

**Pulslaserinduziertes Heizen von kolloidal
dispergierten Nanopartikeln und
Nanopartikelüberstrukturen**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Daniel Kranz, M. Sc.

2023

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Dirk Dorfs
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Denis Gebauer
Tag der Promotion: 16.11.2023

«DIE GESTALTUNG NEUER DINGE BRAUCHT STETS
VIEL GEDULD»

Konrad Adenauer am 16. Juli 1956 im Gespräch mit Botschafter Valerian Alexandrowitsch Sorin während dessen Abschiedsgespräch, in: Konrad Adenauer, *Erinnerungen 1955-1959*, Deutsche Verlags-Anstalt GmbH, 2. Auflage, Stuttgart 1967.

Kurzzusammenfassung

Nanopartikel eignen sich aufgrund ihrer einzigartigen optischen Eigenschaften hervorragend für das Heizen mittels Laserstrahlung. Durch ihre Absorptionseigenschaften im Bereich der Laserwellenlänge und einer gleichzeitigen optischen Transparenz des umgebenden Lösungsmittels, ist ein selektives Erhitzen kolloidaler Partikel möglich, wohingegen das umgebende lasertransparente Medium nahe Raumtemperatur verbleibt. Diese Methode ermöglicht das Heizen kolloidal dispergierter Nanopartikel direkt in Lösung weit über den Schmelzpunkt hinaus, was auf konventionelle Weise aufgrund der Limitierung durch den Siedepunkt des Lösungsmittels nicht möglich ist. Aufgrund ihrer Einfachheit stellt die Laserbehandlung eine exzellente Erweiterung zur nasschemischen Nanopartikelsynthese dar. In dieser Arbeit wurden laserinduzierte thermische Prozesse in unterschiedlichen Partikelsystemen, von Einmaterialpartikeln über Heteropartikel bis zu Nanopartikelüberstrukturen untersucht. Angefangen von einem einfachen Schmelzprozess anisotroper Edelmetallpartikel, konnte außerdem eine reduktive Phasenumwandlung kolloidaler Kupfer(II)oxidnanopartikel mit dem Laser induziert werden, wobei neben der prinzipiellen Möglichkeit dieses Verfahrens, zusätzlich ein Schwellenwert einer Mindestpartikelgröße näherungsweise ermittelt werden konnte. Außerdem konnte durch laserinduzierte Heizprozesse eine homogene Legierungsbildung von Au-Cu Heteronanopartikeln erreicht werden. Durch die Kombination der Stärken aus nasschemischer Partikelsynthese und anschließender isochorer laserinduzierter Legierungsbildung wurde darüber hinaus die Möglichkeit einer Zusammensetzungskontrolle dargestellt. Zusätzlich wurde gezeigt, dass Nanopartikel, eingebettet in eine lasertransparente Silikaschale, als indirektes Heizelement fungieren können, wodurch Hinweise auf eine thermische Kristallisation der amorphen Schale gewonnen werden konnten. Abschließend wurden außerdem Nanopartikelkryogele (Nanopartikelnetzwerke) auf die prinzipielle Möglichkeit eines laserinduzierten Heizprozesses, sowie der Erhaltung der mikroskopischen und feinporigen Struktur untersucht. All diese Ergebnisse zeigen sowohl die vielfältigen Möglichkeiten laserinduzierter Heizprozesse von Nanopartikeln, als auch ihre potentiell universelle Anwendbarkeit auf eine Vielzahl an möglichen Partikelsystemen.

Stichworte: Laserheizen, reduktive Phasenumwandlung, Legierungsbildung

Abstract

Due to their unique optical properties, nanoparticles are well suited for heating by laser radiation. Because of their absorption properties in the range of the laser wavelength and the simultaneous optical transparency of the surrounding solvent, selective heating of colloidal particles is possible while the surrounding laser-transparent medium remains near room temperature. This method allows heating of colloiddally dispersed nanoparticles directly in solution well above the melting point, which is not possible in conventional ways due to the limitation imposed by the boiling point of the solvent. Due to its simplicity, laser treatment is an excellent extension to wet-chemical nanoparticle synthesis. In this work, laser-induced thermal processes were investigated in different particle systems, from single-material to hetero particles and nanoparticle superstructures. Starting from simple melting processes of anisotropic noble metal particles, a reductive phase transition of colloidal copper(II) oxide nanoparticles could also be induced by laser. Besides the principal possibility of this process, a threshold of a minimum particle size could be approximately determined. Futhermore, a homogenious alloy formation of Au-Cu hetero nanoparticles could be achieved by laser-induced heating processes. By combining the strengths of wet-chemical synthesis and subsequent isochoric laser-induced alloy formation, the possibility of composition-control was demonstrated. In addition, it was shown that nanoparticles embedded in a laser-transparent silica shell can operate as an indirect heating element, providing evidence for thermal crystallization of the amorphous shell. Finally, nanoparticles cryogels (nanoparticle networks) were also investigated for the principal possibility of laser-induced heating processes as well as the preservation of the microscopic and fine porous structure. All these results demonstrate both the diverse possibilities of laser-induced heating processes of nanoparticles and their potential universal applicability to a wide range of possible particle systems.

Keywords: laser heating, reductive phase transition, alloy formation

Danksagung

Die Fertigstellung dieser Dissertation wäre auf dem langen Weg der Forschung nicht ohne den Beistand und die Unterstützung ganz vieler großartiger Menschen möglich gewesen.

Allen voran möchte ich mich bei meinem Betreuer, Referenten und Mentor Prof. Dirk Dorfs für die vertrauensvolle Zusammenarbeit, das stets offene Ohr, den nicht selten letzten entscheidenden Hinweis, sowie die aufmunternden und unterstützenden Worte bedanken.

Ein großer Dank gilt der Konrad-Adenauer-Stiftung, die mich während der Anfertigung dieser Arbeit nicht nur finanziell und ideell unterstützt und gefördert, sondern mir ebenfalls den Zugang zu einem interdisziplinären Netzwerk ermöglicht hat (siehe Abschnitt weiter unten).

Ebenfalls danken möchte ich der Graduiertenakademie für die Unterstützung, sowohl zum Beginn meines Promotionsprojekts durch ein Exposé-Stipendium, als auch kurz vor Fertigstellung dieser Dissertation durch ein Abschlussstipendium.

Vielen Dank an Max Niemeyer für die großartige Zusammenarbeit im Zusammenhang mit dem Lasersystem und der häufigen gemeinsamen Diskussion unter Büronachbarn.

Ebenfalls vielen Dank an Patrick Bessel für die Zusammenarbeit am TEM, der zahlreichen Diskussionen, sowie der absolut großartigen, wenn auch gewöhnungsbedürftigen musikalischen Untermalung der gemeinsamen Laborarbeit.

Ich möchte mich bei Hadir Borg sehr für die gemeinsamen Diskussionen und die Unterstützung im Zusammenhang mit der Synthese und Laserbehandlung von Kryo-gelen, sowie außerdem bei Marina Rosebrock für die XPS-Messungen und die umfangreichen Ergebnisdiskussionen bedanken. Vielen Dank außerdem an Dr. Fritz Schulze-Wischeler für die Einweisung und Unterstützung am TEM. Im gleichen Atemzug möchte ich Prof. Armin Feldhoff für die Nutzung und Unterstützung am XRD danken. Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Yvonne Gabbey-Uebe, Kerstin Battermann, Kerstin Janze und der Werkstatt des PCI für die Unterstützung in der Bürokratie, dem Bestellwesen, sowie der Anfertigung von Bauteilen.

Außerdem möchte ich der gesamten LNQE-Crew für die angenehme und unterstützende Arbeitsatmosphäre danken.

Auch allen namentlichen nicht genannten Mitgliedern der Arbeitsgruppen Dorfs, Bigall, Lauth und Feldhoff gilt mein herzlichster Dank.

Mein allergrößter Dank gilt allerdings meiner Familie. Ich werde diesen Rückhalt, sowie die andauernde Unterstützung niemals zurückzahlen können. Dass ich diesen langen akademischen Weg mit Eurer Unterstützung gehen durfte, war ein Privileg, das ich sehr zu schätzen weiß.

Promotionsstipendium der Konrad-Adenauer-Stiftung (KAS)

Die Anfertigung dieser Dissertation wurde durch ein Promotionsstipendium der Konrad-Adenauer-Stiftung (KAS) finanziert, unterstützt und gefördert. Für diese einmalige Chance bin ich sehr dankbar.

Ganz besonders möchte ich mich bei Dr. Stefan Johann Schatz, Dr. Johannes Gold und Dr. Michael Schmitz bedanken, die mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen. Während meiner Zeit als Stipendiat in der Konrad-Adenauer-Stiftung durfte ich viele großartige Menschen kennenlernen, sei es bereits zu Beginn meines Weges während der Auswahltagung in Berlin, in Seminaren der ideellen Förderung, in der Hochschulgruppe sowie der Doktorandengruppe in Hannover oder während Telefonaten und Online-Meetings. Ich möchte mich an dieser Stelle bei jedem Einzelnen für die zahlreichen Diskussionen, die unterstützenden Worte, sowie die unterhaltsamen Veranstaltungen bedanken. Ich freue mich sehr auf eine gemeinsame Zukunft mit weiteren gemütlichen Treffen und Abende im Kreise der Altstipendiaten, vielen Dank.

Inhaltsverzeichnis

Zitat	III
Kurzzusammenfassung	V
Abstract	VI
Danksagung	VII
1 Einleitung und Motivation	1
2 Stand der Forschung	5
3 Theoretische Grundlagen	9
3.1 Nanopartikel	10
3.2 Wechselwirkungen von Nanopartikeln mit Licht	11
3.2.1 Lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz (LSPR)	11
3.2.2 Halbleiter	16
3.3 Laserinduziertes Heizen von Nanopartikeln	17
3.3.1 Laser	17
3.3.2 Mechanismen des laserinduzierten Heizens von Metall- und Halbleiternanopartikeln	18
3.3.3 Wärmetransportprozesse	21
4 Experimenteller Teil	23
4.1 Nanopartikelsynthesen	24
4.1.1 Synthese von Goldnanoprismen	24
4.1.2 Synthese von Platinnanopartikeln	24
4.1.3 Synthese von Goldnanostäbchen	25
4.1.4 Synthese von Kupferoxidnanopartikeln	25
4.1.5 Synthese von Kupferoxidnanoflocken	26
4.1.6 Synthese von Au-Cu Heteronanopartikeln mit unterschiedli- chen Au-Cu-Verhältnissen	26
4.1.7 Synthese von Kupfernanopartikeln	27
4.1.8 Synthese von Au-SiO ₂ Kern-Schale-Partikeln	27

4.1.9	Herstellung von Au-Cu Kryogelen	28
4.2	Laserbestrahlung von Nanopartikeln	29
4.2.1	Apparativer Laseraufbau	29
4.2.2	Durchführung der Laserexperimente	31
4.3	Analytische Methoden	33
4.3.1	Theoretische Berechnungen auf Basis der Mie Theorie	33
4.3.2	UV/Vis/NIR-Spektroskopie	34
4.3.3	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	34
4.3.4	Röntgendiffraktometrie (XRD)	35
4.3.5	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	36
4.3.6	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	36
4.3.7	Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)	37
4.3.8	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	37
5	Laserinduziertes Schmelzen von kolloidal dispergierten Nanopartikeln	39
5.1	Theoretische Betrachtung des selektiven Heizens von Goldnanopartikeln in kolloidaler Lösung	40
5.2	Laserinduziertes Schmelzen von Goldnanoprismen und Platinnanopartikeln	43
5.2.1	Laserinduziertes Schmelzen von Goldnanoprismen	44
5.2.2	Laserinduziertes Schmelzen von Platinnanopartikeln	46
5.3	Einfluss verschiedener experimenteller Parameter auf den laserinduzierten Heizprozess von Goldnanostäbchen	48
5.3.1	Variation der Laserwellenlänge	49
5.3.2	Variation der Laserintensität bzw. Laserfluenz	53
5.3.3	Variation der Anzahl an Laserpulsen	56
5.3.4	Variation der Partikelkonzentration (optische Dichte)	59
5.3.5	Variation der Laserpulsserie	62
5.4	Zusammenfassung	64
6	Größenabhängiger Schwellenwert der laserinduzierten reduktiven Phasenumwandlung von Kupferoxidnanopartikeln	67
6.1	Theoretische Betrachtung der Wechselwirkungen von CuO Nanopartikeln mit Licht	68
6.2	Laserinduzierte reduktive Phasenumwandlung von CuO Nanopartikeln	70
6.2.1	Untersuchung der laserinduzierten reduktiven Phasenumwandlung mittels Röntgenbeugung (XRD)	71
6.2.2	Untersuchung eines möglichen Größenschwellenwerts der laserinduzierten reduktiven Phasenumwandlung	72

6.2.3	Untersuchung der laserinduzierten reduktiven Phasenumwandlung mittels UV-Vis Spektroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	78
6.2.4	Untersuchung des Einflusses der umgebenden Atmosphäre sowie des umgebenden Mediums	80
6.3	Laserinduzierte reduktive Phasenumwandlung von CuO Nanoflocken .	83
6.4	Reduktive Phasenumwandlung kolloidaler CuO Nanopartikel als Einpulsprozess	87
6.5	Zusammenfassung	88
7	Laserinduzierte Zusammensetzungskontrolle der Legierungsbildung von Au-Cu Heteronanopartikeln	91
7.1	Theoretische Betrachtung der Wechselwirkungen von Gold- und Kupfernanopartikeln mit Licht	92
7.2	Nasschemische Synthese von Au-Cu Heteronanopartikeln	94
7.3	Laserinduzierte Legierungsbildung von Au-Cu Nanolegierungen	96
7.3.1	Untersuchung der laserinduzierten Legierungsbildung mittels elektronenmikroskopischer Verfahren	96
7.3.2	Untersuchung der laserinduzierten Legierungsbildung mittels Röntgenverfahren (XRD & XPS)	100
7.3.3	Untersuchung der laserinduzierten Legierungsbildung mittels UV-Vis Spektroskopie	104
7.3.4	Laserinduzierte Legierungsbildung als Einpulsprozess	106
7.3.5	Referenzexperimente	107
7.4	Kontrolle der Zusammensetzung	109
7.5	Zusammenfassung	111
8	Laserinduzierte Kristallisation einer lasertransparenten SiO₂-Schale	113
8.1	Au-SiO ₂ Kern-Schale Partikel mit lasertransparenter Schale	114
8.2	Indirektes laserinduziertes Heizen der amorphen SiO ₂ -Schale durch Erhitzen des Goldkerns	116
8.3	Zusammenfassung	120
9	Untersuchung des Einflusses von laserinduzierten Heizprozessen auf Au-Cu Kryogele	123
9.1	Kryogele aus Au-Cu Heteropartikelbausteinen	125
9.2	Untersuchung des Einflusses von laserinduziertem Heizen auf die Gelstruktur	126
9.3	Zusammenfassung	133

10 Zusammenfassung	135
11 Fazit und Ausblick	139
Literatur	141
Anhang	151
Unterstützende analytische Daten	151
Verwendete Chemikalien	169
Lebenslauf	171
Publikationsliste	172

