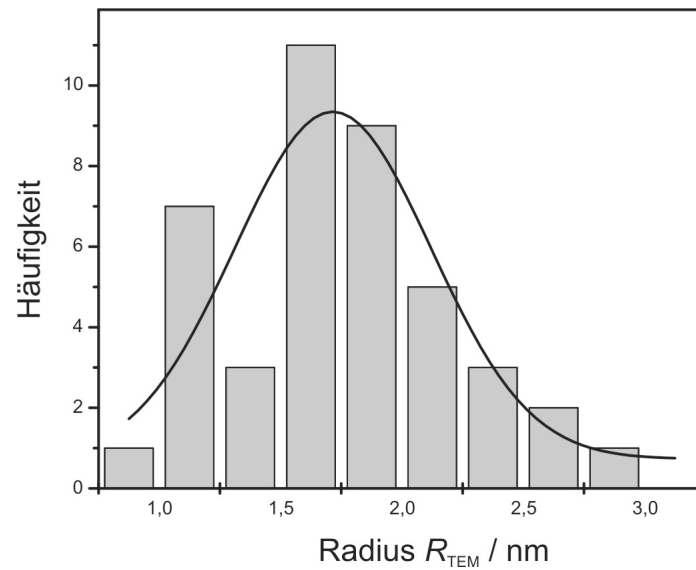
Um die Größenverteilung der Nanoteilchen mit einem TEM zu bestimmen, benötigt man eine große Anzahl von Nanoteilchen, die ausgewertet werden können, was mit Abbildung 3.11 nicht möglich ist. Vor allem ist deutlich zu erkennen, dass die Abmessungen der sehr großen Nanoteilchen etwa ein Viertel der Kantenlänge der größten Nanowürfel betragen und daher diese räumliche Begrenzung einen Einfluss auf das Teilchenwachstum haben könnte. Um dies zu vermeiden,



**Abbildung 3.12:** Achsverhältnis der Nanoteilchen in Abhängigkeit von der Teilchengröße. Beide Parameter wurden für verschiedene Teilchen direkt aus Abb. 3.11 bestimmt. Die durchgezogene Linie dient der Führung des Auges.



**Abbildung 3.13:** HR-TEM-Aufnahme eines MgO-Nanowürfels mit Silbernanoteilchen. Der mittlere Radius der Nanoteilchen beträgt  $\langle R_{\text{TEM}} \rangle = (1,7 \pm 0,8)$  nm.



**Abbildung 3.14:** Größenverteilung der in Abbildung 3.13 dargestellten Nanoteilchen. Die Breite der gaußförmigen Größenverteilung entspricht fast 50% des mittleren Teilchenradius.

wurde die aufgebrauchte Silbermenge verringert, wodurch sich auch die mittlere Teilchengröße reduziert, sodass die Größe der Nanowürfel keine Begrenzung mehr für das Teilchenwachstum darstellt. Eine Aufnahme einer solchen Probe ist in Abbildung 3.13 gezeigt. Hier befinden sich auf einem Magnesiumoxid-Nanowürfel mit einer Kantenlänge von etwa 70 nm mehr als 40 einzelne Nanoteilchen, die durch Deposition von 2,5 ML Silber hergestellt wurden. Die Radien der Partikel liegen zwischen 0,5 nm und 3,0 nm. Die entsprechende statistische Auswertung ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Durch Anpassen einer gaußförmigen Größenverteilung erhält man einen mittleren Radius von  $\langle R_{\text{TEM}} \rangle = (1,7 \pm 0,8)$  nm.

Anhand des TEM-Bilds ist außerdem zu erkennen, dass in diesem Stadium des Wachstums offensichtlich noch keine Koaleszenz stattgefunden hat, da - im Gegensatz zu Abbildung 3.10 - weder außergewöhnlich langgestreckte noch anders unregelmäßig geformte Nanoteilchen zu beobachten sind. Hingegen existieren einzelne Paare von Teilchen, die nur noch einen sehr geringen Abstand voneinander aufweisen, sodass diese beim Aufdampfen weiteren Silbers zusammenwachsen würden.

Damit ist die Charakterisierung der Silbernanoteilchen mittels Rasterkraftmikroskopie, optischer Spektroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie abgeschlossen. Die erhaltenen Ergebnisse werden im nächsten Kapitel miteinander verglichen und diskutiert.





# 4 Vergleich der verschiedenen Charakterisierungsmethoden

Wie im vorigen Kapitel gezeigt, ist die Charakterisierung der hergestellten Nanoteilchen mit unterschiedlichen Methoden möglich. Die Rasterkraftmikroskopie in Kombination mit der optischen Spektroskopie auf der einen Seite und die recht aufwendige Transmissionselektronenmikroskopie auf der anderen liefern Daten über Größe und Form der Nanoteilchen. In diesem Kapitel werden nun die mit den unterschiedlichen Techniken erhaltenen Ergebnisse miteinander verglichen und diskutiert.

## 4.1 Vergleich: Bestimmung der Teilchengröße

Zur Charakterisierung der Teilchengröße wurden im letzten Kapitel die Rasterkraftmikroskopie und die Transmissionselektronenmikroskopie genutzt. Auf Grund der verwendeten Nanowürfel-Substrate für die Elektronenmikroskopie konnten mit dem TEM nur Größenverteilungen für kleine Nanoteilchen bestimmt werden (vgl. Abschnitt 3.3). Um die beiden Methoden direkt miteinander vergleichen zu können, wurden jeweils 2,5 ML Silber auf ein Magnesiumoxidsubstrat und auf ein Nanowürfel-Substrat aufgebracht. Diese beiden Proben wurden dann hinsichtlich der Bestimmung der Teilchengröße untersucht.

Obwohl es sich um zwei unterschiedliche Substrattypen handelt, an denen die Charakterisierung vorgenommen worden ist, sind die Ergebnisse dennoch vergleichbar. Um dies zu gewährleisten, wurde in beiden Versuchsreihen das gleiche Substratmaterial, nämlich Magnesiumoxid, verwendet. Damit eine Verunreinigung der Substrate möglichst ausgeschlossen werden kann, wurden beide in einem evakuierten Exsikkator aufbewahrt. Aber selbst wenn die Verwendung von identischen Substraten, beispielsweise zwei ausgedehnte Magnesiumoxidsubstrate, für die beiden Charakterisierungsmethoden möglich wäre, brächte dies nicht zwingenderweise eine Verbesserung der Vergleichbarkeit, da ausgedehnte Substrate zur Verwendung in einem TEM aufwändig präpariert werden müssten. Gerade diese Behandlung mit mechanischen Methoden oder Ionenbeschuss kann eine unkontrollierte Veränderung der Nanoteilchen mit sich bringen. Andererseits können

nicht beide Charakterisierungsmethoden an Nanowürfel-Substraten durchgeführt werden, da Rasterkraftmikroskopie auf Nanowürfeln nicht zu realisieren ist.

Für die oben genannten Proben, bei denen jeweils 2,5 ML Silber deponiert worden sind, wurde die mittlere Teilchengröße mit dem AFM zu  $\langle R_{\text{aeq}} \rangle = (3,9 \pm 0,3)$  nm bestimmt. Die Breite der relativen Größenverteilung beträgt  $\sigma_r$ , AFM = 21%, also auf die mittlere Größe bezogen 0,8 nm. Die Charakterisierung mit dem TEM ergab einen mittleren Radius von  $\langle R_{\text{TEM}} \rangle = (1,7 \pm 0,8)$  nm. Unter der Annahme, dass die TEM-Messung insgesamt verlässlichere Ergebnisse bezüglich der Teilchengröße liefert, muss nun analysiert werden, woher die recht große Abweichung der beiden Werte untereinander kommt.

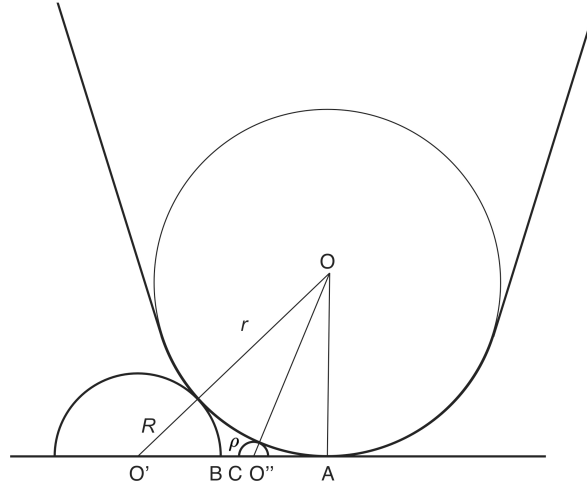
Hierfür soll noch einmal darin erinnert werden, dass die Bestimmung der Teilchengröße mit dem AFM nur auf indirektem Wege möglich ist, d.h. sie wird aus der gemessenen Teilchenanzahldichte und der aufgetragenen Materialmenge berechnet. Es muss also der Messfehler dieser beiden Größen diskutiert werden.

Die Materialmenge wird mit einer wassergekühlten Quarzmikrowaage gemessen, deren Fehler bereits in Abschnitt 3.1 mit 10% abgeschätzt wurden. Der Fehler der Teilchenanzahldichte wurde somit ebenfalls mit 10% angenommen, jedoch handelt es sich hierbei lediglich um den statistischen Fehler der Größe, mit dem die beobachtete Abweichung nicht erklärt werden kann. Daneben können auch noch systematische Fehler auftreten, die deutlich schwerer berücksichtigt werden können. So hängt die Teilchenanzahldichte beispielsweise von der Defektstellendichte des verwendeten Substrats ab, da besonders an Defekten, wie z.B. Fehlstellen oder Stufen, die Nukleation und das Wachstum von Nanoteilchen begünstigt wird [7, 15]. Diese kann jedoch für unterschiedliche Substrate wie auch für unterschiedliche Substrattypen voneinander abweichen. So ist davon auszugehen, dass die Defektstellendichte für ausgedehnte Substrate und für die Nanowürfel-Substrate unterschiedlich ist. Andererseits wird bei der Berechnung der mittleren Teilchengröße aus der Teilchenanzahldichte und der Materialmenge implizit vorausgesetzt, dass mit dem Rasterkraftmikroskop alle Nanoteilchen abgebildet und ausgezählt werden können. Betrachtet man jedoch die TEM-Aufnahme in Abbildung 3.13, so fällt auf, dass der Abstand der einzelnen Teilchen teilweise deutlich unterhalb des Spitzenradius von etwa 10 nm liegt<sup>1</sup>. Es stellt sich also die Frage, ob tatsächlich alle Nanoteilchen im AFM-Bild abgebildet werden und ob somit die Teilchenanzahldichte richtig gemessen wird.