Einleitung und Motivation

1

Es war der 29. Dezember 1959 als RICHARD FEYNMAN in seinem berühmten Vortrag „*There’s Plenty of Room at the Bottom*“ (auf Deutsch etwa *Nach Unten ist viel Spielraum*) das Potential von Partikeln auf der Nanometerskala erkannte und somit die Grundlage der modernen Nanotechnologie schuf.^[1] Er stellte dabei Visionen vor, wie seiner Ansicht nach die Technologien der Zukunft aussehen werden, womit er in vielen Fällen Recht behalten sollte. So zeigen Nanopartikel aufgrund ihrer einzigartigen nanoskopischen Eigenschaften enormes Potential in vielen Bereichen moderner Technologien, wie etwa in der Elektronik^[2], Solarzellen^[3], Katalyse^[4] sowie biomedizinischer Anwendungen^[5]. Nanopartikel besitzen definitionsgemäß Partikelgrößen im Bereich von 1-100 nm. Neben dem Material und der Größe sind die Eigenschaften von Nanopartikeln ebenfalls stark von der Partikelform abhängig.^[6-9] Aus diesem Grund können die Eigenschaften durch gezielte Synthese und Modifikation durch die Kontrolle von Größe und Form beeinflusst und auf diese Weise gezielt kontrolliert werden. In diesem Zusammenhang wird oftmals von maßgeschneiderten Nanopartikeln bzw. Nanopartikeln mit maßgeschneiderten Eigenschaften gesprochen.^[8,9] Neben der Synthese können die Eigenschaften von Materialien außerdem durch äußere Einflüsse wie Druck oder Temperatur modifiziert werden.^[10-12] Entsprechende postsynthetische Veränderungen bzw. Modifikationen der Eigenschaften wären ebenfalls bei Partikeln auf der Nanoskala denkbar. Dennoch ist hier einiges zu beachten. Grundsätzlich können Nanopartikel auf unterschiedliche Art und Weise, wie beispielsweise dem Mahlen bzw. Verkleinern von Mikro- und Makrosubstraten, sowie Gas- und Flüssigphasensynthesen hergestellt werden.^[8,9] Je nach Methode resultieren Nanopartikeln mit unterschiedlichen Eigenschaften, was vor allem Aspekte wie die Partikelgröße und Größenverteilung, sowie die Stabilität bzw. die Unterdrückung

möglicher Agglomerationsprozesse oder die Modifikation der Oberfläche betrifft.^[8] Dabei zeichnen sich vor allem kolloidchemische Synthesen durch den Einsatz von oberflächenaktiven Molekülen (*Liganden*) durch eine gute Größen- und Formkontrolle, sowie durch hohe kolloidale Stabilität der resultierenden Nanopartikel aus.^[8,9,13] Als Kolloide werden kleinste Teilchen bezeichnet, welche gleichmäßig fein verteilt in einem Lösungsmittel (Dispersion) vorliegen.^[14] Da sich diese Arbeit mit Ausnahme von Nanopartikelüberstrukturen (Netzwerkstrukturen aus Nanopartikelbausteinen) primär mit kolloidal stabilen Nanopartikeln beschäftigt, kommen ausschließlich diese Art von Synthesen zum Einsatz. Aufgrund des kolloidalen Systems sind post-synthetische Veränderungen bzw. Modifikationen von kolloidal dispergierten Nanopartikeln, wie oben bereits angedeutet, weit weniger trivial als im Bulkmaterial. So beeinflusst ein Entfernen oder ein Austausch des Lösungsmittels und der Liganden die kolloidale Stabilität und ist daher nicht ohne weiteres möglich.^[13] Auch ein Erhitzen der Partikel direkt in kolloidaler Lösung ist durch die Limitierung durch den Siedepunkt des umgebenden Mediums auf konventionellem Wege, wie beispielsweise dem Erhitzen in Öfen, nur eingeschränkt möglich.^[15,16] Ein Erhitzen der kolloidalen Partikel soll daher in dieser Arbeit auf Grundlage der optischen Eigenschaften und der Wechselwirkungen von Nanopartikeln mit Licht hoher Intensität erfolgen. Vor allem metallische Nanopartikel sind aufgrund ihrer optischen Eigenschaften (lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz, LSPR, engl. *localized surface plasmon resonance*) sehr gut für eine effiziente Lichtabsorption geeignet. Im Gegensatz zu den optisch aktiven Nanopartikeln, zeigt das umgebende Lösungsmittel im Bereich der Laserwellenlänge in der Regel keine Lichtabsorption, wodurch die kolloidal dispergierten Nanopartikel selektiv auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes erhitzt werden können, wohingegen das lasertransparente Lösungsmittel nahe Raumtemperatur verbleibt. Als Lichtquelle sind dabei aufgrund monochromatischer und kohärenter Strahlung mit hoher Punktintensität in sehr kurzen Zeitspannen vor allem gepulste Lasersysteme sehr gut geeignet.^[17–23]

Laserverfahren zur Synthese oder Bearbeitung von kolloidalen Teilchen werden in der Literatur häufig unter dem Synonym „*laser synthesis and processing of colloids*“ (LSPC, deut. *Lasersynthese und -bearbeitung von Kolloiden*) vereint. Dabei werden diese durch Faktoren wie die Wahl des Ausgangsmaterials, der Laserintensität und des Bestrahlungsergebnisses in weitere Untergruppen unterteilt.^[24,25] Im Rahmen dieser Arbeit werden sogenannte LML-Prozesse (Laserschmelzen in Flüssigkeiten, engl. *laser melting in liquids*) betrachtet. Im Gegensatz zu LAL (Laserablation in Flüssigkeiten, engl. *laser ablation in liquids*) und LFL-Prozessen (Laserfragmentierung in Flüssigkeiten, engl. *laser fragmentierung in liquids*) liegt der Fokus auf einer mildereren Erhitzung von kolloidalen Partikeln über den jeweiligen

Schmelzpunkt.^[24–26] Laserinduzierte Heizprozesse ausgehend von gut definierten und kolloidal stabilen Nanopartikel sind in der Literatur bis auf Schmelzexperimente mit anisotropen Edelmetallpartikeln weitestgehend unbekannt.^[27–29] Dennoch zeigen sie aufgrund ihrer Einfachheit ohne aufwändige Aufarbeitung oder Präparation enormes Potential vor allem als Ergänzung bzw. Erweiterung zu nasschemischen Syntheseverfahren.

Aus diesem Grund sollen in dieser Arbeit die Möglichkeiten verschiedener laserinduzierter thermischer Prozesse von kolloidal dispergierten Nanopartikeln und Nanopartikelüberstrukturen betrachtet und so eine Grundlage für weitere detailliertere Untersuchungen bis hin zu einer potentiellen Anwendung gelegt werden. Strukturell ist diese Arbeit mit fortschreitender Chronologie durch einen Anstieg der Komplexität der Partikelsysteme, sowie der thermischen Prozesse charakterisiert. Beginnend mit Nanopartikeln aus einem einzigen Material, sollen so über verschiedene Heteronanopartikelsysteme, jeweils bestehend aus zwei unterschiedlichen Materialien, abschließend Nanopartikelnetzwerke, welche aus einzelnen Nanopartikelbausteinen aufgebaut sind, betrachtet werden. Um eine Vergleichbarkeit mit der existierenden Literatur herzustellen und um das neu installierte Lasersystem, sowie den optischen Aufbau einstellen und justieren zu können, soll der Fokus in **Kapitel 5** zunächst auf einfachen Schmelzexperimenten anisotroper Nanopartikel liegen. Dabei sind vor allem monodisperse Goldnanostäbchen aufgrund ihrer optischen Eigenschaften und der Indikation des Umsatzes durch die Abnahme der longitudinalen LSPR-Bande während des Umformungsprozesses sehr gut für die einfache Verfolgung mittels UV-Vis Spektroskopie geeignet. Auf diese Weise ermöglichen diese Partikel eine Untersuchung des Einflusses verschiedener experimenteller Parameter, wie der Laserwellenlänge, -intensität und Anzahl an Laserpulsen, sowie der optischen Dichte der kolloidalen Lösung und der Pulsserie auf den laserinduzierten Heizprozess. Durch diese Experimente sollen die optimalen Parameter gefunden und das experimentelle Setup für die folgenden Kapitel optimiert werden. In **Kapitel 6** sollen mögliche thermische Phasenumwandlungen betrachtet werden. Dabei sollen Kupfer(II)oxidnanopartikel untersucht werden. Neben der prinzipiellen Möglichkeit einer reduktiven Phasenumwandlung soll hier der Fokus vor allem auf der Partikelgröße der laserbehandelten Partikel und einem möglichen Größenschwellenwert liegen. Von Einmaterialpartikeln zu bimetallischen Heteropartikeln sollen in **Kapitel 7** verschiedene Gold-Kupfer Heterosysteme mit dem Laser bestrahlt und aufgrund der vollständigen Mischbarkeit von Gold und Kupfer auf die Bildung einer Gold-Kupfer-Legierung untersucht werden. Dabei soll vor allem die Möglichkeit eines isochoren Legierungsprozesses und der gezielten Kontrolle der finalen Legierungszusammensetzung durch Vorgabe des Gold-Kupfer Verhältnisses der Metallpräkursoren während der nasschemischen

Synthese der Heteropartikel genauer betrachtet werden. Die Möglichkeit einer entsprechenden Zusammensetzungskontrolle wäre aufgrund der Überwindung typischer Schwächen üblicher Prozesse, wie unterschiedlicher Redoxpotentiale der Metallpräkursoren während der nasschemischen Co-Reduktion^[30–32], ein weiterer Schritt hin zur gezielten Synthese maßgeschneiderter Nanolegierungen. Als weiteres Heterosystem sollen in **Kapitel 8** Goldpartikel als indirektes Heizelement einer lasertransparenten Silikaschale dienen. Es soll untersucht werden, ob im Rahmen von laserinduzierten Heizprozessen optisch aktiver Goldkerne, angrenzende lasertransparente Materialien geheizt werden können, was die Palette heizbarer Materialien entsprechend deutlich erweitern würde. Abschließend soll in **Kapitel 9** der Einfluss von laserinduzierten Heizprozessen auf Nanopartikelnetzwerke untersucht werden. Nanopartikelnetzwerke, auch als Nanopartikelgele bezeichnet, stellen eine Art Brücke von makroskopischen Materialien mit nanoskopischen Eigenschaften dar. Daher ist neben der Heizbarkeit primär der Einfluss von Laserstrahlung auf die feinporige Struktur ein entscheidender Faktor.

Stand der Forschung

2

Laserverfahren gewannen vor allem in den letzten Jahrzehnten enorm an Interesse, so auch Laserverfahren im Zusammenhang mit kolloidalen Partikeln. Dabei gibt es vielfältige Möglichkeiten, die in der Literatur unter dem Begriff *Laser Synthesis and Processing of Colloids* (LSPC, deut. *Lasersynthese und -bearbeitung von Kolloiden*) je nach Laserparameter in weitere Untergruppen definiert werden. Dabei werden in kolloidaler Lösung primär Ablations-, Fragmentierungs- und Schmelzverfahren unterschieden.^[24] Ablations- und Fragmentierungsverfahren in Lösung (LAL, engl. *laser ablation in liquids* bzw. LFL, engl. *laser fragmentation in liquids*), welche in der Regel zur Synthese von Nanokristallen dienen, zeichnen sich dabei durch hohe Laserintensitäten und einer starken Fokussierung des Laserstrahls aus. Das Ziel ist die Verkleinerung von Ausgangssubstraten oder -partikeln, wodurch diese Art von Laserverfahren zu den *Top-Down*-Prozessen zählen. Dagegen ist die Laserintensität in sogenannten LML-Prozessen (Laserschmelzen in Flüssigkeiten, engl. *laser melting in liquids*) teilweise deutlich geringer. In dieser Art von Laserverfahren kommen hauptsächlich unfokussierte Laserstrahlen zum Einsatz.^[24,25] Als neues Verfahren gewinnt außerdem das sogenannte Laserdefekt-Engineering in Flüssigkeiten (PUDEL, engl. *pulsed laser defect-engineering in liquids*) durch die gezielte Steuerung von Kristalldefekten, sowie metastabilen und dotierten Phasen eine zunehmende Rolle.^[25,33,34] Die Mehrzahl der Publikationen im Rahmen von LSPC-Verfahren beschäftigt sich dennoch mit der Nanopartikelsynthese durch LAL- und LFL-Prozesse, wodurch bereits eine Vielzahl von unterschiedlichen Nanopartikelmaterialien ligandenfrei hergestellt werden können.^[26,35–42]

LML-Prozesse dagegen beschäftigen sich mit Heizprozessen kolloidaler Nanopartikel ohne eine Reduktion der Partikelgröße. So kann durch das laserinduzierte Erhitzen

das Schmelzen und Umformen von Goldnanostäbchen in sphärische Goldnanopartikel erreicht werden, was generell die prinzipielle Möglichkeit von laserinduzierten thermischen Prozessen beweist.^[27–29] Die laserinduzierte Erhitzung von kolloidalen Nanopartikeln kann dabei anhand des sogenannten HME-Modells (Heizen-Schmelzen-Verdampfen, engl. *heating-melting-evaporation*) beschrieben werden. Die in Form von Licht absorbierte Energie wird demnach für das Aufheizen, sowie das Schmelzen und Verdampfen genutzt. Durch Betrachtung von Faktoren, wie dem Absorptionsquerschnitt und der Absorptionseffizienz, kann auf die notwendige Laserintensität bzw. Laserfluenz geschlossen werden.^[19,43,44] Aufgrund des starken Einflusses durch die Kühlung der selektiv erhitzten Partikel durch das nahe Raumtemperatur befindliche umgebende Medium, kommt es je nach Pulslänge des Lasersystems bereits während des Heizprozesses zu einer nicht zu vernachlässigbaren Kühlung der angrenzenden Partikeloberfläche. Aus diesem Grund wurde das HME-Modell durch den Kühlaspekt erweitert.^[45] Der große Temperaturgradient an der Schnittstelle zwischen selektiv erhitzten Partikeln und vergleichsweise kaltem umgebenden Medium bewirkt eine starke Aufheizung des Lösungsmittels und die Bildung von Nanobläschen nahe der Partikeloberfläche. Diese Nanobläschen fungieren dabei aufgrund der deutlich geringeren Wärmeleitfähigkeit der gasförmigen im Vergleich zu der flüssigen Lösungsmittelphase als eine Art thermische Barriere, wodurch die Kühlung durch das umgebende Medium abgeschwächt und der Heizprozess weiter verstärkt wird.^[45–47] Nach SAKAKI *et al.* ist die Bildung entsprechender Nanobläschen essentiell für das Erreichen des Schmelzpunktes.^[45]

Neben einfachen Schmelzprozessen ist es ebenfalls möglich, die Kristallphase von kolloidalen Partikel bzw. von dünnen Filmen kolloidaler Partikel zu beeinflussen. Dabei wurde zum einen von laserinduzierten Phasenumwandlung unter Beibehaltung der Stöchiometrie und zum anderen von reduktiven Phasenumwandlungen berichtet. So publizierten MITREV *et al.* die Umwandlung von TiO_2 Partikel von der Anatas- in die Rutil-Struktur.^[48] Außerdem berichteten YAKOVLEV *et al.* über eine Änderungen der Kristallstruktur von orthorhombischen CdS Partikel in die thermodynamisch stabilere Zinkblende-^[49] und Wurzitstruktur^[50]. Reduktive Phasenumwandlungen wurden vor allem bei oxidischen Nanopartikeln beobachtet. So konnte bei Partikeln bestehend aus CuO ^[51,52], NiO ^[52], Co_3O_4 ^[52], Mn_3O_4 ^[52] sowie bei sulfidischen SnS_2 ^[53] die reduktive Umwandlung in metallreichere und schließlich in elementare Phasen beobachtet werden. Besonders CuO Partikel wurden dabei vermehrt untersucht. SCHAUMBERG *et al.* konnten bereits während der Ablation von verschiedenen Kupferpräkursoren eine Reduktion des Kupfers beobachten.^[54,55] Darüber hinaus beschäftigte sich vor allem die KOSHIZAKI-Gruppe mit der Laserbehandlung von CuO Partikeln und beobachteten das Wachstum dieser Partikel auf Größen im Sub-

mikrometerbereich (0,1-1 μm), sowie einen Zusammenhang aus der finalen Partikelgröße mit der genutzten Laserfluenz.^[15,44,56] Der Fokus liegt hier, wie auch in der Mehrzahl der Publikationen über LML-Prozesse mit Ausnahme von Umformprozessen anisotroper Goldpartikeln^[27-29], vor allem auf dem Wachstum der Partikel und dem finalen Produkt nach einer hohen Anzahl von Laserpulsen. Der anfängliche LML-Prozess mit einer Fragestellung nach den Voraussetzungen einer reduktiven Phasenumwandlung, wie einer möglichen Mindestpartikelgröße, ausgehend von gut definierten und kolloidal stabilen CuO Nanopartikeln, ist hingegen literaturunbekannt.