Um dieser Frage nachzugehen, werden im Folgenden einige geometrische Überlegungen angestellt. Die AFM-Spitze kann im unteren Bereich als Halbkugel mit dem Radius  $r$  aufgefasst werden (siehe Abb. 4.1). Man nehme nun

---

<sup>1</sup>Diese Angabe bezieht sich auf neue Spitzen. Während der Aufnahme der AFM-Bilder kann der Radius der Spitze durch Abnutzung noch deutlich größer werden.



**Abbildung 4.1:** Wird ein halbkugelförmiges Nanoteilchen mit einer am unteren Ende kugelförmigen AFM-Spitze abgetastet, so entsteht auf der Substratoberfläche ein ringförmiger Bereich um das Nanoteilchen, in dem sich weitere Teilchen des Radius  $\rho$  befinden können, die keinen Beitrag zu dem durch die Spitze verursachten Bild liefern (siehe Text für Details).

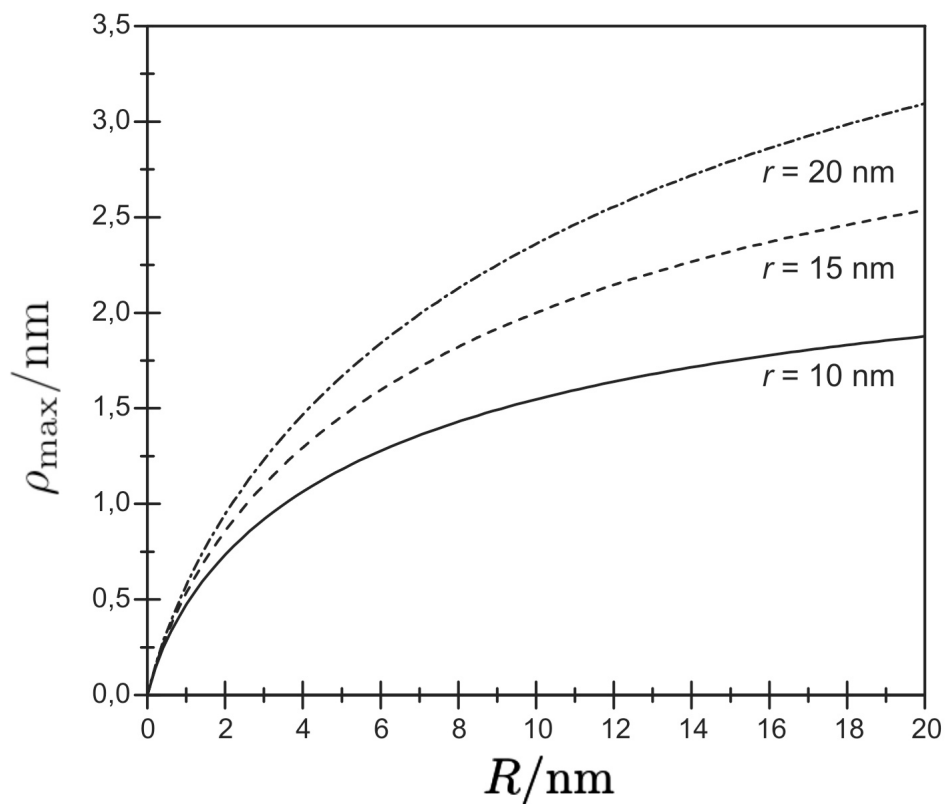
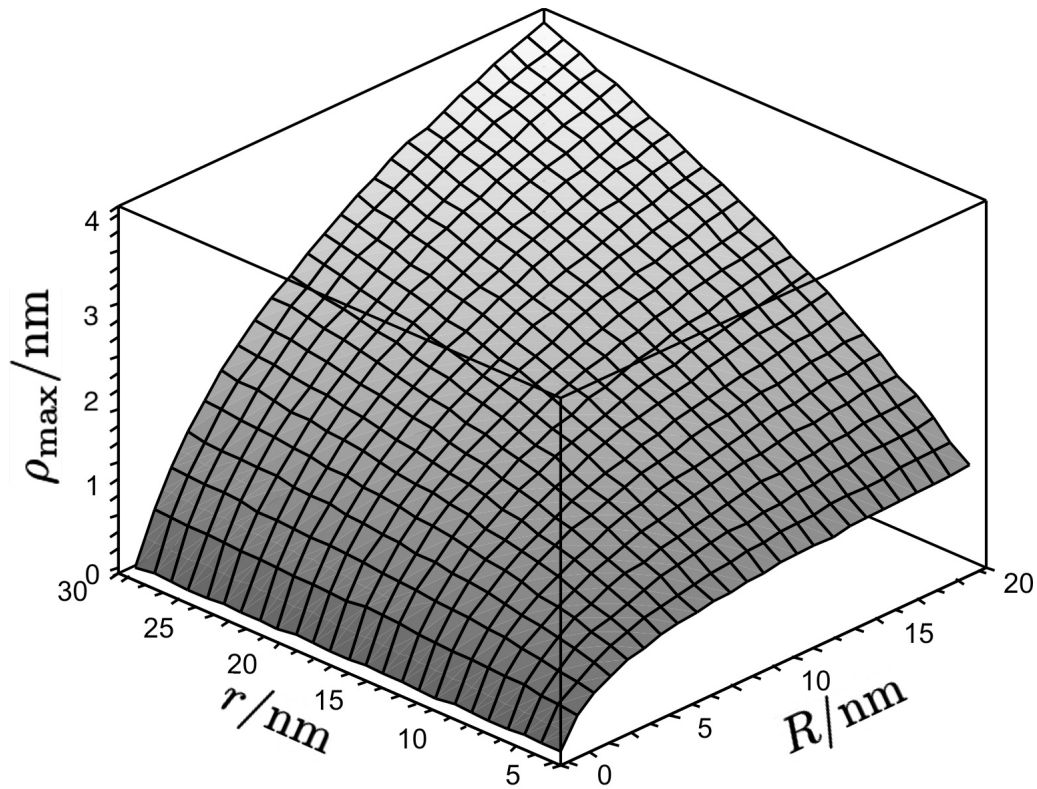
weiterhin an, die AFM-Spitze berühre ein ebenfalls halbkugelförmiges Nanoteilchen mit dem Radius  $R$ , dessen Ursprung bei  $O'$  liegt. Dann entsteht auf der Substratoberfläche ein ringförmiger Bereich um das halbkugelförmige Nanoteilchen, dessen innerer Radius gleich  $R$  ist und dessen äußerer Radius der Strecke  $O'A = \sqrt{(r+R)^2 - r^2} = \sqrt{2rR + R^2}$  entspricht, in dem sich kleinere Nanoteilchen befinden können, ohne dass sie einen Beitrag zu dem durch die Spitze erzeugten Bild liefern. Der Ursprung  $O''$  eines solchen Teilchens mit dem Radius  $\rho$  kann irgendwo in dem ringförmigen Bereich zwischen  $R + \rho$  und  $O'O'' = O'A - O''A = \sqrt{2rR + R^2} - \sqrt{2r\rho + \rho^2}$  liegen. Die Größe dieses Bereichs ist:

$$S(R, \rho) = \pi \left[ \left( \sqrt{2rR + R^2} - \sqrt{2r\rho + \rho^2} \right)^2 - (R + \rho)^2 \right]. \quad (4.1)$$

Aus der Bedingung, dass diese Fläche immer positive Werte haben muss, kann man den Radius des größten, für das AFM nicht zu detektierenden Nanoteilchens berechnen [71]:

$$\rho_{\max}(R, r) = R \frac{r - (\sqrt{2rR + R^2} - R)}{r + (\sqrt{2rR + R^2} - R)} \quad (4.2)$$

Der Radius  $\rho_{\max}$  eines Nanoteilchens, das in der direkten Umgebung eines anderen größeren Nanoteilchens des Radius  $R$  für eine AFM-Spitze mit dem Krümmungsradius  $r$  nicht zu detektieren ist, ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Hierbei wurde einmal eine Darstellung als 3D-Diagramm gewählt und zusätzlich die Darstellung als Kurvenschar mit dem Spitzenradius  $r$  als Parameter. Man erkennt, dass der Verlauf von  $\rho_{\max}$  für kleine Nanoteilchen  $R$  stark ansteigt und für



**Abbildung 4.2:** Berechnung der maximalen Größe  $\rho_{\max}$  eines Nanoteilchens, das neben einem größeren Nanoteilchen des Radius  $R$  für eine AFM-Spitze mit dem Spitzenradius  $r$  nicht zu detektieren ist. Oben: 3D-Darstellung von  $\rho_{\max}(R,r)$ , Unten: Darstellung als Kurvenschar  $\rho_{\max,r}(R)$ .

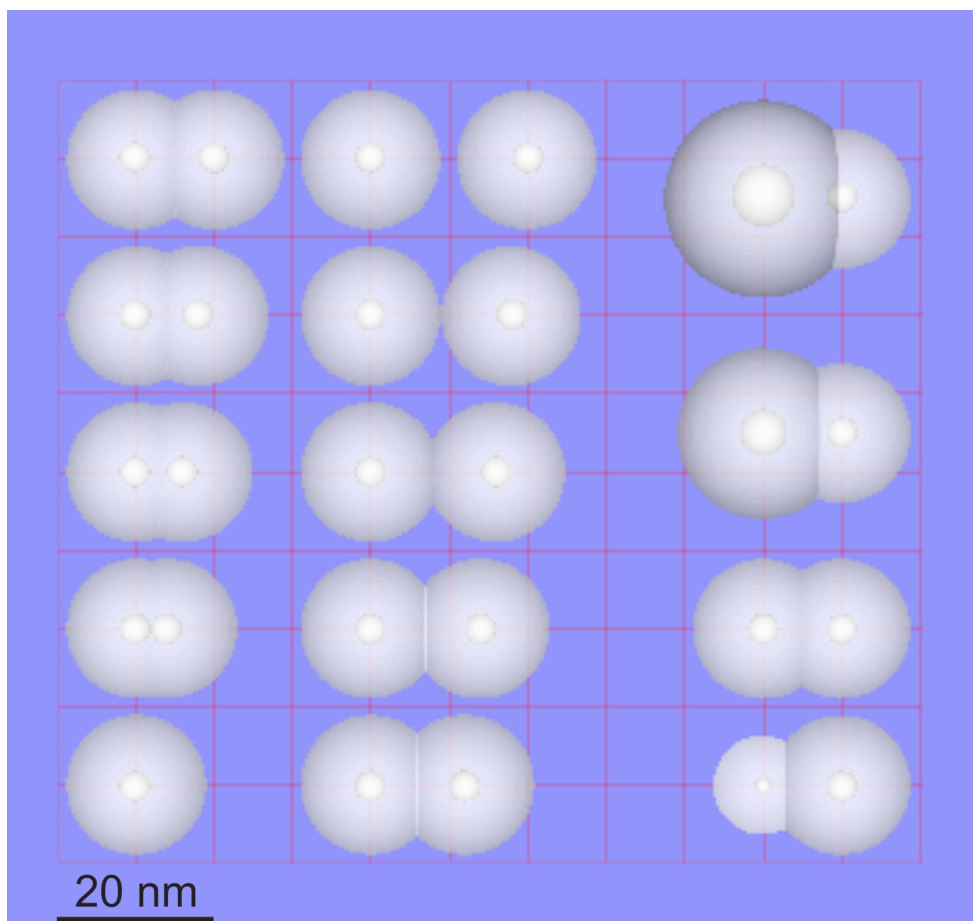
Nanoteilchen ab einem Radius von etwa 10 nm flacher wird. Für Nanoteilchen kleiner als etwa  $R = 1$  nm beträgt der maximale Radius des nicht zu detektierenden Teilchen 50% oder mehr des Radius  $R$ , während die relative Größe  $\rho_{\max}/R$  der nicht zu detektierenden Teilchen, je nach Spitzenradius, auf 10-15% für  $R = 20$  nm sinkt. Das bedeutet, dass für Teilchenensemble mit einem mittleren Radius von 2 nm ein großer Teil der Partikel für das AFM nicht zu detektieren sein kann, während dieser Effekt bei Teilchenensembles mit einem mittleren Radius von 20 nm weniger ins Gewicht fällt, da auf Grund der Größenverteilung nur sehr wenige genügend kleine Partikel im Ensemble vorhanden sind, die dann nicht nachgewiesen werden könnten.

Betrachtet man die TEM-Aufnahme in Abbildung 3.13, in der die mittlere Größe der Nanoteilchen 1,7 nm beträgt, so kann man unter Berücksichtigung eines Spitzenradius zwischen  $r = 10$  nm - 20 nm mit Gleichung (4.2), die maximale Größe eines nicht zu detektierenden Teilchens berechnen. Diese beträgt je nach Spitzenradius zwischen  $\rho_{\max} = 0,67$  nm - 0,84 nm. Im ungünstigsten Fall sind also alle Nanoteilchen, die kleiner oder gleich  $\rho_{\max}$  sind, für die AFM-Spitze prinzipiell nicht zu sehen. Um abzuschätzen wie groß der Einfluss dieser Partikel für die mit dem AFM bestimmte Teilchenanzahldichte ist, wird mit Hilfe der in Abbildung 3.14 gezeigten Häufigkeitsverteilung  $f(R)$  berechnet, wie hoch der relative Anteil von Teilchen mit  $R \leq \rho_{\max}$  ist. Hierzu wertet man das Integral  $\int_0^{\rho_{\max}} f(R) \cdot dR$  aus und normiert dieses auf  $\int_0^{\infty} f(R) \cdot dR$ . Der damit berechnete Anteil von Nanoteilchen mit Größen unter  $\rho_{\max}$  beträgt je nach Spitzenradius zwischen 0,5% und 1,5%. Bei einer Teilchenanzahldichte von  $8,8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  entspricht dies  $0,4 - 1,3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , was bei weitem nicht ausreicht, um die Diskrepanz der mit den unterschiedlichen Methoden bestimmten Teilchengrößen zu erklären.

Man muss jedoch beachten, dass die obige Rechnung nur solche Fälle berücksichtigt, in denen ein kleines Nanoteilchen sich so nah an einem anderen, größeren befindet, so dass es überhaupt keinen Beitrag zum AFM-Bild liefert. Es gibt aber auch noch die Möglichkeit, dass zwei gleich oder auch unterschiedlich große Partikel einen so geringen Abstand haben, dass die AFM-Spitze nicht tief genug zwischen die beiden Partikel eindringen kann, um die beiden Teilchen als getrennt wiederzugeben. Wie häufig dieser Fall auftritt, ist deutlich schwerer zu quantifizieren und kann lediglich durch einige plausible Annahmen abgeschätzt werden.

Aus der mit dem TEM bestimmten Teilchenanzahldichte von  $8,8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  ergibt sich ein mittlerer Abstand zwischen zwei Nanoteilchen von  $\langle d \rangle = 10,7$  nm. Um beurteilen zu können, wie groß der Abstand zweier Partikel sein muss, damit sie als zwei getrennte Teilchen in AFM-Aufnahmen abgebildet werden, wurden AFM-Bilder für verschiedene Geometrien simuliert. Hierfür wurde das Programm „Microscope Simulator v1.0.1“ verwendet [72, 73]. In Abbildung 4.3 sind die er-

rechnet Höhenprofile für ein einzelnes Nanoteilchen mit  $R = 2$  nm, für Paare von Nanoteilchen mit jeweils  $R = 2$  nm und Abständen zwischen 4 nm und 20 nm (links und Mitte) und Paare von Nanoteilchen mit einem festen Abstand von 10 nm und Größen zwischen  $R = 1$  nm und 4 nm (Rechts). Für die Simulation wurde ein Spitzenradius von 10 nm und ein Öffnungswinkel der Spitze von  $20^\circ$  angenommen. Dies entspricht den Herstellerangaben für die im Experiment verwendeten AFM-Spitzen. Erwartungsgemäß wird ein Teilchen mit einem Radius im Nanometerbereich beim Abrastern mit einer Spitze, deren Radius im



**Abbildung 4.3:** Simulation von AFM-Bildern mit Hilfe des Programms „Microscope Simulator v1.0.1“. Die kleinen weißen Kreise entsprechen der tatsächlichen Größe der Nanoteilchen, die grau schattierten hingegen der mit dem AFM abgebildeten Größe. Links unten bis Mitte oben: einzelnes Nanoteilchen und Paare von Nanoteilchen mit  $R = 2$  nm. Der Abstand der Nanoteilchen wächst in jeder Zeile um 2 nm (kleinster Abstand 4 nm). Rechts: Paare von Nanoteilchen unterschiedlicher Größe im Abstand von 10 nm, von unten nach oben: 1 nm - 2 nm, 2 nm - 2 nm, 3 nm - 2 nm, 4 nm - 2 nm. Zur Simulation wurde eine Spitze mit einem Spitzenradius von 10 nm und einem Öffnungswinkel von  $20^\circ$  angenommen. Die Rasterweite des Gitters beträgt 10 nm.

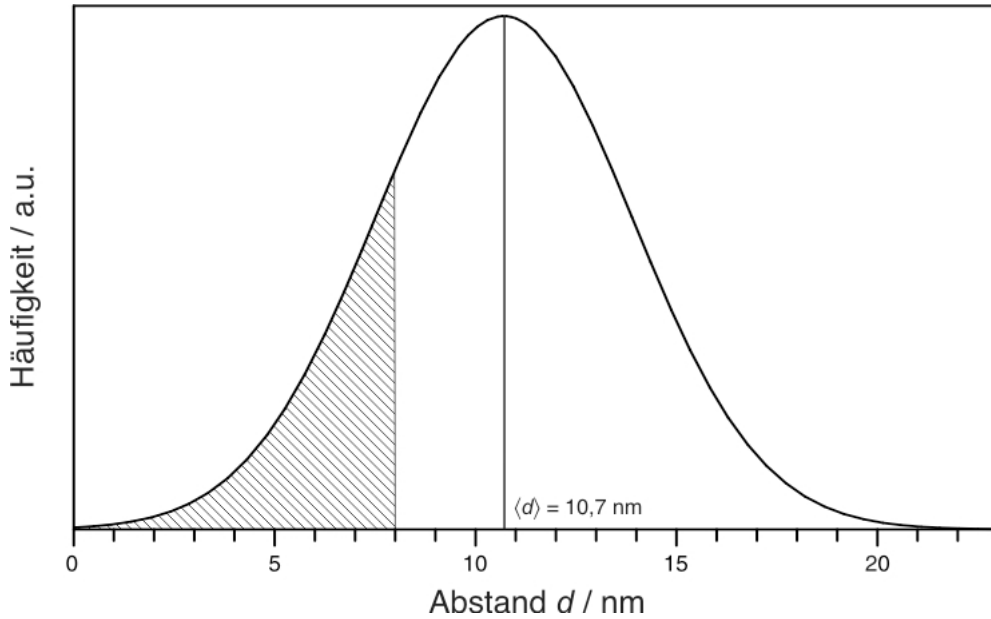
gleichen Größenordnungsbereich liegt, deutlich verbreitert dargestellt. Im abgebildeten Beispiel erscheinen Nanoteilchen mit einem Durchmesser von 4 nm beinahe um das fünffache größer (Abb. 4.3 Links, unten). Dementsprechend kann ein Paar von Nanoteilchen erst dann deutlich als zwei getrennte Partikel wahrgenommen werden, wenn der Abstand der Teilchen etwa dem Durchmesser der AFM-Spitze entspricht (Abb. 4.3 Mitte, oben). Für kleinere Abstände bis etwa 10 nm kann lediglich erahnt werden, dass es sich um zwei getrennte Nanoteilchen handelt. Sinkt der Abstand auf  $d \leq 8$  nm, so kann aus dem AFM-Bild nicht mehr zwischen zwei einzelnen kugelförmigen oder einem einzelnen (leicht deformierten) Nanoteilchen unterschieden werden<sup>2</sup>. Betrachtet man andererseits zwei unterschiedlich große Nanoteilchen im Abstand von 10 nm, so fällt auf, dass dieser Abstand nicht ausreicht, die beiden Partikel getrennt wiederzugeben, wenn eines der Teilchen größer als 4 nm ist (Abb. 4.3, rechts).