Als optimale Erweiterung zu Partikeln, bestehend aus einem Material, zeigen intermetallische Nanopartikel, wie Nanolegierungen, großes Potential in Bereichen wie der Katalyse^[57-61], der Elektronik^[62,63], der Sensorik^[64,65] sowie im biomedizinischen Bereich^[66-68]. Die Synthese entsprechender Nanolegierungen erfolgt dabei über verschiedene Methoden, wie der vielfach genutzten nasschemischen Co-Reduktion (engl. *co-reduction*), der keimvermittelten Diffusion (engl. *seed-mediated diffusion*) oder chemischen Abscheidungsverfahren (engl. *chemical deposition*).^[30,69,70] Unterschiedliche Zusammensetzungen können dabei etwa durch die Variation der Verhältnisse der Präkursorverbindungen erreicht werden.^[31,71-73] Dennoch ist die Synthese homogener Nanolegierungen aufgrund unterschiedlicher Redoxpotentiale und damit einer ungleichmäßigen Reduktion der Präkursorverbindungen oftmals schwierig.^[30-32] PRUNIER *et al.* verdeutlichten dies durch einen Vergleich von Au-Cu Nanolegierungen, welche über unterschiedliche Verfahren hergestellt wurden, zum einen über die nasschemische Co-Reduktion und zum anderen über das laserbasierte PLD-Verfahren (PLD, engl. *pulse laser deposition*). Sie beobachteten im Falle der Co-Reduktion die Bildung von monometallischen Domänen und einer begrenzten Zusammensetzungskontrolle. Mittels PLD-Verfahren wurden dagegen homogene Nanolegierungen erhalten, was das Potential von Laserprozessen während Legierungsverfahren zeigt.^[32] Aus diesem Grund werden Nanolegierungen heutzutage zusätzlich zu den oben genannten Herangehensweise außerdem mittels LAL- und LFL-Prozessen hergestellt. Dabei werden Nanolegierungen in der Regel durch Laserbestrahlung eines Ausgangssubstrats mit vorgegebener Zusammensetzung ablatiert oder entsprechend der gewünschten Zusammensetzung gemischte Kolloide und Metallsalzlösungen mit dem Laser behandelt.^[74-81] Kolloidal stabilisierte Nanolegierungen wurden außerdem bereits durch thermische Diffusion bimetallischer Heteronanopartikel erhalten, was die prinzipielle Möglichkeit dieses Verfahrens beweist.^[82,83] So berichteten GONZÁLES-RUBIO *et al.* über die Bildung von Ag-Au Nanolegierungen, welche über die Laserbehandlung von Au-Ag Kern-Schale-Partikeln erhalten wurden. Dabei zeigten sie, dass der Grad an Legierung durch Laserparameter, wie der La-

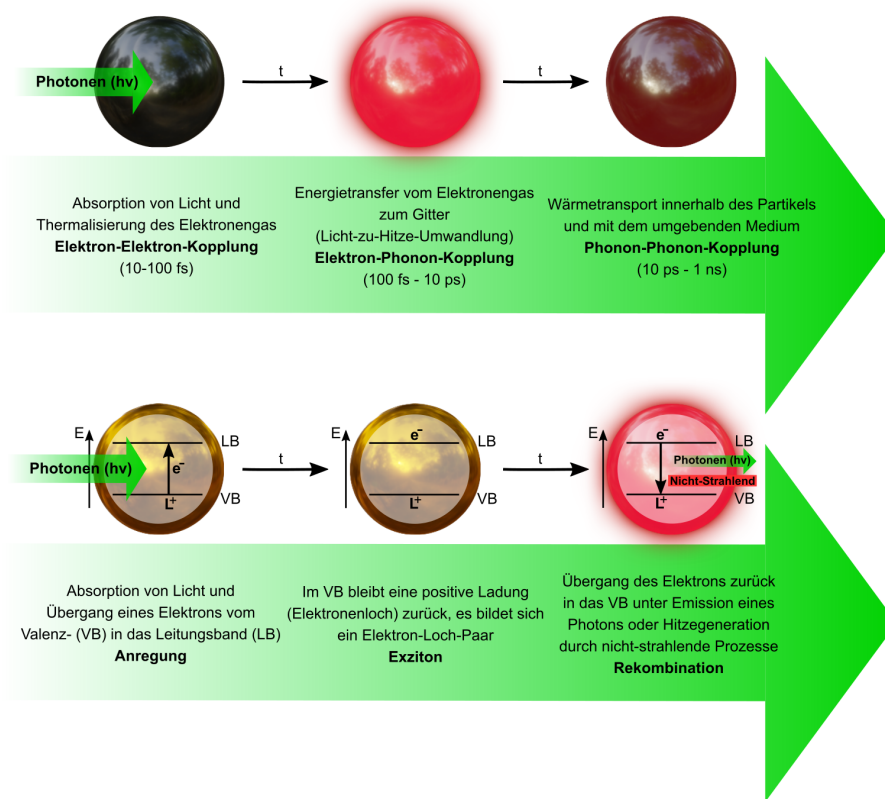
serfluenz und der Anzahl an Laserpulsen kontrolliert werden kann.^[83] Dennoch ist neben dem Grad der Legierung vor allem eine gezielte Kontrolle der Zusammensetzung wünschenswert. Die Kombination aus nasschemischer Synthese zur Herstellung von kolloidalen bimetallischen Heteropartikeln mit definierten Metallverhältnissen und der anschließenden laserinduzierten isochoren Legierungsbildung könnte angesichts der zuvor ausgeführten Literatur großes Potential für eine exakte Kontrolle der finalen Legierungszusammensetzung aufweisen. Zusätzlich wäre aufgrund der geringen Voraussetzungen entsprechender Absorptionseigenschaften eine Anwendung auf eine Vielzahl von Metallkombinationen, wie beispielsweise Au-Bi^[84], Au-Fe^[79], Au-Zn^[85], Ag-Pt^[86,87] denkbar, dessen Heizbarkeit schon im Rahmen von LAL- und LFL-Prozessen nachgewiesen wurde.

Ergänzend zu den zuvor genannten thermischen Prozessen im Inneren der Partikel ist außerdem der Wärmetransport über die Partikeloberfläche hinaus ein interessanter Aspekt. Lichtinduzierte Energie kann in Wärme umgewandelt und an ein angrenzendes Medium weitergegeben werden, wodurch die erhitzten Nanopartikel als eine Art indirektes Heizelement dienen.^[88] So ist beispielsweise eine indirekte thermische Zersetzung von angrenzenden Materialien möglich.^[89,90] Aufgrund der zusätzlich vergleichsweise sehr großen Oberfläche von Nanopartikeln ist diese Thematik außerdem für katalytische Anwendungen ein potentiell nützliches Werkzeug.^[56,91,92]

Zusammenfassend beschäftigt sich die existierende Literatur vor allem mit Ablations- und Fragmentierungsprozessen bzw. mit LML-Prozessen von Submikrometerpartikeln. Publikationen über LML-Prozesse, vor allem der Anfangsphase von LML-Prozessen, ausgehend von kolloidal stabilen Nanopartikeln im Größenbereich von einigen wenigen bis einigen zehn Nanometern sind selten.^[28,32,49,83] So sind vor allem Untersuchungen möglicher struktureller Einflüsse, wie der Partikelgröße in dem zuvor beschriebenen Größenbereich, auf laserinduzierbare thermische Prozesse, sowie Möglichkeiten und Vorteile eines isochoren Schmelzprozesses von kolloidal dispergierten Nanopartikeln nicht literaturbekannt. Dabei könnte die Laserbestrahlung von kolloidalen Systemen nach detaillierterer Aufklärung grundlegender thermischer Prozesse aufgrund ihrer Einfachheit eine exzellente Erweiterung der kolloidalen nasschemischen Synthese darstellen. Aus diesem Grund soll eben diese Anfangsphase von LML-Prozessen in dieser Arbeit grundlegend betrachtet und ablaufende Prozesse unterschiedlicher Materialien umfangreich untersucht werden. So sollen in dieser Arbeit neben der prinzipiellen Aufklärung laserinduzierter thermischer Prozesse, vor allem mögliche Einflussfaktoren im Vordergrund stehen, wodurch vorhandene Lücken in der Literatur geschlossen und das grundlegende Potential dieser Art von Laserprozessen dargelegt werden soll.

Theoretische Grundlagen

3



Kapitelinhalt

3.1	Nanopartikel	10
3.2	Wechselwirkungen von Nanopartikeln mit Licht	11
3.3	Laserinduziertes Heizen von Nanopartikeln	17

3.1 Nanopartikel

Nanopartikel faszinieren aufgrund ihrer einzigartigen nanoskopischen Eigenschaften Menschen aus aller Welt.^[8] Sie weisen Partikelgrößen im Bereich von 1-100 nm auf.^[6-9] So befinden sich Nanopartikel in der Größenordnung unterhalb der Größe eines Haares oder Bakterien und im Bereich der Größe von Proteinen.^[8] Dabei unterscheiden sie sich in vielerlei Hinsicht, wie ihrer optischen, elektronischen, magnetischen und katalytischen Eigenschaften teilweise deutlich vom Bulk des gleichen Materials. Vor allem der große Anteil an Oberflächenatomen im Vergleich zum Volumen hat entscheidenden Einfluss auf das Verhalten von Nanoteilchen.^[6-8] Folgender Vergleich verdeutlicht dies anschaulich: Bei gleichbleibendem Volumen besitzen Würfel mit einer Kantenlänge von 1 nm im Vergleich zu Würfeln mit einer Kantenlänge von 1 cm eine um den Faktor zehn Millionen größere Oberfläche.^[8,93] Besonders die optischen Eigenschaften von Nanopartikeln wurden, ohne die genaue Ursache zu kennen, bereits zu Zeiten der Römer für das Färben von Kirchenfenstern oder Gegenständen eingesetzt. Ein weiteres bekanntes Beispiel stellt der sogenannte *Lycurgus*-Becher dar, welcher je nach Beleuchtungsart, Transmission oder Reflexion, durch Lichtabsorption oder -streuung in rot bzw. grün erscheint.^[8] Die größenabhängigen optischen Eigenschaften von Edelmetallnanopartikel sind dabei heutzutage besonders im Bezug auf Goldnanopartikel sehr gut erforscht.^[94] Als einer der Ersten erkannte MICHAEL FARADAY bereits 1857 die Abhängigkeit der Farbe von der Partikelgröße.^[95]

Aufgrund ihrer stark größen- und formabhängigen Eigenschaften, stellt die Herstellung von Nanopartikeln einen Schwerpunkt der modernen nanotechnologischen Forschung dar. Die Synthese von Nanopartikeln erfolgt dabei grundsätzlich über zwei Herangehensweisen, zum einen der Verkleinerung von Makrosubstraten bzw. Makropartikeln im Rahmen sogenannter *Top-Down*- (deut. *Von Oben nach Unten*) und zum anderen dem atomaren Aufbau von Nanokristallen aus molekularen Präkursorverbindungen bzw. gelösten anorganischen Salzen in *Bottom-Up*-Prozessen (deut. *Von Unten nach Oben*).^[7,9] Dabei kann durch den Einsatz und der Sättigung der Nanopartikeloberfläche mit oberflächenaktiven Materialien eine effektive Größen- und Formkontrolle erreicht werden.^[13] Im Rahmen dieser Arbeit kommen daher ausschließlich *Bottom-Up*-Verfahren zur Synthese kolloidal dispergierter Nanostrukturen zum Einsatz. Da Nanopartikel, wie bereits erwähnt, im Vergleich zu Bulkmaterialien ein vielfach höheres Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis aufweisen und ein Wachstum sowie eine Agglomeration der Partikel aufgrund der Minimierung der Oberfläche energetisch bevorzugt ist, ist eine Stabilisierung des kolloidalen Systems notwendig. Dies wird ebenfalls durch den Zusatz sogenannter *Liganden*

erreicht.^[8,13] Je nach Polarität des umgebenden Mediums und der Charakteristik der eingesetzten Liganden, wird dabei zwischen elektrostatischer und sterischer Stabilisierung unterschieden. Bei der elektrostatischen Stabilisierung werden zumeist geladene Liganden eingesetzt, wodurch eine abstoßende Wechselwirkung der Nanopartikel induziert und ein stabiles System erhalten wird. Aufgrund der notwendigen Löslichkeit geladener Liganden ist diese Art der kolloidalen Stabilisation bei polaren Lösungsmitteln wie Wasser oder Alkoholen zu finden. In unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol oder Hexan werden Nanopartikel dagegen durch sterische Abschirmung stabilisiert. Dabei werden durch langkettige ungeladene Moleküle an der Partikeloberfläche eine Annäherung der einzelnen Partikel sterisch verhindert und das kolloidale System auf diese Weise stabilisiert.^[13]

3.2 Wechselwirkungen von Nanopartikeln mit Licht

3.2.1 Lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz (LSPR)

Wie bereits zuvor erwähnt, besitzen Nanopartikel im Vergleich zum Bulkmaterial neue größenbedingte Eigenschaften. Da im weiteren Verlauf dieser Arbeit vor allem die Lichtabsorption und das Heizen mittels Laserstrahlung im Vordergrund steht, sollen im Folgenden die optischen Eigenschaften und die Wechselwirkungen von Nanoteilchen mit Licht genauer betrachtet werden. Dabei soll vor allem auf Metallnanopartikel aufgrund ihrer plasmonischen Eigenschaften genauer eingegangen werden. Als Plasmonen werden die Quasiteilchen einer kollektiven Oszillation von Ladungsträgerdichten bezeichnet.^[96–98] Plasmonen werden grundsätzlich in drei Typen unterteilt: Volumenplasmonen, propagierende Oberflächenplasmonen und lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz. Als Volumenplasmonen werden dabei Schwingungen der Ladungsträgerdichte innerhalb eines Volumens bezeichnet. Aufgrund ihres longitudinalen Charakters ist keine Kopplung mit elektromagnetischen (transversalen) Lichtwellen möglich. Die Anregung von Volumenplasmonen basiert daher auf Teilchenkollisionen. Im Gegensatz zu Volumenplasmonen ist bei Oberflächenplasmonen unter bestimmten Umständen eine Anregung durch Licht möglich. Oberflächenplasmonen breiten sich entlang der Metalloberfläche aus und werden deshalb als propagierende Oberflächenplasmonen bezeichnet.^[96] Eine Kopplung bzw. Anregung mit elektromagnetischen Lichtwellen bedarf aufgrund von Energie- und Impulserhaltung besondere Techniken, wie die Strukturierung der Oberfläche oder einer Prismenkopplung.^[96,99,100] Bei Nanopartikeln hingegen zeigen sich die Schwingungsmoden aufgrund der begrenzten Partikeldimensionen als stehende Welle, was

als lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz (LSPR, engl. *localized surface plasmon resonance*) bezeichnet wird. Für Edelmetallnanopartikel befindet sich die Plasmonenresonanzfrequenz im sichtbaren Bereich.^[96,97] Als Folge erscheint die Farbe einer kolloidalen Lösung von Goldnanopartikeln nicht mehr typisch gold-gelb, sondern besitzt eine weinrote Farbe. Dieses besondere Phänomen wurde bereits 1857 von MICHAEL FARADAY während seiner berühmten *Bakerian-Lecture* anschaulich dargestellt.^[95] Im Folgenden soll die Ursache dieser Farberscheinung einmal physikalisch betrachtet werden.

Drude-Sommerfeld-Modell

Im Jahre 1900 beschrieb PAUL DRUDE ein Modell, welches den Ladungstransport in Metallen beschreiben sollte. Er nahm dabei an, dass alle Elektronen eines Atoms an diesem Prozess beteiligt sind.^[101] Aufgrund des Pauli-Verbotes entspricht ein solches Verhalten allerdings nicht der Realität. In der Folge wurde das DRUDE-Modell im Jahre 1933 von ARNOLD SOMMERFELD korrigiert und erweitert. Er ersetzte die zuvor angenommene MAXWELL-BOLTZMANN- durch die FERMI-DIRAC-Verteilung und nahm entsprechend an, dass lediglich Elektronen nahe des Fermi-Niveaus zur Leitfähigkeit beitragen.^[102] Das DRUDE-SOMMERFELD-Modell liefert eine Beschreibung der dielektrischen Funktion, welche neben der Leitfähigkeit ebenfalls einen Ansatz zur Erklärung der zuvor erwähnten Farberscheinungen beschreibt.^[103] Das Modell beruht auf der Annahme von freibeweglichen Elektronen im Leitungsband, welche sich durch die periodisch angeordneten Atomrümpfe bewegen können. Die Gesamtheit der freibeweglichen Elektronen wird dabei als ein Elektronengas betrachtet, wobei die einzelnen Elektronen keinerlei Einfluss aufeinander ausüben (Beschreibung als ideales Gas). So wird zunächst ein isoliertes Elektron betrachtet und die erhaltenen Abhängigkeiten anschließend auf das Gesamtensemble multipliziert. Aus dem Anlegen eines homogenen elektrischen Feldes resultiert eine Auslenkung der Elektronen, die anhand einer Driftbewegung beschrieben werden kann. Anziehende Wechselwirkungen zwischen Elektronengas und gegensätzlich geladenen Atomrümpfen führen zu einer Oszillation der Elektronen mit der Frequenz ω .^[96,102] Über die Polarisierung ergibt sich ein Ausdruck für die komplexe dielektrische Funktion von n -freien Elektronen im Leitungsband. Der Realteil entspricht dabei der Polarisaton, wohingegen der Imaginärteil den Energieverlust durch Kollisionen beschreibt. Bei der Vernachlässigung von Energieverlusten ergibt sich für den Realteil der komplexen dielektrische Funktion $\epsilon_1(\omega)$:^[102]

$$\epsilon_1(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (3.1)$$

Die Größe ω_p wird als Plasmafrequenz bezeichnet und hängt über die Beziehung

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_{\text{eff}}}} \quad (3.2)$$

von der Ladungsträgerdichte n , der Elementarladung e , der Permittivität im Vakuum ϵ_0 , sowie von der effektiven Masse m_{eff} ab.^[102]

Quasistatische Näherung

Um nun ein Ausdruck für die LSPR-Frequenz zu erhalten, ist theoretisch eine direkte Lösung der MAXWELL-Gleichungen notwendig, wie es im Rahmen der MIE-Theorie durchgeführt wird (siehe Abschnitt 3.2.1).^[96,98,104] Bei sehr kleinen Partikeln, dessen Radius deutlich kleiner als die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts ist ($r \ll \lambda$), kann auf Grundlage der sogenannten Quasistatischen Näherung ein vereinfachter Zusammenhang beschrieben werden. Aufgrund der Größenrelation des Partikelradius im Bezug auf die Wellenlänge des Lichts, kann das angelegte elektrische Feld über das gesamte Partikel hinweg näherungsweise als homogen angenommen werden.^[96,104] Dieser Zusammenhang ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Anstelle der MAXWELL-Gleichungen wird näherungsweise die LAPLACE-Gleichung