Zur quantitativen Abschätzung, wie viele Paare von Nanoteilchen im Experiment nicht als getrennte Partikel erkannt wurden, muss eine Verteilungsfunktion für die Abstände zwischen den Teilchen bekannt sein. Hierzu wird eine gaußförmige Verteilung mit einer Breite von 30% um den berechneten mittleren Abstand von  $\langle d \rangle = 10,7$  nm angenommen (Abb. 4.4). Weiterhin wird auf Grund der Simulationen abgeschätzt, dass Paare von Nanoteilchen, deren Abstand kleiner als 8 nm ist, jeweils als ein Partikel gezählt werden. Diese Bedingung trifft unter der Annahme der oben genannten Abstandsverteilung auf etwa 20% der Nanoteilchen zu. Das bedeutet: wenn 20% der Nanoteilchen anstatt als zwei kleine getrennte Teilchen als ein einzelnes größeres Teilchen wiedergegeben werden, wird die Teilchenanzahldichte um 10% zu klein abgeschätzt. Bezogen auf die mit dem TEM bestimmte Teilchenanzahldichte entspricht dies absolut  $8,8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ .

Die Tatsache, dass es sich bei den verwendeten Magnesiumoxidsubstraten nicht um atomar glatte Oberflächen handelt, dürfte keinen großen Einfluss auf die mit dem AFM bestimmte Teilchenanzahldichte haben. Theoretisch ist es nämlich möglich, dass kleine Nanoteilchen mittels Rasterkraftmikroskopie nicht von der Rauigkeit des Substrats unterschieden werden können. Laut Herstellerangaben weisen die Substrate eine Oberflächenrauigkeit von  $< 0,8$  nm und eine maximale *peak-valley-distance* von  $< 3,5$  nm auf. Wenn überhaupt, hat dies nur einen Einfluss auf die Anzahl der beobachteten Nanoteilchen mit einem Radius  $\lesssim 0,5$  nm. Wie bereits oben gezeigt, ist die Anzahl solch kleiner Teilchen im hier betrachteten

---

<sup>2</sup>Diese Grenze ist subjektiv gewählt. Zudem muss beachtet werden, dass die Kantenlänge der zur Charakterisierung verwendeten AFM-Bilder zwischen 200 nm und 500 nm lag, d.h. die einzelnen Strukturen deutlich verkleinert abgebildet wurden. Zusätzlich kann die tatsächliche Bildqualität auf Grund von Rauschen oder anderen externen Einflüssen verschlechtert sein. Zusätzlich kann sich der Spitzenradius und der Öffnungswinkel der Spitze während der Messung verschlechtern, so dass dann die realen Spitzendaten deutlich von den Herstellerangaben abweichen.



**Abbildung 4.4:** Angenommene Häufigkeitsverteilung der Abstände zwischen zwei Nanoteilchen. Der mittlere Abstand  $\langle d \rangle = 10,7 \text{ nm}$  wurde aus der Teilchenanzahldichte berechnet. Die schraffierte Fläche enthält diejenigen Abstände, für die zwei Nanoteilchen im AFM-Bild nicht als getrennt wahrgenommen werden.

Ensemble aber sehr gering.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der im Vergleich zu den Nanoteilchen große Spitzenradius sicherlich einen erheblichen Einfluss auf die mit dem AFM gemessene Teilchenanzahldichte hat. Dabei spielt der Abstand zwischen zwei benachbarten Nanoteilchen eine wesentliche Rolle. Ist dieser etwa kleiner oder gleich dem Spitzenradius, können die beiden Teilchen im AFM-Bild nicht mehr unterschieden werden und werden lediglich als ein Partikel gezählt. Addiert man die daraus resultierende Abweichung der Teilchenanzahldichte zu der mit dem AFM bestimmten dazu, erhält man eine korrigierte Teilchenanzahldichte von  $n_{\text{korr}} = n_{\text{AFM}} + \text{Korrektur} = (2,50 + 0,88) \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} = 3,38 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Diesen Wert kann man nun in Gleichung (3.4) einsetzen, woraus sich ein korrigierter Wert für den mittleren Äquivalentradius von  $\langle R_{\text{aeq}} \rangle_{\text{korr}} = 3,4 \text{ nm}$  ergibt. Dieser Wert weicht aber nur leicht von dem ursprünglich berechneten Wert von  $\langle R_{\text{aeq}} \rangle = 3,9 \pm 0,3 \text{ nm}$  ab. Es lässt sich also feststellen, dass man mittels Rasterkraftmikroskopie trotz der bekannten angesprochenen Probleme gute Ergebnisse hinsichtlich der Bestimmung der Teilchenanzahldichte und der Teilchengröße erhält.

Dieser Wert von 3,4 nm für den Äquivalentradius ist immer noch fast zwei Mal so groß, wie der aus den TEM-Bildern bestimmte. Die Gründe dafür konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Eine Möglichkeit könnte lediglich



in unterschiedlichen Oberflächenbedingungen der verwendeten Substrate liegen. Wie schon erwähnt, kommen hierfür nicht kontrollierbare Parameter wie z.B. die Defektstellendichte oder Verunreinigungen auf dem Substrat in Frage.

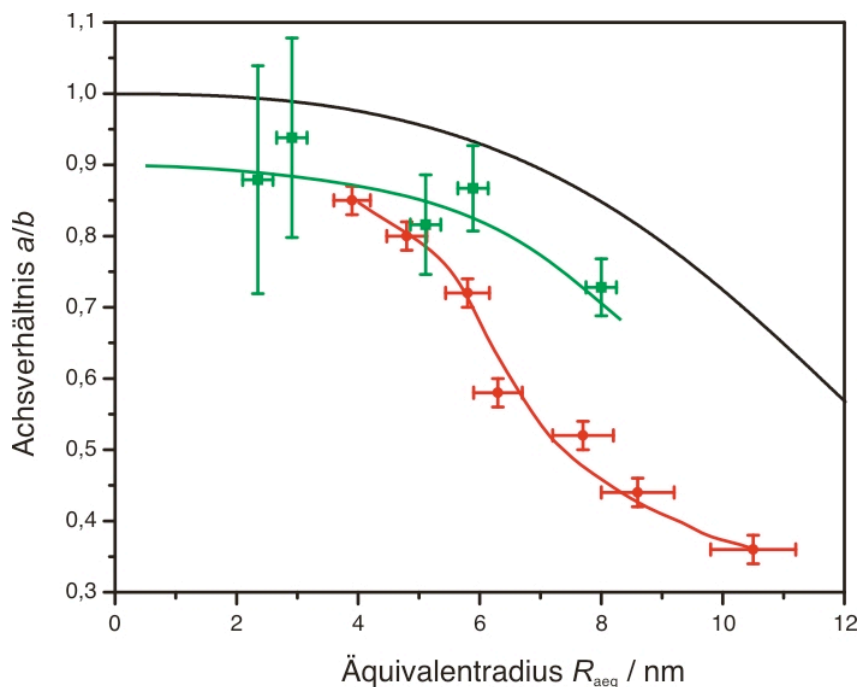
Die zuvor diskutierten Einflüsse der Teilchengometrie auf die AFM-Bilder und die daraus erhaltenen Teilchenanzahldichten sollten vor allem für Ensemble mit einem kleinen mittleren Äquivalentradius von Bedeutung sein. In späteren Stadien des Teilchenwachstums hat die Teilchenanzahldichte auf Grund von Koaleszenz bereits deutlich abgenommen, sodass auch der mittlere Abstand zwischen zwei Nanoteilchen deutlich größer wird. Daher wird dann der Fall unwahrscheinlicher, dass zwei einzelne Partikel nicht mehr getrennt wahrgenommen werden können. Deswegen sollte sich bei größeren Radien auch die mit dem AFM ermittelte Teilchenanzahldichte der aus TEM-Messungen ausgezählten annähern. Gleiches gilt auch für die berechneten mittleren Äquivalentradien.

## 4.2 Vergleich: Bestimmung der Teilchenform

Zusätzlich zur Teilchengröße wurde in Kapitel 3 auch die Form der präparierten Nanoteilchen bestimmt. Hierzu wurde einerseits die optische Spektroskopie und andererseits wiederum die Transmissionselektronenmikroskopie eingesetzt. In Abbildung 4.5 sind die mit den verschiedenen Methoden erhaltenen Achsverhältnisse gegenüber dem Äquivalentradius der Nanoteilchen aufgetragen. Dabei fällt besonders auf, dass man - je nachdem welches theoretische Modell an die optischen Spektren angepasst wird - deutlich unterschiedliche Ergebnisse erhält.

Modelliert man die optischen Spektren eines Teilchenensemble durch Anpassen eines Einteilchenspektrums, dessen Plasmonresonanzen die gleichen Maxima haben wie das Ensemblespektrum ( $\bullet$ ), so erhält man deutlich kleinere Achsverhältnisse, als wenn die Größen- und Formverteilung der Nanoteilchen berücksichtigt wird ( $\text{—}$ ). Dieser Effekt tritt mit größer werdendem Teilchenradius verstärkt auf.