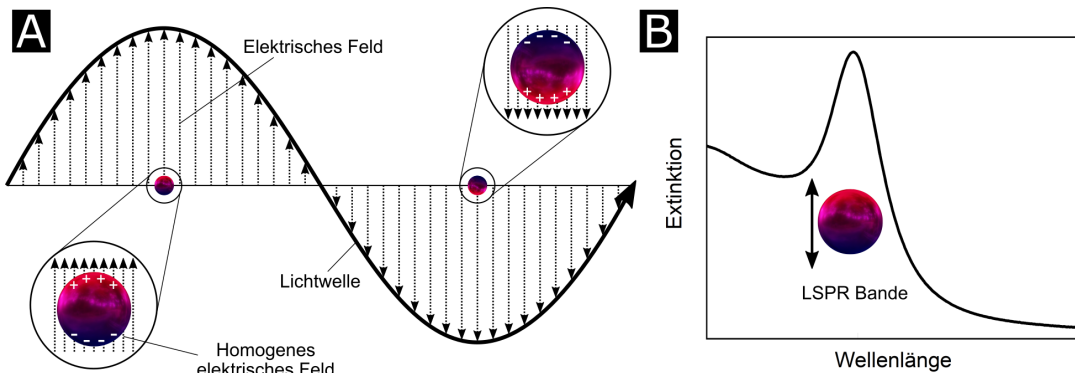


Abbildung 3.1: Im Rahmen der Quasistatischen Näherung wird das elektrische Feld über die im Vergleich zur Wellenlänge des Lichtes sehr kleinen Nanopartikel als näherungsweise konstant angenommen, woraus eine dipolare Schwingung der Ladungsträgerdichte resultiert (A). Optisch zeigt sich eine ausgeprägte LSPR-Bande (B).

für die Betrachtung der dielektrischen Antwort des Nanopartikels auf das äußere elektrische Feld als Ausgangspunkt gesetzt. Wird nun die frequenzabhängige dielektrische Funktion sphärischer Partikel, sowie die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums berücksichtigt, ergibt sich für die Polarisierbarkeit α der dipolaren Schwingung:^[102]

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 r^3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \quad (3.3)$$

Anhand dieser Formel ist zu erkennen, dass die Polarisierbarkeit und damit die Resonanz ein Maximum erreicht, wenn der Nenner entsprechend minimal wird. Daraus ergibt sich die Resonanzbedingung:^[97,102,105]

$$\epsilon(\omega) = -2\epsilon_m \quad (3.4)$$

Durch Einsetzen der Resonanzbedingung in die dielektrische Funktion aus dem DRUDE-SOMMERFELD-Modell (siehe Formel 3.1) ergibt sich ein Ausdruck für eine dipolare LSPR-Frequenz ω_{LSPR} .^[96,102]

$$\omega_{\text{LSPR}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\epsilon_m}} \quad (3.5)$$

Die LSPR-Frequenz hängt dabei von der Permittivität des umgebenden Mediums ϵ_m , sowie von der in Formel 3.2 dargestellten Plasmafrequenz ω_p ab. Es zeigt sich, dass die Position der LSPR neben materialspezifischen Eigenschaften ebenfalls von der dielektrischen Umgebung beeinflusst wird, allerdings keine Abhängigkeit von der Partikelgröße besteht. So führt eine Zunahme der Ladungsträgerdichte zu einer hypsochromen Verschiebung der LSPR-Absorption, wohingegen eine Zunahme der Dielektrizitätskonstanten des umgebenden Mediums zu einer bathochromen Verschiebung führt.^[104] Das Ausmaß der Wechselwirkung von Nanopartikeln mit Licht wird als Extinktion bezeichnet, die sich ihrerseits aus einer Absorptions- und einer Streukomponente zusammensetzt. Es zeigt sich, dass bei kleinen Partikelgrößen die Absorption der Streuung überwiegt, diese allerdings aufgrund der Korrelation des Radius mit r^6 bei größer werdenden Partikeln dominiert. Außerdem nehmen sowohl die Streuung als auch die Absorption maximale Werte an, wenn die Resonanzbedingung in Formel 3.4 erfüllt ist.^[97,105]

Mie Theorie

Aufgrund des zunehmenden Einflusses von Retardierungs- und Dämpfungseffekten, sowie von Schwingungsmoden höherer Ordnung, versagt die Quasistatische Näherung bei steigender Partikelgröße.^[105] Für eine exakte Beschreibung von Absorption und Streuung ist daher das direkte Lösen der MAXWELL-Gleichungen notwendig.^[96,98,104,106] Ein entsprechendes Modell wurde 1908 von GUSTAV MIE aufgestellt.^[107] Mit dem heute unter dem Begriff MIE-Theorie bekannten Modell, wollte er die intensive Farbe von Goldkolloiden erklären. Aufgrund wichtiger Beiträge und Vorarbeiten von LUDVIG LORENZ und PETER DEBYE wird das Modell häufig ebenfalls als LORENZ-MIE- oder LORENZ-MIE-DEBYE-Theorie bezeichnet. Besondere Bedeutung erlangte die MIE-Theorie während der 1950er Jahre, als das Interesse an

kolloidalen Partikel stark anstieg. Aufgrund der Komplexität, auf dessen Lösungsweg unter anderem die RICCATI-BESSEL-Funktion und eine Multipolentwicklung berücksichtigt wird, ist sie vor allem seit dem Einsatz von Computeralgorithmen und der Modifikation und Ausweitung auf eine Vielzahl von Systemen für eine einfache und exakte Vorhersage des Streu- und Absorptionsverhaltens nutzbar.^[97,106] So können beispielsweise Lichtstreuungsphänomene exakt durch die MIE-Theorie beschrieben werden.^[106] Bei sehr kleinen Partikeln geht die MIE-Streuung darüber hinaus in die mehr bekannte RAYLEIGH-Streuung über.^[97] Die MIE-Theorie beruht, wie bereits erwähnt, auf der analytisch-exakten Lösung der MAXWELL-Gleichungen unter der Annahme kleiner sphärischer Partikel. Dennoch wird hier weiterhin, analog zur Quasistatischen Näherung, ein System aus isolierten Nanopartikeln ohne Agglomerationseffekte betrachtet.^[98,104] Für die Querschnitte von Extinktion, Streuung und Absorption ergeben sich folgende Ausdrücke:^[97,105,108]

$$\sigma_{\text{Streuung}}^{\text{Mie}} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1)(|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (3.6)$$

$$\sigma_{\text{Extinktion}}^{\text{Mie}} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) [\text{Re}(a_L + b_L)] \quad (3.7)$$

$$\sigma_{\text{Absorption}}^{\text{Mie}} = \sigma_{\text{Extinktion}}^{\text{Mie}} - \sigma_{\text{Streuung}}^{\text{Mie}} \quad (3.8)$$

Dabei stellt k den Wellenvektor, L die Ordnung der Schwingungsmoden ($L = 1$ Dipolmode, $L = 2$ Quadrupolmode) und a_L und b_L die MIE-Koeffizienten dar, welche aus den RICCATI-BESSEL-Funktionen bestehen und entsprechend Informationen über die Partikelgröße und der dielektrischen Funktion, sowie der Dielektrizität des umgebenden Mediums enthalten.^[97,105]

Wie bereits erwähnt, beschreibt die MIE-Theorie ausschließlich die optischen Eigenschaften sphärischer Partikel. Da die meisten zu beschreibenden Objekte sphärisch sind oder näherungsweise als sphärisch betrachtet werden können, kann die MIE-Theorie auf eine Vielzahl von Systemen angewendet werden.^[105] Um dennoch auch den Einfluss anisotroper Partikelformen zu betrachten, erweiterte RICHARD GANS die MIE-Theorie bereits 1912 um die Betrachtung dreier unterschiedlicher Dimensionen durch sogenannte *Depolarisationsfaktoren*.^[97] Damit ergaben sich für Nanostäbchen, die näherungsweise als ein Zylinder betrachtet werden können, zwei LSPR-Maxima, die durch Zunahme des Aspektverhältnisses (Verhältnis aus Länge zu Breite) eine zunehmende bathochrome Verschiebung aufweisen. Die beiden entstehenden LSPR-Banden werden je nach Orientierung als *transversale* und *longitudinale* LSPR-Bande bezeichnet.^[97,98,109] Bezogen auf die Form eines Zylinders entspricht dies zum einen einer Schwingung in Richtung des Durchmessers (transver-

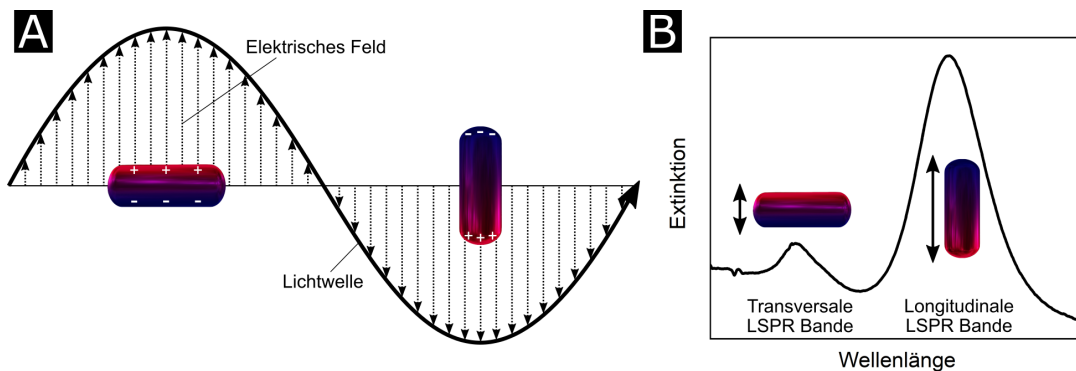


Abbildung 3.2: Anisotrope Nanostäbchen ermöglichen aufgrund unterschiedlicher Orientierung zur Lichtwelle mehrere Möglichkeiten einer Ladungsträgerdichteoszillation (A). Optisch zeigt sich bei stäbchenförmigen Partikeln eine Aufspaltung in zwei unabhängige LSPR-Banden, eine transversale und eine longitudinale Bande (B).

sale Bande) und zum anderen einer Schwingung in Richtung der Höhe des Zylinders (longitudinale Bande). Dieser Zusammenhang ist zur Verdeutlichung schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt.

3.2.2 Halbleiter

Neben metallischen Nanopartikeln zeigen ebenfalls Halbleiternanopartikel erstaunliche physikalische und chemische Eigenschaften, die stark von Größe und Form abhängen.^[110] Entgegen metallischer Materialien besitzen Halbleiter eine Energiebarriere (Bandlücke) zwischen Valenz- und Leitungsband. Aus diesem Grund ist im Gleichgewicht das Valenzband vollständig mit Elektronen gefüllt, wohingegen das Leitungsband leer ist. Durch das Zuführen von Energie, im Betrag gleich oder größer der Bandlücke, kann ein Elektron vom Valenz- in das Leitungsband übergehen, hierbei wird von *Anregung* gesprochen. Es bleibt eine positive Ladung, ein *Elektronenloch* oder *Loch*, im Valenzband zurück. Das Paar aus Elektron und Loch wird als *Exziton* bezeichnet. Elektronen und Löcher können sich unabhängig voneinander im Kristall bewegen. Die mittlere Distanz zwischen beiden Ladungsträgern wird als *Exziton-Bohr-Radius* bezeichnet, eine materialspezifische Größe. Durch Abgabe von Energie geht das Elektron wieder in den Grundzustand über. Die Energie kann dabei strahlend oder nicht-strahlend abgegeben werden.^[110,111] Durch kleiner werdende Partikelgrößen sind bei Halbleiternanopartikeln zunehmend Quantisierungseffekte zu beobachten.^[93,110,111] So stellt der Exziton-Bohr-Radius einen Schwellenwert für Größenquantisierungseffekte dar. Können sich durch Lichtabsorption generierte Ladungsträger im Bulk frei im Kristall bewegen, sind sie in Nanopartikeln durch die Dimension der Partikelausdehnung beschränkt, was theoretisch näherungsweise

se mit dem *Teilchen-im-Kasten*-Modell beschrieben werden kann.^[110,111] Die Folge sind höhere Energiezustände und eine Aufspaltung der kontinuierlichen Energiebänder in diskrete Niveaus, woraus eine Zunahme der Bandlücke bei Abnahme der Partikelgröße resultiert.^[93,110,111] Dieser Zusammenhang wird durch das sogenannte EMA-Modell (engl. *effective mass approximation*) beschrieben, welches von EFROS und EFROS vorgeschlagen und von BRUS modifiziert wurde.^[111–114]

3.3 Laserinduziertes Heizen von Nanopartikeln

3.3.1 Laser

Der Begriff *Laser* ist ein Akronym und steht für *Lichtverstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung* (engl. *light amplification by stimulated emission of radiation*). Obwohl Laser in der Regel einen sehr geringen Wirkungsgrad besitzen, dienen sie aufgrund der Bündelung und Fokussierung und damit sehr hohen Lichtintensitäten, als Quelle für monochromatisches Licht. Laser basieren grundlegend auf drei Prozessen, der *induzierten Absorption*, der *spontanen* (im Laserprozess unerwünscht) und *stimulierten Emission*. Während der induzierten Absorption wird ein Elektron durch die Absorption von Energie vom Grundzustand in einen energetisch höher liegenden Zustand angehoben. Die aufgenommene Energie kann anschließend zu einem zufälligen Zeitpunkt durch spontane Emission eines Photons wieder abgegeben werden, wodurch das System wieder in den energetischen Grundzustand gelangt. Alternativ kann das angeregte Atom ebenfalls durch ein äußeres Strahlungsfeld zur Emission von Photonen stimuliert werden. Dieser Prozess hat einen entscheidenden Vorteil gegenüber der spontanen Emission. Sowohl das stimulierende, als auch das stimuliert emittierte Photon liegen in kohärenter Phase vor. Dieser Aspekt ist für den Laserprozess von entscheidender Bedeutung. Das Laserprinzip beruht auf kohärenter Lichtverstärkung, was durch die Kombination eines strahlenden Mediums und einer Strahlungsrückkopplung erreicht wird. Das laseraktive Medium besitzt dabei in der Regel eine charakteristische Spektrallinie. Die Strahlungsrückkopplung wird durch optische Resonatoren erreicht. Die Voraussetzung eines Laserprozesses ist die Zunahme der Photonendichte, was durch eine Besetzungsinversion erreicht wird. Dies entspricht einer negativen Temperatur in Rahmen der BOLTZMANN-Verteilung, was verdeutlicht, dass eine erhebliche Störung des Gleichgewichtes notwendig ist.^[115,116] Da eine Besetzungsinversion in einem Zweiniveausystem nicht erzeugt werden kann, arbeiten die meisten Laser auf Basis eines Drei- oder Vierniveausystems.^[116] Um nun kohärente Strahlung zu generieren, muss die stimulierte Emission der spontanen Emission überwiegen, was durch die

Rückkopplung eines möglichst schmalen Frequenzbandes durch optische Resonatoren erreicht wird. Die Besetzungsinversion wird durch eine zusätzliche Energiequelle durch sogenanntes *Pumpen* generiert. Dies kann beispielsweise durch Stoßanregung, Stromdurchgang oder optischen Pumpen mit Lampen erfolgen. Neben kontinuierliche betriebenen Lasern, sind ebenfalls gepulste Laser von großem Interesse, da sie in sehr kurzen Zeitintervallen (Femto-, Piko-, Nanosekunden) hohe Ausgangsleistungen erzielen können. Die maximale Spitzenleistung wird dabei durch die Pumpenergie und die Dauer des Pulses bestimmt.^[115]