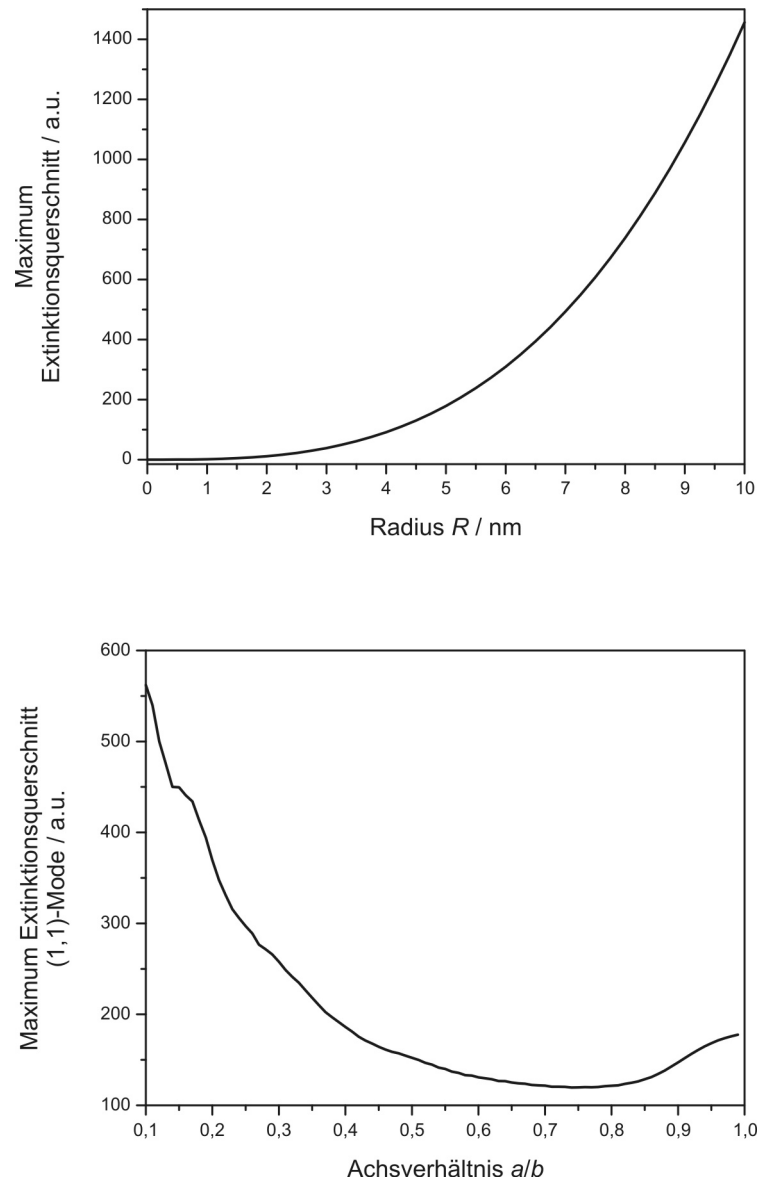
Die Ursache hierfür ist darin begründet, dass mit wachsender Größe der Nanoteilchen auf Grund des steigenden Volumens des Nanoteilchens auch der Extinktionsquerschnitt ansteigt. Zusätzlich hängt die Amplitude der Plasmonresonanz noch von der Photonenenergie respektive der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts ab [70]. Daher haben schon wenige große und flache Nanoteilchen bereits einen erheblichen Einfluss auf das Gesamtspektrum eines Teilchenensembles und die spektrale Position der (1,1)-Mode verschiebt sich deutlich zu geringeren Photonenenergien. Passt man nun das gerechnete Spektrum eines Einzelteilchens so an das Ensemblespektrum an, dass lediglich die Lage der Plasmonresonanzen übereinstimmen, so wird der eben beschriebene Einfluss großer/flacher Partikel vernachlässigt und als Folge dessen das mittlere Achsverhältnis zu klein abgeschätzt.



**Abbildung 4.5:** Vergleich der mit unterschiedlichen Methoden bestimmten Achsverhältnisse, aufgetragen gegen den Äquivalentradius. TEM-Messungen ■, einfache Modellierung der optischen Spektren als Einzelteilchen ●, erweiterte Modellierung der optischen Spektren durch ein Teilchensembel —.

Um den angesprochenen Einfluss der Größe und Form der Nanoteilchen auf den Extinktionsquerschnitt zu verdeutlichen, zeigt Abbildung 4.6, wie sich die Amplitude der Plasmonresonanz ändert, wenn die Teilchengröße (bei gleichbleibender Form) zunimmt oder wenn andererseits die Form der Partikel bei konstanter Größe verändert wird.

Vergleicht man die aus TEM-Bildern bestimmten Achsverhältnisse (■) mit den aus der aufwendigeren optischen Modellierung gewonnenen Daten (—, Abb. 4.5), so kann man eine recht gute Übereinstimmung der Daten hinsichtlich des Kurvenverlaufs feststellen. Allerdings liegen die mit dem TEM gemessenen Werte für  $a/b$  bezüglich des gesamten Verlaufs etwa um  $\delta(a/b) = 0,1$  unterhalb der optisch bestimmten Achsverhältnisse. Andererseits stimmen die Werte aus den TEM-Messungen mit den mit Hilfe der einfachen Modellierung der optischen Spektren als Einzelteilchen erhaltenen Achsverhältnisse (●) im Größenbereich zwischen  $R = 4$  nm und  $R = 6$  nm sehr gut überein. Für größere Nanoteilchen erkennt man hingegen eine deutliche Abweichung zwischen den TEM-Messungen und den aus der einfachen optischen Modellierung erhaltenen Werten. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die aus AFM-Untersuchungen bekannten Größen der Nanoteilchen tatsächlich etwas kleiner sind als in Abbildung 4.5 angenommen, was bereits im letzten Absatz diskutiert wurde.



**Abbildung 4.6:** Amplitude der Plasmonresonanz für kugelförmige Nanoteilchen unterschiedlicher Größe (oben) und für rotationsellipsoide Teilchen mit konstantem Äquivalentradius ( $\sim$ Volumen) mit unterschiedlichem Achsverhältnis (unten).

## 4.3 Diskussion der Ergebnisse

Nachdem die in dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Charakterisierung von Nanoteilchen gegenüber gestellt wurden, werden die erhaltenen Ergebnisse im Folgenden mit anderen Arbeiten verglichen. Dabei werden zuerst Arbeiten über das Wachstum von Silbernanoteilchen auf Magnesiumoxid herangezogen, bevor auf die Modellierung der optischen Spektren und vergleichende Experimente zwischen Rasterkraftmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie eingegangen wird.

Eine eingehende Literaturrecherche hat gezeigt, dass das System Ag/MgO Gegenstand recht vieler Untersuchungen ist, jedoch ist die Formabhängigkeit der Silberteilchen während des Wachstum nur in sehr wenigen Arbeiten studiert worden.

Barbier et al. [74, 75] haben mit Hilfe der Kleinwinkelstreuung streifend einfallender Röntgenstrahlung (GISAXS) unter anderem die Änderung der Form als Funktion der Größe von Silbernanoteilchen auf Magnesiumoxid untersucht. Das Hauptaugenmerk der zitierten Arbeit lag allerdings auf der detaillierten Aufklärung des komplizierten Wachstumsmodus von Silber auf MgO(001), sodass ein deutlich höherer Aufwand betrieben wurde, sehr saubere und glatte Substratoberflächen zu präparieren [76]. Diese begünstigen bei gleicher Bedeckung im Vergleich zur vorliegenden Arbeit auf Grund der geringeren Defektstellendichte das Wachstum von größeren aber flacheren Nanoteilchen. Solch aufwendig präparierte Substrate sind sicherlich nötig, um Silberbedeckungen auf Magnesiumoxid genau zu untersuchen, sie sind jedoch für eher praktisch orientierte Untersuchungen an Nanoteilchen nicht anwendbar. Daher sind die von Barbier et al. gefundenen Ergebnisse nur in begrenztem Maße mit der vorliegenden Arbeit vergleichbar. Dennoch ergibt sich eine interessante Übereinstimmung: Trägt man nämlich die in [74] enthaltenen Äquivalentradien gegen die Silberbedeckung auf, so erkennt man, dass diese Daten, linear voneinander abhängen. Dieser funktionelle Zusammenhang wurde in Kapitel 3 dieser Arbeit ebenfalls gefunden. Allerdings liegen die von Barbier et al. gemessenen Äquivalentradien bei gleichen Bedeckungen signifikant über den in dieser Arbeit mit dem AFM bestimmten Werten. Beispielsweise liest man aus den in [74] enthaltenen Diagrammen einen Äquivalentradius von  $\langle R_{\text{aeq}} \rangle = 3,8 \text{ nm}$ ,  $8,8 \text{ nm}$  bzw.  $14,7 \text{ nm}$  für Bedeckungen von 2,5 ML, 10 ML bzw. 20 ML ab, während in der vorliegenden Arbeit für die gleichen Bedeckungen Äquivalentradien von  $\langle R_{\text{aeq}} \rangle = 3,4 \text{ nm}$ ,  $6,3 \text{ nm}$  bzw.  $10,5 \text{ nm}$  gemessen wurden. Was die Teilchenform anbelangt, so beobachteten Barbier et al. einen Abfall des Achsverhältnis von  $\langle a/b \rangle \approx 0,5$  auf  $\langle a/b \rangle \approx 0,3$ , wenn die Teilchengröße von etwa  $\langle R_{\text{aeq}} \rangle = 1 \text{ nm}$  auf  $5 \text{ nm}$  anwächst. Dieses Achsverhältnis von 0,3 blieb dann für Teilchengrößen über  $\langle R_{\text{aeq}} \rangle = 5 \text{ nm}$  konstant. Damit liegen die in [74] gemessenen Achsverhältnisse deutlich unter den in dieser Arbeit beobachteten Achsverhältnissen. Die Ursache dieser Abweichung ist wie bereits erwähnt in den unterschiedlichen Oberflächenbedingungen begründet.

Lazzari et al. [77] haben mittels hochauflösender Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (HREELS) lokalisierte Oberflächenplasmonen von Silbernanoteilchen auf Magnesiumoxid untersucht. Allerdings werden keine Aussagen hinsichtlich des verwendeten Atomflusses gemacht, sodass in der unterschiedlichen Wachstumskinetik schon eine Abweichung im Vergleich zur vorliegenden Arbeit begründet ist. Außerdem haben Lazzari et al. die Nanoteilchen nicht als

rotationssymmetrische Ellipsoide, sondern als abgeschnittene Kugeln modelliert und bezeichnen das Verhältnis von *in plane* Durchmesser zur Höhe des Teilchens als Achsverhältnis. Der Vergleich mit Modellrechnungen lieferte für Partikel mit einem Radius von  $R = 1,2$  nm ein Achsverhältnis<sup>3</sup> von  $\langle a/b \rangle = 0,7$ . Dieses liegt somit zwischen dem von Barbier et al. [74, 75] und dem in dieser Arbeit bestimmten Wert.