3.3.2 Mechanismen des laserinduzierten Heizens von Metall- und Halbleiternanopartikeln

Um eine gewisse Heizbarkeit bzw. Energieübertragung von Lasersystemen auf eine Materie zu erreichen, eignen sich besonders gepulste Laser aufgrund ihrer ultraschnellen Pulsfolgen mit hohen Peakintensitäten gut für entsprechende Heizprozesse.^[15,16] Dabei sind je nach Pulslänge verschiedene Prozesse denkbar.^[117] Neben nicht-thermischen Prozessen bei ultraschnellen (Femtosekunden-) Laserpulsen und Ablationsprozessen, bei denen aufgrund hoher Peakintensitäten eine punktuelle starke Erhitzung kleiner Partikelbereiche erreicht wird, sind im Rahmen dieser Arbeit vor allem thermische Prozesse als Folge der Laserbestrahlung von Interesse. Dabei wird die Pulsenergie aufgrund der Absorptionseigenschaften aufgenommen und durch unterschiedliche Prozesse in Wärmeenergie umgewandelt.^[117,118] Nanopartikel sind aufgrund ihrer optischen und strukturellen Eigenschaften hervorragend für das Heizen mittels Laserstrahlung geeignet. Zwei Aspekte sind dabei von entscheidender Bedeutung, welche im Folgenden genauer betrachtet werden sollen, die Lichtabsorptionseigenschaften und die Effizienz Licht in Hitze umzuwandeln. Um zunächst Energie in Form von Photonen absorbieren zu können, sind entsprechende Absorptionseigenschaften im Bereich der Laserwellenlänge essentielle Grundvoraussetzung.^[118] Metalle zeigen auf Basis der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz (LSPR) hervorragende Absorptionseigenschaften (siehe Abschnitt 3.2.1). Je nach Material, Partikelgröße und -form, sowie der Wahl eines geeigneten Lasersystems, kann ein Überlapp von LSPR-Bande und Laserwellenlänge erreicht werden. Durch anschließende Wechselwirkungen der quasi-freien Elektronen mit Gitterphononen, kann Licht in Wärme umgewandelt werden. Dieser Vorgang wird als *plasmonisches Heizen* bezeichnet und soll im Folgenden genauer betrachtet werden.^[98,118,119] Eine schematische Darstellung des Heizprinzips von Metallnanopartikeln durch Laserstrahlung ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Metalle zeichnen sich durch eine hohe Dichte an quasi-frei beweglichen Elektronen aus, welche als

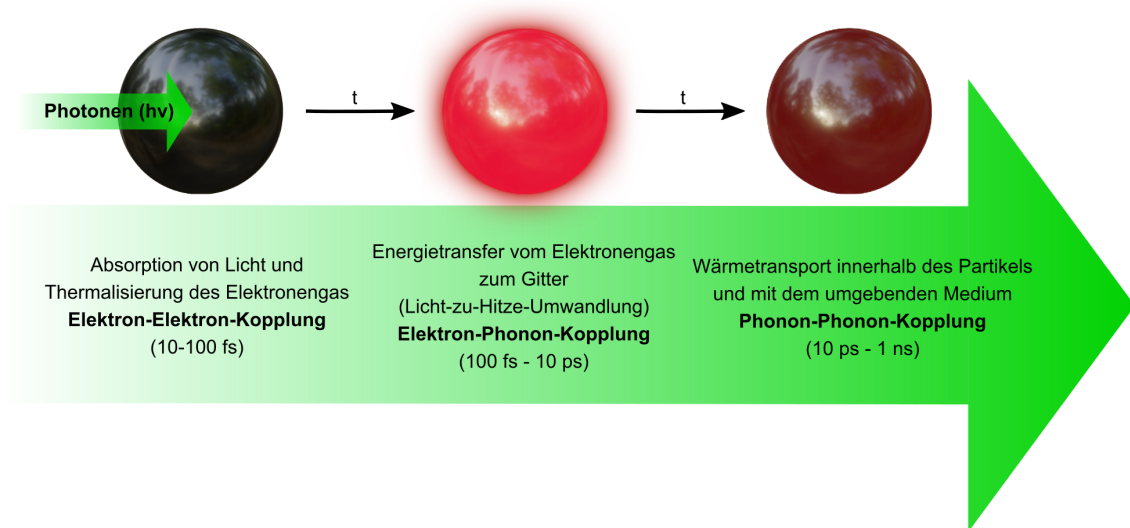


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des grundlegenden Heizprinzips von Metallnanopartikeln durch Wechselwirkung mit Laserstrahlung.

freies Elektronengas bezeichnet werden. Werden Metallnanopartikel mit einer geeigneten Laserwellenlänge bestrahlt, so kommt es aufgrund der LSPR zu einer Absorption von Photonen durch das Elektronengas.^[120] Durch Elektron-Elektron Kollisionen kommt es zu einer Thermalisierung des Elektronengases und einem Temperaturgradienten zwischen Elektronengas und Gitter, wobei Elektronengas und Gitter im Rahmen des sogenannten Zwei-Temperatur-Modells als zwei unabhängige Systeme betrachtet werden.^[98,118,121,122] Auch wenn von einem heißen Elektronengas gesprochen wird, handelt es sich hierbei genau genommen um eine nicht-thermale Verteilung.^[122] Die ultraschnellen Prozesse der Lichtabsorption, sowie der Thermalisierung des Elektronengases durch Elektron-Elektron-Wechselwirkungen, laufen im Bereich von einigen zehn Femtosekunden ab. Im nächsten Schritt kommt es auf der Zeitskala im Bereich von einigen hundert Femtosekunden bis einigen Pikosekunden zu Elektron-Phonon-Kopplungen, bei der die Energie des Elektronengases auf das Gitter übertragen wird. Hierbei kommt es zur Umwandlung der Schwingungs- in Wärmeenergie und der Erhitzung des Gitters. Durch anschließende Phonon-Phonon Interaktionen innerhalb des Gitters, sowie mit dem umgebenden Medium, wird eine Energiedissipation und eine Abkühlung des Elektronengases erreicht. Dieser Prozess findet innerhalb von einige hundert Pikosekunden statt.^[98,118,122] Bei Betrachtung der hier aufgeführten Zeitskalen der einzelnen Prozesse zeigen sich im Gegensatz zu Femtosekunden- vor allem Nanosekundenlaser als besonders gut geeignet für die Indizierung thermischer Prozesse. Im Gegensatz zu deutlich schnelleren Laserpulsen, liegt der Energietransfer vom Elektronengas zum Gitter im Bereich der Pulsdauer, wodurch ein Gleichgewicht zwischen Energieabsorption, -transfer und -dissipation und damit ein kontinuierlicher Heizprozess des Gitters erreicht wird. Auf diese Wei-

se ist ein Erreichen des Schmelzpunktes des Materials bereits während des Laserpulses möglich, woraus ein geringerer Temperaturgradient zwischen geschmolzener Schicht und festem Substrat resultiert. Zusätzlich ist die Schmelzdauer länger und die Wiedererstarrungsgeschwindigkeit geringer, was die Bildung kristalliner Substrate begünstigt.^[117] Neben metallischen Nanopartikeln ist allerdings auch das laserinduzierte Heizen von Halbleiternanopartikeln möglich. Allerdings beruht der Heizmechanismus hier auf einem völlig anderem Prinzip.^[118,120] Das Prinzip zum Heizen von Halbleiternanopartikeln ist schematisch in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Ab-

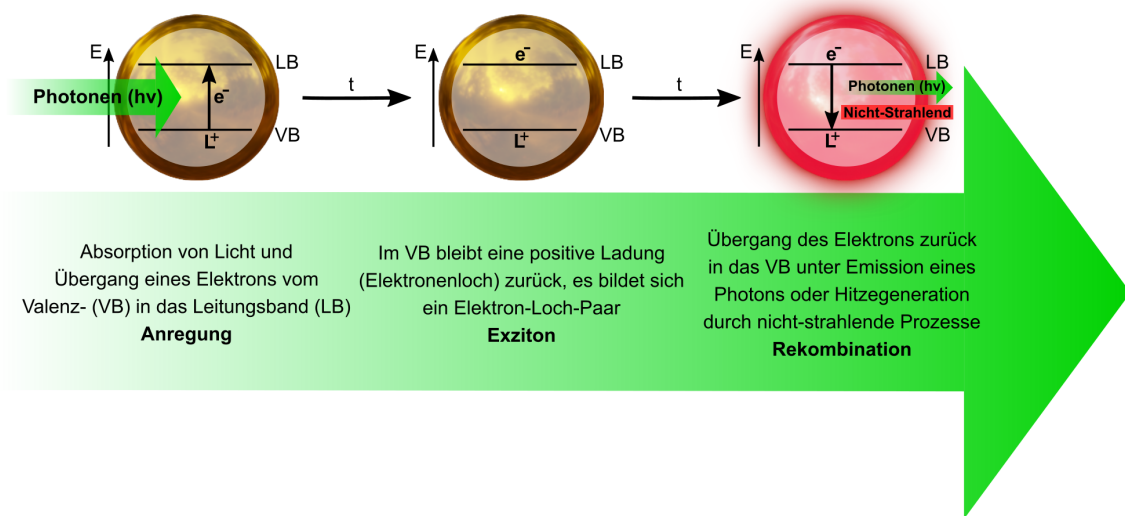


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des grundlegenden Heizprinzips von Halbleiternanopartikeln durch Wechselwirkung mit Laserstrahlung.

sorption von Photonen mit einer Energie, gleich oder größer der Bandlücke, führt zu der Anregung von Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband und der Bildung eines Elektron-Loch-Paares (*Exziton*, siehe Abschnitt 3.2.2). Die folgende Energieabgabe und Rückkehr des Elektrons in den Grundzustand kann auf verschiedene Arten stattfinden. Neben einer strahlenden Rekombination, d.h. der Aussendung eines Photons mit der Energiedifferenz zwischen Leitungs- und Valenzband, sind für das laserinduzierten Heizen vor allem die nicht-strahlenden Rekombinationen, wie AUGER- und SHOCKLEY-READ-HALL-Rekombinationen entscheidend, dessen Wahrscheinlichkeit hauptsächlich von der Charakteristik des Materials bestimmt wird. Bei der AUGER-Rekombination sind drei Ladungsträger beteiligt, weshalb diese Art der Rekombination vor allem bei hohen Ladungsträgerdichten beobachtet wird. Die Energie des angeregten Elektrons wird dabei während der Rekombination auf ein höher im Leitungsband liegendes Elektron oder einem tiefer im Valenzband liegenden Loch übertragen. Die entsprechenden Ladungsträger thermalisieren anschließend zurück zur Bandkante, wobei Energie über Gitterschwingungen abgegeben wird.^[111,118,120,122,123] SHOCKLEY-READ-HALL-Rekombinationen erfolgen über

sogenannte *trap states*, also zusätzliche Energieniveaus im Bereich der Bandlücke, welche beispielsweise durch Defekte und Einschlüsse zustande kommen.^[118,124] Zusätzlich kann es aufgrund der zahlreichen Anregungen der Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband und der Bildung einer hohen Dichte an Exzitonen zu einer transienten Ausbleichung der Absorption kommen. Derartiges Verhalten konnte bereits durch Anregung mit Femtosekundenpulsen nachgewiesen werden und wäre daher gegebenenfalls auch bei Nanosekundenpulsen denkbar.^[125] Im Vergleich zu Metall- sind Halbleiterpartikel durch eine deutlich geringere Anzahl freier Ladungsträger charakterisiert. Dennoch können Halbleiter sowohl durch starke n- als auch p-Dotierung hohe Ladungsträgerdichten erreichen, wodurch bei ihnen ein ähnliches Verhalten wie bei Edelmetallnanopartikeln beobachtet werden kann. Beispiele hierfür sind vor allem Cu_{2-x}S und Cu_{2-x}Se Partikel, bei welchen die Plasmonenresonanz durch die die Ladungsträgerdichte kontrolliert werden kann.^[118] Zusammenfassend lässt sich allerdings sagen, dass Halbleiter- im Vergleich zu Metallnanopartikeln aufgrund einer ineffizienteren Lichtabsorption, konkurrierender Rekombinationsprozesse und folglich einer ineffizienteren Licht-zu-Hitze-Umwandlung, sowie der Möglichkeit einer transienten Ausbleichung der Absorption ineffizienter mittels Laser geheizt werden können, wodurch höhere Laserfluenzen zum Erreichen vergleichbarer Temperaturen benötigt werden.

3.3.3 Wärmetransportprozesse

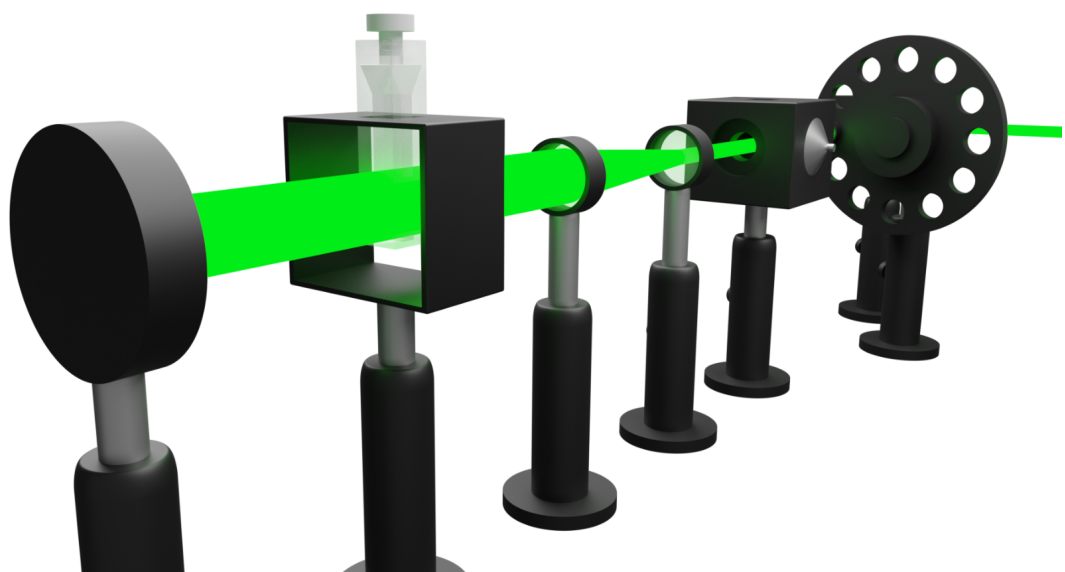
Neben der Frage der Lichtabsorption und Umwandlung der Licht- in Wärmeenergie, soll nun kurz auf mögliche Wärmetransportprozesse eingegangen werden. Grundsätzlich werden drei Prinzipien des Wärmetransportes unterschieden, die *Wärmeleitung*, die *Wärmekonvektion* und die *Wärmestrahlung*. Bei der Wärmeleitung handelt es sich um einen Wärmetransportprozess ohne einen Materietransport, weshalb ein direkter Kontakt zwischen den wärmeübertragenden Medien notwendig ist. Die Wärmeenergie wird dabei in Form von Gitterschwingungen durch Kollisionen übertragen. Aufgrund der Notwendigkeit von Kollisionen zeigen entsprechend dichtere Materialien eine tendenziell höhere Wärmeleitfähigkeit, wodurch sich allgemein sagen lässt, dass Feststoffe gefolgt von Flüssigkeiten und Gasen die höchste Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Dennoch stellt sie darüber hinaus eine materialspezifische Größe dar, die je nach Struktur und Dichte variiert.^[126,127] Außerdem zeigen kristalline im Vergleich zu amorphen Substanzen aufgrund ihrer periodischen Anordnung tendenziell eine höhere Wärmeleitfähigkeit. Während im Bulkmaterial die Energie in Form von Phononen durch das gesamte Material diffundieren kann, ist dies bei Nanopartikel aufgrund der beschränkten Dimensionen nur in begrenzter Art und Weise möglich.^[128] Da für die Wärmeleitung kein Materietransport notwendig

ist, laufen diese Prozesse sehr schnell ab. So laufen beispielsweise Phonon-Phonon-Wechselwirkungen mit dem umgebenden Medium, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, innerhalb einiger hundert Pikosekunden ab. Für sehr kleine Partikel mit großem Oberflächen-zu-Volumen Verhältnissen zeigt sich zudem eine Größenabhängigkeit der Wärmeleitung mit der Umgebung. So liegt der Energieaustausch bei ca. 4 nm großen Goldpartikeln im Bereich der Zeitskala der Elektron-Phonon-Prozesse, was beispielsweise das Heizen von Nanopartikeln und das Erreichen einer maximalen Temperatur durch das Ausbleiben eines Gleichgewichtes zwischen Heiz- und Kühlprozess bewirkt.^[88] Ein weiterer Wärmetransportprozess ist die Wärmekonvektion, bei der im Gegensatz zur Wärmeleitung ein Wärmetransfer auf Basis eines Materietransportes stattfindet. So tauschen beispielsweise Fluidteilchen an der Oberfläche eines festen Materials Wärme aus, die anschließend durch eine Strömung oder Diffusion transportiert wird. Je nach System und äußerem Einfluss wird hier zwischen *freier* bzw. *natürlicher* und *erzwungener* Konvektion unterschieden. Auf diese Weise kann beispielsweise der Abtransport von Wärmeenergie des Lösungsmittels nahe der Partikeloberfläche durch die BROWNSCHE-Bewegung der kolloidalen Partikel oder durch Schütteln der Küvette beschrieben werden. Abschließend stellt die Wärmestrahlung das dritte Prinzip von Wärmetransportprozessen dar. Hier wird die Energie in Form von Photonen übertragen. Dabei emittieren grundsätzlich alle Substanzen Wärmestrahlung. Aufgrund des höheren Einflusses von heißen auf kalte Objekte wird allerdings meist lediglich diese Richtung berücksichtigt.^[126,127]

Aufgrund des Transportes von Wärmeenergie über Gitterschwingungen und Kollisionen, dominiert bei im Vergleich zu Flüssigkeiten und Gasen deutlich dichteren Festkörpern vor allem die effiziente Wärmeleitung. Bei Flüssigkeiten und Gasen hingegen tritt vorwiegend Wärmekonvektion auf. Im Vergleich zu Wärmeleitung und Wärmekonvektion ist die Wärmestrahlung zwar grundsätzlich bei allen Substanzen zu finden, dennoch dominieren bei den in dieser Arbeit diskutierten Temperaturbereichen primär die erstgenannten Wärmetransportprozesse. Erst bei deutlich höheren Temperaturen oder der Unterdrückung von Wärmeleitung und Wärmekonvektion durch ein Vakuum tritt Wärmestrahlung verstärkt in den Vordergrund.^[126,127]

Experimenteller Teil

4



Kapitelinhalt

4.1	Nanopartikelsynthesen	24
4.2	Laserbestrahlung von Nanopartikeln	29
4.3	Analytische Methoden	33

4.1 Nanopartikelsynthesen

4.1.1 Synthese von Goldnanoprismen

Goldnanoprismen wurden nach einem Prozedere von CHEN *et al.*^[129] hergestellt. Dazu wurden zunächst 8 mL MilliQ-Wasser in einem 25 mL Dreihalskolben vorgelegt. Unter Rühren wurden anschließend 1,6 mL 0,1 M Hexadecyltrimethylammoniumchlorid- (CTAC), 75 μL 0,01 M Kaliumiodid-, 80 μL 0,0254 M Hydrogentetrachloraurat(III)- (HAuCl_4) und 20 μL einer 0,1 M Natriumhydroxidlösung hinzugefügt. Durch Zugabe von 80 μL einer 0,064 M L-Ascorbinsäurelösung wechselte die Färbung der Reaktionslösung von leicht gelblich zu farblos. Unter schnellem Rühren wurden anschließend weitere 10 μL der 0,1 M NaOH-Lösung hinzu gegeben. Nach 1-2 Sekunden wurde das Rühren der Lösung auf geringer Stufe fortgesetzt. Innerhalb von 10 min wechselte die Farbe der Lösung von rosa über rot und violett zu tiefblau. Im Anschluss der Reaktion wurden die synthetisierten Nanoprismen durch Zentrifugation (5900 g, 5 min) abgetrennt, einige Male mit Wasser gewaschen und in 2 mL Wasser redispersiert.

4.1.2 Synthese von Platinnanopartikeln

Platinnanopartikel wurden über ein keimvermitteltes Wachstum nach BIGALL *et al.*^[130] hergestellt. Dazu wurden zunächst Nanopartikelkeime synthetisiert, dessen Partikelgröße im Anschluss in zwei weiteren Wachstumsschritten vergrößert wurde. Zur Herstellung der Platinkeime wurden in einem Erlenmeyerkolben zu 4,64 mL MilliQ-Wasser 0,36 mL einer 0,2 %igen Dihydrogenhexachloroplatinat(IV)-Lösung (H_2PtCl_6) hinzugefügt. Nach einer Minute erfolgte die Zugabe von 0,11 mL einer Lösung aus 1 % Natriumcitrat und 0,05 % Zitronensäure. Nach weiteren 30 Sekunden wurden 55 μL einer Lösung bestehend aus 0,08 %igen Natriumborhydridlösung (NaBH_4) in 1 %iger Natriumcitratlösung hinzu gegeben. Die Lösung wurde weitere zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Herstellung von etwa 29 nm großen Platinnanopartikeln wurden im ersten Wachstumsschritt 9,66 mL MilliQ-Wasser in einem Erlenmeyerkolben vorgelegt. Anschließend wurden 0,33 mL der zuvor hergestellten Platinkeime, 1,55 mL einer 0,2 %igen H_2PtCl_6 -Lösung, sowie 0,17 mL einer Lösung bestehend aus 1,25 %igen L-Ascorbinsäure in 1 % Natriumcitrat hinzugefügt. Die Lösung wurde bis zum Sieden erhitzt. Nach 30 Minuten wurde die Partikellösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Herstellung von etwa 48 nm großen Platinnanopartikeln wurden im zweiten Wachstumsschritt 8,67 mL MilliQ-Wasser in einem Erlenmeyerkolben vorgelegt. Anschließend wurden 1,33 mL der zuvor hergestellten 29 nm Platinpartikel, 1,55 mL ei-

ner 0,2 %igen H_2PtCl_6 -Lösung, sowie 0,17 mL einer Lösung bestehend aus 1,25 %igen L-Ascorbinsäure in 1 % Natriumcitrat hinzugefügt. Die Lösung wurde bis zum Sieden erhitzt. Nach 30 Minuten wurde die Partikellösung auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die synthetisierten Platinnanopartikel wurden im Anschluss durch Zentrifugation (5000 g, 3 min) abgetrennt, einige Male mit Wasser gewaschen und in 2 mL Wasser redispersiert.

4.1.3 Synthese von Goldnanostäbchen

Goldnanostäbchen wurden nach einem Prozedere nach NIKOOBAKHT *et al.*^[131] hergestellt. Dazu wurden zunächst Goldkeime synthetisiert. Anschließend erfolgte ein Wachstumsschritt der Keime zu Nanostäbchen.

Zur Herstellung der Goldkeime wurden 4,9 mL MilliQ-Wasser in einem Erlenmeyerkolben vorgelegt und auf etwa 30 °C erwärmt. Anschließend wurden 5 mL 0,2 M Hexadecyltrimethylammoniumbromid- (CTAB) und 98,4 μL einer 0,0254 M Hydrogentetrachloraurat(III)-Lösung (HAuCl_4) hinzu gegeben. Unter starkem Rühren wurden schnell 0,6 mL einer eiskalten und frisch-präparierte 0,01 M Natriumborhydridlösung (NaBH_4) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde weitere zwei Minuten gerührt.

Zum Wachstum der Goldnanostäbchen wurden 4,8 mL MilliQ-Wasser in einem 25 mL Dreihalskolben vorgelegt. Anschließend wurden 5 mL einer 0,2 M CTAB-, 0,15 mL einer 0,004 M Silbernitrat- (AgNO_3) und 0,197 mL einer 0,0254 M HAuCl_4 -Lösung hinzu gegeben. Durch die Zugabe von 70 μL einer 0,0788 M L-Ascorbinsäurelösung wechselt die Färbung der Lösung von leicht gelblich zu farblos. Im Anschluss wurden 12 μL der Goldkeime hinzugefügt und die Reaktionslösung für 20 Minuten gerührt.

Die synthetisierten Goldnanostäbchen wurden durch Zentrifugation (7000 g, 5 min) abgetrennt, einige Male mit Wasser gewaschen und in 1 mL Wasser redispersiert.

4.1.4 Synthese von Kupferoxidnanopartikeln

Kupfer(II)oxidnanopartikel (CuO) wurden nach einem leicht angepasstem Prozedere nach RAHNAMA *et al.*^[132] hergestellt. Dazu wurden in einem 50 mL Dreihalskolben 0,1198 g Kupfer(II)acetat (0,6 mmol) in 30 mL MilliQ-Wasser gelöst. Anschließend wurden 100 μL Essigsäure hinzugefügt. Die Lösung wurde unter Reflux bis zum Sieden erhitzt. Unter starkem Rühren wurden 2 mL einer 1 M Natriumhydroxidlösung hinzu gegeben. Während der Zugabe färbte sich die Lösung dunkelbraun, was auf die Bildung von CuO Nanopartikeln hinweist. Die Lösung wurde weiter 30 min unter

Reflux gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die hergestellten Nanopartikel wurden durch Zentrifugation (8000 g, 10 min) abgetrennt, einige Male mit Wasser und Ethanol gewaschen und in 6 mL Wasser redispersiert. Die Konzentration der Lösung wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt und beträgt $3,36 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

4.1.5 Synthese von Kupferoxidnanoflocken

Die Herstellung der CuO Nanoflocken erfolgte entsprechend des Prozedere der CuO Nanopartikel (siehe Abschnitt 4.1.4) mit einer Variation der Zugabemethode der NaOH-Lösung. Die Zugabe von 2 mL der 1M Natriumhydroxidlösung wurde über eine Spritzenpumpe gesteuert und mit einer Geschwindigkeit von $2 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ hinzugefügt. Nach vollständiger Zugabe wurde die Lösung weitere 30 min unter Reflux gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die hergestellten Nanoflocken wurden durch Zentrifugation (8000 g, 3 min) abgetrennt, einige Male mit Wasser und Ethanol gewaschen und in Wasser redispersiert. Die Konzentration der Lösung wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt und beträgt $4,44 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

4.1.6 Synthese von Au-Cu Heteronanopartikeln mit unterschiedlichen Au-Cu-Verhältnissen

Synthese von Goldnanopartikeln

Goldnanopartikel wurden über ein keimvermitteltes Wachstum nach JIA *et al.*^[133] hergestellt. Dazu wurden in einem 100 mL Dreihalskolben zunächst 0,032 g Natriumcitrat (0,11 mmol, 2,2 mM) in 50 mL MilliQ-Wasser gelöst und die Lösung anschließend unter Reflux bis zum Sieden erhitzt. Unter starkem Rühren wurden 0,333 mL einer 25 mM Hydrogentetrachloroaurat(III)-Lösung (HAuCl_4) hinzugefügt. Die Lösung wechselte ihre Farbe innerhalb einer Minute von gelblich zu rot, was die Bildung von Goldkeimen anzeigt. Nach 10 Minuten wurde die Temperatur auf $90 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt. Für das Wachstum der hergestellten Goldkeime wurden nach 20 Minuten $333 \text{ } \mu\text{L}$ einer 60 mM Natriumcitratlösung und nach weiteren zwei Minuten $333 \text{ } \mu\text{L}$ einer 25 mM HAuCl_4 -Lösung hinzu gegeben. Dieser Schritt wurde alle 30 Minuten weitere 11 Mal wiederholt. Nach der letzten Zugabe wurde die Syntheselösung für weitere 30 Minuten bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die hergestellten Goldnanopartikel wurden durch Zentrifugation (6000 g, 10 min) abgetrennt, mit Wasser gewaschen und in 5 mL Wasser redispersiert.

Aufwachsen von Kupferdomänen auf Goldnanopartikel

Au-Cu Heteropartikel wurden nach einem leicht modifizierten Prozedere nach JIA *et al.*^[133] hergestellt. Zunächst wurde 0,5 mL der zuvor synthetisierten Goldnanopartikel durch Zentrifugation (6000 g, 10 min) abgetrennt und in 0,5 mL einer 0,5 mM Hexadecyltrimethylammoniumbromidlösung (CTAB) redispergiert. Für die Synthese der Au-Cu Heteronanopartikel wurden in einem 25 mL Dreihalskolben 12 mg Hexadecylamin in 8,575 mL MilliQ-Wasser gelöst. Die Lösung wurde unter Reflux bis zum Siedepunkt erhitzt. Nachdem sich das Hexadecylamin komplett gelöst hat, wurde eine bestimmte Menge einer 0,1 M Kupfer(II)chloridlösung hinzugefügt. Je nach Gold zu Kupfer Verhältnis wurden 33 μL (3:1 - Au:Cu), 100 μL (1:1 - Au:Cu) oder 300 μL (1:3 - Au:Cu) Kupfer(II)chloridlösung eingesetzt. Nach 15 Minuten wurden die zuvor hergestellten Goldnanopartikel gefolgt von 825 μL einer 0,2 M L-Ascorbinsäurelösung hinzu gegeben. Die Syntheselösung wurde weitere 60 Minuten unter Reflux gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Über diese Zeit hinweg wechselt die Farbe der Lösung von rot zu violett. Die Au-Cu Heteropartikel wurden durch Zentrifugation (6000 g, 10 min) abgetrennt, mit Wasser gewaschen und in 2 mL Wasser redispergiert.

4.1.7 Synthese von Kupfernanopartikeln

Kupfernanopartikel wurden nach dem im Abschnitt 4.1.6 beschriebenen Prozedere der Au-Cu Heteropartikel nach JIA *et al.*^[133] hergestellt, mit dem Unterschied, dass in diesem Fall keine Goldnanopartikel hinzu gegeben wurden. Außerdem wurden während dieser Synthese 75 μL 0,1 M Kupfer(II)chloridlösung als Kupferpräkursor eingesetzt.

4.1.8 Synthese von Au-SiO₂ Kern-Schale-Partikeln

Synthese der Goldkerne

Die Goldkerne wurden über ein keimvermitteltes Wachstum in einem leicht modifizierten zweistufigen Verfahren nach LIU *et al.*^[134] hergestellt. Im ersten Schritt wurde zur Synthese der Goldkeime 9,6 mL MilliQ Wasser in einem Dreihalskolben vorgelegt. Nach der Zugabe von 400 μL einer 25 mM Hydrogentetrachloroaurat(III)lösung (HAuCl₄) wurde die Syntheselösung unter Reflux bis zum Sieden erhitzt. Nun wurden 646 μL einer 60 mM Natriumcitratlösung hinzugefügt, die Lösung weitere 15 min unter Reflux gerührt und im Anschluss auf Raumtemperatur abgekühlt. Die gelbliche Lösung färbte sich nach Zugabe der Natriumcitratlösung zuerst farblos und wechselte anschließend zu leicht rosa und schließlich weinrot, was die Bildung von

Goldnanopartikeln anzeigt.

Zum Wachstum der zuvor hergestellten Goldkeime wurden im zweiten Schritt zunächst erneut 12,352 mL MilliQ Wasser in einem Dreihalskolben vorgelegt. Nach Zugabe von 148 μL einer 25 mM HAuCl_4 -Lösung wurde die Lösung unter Reflux bis zum Siedepunkt erhitzt. Anschließend wurden 125,5 μL der zuvor hergestellten Goldkeimlösung gefolgt von 36,2 μL einer 60 mM Natriumcitratlösung hinzugefügt. Die Lösung wurde weitere 30 min unter Reflux gerührt. Nun wurden weitere 323 μL einer 60 mM Natriumcitratlösung als zusätzlicher Stabilisator hinzu gegeben und die Lösung für weitere 60 min unter Reflux gerührt. Während dieser Zeit färbte sich die Lösung intensiver rot, sowie leicht trübe. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Partikel wurden durch Zentrifugation (6000 g, 10 min) abgetrennt, mit Wasser gewaschen und in 2 mL Wasser redispergiert.

Aufwachsen einer SiO_2 -Schale auf die Goldkerne

Das Aufwachsen einer Silikaschale (SiO_2) auf die zuvor hergestellten Goldpartikel erfolgte ebenfalls nach einem leicht angepassten Procedere von LIU *et al.*^[134] mittels Stöber-Synthese. Hierzu wurden 0,5 mL der zuvor hergestellten Goldpartikel durch Zentrifugation (6000 g, 10 min) abgetrennt und in einem 20 mL Glasvial in 5 mL 2-Propanol redispergiert. Anschließend wurden 0,125 mL einer 29 %igen Ammoniaklösung, sowie 0,5 mL einer in 2-Propanol gelösten 10 mM Tetraethylorthosilikat-Lösung (TEOS) hinzugefügt und in einem Schüttler auf höchster Stufe geschüttelt. Nach 2 und 4 Stunden wurden jeweils erneut 0,5 mL der in 2-Propanol gelösten 10 mM TEOS-Lösung hinzu gegeben. Die Lösung wurde über Nacht geschüttelt. Am nächsten Morgen wurden die Partikel durch Zentrifugation (6000 g, 3 min) abgetrennt und in 2 mL Wasser redispergiert.

4.1.9 Herstellung von Au-Cu Kryogelen

Synthese von Au-Cu Heteronanopartikelbausteinen

Als Bausteine für die Kryogele wurden Au-Cu Heteronanopartikel verwendet. Diese wurde analog zu dem unter Abschnitt 4.1.6 dargestellten Verfahren nach JIA *et al.*^[133] mit einem Gold-Kupfer Verhältnis von 1:1 hergestellt. Um eine höhere Partikelkonzentration zu erreichen, wurden die Partikel allerdings nach der Aufreinigung statt in 2 mL lediglich in 30 μL Wasser redispergiert.

Modifizierung des mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichteten Glassubstrates

Als Substrat für die Kryogele wurden aufgrund zukünftiger elektrochemischer Untersuchungen mit ITO beschichtete Glassubstrate verwendet. Um eine bessere Haftung

der Partikel an die Substratoberfläche zu erreichen, wurden diese mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) funktionalisiert.^[135,136] Hierzu wurden zunächst die mit ITO beschichteten Glasplatten in etwa 8 mm x 35 mm lange Glassubstrate geschnitten und gründlich mit 2-Propanol gereinigt. Diese Größe ermöglicht die Platzierung innerhalb von PMMA Einmalküvetten zur späteren Laserbehandlung. Die ITO-Glassubstrate wurden anschließend in einer Lösung bestehend aus 40 mL Wasser, 8 mL Wasserstoffperoxid und 8 mL Ammoniaklösung (29 %) für zwei Stunden bei 70 °C gerührt. Daraufhin wurden die Substrate einige Male abwechselnd mit Wasser und 2-Propanol gewaschen und getrocknet. Im Anschluss wurden die Glassubstrate erneut zwei Stunden bei 70 °C in einer Lösung aus 1 % APTES in Toluol gerührt, anschließend mit Toluol und 2-Propanol gewaschen und getrocknet.