Weitere Arbeiten, die sich mit der Charakterisierung von Nanostrukturen mittels mikroskopischer Techniken (AFM oder TEM) und der Modellierung der optischen Spektren von Teilchenensembeln beschäftigen, liefern keine Vergleichsmöglichkeiten zur vorliegenden Arbeit. Vielmehr werden dort die aus der Rasterkraftmikroskopie [18] oder der Transmissionselektronenmikroskopie [17] erhaltenen Daten über die Struktur der Nanoteilchen verwendet, um die experimentell gemessenen optischen Spektren mit Hilfe theoretischer Modelle anzupassen. In früheren Arbeiten [19, 68] wurden zwar die gleichen theoretischen Modelle und die Rasterkraftmikroskopie genauso verwendet wie in der vorliegenden Arbeit, jedoch wurden andere Systeme untersucht, zusätzlich fehlt dort der direkte Vergleich mit der Transmissionselektronenmikroskopie.

Nur wenige Arbeiten haben sich mit dem direkten Vergleich von Rasterkraftmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie beschäftigt. Grabar et al. [65] verglichen dabei Ergebnisse zur Charakterisierung von Nanostrukturen von insgesamt vier verschiedene Techniken, nämlich Rasterkraftmikroskopie, Feldemissionsmikroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie und optischer Nahfeldmikroskopie. Sie fanden heraus, dass die mit AFM und TEM bestimmten Größenverteilungen ähnliche relative Breiten aufweisen, jedoch im Falle der Rasterkraftmikroskopie wegen der Faltung von Spitzen- und Teilchenform deutlich zu größeren Radien hin verschoben sind. Auf Grund der Präparationsmethode der Nanoteilchen wurden allerdings nur recht große Nanoteilchen mit sehr schmalen Größenverteilungen, deren relativen Breiten bei etwa 10% lagen, untersucht. Derose und Revel [78] haben auf der Suche nach einem geeigneten Kalibrierstandard für die Rasterkraft- und die Transmissionselektronenmikroskopie, Aufnahmen von Gold-, Polystyrol- und Silicateilchen miteinander verglichen. Dabei haben sie sich jedoch lediglich auf kugelförmige Teilchen konzentriert, deren Radien etwa 10 mal so groß waren, wie die in dieser Arbeit verwendeten Nanoteilchen, weswegen deren Ergebnisse ebenfalls nicht zum Vergleich herangezogen werden.

---

<sup>3</sup>Tatsächlich ist das Achsverhältnis in [77] etwas anders definiert und wird als Kehrwert von  $\langle a/b \rangle = 0,7$  also  $\langle b/a \rangle = 1,43$  angegeben.



## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde das Wachstum von Silbernanoteilchen auf Magnesiumoxid und dabei insbesondere deren Größen- und Formrelation untersucht. Hierzu wurden Silbernanoteilchen auf ausgedehnten Magnesiumoxidsubstraten sowie auf Magnesiumoxid-Nanowürfeln präpariert. Zur Charakterisierung wurde die optische Spektroskopie, die Rasterkraftmikroskopie und die Transmissionselektronenmikroskopie eingesetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Ultrahochvakuumapparatur aufgebaut, in der sämtliche Proben hergestellt und in situ optisch charakterisiert wurden. Alle weiteren Messungen wurden ex situ durchgeführt. Für die Charakterisierung mittels Rasterkraftmikroskopie wurde ein AutoProbe CP-Research der Firma Veeco verwendet. Die Aufnahme der TEM-Bilder erfolgte mit einem FEI Tecnai G<sup>2</sup> F20 in der Arbeitsgruppe von Prof. Richard E. Palmer in Birmingham.

Während die Elektronenmikroskopie direkt sehr exakte Daten bezüglich der Größe und Form der Nanoteilchen liefert, kann mit den beiden anderen in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden jeweils nur ein Parameter bestimmt werden. So kann man die Größe der Nanoteilchen trotz Faltung zwischen Spitzenform und Teilchenform bestimmen. Durch Auszählen der Teilchenanzahl-dichte und aus der Kenntnis der Silbermenge, die zur Herstellung der Nanoteilchen auf das Substrat aufgedampft wurde, wird auf indirektem Weg die mittlere Teilchengröße berechnet. Frühere Messungen haben gezeigt, dass auch die relative Größenverteilung aus den AFM-Aufnahmen abgelesen werden kann [65, 67]. Bei der Bestimmung der Form mittels optischer Spektroskopie nutzt man aus, dass die spektralen Positionen der Plasmonresonanzen in dem hier verwendeten Größenbereich von etwa 2 - 10 nm nur von der Form aber nicht von der Größe der Teilchen abhängen.

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit war es, die Ergebnisse bezüglich der Form und Größe der Nanoteilchen, die mit den unterschiedlichen Messmethoden erhalten worden sind zu vergleichen. Dabei hat sich gezeigt, dass die indirekte Größenbestimmung mit dem AFM über die Teilchenanzahldichte insofern genauer zu betrachten ist, da nicht notwendigerweise alle Nanoteilchen im Mikroskop detektiert werden. Um abzuschätzen, welcher Anteil Nanoteilchen unter bestimmten Umständen für das Rasterkraftmikroskop nicht zu detektieren ist, wurden AFM-

Bilder simuliert und mit Hilfe der Größen- und Formverteilung wurde deren Anteil im Teilchenensemble berechnet. Der Einfluss dieser nicht detektierten Nanoteilchen erwies sich allerdings als recht gering, sodass die Bestimmung der Teilchenanzahldichte als zuverlässig gelten kann. Die Ursache der Diskrepanz zwischen der mit dem AFM und dem TEM gemessenen Teilchengrößen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig geklärt werden, sie wird jedoch auf unterschiedliche Oberflächenbedingungen der verwendeten Substrate wie z.B. verschiedene Defektstellendichten oder Verunreinigungen auf dem Substrat zurückgeführt.

Bei dem Vergleich von optischer Spektroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie wurde eine recht gute Übereinstimmung zwischen den ermittelten Teilchenformen gefunden. Hierfür wurden die gemessenen optischen Spektren mit Modellrechnungen verglichen, woraus man die Relation zwischen Teilchengröße und -form erhielt (erweitertes Modell). Berücksichtigt man dabei die Größen- und Formverteilung der Nanoteilchen, so stimmt der Kurvenverlauf dieser Relation sehr gut mit den aus den TEM-Messungen erhaltenen experimentellen Daten überein. Die Absolutwerte weichen jedoch jeweils um den festen Wert 0,1 nach oben ab. Wird bei der Modellierung der optischen Spektren die Größen- und Formabhängigkeit vernachlässigt (einfaches Modell), so stimmen die Achsverhältnisse nur für Nanoteilchen mit Radien unterhalb von  $R = 6$  nm mit den TEM-Messungen überein. Für größere Nanoteilchen weichen sie hingegen deutlich voneinander ab.

Insgesamt hat diese Arbeit gezeigt, dass die Kombination von Rasterkraftmikroskopie und optischer Spektroskopie ein vielseitiges Charakterisierungsverfahren für Nanoteilchen ist, deren Limitierung erst bei sehr kleinen Nanoteilchen einsetzt. Die daraus gewonnenen Ergebnisse sind innerhalb gewisser Fehlergrenzen gut mit der Transmissionselektronenmikroskopie vergleichbar.

In zukünftigen Experimenten ist es nötig, noch genauere Vergleichsmessungen zwischen Rasterkraftmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie durchzuführen. Dazu könnten beispielsweise Silbernanoteilchen auf den auch in dieser Arbeit verwendeten kohlenstoffbeschichteten Kupfernetzen hergestellt und dann die Teilchenanzahldichten mit den beiden bildgebenden Verfahren für unterschiedlich große Nanoteilchen ausgewertet werden. Dies hätte den Vorteil, dass auf den Kupfernetzen beide Mikroskopiemethoden eingesetzt werden können und somit ein und dieselbe Probe für Vergleichsmessungen verwendet werden könnte.

Um zudem bessere AFM-Abbildungen zu erhalten, könnten in zukünftigen Messungen Spitzen mit geringeren Spitzenradien und sehr kleinen Öffnungswinkeln verwendet werden. Hierzu bieten sich AFM-Spitzen an, an deren Ende ein Kohlenstoffnanoröhrchen angebracht ist. Mit derart modifizierten Spitzen wurden zusammen mit Dr. Julie V. Macpherson aus der Gruppe von Prof. Patrick R. Un-



win von der Universität Warwick, UK, erste Experimente an Silbernanoteilchen auf Quarz durchgeführt. Diese zeigten, dass die Abbildungsschärfe der Kohlenstoffnanoröhrchen-Spitzen im Vergleich zu konventionellen AFM-Spitzen deutlich erhöht ist, da die Nanoröhrchen besser zwischen dicht beieinander liegende Nanoteilchen vordringen können.

Hinsichtlich der Formbestimmung der Nanoteilchen sollten weitere TEM-Messungen an Partikeln auf Magnesiumoxid-Nanowürfeln durchgeführt werden, um eine bessere Statistik zu ermöglichen. Diese Substrate haben sich als sehr geeignet herausgestellt, um Querschnittsaufnahmen von Nanoteilchen zu erhalten. Der in dieser Arbeit untersuchte Größenbereich von  $R_{\text{aeq}} = 2 \text{ nm} - 8 \text{ nm}$  sollte in zukünftigen Experimenten auf kleinere und auf größere Nanoteilchen ausgedehnt werden. Mit den daraus erhaltenen Daten ließe sich dann das verwendete Modell zur Berechnung der optischen Spektren der Teilchenensembles weiterhin überprüfen.

Darüberhinaus wurden in letzter Zeit einige vielversprechende TEM-Experimente zusammen mit der Arbeitsgruppe von Prof. Gustaaf van Tendeloo von der Universität Antwerpen, Belgien, durchgeführt, in denen Querschnittsaufnahmen von Goldnanoteilchen auf ausgedehnten Quarzsubstraten hergestellt wurden. Die daraus bestimmten Formen der Teilchen zeigen ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung mit den aus der Modellierung der optischen Spektren gewonnenen Daten. Diese Experimente werden Gegenstand der Dissertation von David Blázquez Sánchez sein.