Präparation von Au-Cu Kryogelen

Um die Fläche des Kryogels zu begrenzen, wurde ein 5 mm x 5 mm Viereck aus einem Stück transparenten Klebeband herausgeschnitten und auf das zuvor modifizierte ITO-Glassubstrat geklebt. Die Höhe wurde entsprechend dem Laseraufbau angepasst, damit sich das spätere Gel möglich mittig auf Höhe des Laserstrahls befindet. Anschließend wurden 2 μ L der konzentrierten Au-Cu Heteropartikellösung auf die quadratische Fläche getropft und verteilt. Das Glassubstrat wurde daraufhin für einige Minuten in flüssigen Stickstoff getaucht. Anschließend wurden die Kryogele bei 0,076 mbar mit einem CHRIST ALPHA 1-2 LDPLUS gefriertrocknet. Eine Gelprobe wurde erst nach der Laserbehandlung gefriertrocknet. Dazu wurde das entsprechende Kryogel in nächster Nähe zum Laseraufbau aus dem flüssigen Stickstoff entnommen und entsprechend dem im Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Verfahren schnellstmöglich mit dem Laser bestrahlt. Nach Abschluss der Laserbehandlung wurde das Glassubstrat zum Transport zum Gefriertrockner und der Verhinderung einer unkontrollierten Trocknung des Kryogels auf der Oberfläche einer Natriumchlorid-Eis-Mischung platziert. Im Anschluss wurde die Gelprobe in gleicher Art und Weise mit dem oben genannten Gerät gefriertrocknet.

4.2 Laserbestrahlung von Nanopartikeln

4.2.1 Apparativer Laseraufbau

Zur Laserbestrahlung wurde ein CONTINUUM SURELITE I-10 Nd:YAG-Laser genutzt. Der mittels Q-Switch entkoppelte Laser pulst im Nanosekundenbereich und kann durch Frequenzverdopplung neben einer Wellenlänge von 1064 nm ebenfalls Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 532 nm, 355 nm und 266 nm emittieren.

ren. In dieser Arbeit wurde hauptsächlich die 532 nm Wellenlänge verwendet. Der Laserstrahl ist durch ein gaußsches Energieprofil charakterisiert und weist je nach Wellenlänge eine horizontale oder vertikale Polarisierung auf. Die technischen Daten des Lasersystems sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Der im Laserkopf entkoppelte

Tabelle 4.1: Technische Daten des verwendeten Lasersystems. Die Daten wurden dem Handbuch des Lasers entnommen. Die Laserfluenzen wurden entsprechend der Strahlcharakteristika berechnet.

Wellenlänge	1064 nm	532 nm	355 nm	266 nm
Energie / mJ	475	240	170	65
Pulslänge / ns	4-6	4-6	4-6	4-6
Wiederholungsrate / Hz	10	10	10	10
Strahldurchmesser / mm	6 (18)	6 (18)	6 (18)	6 (18)
Laserfluenz (6 mm) / $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$	1680	849	601	300
Laserfluenz (18 mm) / $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$	187	94	67	26

Strahl gelangt vor dem optischen Aufbau in eine SSP-Einheit (*surelite separation package*), in der die Wellenlängen voneinander getrennt werden. Dies ist nötig, da bei der Frequenzverdopplung zusätzlich auch ein gewisser Teil an nicht frequenzverdoppelter Strahlung präsent ist. In diesem Aufbau bedeutet dies, dass bei der emittierten Strahlung mit einer Wellenlänge von 532 nm zusätzliche Strahlung mit einer Wellenlänge von 1064 nm enthalten ist. Durch die SSP-Einheit werden diese voneinander getrennt, wodurch ausschließlich die gewünschte „Hauptwellenlänge“ in das optische Setup gelangt und letztlich die Probe erreicht. Der Aufbau des optischen Setups ist schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt. Der Laserstrahl, welcher mit einem Strahldurchmesser von 6 mm den Laserkopf verlässt, gelangt als erstes auf einen 90 ° Spiegel. Dieser dient dazu, den weiteren Verlauf des Laserstrahls verändern und somit justieren zu können. Im nächsten Schritt gelangt der Strahl durch einen Neutraldichtefilter (ND-Filter), auch Graufilter genannt. Dieser dient dazu dazu, die Intensität des Laserstrahls grob einstellen zu können. Eine Feineinstellung der Laserintensität erfolgt abschließend durch eine Anpassung der Betriebsspannung der Blitzlichtlampe, welche für das sogenannte *Pumpen* (optische Anregung) des Laserkristalls sorgt (siehe Abschnitt 3.3.1 für Details). Der Filter wird dabei in einer leichten Schräglage positioniert und verhindert so eine Reflexion des Laserstrahls entlang des optischen Pfades. Als nächstes Bauteil wird ein Küvettenhalter passiert. Hierbei handelt es sich um einen entsprechend angepassten Aluminiumblock,

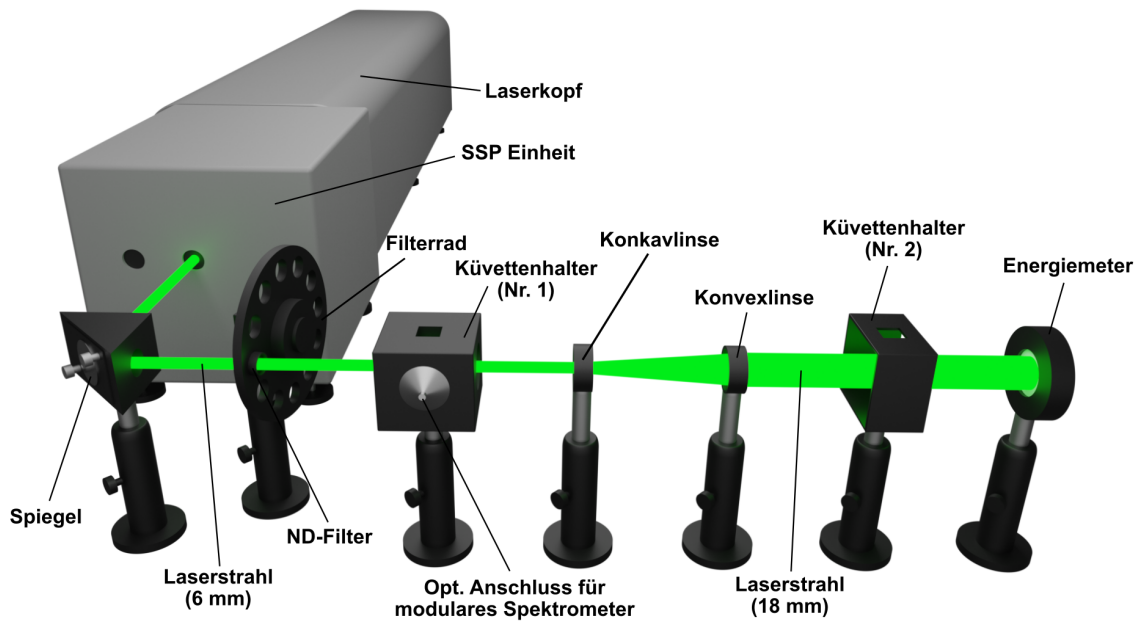


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des zur Laserbehandlung genutzten optischen Setups.

der eine Positionierung der Glasküvette im Strahlengang und eine Bestrahlung mit dem 6 mm Strahl ermöglicht. Zusätzlich sind hier senkrecht zur Strahlrichtung die Glasfaserkabel für den modularen UV-Vis Spektrometernaufbau angeschlossen. Im weiteren Verlauf des Laserstrahlengangs folgt eine Linsenkombination aus Konkav- und Konvexlinse, welche eine (in diesem Fall dreifache) Expansion des Laserstrahls zur Folge hat. Dies dient einer homogenen Bestrahlung des gesamten Querschnitts der Partikellösung mit jedem Laserpuls. Zur erneuten Positionierung einer Küvette im Strahlengang und einer Bestrahlung der Partikellösung mit einem 18 mm Strahl folgt nach der Linsenanordnung ein zweiter Küvettenhalter. Abgeschlossen wird der optische Aufbau durch ein COHERENT ENERGYMAX J-25MT-10KHZ Energiemeter, welches sich am Ende des Strahlengangs befindet und so zum einen den primären Laserstrahl zerstreut und zum anderen die Laserintensität messen kann. Auf diese Weise kann, in Kombination mit unterschiedlichen ND-Filtern und der Anpassung der Betriebsspannung der Blitzlichtlampe im Laserkopf, die Laserintensität eingestellt und verfolgt werden.

4.2.2 Durchführung der Laserexperimente

Zur Laserbestrahlung wurde der im vorherigen Abschnitt dargestellte Laseraufbau verwendet. Dabei wurde bis auf wenige Ausnahmen, diese sind gekennzeichnet, ausschließlich die 532 nm Laserwellenlänge genutzt. Des Weiteren wurden die Partikelproben mit dem dreifach vergrößerten Strahldurchmesser von 18 mm behandelt.

Die Nanopartikel wurden außerdem ausschließlich in einer geschlossenen Küvette mit dem Laser bestrahlt. Dazu kamen aufgrund ihrer optischen Transparenz im Bereich der Laserwellenlängen Quarzglas- und Kunststoffküvetten aus Polymethylmethacrylat (PMMA) zum Einsatz. Zur Probenpräparation wurden 0,5 mL der kolloidalen Nanopartikellösung in eine Quarzglasküvetten (HELLMA 114F-QS) mit einer Dimension von 12,5 mm x 12,5 mm x 46 mm (Länge x Breite x Höhe, Außenmaße) gefüllt. Das innere Volumen der Küvette ist dabei durch eine entsprechende Wandstärke senkrecht zur Strahlrichtung auf eine Dicke von 10 mm und parallel zur Strahlrichtung auf eine Dicke von 4 mm verkürzt. Zusätzlich wurde die Partikellösung entsprechend verdünnt, um in Strahlrichtung (4 mm Weglänge) eine optische Dichte von deutlich unter eins zu erreichen, um so mögliche Schatteneffekte durch hintereinander liegende Partikel bzw. den Einfluss eines Energiedichtegradienten des Laserstrahls in Strahlrichtung zu minimieren. Dabei ist zu erwähnen, dass die UV-Vis Spektren in dieser Arbeit stets senkrecht zur Laserstrahlrichtung in 10 mm Weglänge aufgenommen wurden. Der Laserstrahl hingegen passiert lediglich die reduzierte Weglänge von 4 mm an Partikellösung, wodurch auch die optische Dichte in paralleler (Laser) im Vergleich zur senkrechten Strahlrichtung (UV-Vis Spektren) entsprechend reduziert ist (siehe Abbildung 4.2 für Details). Dieser Aspekt wird experimentell in Abschnitt 5.3.4 genauer betrachtet. Auf Basis dieser Untersuchun-

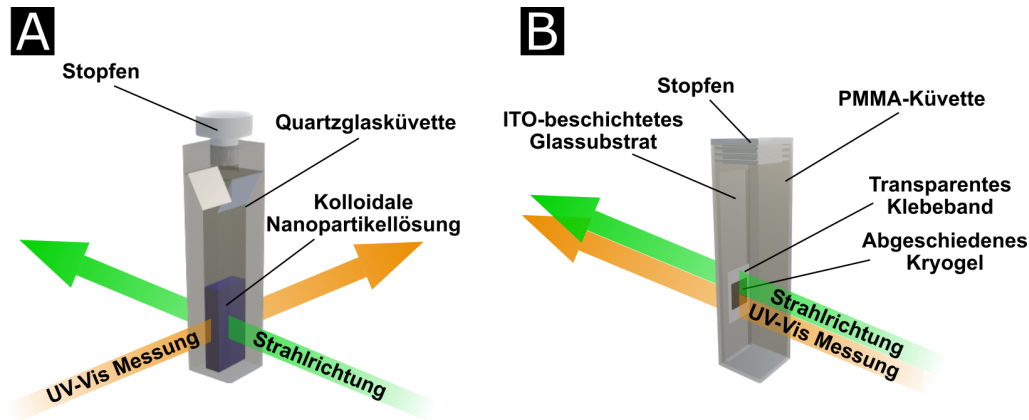


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der zur Laserbehandlung der kolloidalen Nanopartikellösungen (A) und des auf einem Glassubstrat abgeschiedenen Kryogels (B) verwendeten Küvetten. Die Aufnahme der UV-Vis Spektren erfolgte dabei stets senkrecht zur Laserstrahlrichtung über eine Weglänge von 10 mm, die Laserbestrahlung über eine verkürzte Weglänge von 4 mm.

gen werden die Küvetten während der Laserbehandlung so ausgerichtet, dass die entsprechend größere Querschnittsfläche vom Laserstrahl getroffen, wodurch zum einen die optische Weglänge durch das Partikelvolumen in Strahlrichtung auf ein Minimum reduziert und zum anderen eine homogenere Bestrahlung der gesamten

Probe erreicht wird. Die auf Glassubstraten abgeschiedenen Au-Cu Kryogelege wurde auf ähnliche Weise mit dem Laser behandelt. Hierbei wurden die Glassubstrate in PMMA-Küvetten gestellt, mit einem Stopfen verschlossen und im Zentrum des Strahlengangs positioniert. Eine schematische Übersicht der verwendeten Küvetten ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Laserbehandlung wurde in allen Fällen äquivalent durchgeführt. Zunächst wurde die einfallende Laserfluenz ohne Küvette durch ND-Filter und der Variation der Betriebsspannung der Blitzlichtlampe mittels Energiemeter eingestellt. Die Steuerung des Laser erfolgte dabei über das Computerinterface unter Verwendung einer eigens programmierten Oberfläche in der Software LABVIEW oder dem Handgerät. Zwischen den einzelnen Laserpulsen wurde die Küvetten manuell per Hand geschüttelt. Nach einer definierten Anzahl an Laserpulsen wird die Küvette zur UV-Vis Untersuchung und Aufnahme eines Spektrums gegebenenfalls von dem hinteren in den vorderen Küvettenhalter überführt. Nach erfolgreicher Aufnahme des Spektrums und dem erneuten Überführen in den hinteren Küvettenhalter, folgte die nächste Bestrahlungssession in äquivalenter und wiederholender Art und Weise. Nach Abschluss der Laserbehandlung wurde erneut die Laserfluenz ohne Küvette mittels Energiemeter auf Konstanz geprüft.

4.3 Analytische Methoden

4.3.1 Theoretische Berechnungen auf Basis der Mie Theorie

Zur theoretischen Berechnung der Extinktion, sowie der Absorptions- und Streueffizienz in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichtes und der Partikelgröße wurden Rechnungen mit der Software MIEPLOT v4.6^[137] durchgeführt. Die benötigten materialspezifischen Parameter für Gold^[138], Kupfer^[138], Kupferoxid^[139], Siliziumdioxid^[140] und Wasser^[141] wurden der Literatur entnommen. Die benötigten Laserfluenzen zum Erreichen des Schmelzpunktes wurden anhand des sogenannten HME-Modells (Heizen-Schmelzen-Verdampfen, engl. *heating-melting-evaporation*) berechnet.^[19,43,44] Dabei wird vereinfacht der Schmelzpunkt des Bulkmaterials als Referenz angenommen. Außerdem wird die Wärmekapazität über den gesamte Temperaturbereich vereinfachend als konstant betrachtet. Mit diesen Annahmen ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$J \cdot \sigma_{\text{abs}}^{\lambda} = m_{\text{p}} \cdot \int_{T_0}^{T_{\text{m}}} c_{\text{p}}^{\text{s}}(T) \, dT \quad (4.1)$$

Dabei stellt J die benötigte Laserfluenz dar, um die Temperatur eines Partikels mit der Masse m_{p} , der Wärmekapazität c_{p}^{s} und dem Absorptionsquerschnitt $\sigma_{\text{abs}}^{\lambda}$ von der Ausgangstemperatur T_0 (in diesem Fall die Raumtemperatur) bis zum Schmelzpunkt

T_m zu erhitzen.^[19,43,44] Die benötigten materialspezifischen Konstanten wurden der Literatur entnommen.^[142] Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit der Software ORIGINPRO ausgewertet und grafisch dargestellt.