# Literatur

- [1] M. Faraday: The Bakerian Lecture - Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light, *Trans. Roy. Soc. (London)* **147**, 145 (1857).
- [2] G. Mie: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Ann. Phys.* **25**, 377 (1908).
- [3] W. Marx, M. Cardona: Blasts from the Past, *Phys. World* **17** (2), 14 (2004).
- [4] H. G. Rubahn: *Nanophysik und Nanotechnologie*, B. G. Teubner, Stuttgart (2004).
- [5] M. José-Yacamán, M. Avalos-Borja: Electron Microscopy of Metallic Nano Particles Using High- and Medium-Resolution Techniques, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **34**, 55 (1992).
- [6] L. D. Marks: Experimental Studies of Small Particle Structures, *Rep. Prog. Phys.* **57**, 603 (1994).
- [7] C. R. Henry: Surface Studies of Supported Model Catalysts, *Surf. Sci. Rep.* **31**, 231 (1998).
- [8] H. Hofmeister: Fivefold Twinned Nanoparticles, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, herausgegeben von H. S. Nalwa, Bd. 3, S. 177, American Scientific, Stevenson Ranch (2004).
- [9] G. A. Kausche, H. Ruska: Die Sichtbarmachung der Adsorption von Metallkolloiden an Eiweißkörper, *Kolloid Z.* **89**, 21 (1939).
- [10] V. Dureuil, C. Ricolleau, M. Gandais, C. Grigis, J. P. Lacharme, A. Naudon: Growth and Morphology of Cobalt Nanoparticles on Alumina, *J. Cryst. Growth* **233**, 737 (2001).
- [11] A. K. Datye, A. D. Logan, K. J. Blankenburg: Characterization of Surface Structure in Heterogeneous Catalysts by High-Resolution Transmission Electron Microscopy, *Ultramicroscopy* **34**, 47 (1990).
- [12] S. Giorgio, C. R. Henry, C. Chapon: Structure and Morphology of Small Palladium Particles (2-6 nm) Supported on MgO Micro-Cubes, *J. Cryst. Growth* **100**, 254 (1990).

- [13] B. Pauwels, G. Van Tendeloo, W. Bouwen, L. T. Kuhn, P. Lievens, H. Lei, M. Hou: Low-Energy-Deposited Au Clusters Investigated by High-Resolution Electron Microscopy and Molecular Dynamics Simulations, *Phys. Rev. B* **62**, 10383 (2000).
- [14] D. Martin, F. Creuzet, J. Jupille, Y. Borensztein, P. Gadenne: 2D and 3D Silver Adlayers on TiO<sub>2</sub>(110) Surfaces, *Surf. Sci.* **377-379**, 958 (1997).
- [15] L. Benz, X. Tong, P. Kemper, Y. Lilach, A. Kolmakov, H. Metiu, M. T. Bowers, S. K. Buratto: Landing of Size-Selected Ag<sub>n</sub><sup>+</sup> Clusters on Single Crystal TiO<sub>2</sub>(110)-(1×1) Surfaces at Room Temperature, *J. Chem. Phys.* **122**, 081102 (2005).
- [16] X. Tong, L. Benz, A. Kolmakov, S. Chrétien, H. Metiu, S. K. Buratto: The Nucleation Sites of Ag Clusters Grown by Vapor Deposition on a TiO<sub>2</sub>(110)-1×1 Surface, *Surf. Sci.* **575**, 60 (2005).
- [17] R. R. Singer, A. Leitner, F. R. Aussenegg: Structure Analysis and Models for Optical Constants of Discontinuous Metallic Silver Films, *Surf. Sci.* **12**, 220 (1995).
- [18] F. Balzer, S. D. Jett, H. G. Rubahn: Alkali Cluster Films on Insulating Substrates: Comparison Between Scanning Force Microscopy and Extinction Data, *Chem. Phys. Lett.* **297**, 273 (1998).
- [19] T. Wenzel, J. Bosbach, F. Stietz, F. Träger: In Situ Determination of the Shape of Supported Silver Clusters During Growth, *Surf. Sci.* **432**, 257 (1999).
- [20] C. Hendrich, F. Hubenthal, F. Träger: Modeling the Optical Spectra of Supported Nanoparticle Ensembles: Extraction of the Relationship Between Particle Shape and Size, *in Vorbereitung* (2006).
- [21] U. Kreibig, M. Vollmer: *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Series in Material Science, Springer, Berlin (1995).
- [22] C. F. Bohren, D. R. Huffman: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley & Sons, New York (1983).
- [23] H. Raether: *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer, Berlin, Heidelberg (1988).
- [24] J. Aizpurua, P. Hanarp, D. S. Sutherland, M. Käll, G. W. Bryant, F. J. G. de Abajo: Optical Properties of Nanorings, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 57401 (2003).
- [25] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz: The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment, *J. Phys. Chem. B* **107**, 668 (2003).

- [26] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, S. Schultz: Shape Effects in Plasmon Resonance of Individual Colloidal Silver Nanoparticles, *J. Chem. Phys.* **116**, 6755 (2002).
- [27] I. Sosa, C. Noguez, R. G. Barrera: Optical Properties of Metal Nanoparticles with Arbitrary Shape, *J. Phys. Chem. B* **107**, 6269 (2003).
- [28] J. P. Kottmann, O. J. F. Martin, D. R. Smith, S. Schultz: Spectral Response of Plasmon Resonant Nanoparticles with a Non-Regular Shape, *Optics Express* **6**, 213 (2000).
- [29] E. Prodan, P. Nordlander: Structural Tunability of the Plasmon Resonances in Metallic Nanoshells, *Nano. Lett.* **3**, 543 (2003).
- [30] E. Hao, S. Li, R. C. Bailey, S. Zou, G. S. Schatz, J. T. Hupp: Optical Properties of Metal Nanoshells, *J. Phys. Chem. B* **108**, 1224 (2004).
- [31] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht, F. R. Aussenegg: Optical Properties of Two Interacting Gold Nanoparticles, *Optics Comm.* **220**, 137 (2003).
- [32] C. Hendrich, J. Bosbach, F. Stietz, F. Hubenthal, T. Vartanyan, F. Träger: Chemical Interface Damping of Surface Plasmon Excitation in Metal Nanoparticles: a Study by Persistent Spectral Hole Burning, *Appl. Phys. B* **76**, 869 (2003).
- [33] A. Pinchuk, U. Kreibig, A. Hilger: Optical Properties of Metallic Nanoparticles: Influence of Interface Effects and Interband Transitions, *Surf. Sci.* **557**, 269 (2004).
- [34] W. Gotschy, K. Vonmetz, A. Leitner, F. R. Aussenegg: Optical Dichroism of Lithographically Designed Silver Nanoparticle Films, *Opt. Lett.* **21**, 1099 (1996).
- [35] Y. Dirix, C. Bastiaansen, W. Caseri, P. Smith: Oriented Pearl-Necklace Arrays of Metallic Nanoparticles in Polymers: A New Route Toward Polarization-Dependent Color Filters, *Adv. Mat.* **11**, 223 (1999).
- [36] S. A. Maier, P. G. Kik, H. A. Atwater, S. Meltzer, E. Harel, B. E. Koel, A. A. G. Requicha: Local Detection of Electromagnetic Energy Transport Below the Diffraction Limit in Metal Nanoparticle Plasmon Waveguides, *Nature Mat.* **2**, 229 (2003).
- [37] J. R. Krenn, H. Ditlbacher, G. Schider, A. Hohenau, A. Leitner, F. R. Aussenegg: Surface Plasmon Micro- and Nano-Optics, *J. Microscopy*. **209**, 167 (2003).

- [38] B. J. Messinger, K. U. von Raben, R. K. Chang, P. W. Barber: Local Fields at the Surface of Noble-Metal Microspheres, *Phys. Rev. B* **24**, 649 (1981).
- [39] A. Campion, P. Kambhampati: Surface-Enhanced Raman Scattering, *Chem. Soc. Rev.* **27**, 241 (1998).
- [40] J. Kümmerlen, A. Leitner, H. Brunner, F. R. Aussenegg, A. Wokaun: Enhanced Dye Fluorescence over Silver Island Films: Analysis of the Distance Dependence, *Mol. Phys.* **80**, 1031 (1993).
- [41] P. Das, H. Metiu: Enhancement of Molecular Fluorescence and Photochemistry by Small Metal Particles, *J. Phys. Chem.* **89**, 4680 (1985).
- [42] M. Westphalen, U. Kreibig, J. Rostalski, H. Lüth, D. Meissner: Metal Cluster Enhanced Organic Solar Cells, *Solar Energy Mat. and Solar Cells* **61**, 97 (2000).
- [43] L. Novotny, R. X. Bian, X. S. Xie: Theory of Nanometric Optical Tweezers, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 645 (1997).
- [44] E. Hao, G. C. Schatz: Electromagnetic Fields Around Silver Nanoparticles and Dimers, *J. Chem. Phys.* **120**, 357 (2004).
- [45] H. Xu, J. Aizpurua, M. Käll, P. Apell: Electromagnetic Contributions to Single-Molecule Sensitivity in Surface-Enhanced Raman Scattering, *Phys. Rev. E* **62**, 4318 (2000).
- [46] D. A. Genov, A. K. Sarychev, V. M. Shalaev, A. Wei: Resonant Field Enhancements from Metal Nanoparticle Arrays, *Nano. Lett.* **4**, 153 (2004).
- [47] V. M. Shalaev: *Optical Properties of Nanostructured Random Media*, Springer, Berlin (2002).
- [48] G. Renaud, et al.: Real-Time Monitoring of Growing Nanoparticles, *Science* **300**, 1416 (2003).
- [49] I. Arslan, T. J. V. Yates, N. D. Browning, P. A. Midgley: Embedded Nanostructures Revealed in Three Dimensions, *Science* **309**, 2195 (2005).
- [50] T. M. Bloomstein, M. W. Horn, M. Rothschild, R. R. Kunz, S. T. Palmacci, R. B. Goodman: Lithography with 157 nm Lasers, *J. Vac. Sci. Techn. B* **15**, 2112 (1997).
- [51] R. Zsigmondy: Über amikroskopische Goldkeime. I., *Z. phys. Chem.* **56**, 65 (1906).

- [52] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillie: A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold, *Disc. Farad. Soc.* **11**, 55 (1951).
- [53] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, M. L. Cohen: Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2141 (1984).
- [54] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbücken: Nucleation and Growth of Thin Films, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 399 (1984).
- [55] J. A. Venables: Atomic Processes in Crystal Growth, *Surf. Sci.* **299/300**, 798 (1994).
- [56] R. Nötzel: Self-Organized Growth of Quantum-Dot Structures, *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 1365 (1996).
- [57] J. Bosbach, D. Martin, F. Stietz, T. Wenzel, F. Träger: Laser-Induced Manipulation of the Size and Shape of Small Metal Particles: Towards Monodisperse Clusters on Surfaces, *Eur. Phys. J. D* **9**, 613 (1999).
- [58] F. Stietz, J. Bosbach, T. Wenzel, T. Vartanyan, A. Goldmann, F. Träger: Decay Times of Surface Plasmon Excitation in Metal Nanoparticles by Persistent Spectral Hole Burning, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5644 (2000).
- [59] N. Borg: *Manipulation von Silberrnanoteilchen mit Laserlicht für Anwendungen in der Mikroskopie biologischer Objekte*, Diplomarbeit, Universität Kassel (2004).
- [60] G. Sauerbrey: Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, *Z. Physik* **155**, 206 (1959).
- [61] G. Kienle (Hg.): *Vakuumbeschichtung*, Bd. 3. Anlagenautomatisierung, Mess- und Analysetechnik, VDI-Verlag, Düsseldorf (1994).
- [62] S. N. Magonov, M.-H. Whangbo: *Surface Analysis with STM and AFM*, VCH, Weinheim (1996).
- [63] N. Oyabu, Y. Sugimoto, M. Abe, . Custance, S. Morita: Lateral Manipulation of Single Atoms at Semiconductor Surfaces Using Atomic Force Microscopy, *Nanotechnology* **16**, S112 (2005).
- [64] Y. Sugimoto, M. Abe, S. Hirayama, N. Oyabu, . Custance, S. Morita: Atom Inlays Performed at Room Temperature Using Atomic Force Microscopy, *Nature Mat.* **4**, 156 (2005).

- [65] K. C. Grabar, K. R. Brown, C. D. Keating, S. J. Stranick, S. Tang, M. J. Natan: Nanoscale Characterisation of Gold Colloid Monolayers: A Comparison of Four Techniques, *Anal. Chem.* **69**, 471 (1997).
- [66] J. Bosbach: *Ultraschnelle Elektronendynamik in metallischen Nanoteilchen: Bestimmung der Dephasierungszeit des Oberflächenplasmons durch spektrales Lochbrennen*, Dissertation, Universität Kassel (2002).
- [67] T. Wenzel: *Manipulation von Nanoteilchen durch gepulstes Laserlicht*, Dissertation, Universität Kassel (2000).
- [68] C. Hendrich: *Untersuchung der Elektronendynamik in Goldnanoteilchen durch Messung der Dephasierungszeit des Oberflächenplasmons mit spektralem Lochbrennen*, Dissertation, Universität Kassel (2004).
- [69] T. Vartanyan: private Mitteilung (12. Dezember 2005).
- [70] P. Royer, J. L. Bijeon, J. P. Goudonnet, T. Inagaki, E. T. Arakawa: Optical Absorbance of Silver Oblate Particles - Substrate and Shape Effects, *Surf. Sci.* **217**, 384 (1989).
- [71] T. Vartanyan: private Mitteilung (23. November 2005).
- [72] Microscope Simulator v1.0.1, URL: <http://www.cs.unc.edu/Research/nano/cisimm/download/afmsimulator/index.html>.
- [73] G. Varadhan, W. Robinett, D. Erie, R. M. II: Fast Simulation of Atomic-Force-Microscope Imaging of Atomic and Polygonal Surfaces Using Graphics Hardware, Proceedings of SPIE 4665, S. 116 (2002).
- [74] A. Barbier, G. Renaud, J. Jupille: Evolution of the Cluster Shape During the Growth of Ag on MgO(001), *Surf. Sci.* **454-456**, 979 (2000).
- [75] O. Robach, G. Renaud, A. Barbier: Structure and Morphology of the Ag/MgO(001) Interface During In Situ Growth at Room Temperature, *Phys. Rev. B* **60**, 5858 (1999).
- [76] O. Robach, G. Renaud, A. Barbier: Very-High-Quality MgO(001) Surfaces: Roughness, Rumpling and Relaxation, *Surf. Sci.* **401**, 227 (1998).
- [77] R. Lazzari, J. Jupille, J.-M. Layet: Electron-Energy-Loss Channels and Plasmon Confinement in Supported Silver Clusters, *Phys. Rev. B* **68**, 045428 (2003).
- [78] J. A. Derose, J.-P. Revel: A Comparative Study of Colloidal Particles as Imaging Standards for Microscopy, *J. Microscopy* **195**, 64 (1999).



# Publikationen und Konferenzbeiträge

## Publikationen

F. Hubenthal, T. Ziegler, C. Hendrich, N. Borg, M. Alschinger, F. Träger: Tuning of the surface plasmon resonance frequency in gold-silver alloy and core-shell like nanoparticles, eingereicht bei *Appl. Phys. B*.

F. Hubenthal, M. Alschinger, M. Bauer, D. Blázquez Sánchez, N. Borg, M. Brezeanu, R. Frese, C. Hendrich, B. Krohn, M. Aeschlimann, F. Träger: Irradiation of supported gold and silver nanoparticles with continuous-wave, nanosecond and femtosecond laser-light: a comparative study, *Proceedings of SPIE* **5838**, 224 (2005).

F. Hubenthal, T. Ziegler, C. Hendrich, M. Alschinger, F. Träger: Tuning the surface plasmon resonance by preparation of gold-core/silver-shell and alloy nanoparticles, *Eur. Phys. J. D* **34**, 165 (2005).

M. Alschinger, M. Maniak, F. Stietz, T. Vartanyan, F. Träger: Application of metal nanoparticles in confocal laser scanning microscopy: improved resolution by optical field enhancement, *Appl. Phys. B* **76**, 771 (2003).

## Konferenzbeiträge

M. Alschinger, Y. Chen, M. Di Vece, F. Hubenthal, R. E. Palmer, F. Träger: Characterisation of silver nanoparticles on magnesium oxide, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, 27. - 31. März 2006.

M. Alschinger, D. Blázquez Sánchez, C. Hendrich, F. Hubenthal, F. Träger: Optical characterisation and TEM investigation of noble metal nanoparticles: A comparative study, 23rd European Conference on Surface Science, Berlin 04. - 09. September 2005.

M. Alschinger, M. Di Vece, F. Hubenthal, R. E. Palmer, F. Träger: Optische Spektren massenselektierter Goldcluster auf MgO, Frühjahrstagung der Deutschen

Physikalischen Gesellschaft, Berlin, 04. - 09. März 2005.

M. Alschinger, N. Borg, F. Hubenthal, M. Maniak, T. Vartanyan, F. Träger: Application of nanoparticles for improved resolution in confocal scanning microscopy of biological objects, 7th International Conference on Nanostructured Materials, Wiesbaden 20. - 24. Juni 2004.

M. Alschinger, M. Maniak, T. Vartanyan, F. Träger: Application of metal nanoparticles in confocal laser scanning microscopy, CLEO/IQEC 2004, San Francisco (USA) 16. - 21. Mai 2004.

M. Alschinger, N. Borg, F. Hubenthal, F. Träger: Shaping silver nanoparticles with cw laser light, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, 08. - 12. März 2004.

# Danksagung

In erster Linie danke ich Herrn Prof. Dr. F. Träger, der mir als Leiter der Arbeitsgruppe Experimentalphysik I die Durchführung der Arbeit ermöglicht hat. Seine Diskussionsbereitschaft sowie sein Interesse an den Experimenten haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. F. Hubenthal für die zahllosen Gespräche. Dabei hat er mir mit seiner optimistischen Betrachtungsweise geholfen, mich zu motivieren und meine Ziele nicht aus den Augen zu verlieren.

Herrn N. Borg und Herrn D. Blázquez Sánchez danke ich für die nette und fruchtbare Zusammenarbeit im Labor. Bei Herrn Dr. T. Vartanyan bedanke ich mich für die Unterstützung bei theoretischen Fragestellungen.

Prof. R. E. Palmer danke ich dafür, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, in seinen Laboren in Birmingham gemeinsam mit Dr. M. Di Vece und Dr. Y Chen sämtliche TEM-Experimente durchzuführen.

Alle anderen aktuellen und ehemaligen Mitglieder der Arbeitsgruppe Experimentalphysik I haben für ein sehr angenehmes Arbeitsklima gesorgt und standen immer mit Rat und Tat zur Seite: A. Arend, Dr. J. Bosbach, M. Brezeanu, G. Frühauf, Dr. C. Hendrich, B. Krohn, Dr. D. Martin, G. Schoenewolf-Kuppstadt, R. Morarescu, C. Moritz, D. Schiller, T. Weidner, A. Wojtas-Hudy, M. Trojtza, F. Vogel, Dr. Y. Zhao. All den genannten Personen sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Außerdem danke ich den mechanischen und glastechnischen Werkstätten der Universität Kassel für die zuverlässige Verwandlung von technischen Zeichnungen in funktionierende Bestandteile meiner Anlage.

Bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Otto-Braun-Fonds sowie der Europäischen Union bedanke ich mich für die Finanzierung dieser Arbeit.

Meinen Eltern danke ich für die Ermöglichung meines Physikstudiums und damit letztlich auch meiner Promotion.

Mein besonderer Dank gilt meiner Verlobten Kirsten Steinke für ihre liebevolle Unterstützung und dass sie mir den für diese Arbeit notwendigen Rückhalt gegeben hat.



# Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden.

Kassel, 03. April 2006