4.3.2 UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Die Charakterisierung mittels UV/Vis/NIR Spektroskopie erfolgte über zwei verschiedene Geräte. Ein modulares Gerät war direkt in den Laseraufbau integriert und ermöglichte Extinktionsmessungen im Transmissionsmodus. Hierzu wurde die Quarzglasküvette mit der Nanopartikellösung im Küvettenhalter des Laseraufbaus platziert. Der Küvettenhalter war auf einer Seite mit einer OCEAN OPTICS DH-2000 Lichtquelle verbunden. Auf der gegenüberliegenden Seite erfolgte die Aufnahme der Spektren mittels OCEAN OPTICS HDX CCD-Spektrometer. Die einzelnen Module wurden über Glasfaserleitungen miteinander verbunden. Zusätzlich wurden die Absorptionsspektren mit einem AGILENT CARY 5000 unter Verwendung einer AGILENT DRA-2500 Ulbrichtkugel aufgenommen. Die Quarzglasküvetten wurden dabei in Center-Position platziert. Entsprechend der Darstellung in Abschnitt 4.2.2 wurden die UV-Vis Spektren stets senkrecht zur Laserstrahlrichtung mit einer Weglänge von 10 mm aufgenommen (siehe Abbildung 4.2 für Details). Die auf Glassubstraten immobilisierten Au-Cu Kryogelege wurden in gleicher Weise vermessen mit dem einzigen Unterschied, dass in diesem Fall ein spezieller Halter für Glassubstrate statt Küvetten benutzt wurde. Die erhaltenen Spektren wurden mit der Software ORIGINPRO ausgewertet und grafisch dargestellt.

4.3.3 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Zur Bestimmung der hydrodynamischen Durchmesser wurde die entsprechende Partikelgröße durch Dynamische Lichtstreuung (DLS) bestimmt. Dazu wurde ein MALVERN PANALYTICAL ZETASIZER NANO ZSP mit einer Laserwellenlänge von 632,8 nm genutzt. Zur DLS-Messung ist keine weitere Probenpräparation notwendig. Die Nanopartikellösungen können ohne weitere Probenpräparation direkt in der für die Laserbestrahlung genutzten Quarzglasküvette analysiert werden. Hierzu wurde die entsprechende Küvette im Küvettenhalter des Gerätes positioniert. Dabei wurde die anisotrope Quarzglasküvette entsprechend der UV-Vis Charakterisierung (siehe Abschnitt 4.3.2) ausgerichtet und über eine Weglänge von 10 mm vermessen. Die erhaltenen Messdaten wurden mit der Software ORIGINPRO ausgewertet und grafisch dargestellt.

4.3.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen erfolgte mit einem BRUKER D8 ADVANCE im Reflexionsmodus. Das Gerät arbeitete bei 30 kV und 40 mA. Zur Aufnahme wurde Cu-K α -Strahlung genutzt. Zur Identifikation und Zuordnung der erhaltenen Reflexe wurden Referenzdaten aus der ICSD-Datenbank genutzt. Die entsprechenden PDF-Einträge (engl. *powder diffraction file*) sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Zur Probenpräparation wurde die kolloidale Nanopartikellösung durch Zentrifugation eingeeengt, auf einen Siliziumträger getropft und an Luft getrocknet. Im Falle der auf einem Glassubstrat immobilisierten Au-Cu Kryogele wurde das entsprechende Glas in der Mitte des Siliziumträgers befestigt. Der Träger wurde anschließend in das Gerät eingesetzt. Neben der Position wurde ebenfalls die Breite der erhaltenen

Tabelle 4.2: Verwendete PDF-Einträge (engl. *powder diffraction file*) der ICSD-Datenbank als Referenzdaten

Material	PDF-Eintrag
Au	00-066-0091
Ag	01-087-0717
Au ₃ Cu	01-071-5023
AuCu	01-074-7033
AuCu ₃	00-035-1357
Cu	00-004-0836
CuO	01-080-1916
Cu ₂ O	01-071-3645
ITO	00-065-0688
SiO ₂	00-012-0708

Reflexe untersucht und ausgewertet. Nach SCHERRER ist die Breite der Reflexe von kolloidalen Teilchen stark von der Größe der kristallinen Domänen abhängig. Auf diese Weise kann anhand der sogenannten SCHERRER-Gleichung

$$D_{\text{hkl}} = \frac{K \cdot \lambda}{B_{\text{hkl}} \cdot \cos(\theta)} \quad (4.2)$$

aus dem Diffraktogramm die mittlere Kristallitgröße D_{hkl} (senkrecht zu den Gitterebenen) bestimmt werden. Dabei stellt K den sogenannten numerischen Formfaktor, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung (hier Cu-K α -Strahlung mit einer Wellen-

länge von 0,154 nm), B_{hkl} die Halbwertsbreite (engl. *full width half maximum*) des Beugungssignals in Bogenmaß und θ den BRAGG-Winkel dar.^[143,144] Der numerische Formfaktor K hängt dabei von der Kristallitform ab und wird ohne spezifische Informationen in der Regel mit einem Wert von 0,9 angenähert.^[144]

4.3.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Zur Aufnahme von Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen wurde ein FEI TECNAI G2 F20 mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV genutzt. Dabei wurden die Proben sowohl im Hellfeldmodus, als auch unter Verwendung des HAADF-Detektors (engl. *high-angle annular dark field*) im STEM-Modus untersucht. Zur Aufnahme der EDX-Aufnahmen (Energiedispersive Röntgenspektroskopie, engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*) wurde ein EDAX OCTANE T OPTIMA-60 EDX-System verwendet. Für die Auswertung der Elektronenbeugungsmuster (SAED, engl. *selected area electron diffraction*) wurden die in Tabelle 4.2 dargestellten PDF-Einträge der ICSD-Datenbank als Referenz für die Gitterebenenabstände genutzt. Zur Probenpräparation wurden die kolloidalen Nanopartikelproben durch Zentrifugation eingengt, auf ein QUANTIFOIL kohlenstoffbeschichtetes Kupfergitter (300 Mesh) getropft und an Luft getrocknet. Im Falle der Au-Cu Kryogelege wurde das TEM-Grid vorsichtig über die Oberfläche des Nanopartikelgels geführt, um kleinste Teile darauf abzuschneiden. Das TEM-Grid wurde anschließend in einen Single-Tilt Halter befestigt und in die Messkammer der TEM-Säule eingeschleust. Zur Auswertung der erhaltenen Aufnahmen wurde die Software IMAGEJ verwendet.

4.3.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Für die Aufnahmen von Röntgenphotoelektronenspektroskopieaufnahmen diente ein PHI VERSAPROBE III. Dabei wurde eine Passierenergie von 27 eV genutzt (engl. *pass energy*). Im Falle der CuO Proben wurde zur besseren Auflösung der einzelnen Banden eine Passierenergie von 13 eV gewählt. Die ladungsbasierte Verschiebung der Spektren wurde anhand des C-C-Signal bei einer Bindungsenergie von 284,8 eV korrigiert (engl. *charge correction*). Zur Probenpräparation wurden die kolloidalen Nanopartikelösungen durch Zentrifugation eingengt, auf ein Siliziumsubstrat getropft und an Luft getrocknet. Zur Messung wurde das Siliziumsubstrat auf einem gerätespezifischen Halter befestigt. Zur Auswertung wurde die Software CASAXPS verwendet. Die Spektren wurden mit der Software ORIGINPRO grafisch dargestellt.

4.3.7 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

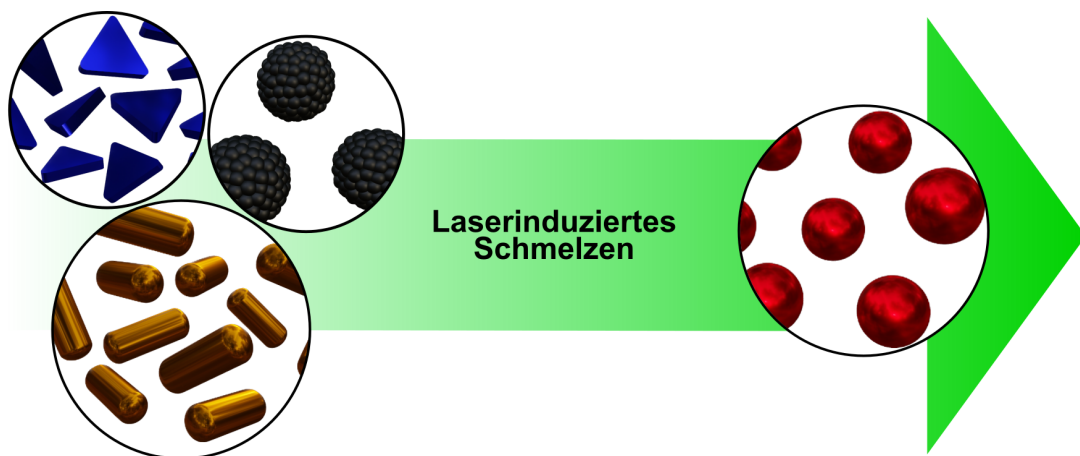
Zur Bestimmung der Partikelkonzentration wurde ein VARIAN AA140 Atomabsorptionsspektrometer mit einer Acetylen/Luft-Flamme verwendet. Hierzu wurde eine bekannte Menge der Probe unter Zugabe von 0,5 mL Königswasser aufgelöst, in einen 50 mL Messkolben überführt und bis zur Kalibrationsmarke aufgefüllt. Als Referenz dienten Kalibrationsreihen unterschiedlicher Verdünnung eines AAS-Standards des jeweiligen Elements mit bekannter Konzentration. Die Extinktionswerte der zuvor präparierten Proben wurden zweimal auf identische Art und Weise vermessen und anschließend gemittelt. Die erhaltenen Ergebnisse wurde mit der Software ORIGINPRO ausgewertet und grafisch dargestellt.

4.3.8 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für die Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen wurde ein JEOL JFM 6700F mit einer Beschleunigungsspannung von 2 kV genutzt. Zur Probenpräparation wurden die Glassubstrate auf denen die Au-Cu Kryogele abgeschieden waren, auf einem gerätespezifischen Halter befestigt. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wurden die ITO-Beschichtung an der Oberfläche des Glassubstrates durch einen Silberleitlack elektronisch mit dem Halter verbunden. Zur Auswertung der erhaltenen Aufnahmen wurde die Software IMAGEJ verwendet.

Laserinduziertes Schmelzen von kolloidal dispergierten Nanopartikeln

5



Kapitelinhalt

5.1	Theoretische Betrachtung des selektiven Heizens von Goldnanopartikeln in kolloidaler Lösung	40
5.2	Laserinduziertes Schmelzen von Goldnanoprismen und Platinnanopartikeln	43
5.3	Einfluss verschiedener experimenteller Parameter auf den laserinduzierten Heizprozess von Goldnanostäbchen	48
5.4	Zusammenfassung	64

Ziele dieses Kapitels

In diesem Kapitel sollen Schmelzprozesse kolloidal dispergierter Nanopartikel als Resultat eines laserinduzierten Heizprozesses untersucht werden. Dies soll zum einen die theoretische und experimentelle Möglichkeit dieses Verfahrens mit dem vorhandenen Lasersystem und dem optischen Aufbau bestätigen und zum anderen den Einfluss verschiedener experimenteller Parameter, wie der Laserwellenlänge und Laserintensität auf den Heizprozess darstellen, um diese im Anschluss zum Induzieren anderer thermischer Prozesse durch Laserbehandlung optimal einstellen und nutzen zu können. Um einen erfolgreichen Schmelzprozess eindeutig identifizieren und nachweisen zu können, werden in diesem Kapitel anisotrope Goldnanoprismen und Goldnanostäbchen eingesetzt. Das selektive Erhitzen von kolloidal dispergierten Nanopartikeln über den Schmelzpunkt hinaus und das anschließende Wiedererstarren des Materials, führt zu einer Umformung der anisotropen Partikel in die thermodynamisch bevorzugte Kugelform. Zusätzlich zu anisotropen Goldpartikeln, sollen außerdem Platinnanopartikel untersucht werden, die sich aufgrund ihrer charakteristisch rauen und wolkenähnlichen Oberfläche ebenfalls sehr gut für Schmelzexperimente eignen. Neben einer Bestrahlung mit einer Mehrzahl von Laserpulsen, soll ebenfalls grundlegend untersucht werden, ob grundsätzlich eine Akkumulation von Laserpulsen für einen erfolgreichen Schmelzprozess notwendig ist oder ob es sich hierbei um einen Einpulsprozess handelt.

5.1 Theoretische Betrachtung des selektiven Heizens von Goldnanopartikeln in kolloidaler Lösung

Für die Laserbehandlung von Nanostrukturen sind vor allem die optischen Eigenschaften der zu heizenden Partikel, sowie des umgebenden Mediums entscheidend. Geeignete Absorptionseigenschaften im Bereich der Laserwellenlänge und gleichzeitige optische Transparenz des Lösungsmittels sind eine wichtige Voraussetzung für die Möglichkeit des selektiven Heizens der Nanopartikel ohne eine Limitierung durch den Siedepunkt des umgebenden Mediums. Metallische Nanopartikel eignen sich aufgrund ihrer plasmonischen Eigenschaften (LSPR, *lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz*, engl. *localized surface plasmon resonance*) sehr gut für das effiziente Heizen mittels Laserstrahlung. In Abbildung 5.1A ist das Absorptionsspektrum von $(39,9 \pm 3,5)$ nm großen Goldnanopartikeln dargestellt. Es ist zu erkennen, dass diese Partikel aufgrund des LSPR-Maximums bei 527 nm großen Überlapp der LSPR-Bande mit der Laserwellenlänge bei 532 nm aufweisen. Bei der NIR-Wellenlänge des Nd:YAG Lasers bei 1064 nm zeigen diese Partikel hingegen sehr geringe bis kei-

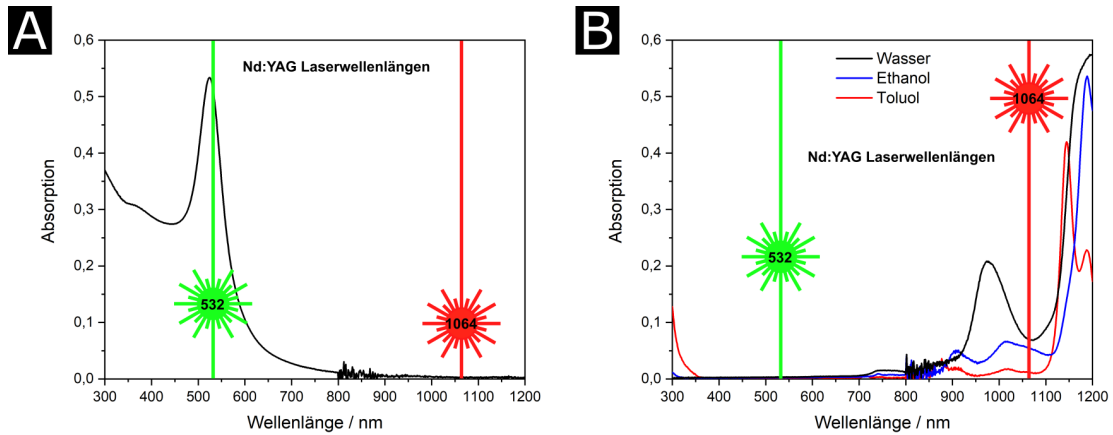


Abbildung 5.1: Absorptionseigenschaften von Goldnanopartikeln (A), sowie die in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel Wasser, Ethanol und Toluol (B).

ne Lichtabsorption. Im Gegensatz zu den soeben dargestellten Goldnanopartikeln, zeigen die in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel Wasser und Ethanol, sowie ein typisches unpolares und im Bereich der kolloidalen Nanopartikel häufig genutztes Lösungsmittel Toluol im Bereich von 400 nm bis 700 nm keine und im Bereich der NIR-Laserwellenlänge von 1064 nm geringe Absorption. Daher ist vor allem die zweite Harmonische des verwendeten Nd:YAG Lasers bei 532 nm sehr gut für das selektive Heizen von kolloidal dispergierten Nanopartikeln geeignet. Aufgrund eines ausgeprägten LSPR-Maximums im Bereich der 532 nm Laserwellenlänge und die gleichzeitige Lasertransparenz der Lösungsmittel, werden in dieser Arbeit bevorzugt Goldpartikel in Wasser und Ethanol als Heizobjekte eingesetzt und untersucht.

Die Wechselwirkungen von kolloidalen Nanopartikeln mit Licht können auf Basis der MIE-Theorie theoretisch berechnet werden (siehe Abschnitt 4.3.1). So wurden an dieser Stelle exemplarisch die Extinktion, sowie die Absorptions- und Streueffizienz von sphärischen Goldnanopartikeln, dispergiert in Wasser, in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichts bei zunehmender Partikelgröße berechnet. Diese sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Extinktion stellt dabei die Summe aus Absorption und Streuung dar. Neben einem Anstieg der Extinktion, sowie der Absorptions- und Streueffizienz mit zunehmender Partikelgröße, kommt es ebenfalls zu einer bathochromen Verschiebung des Maximums. Im Gegensatz zu Extinktion und Streueffizienz, nimmt die Absorptionseffizienz ab einem Partikeldurchmesser von etwa 70-80 nm erneut ab. Um den Verlauf dieses Verhalten genauer zu betrachten, wurden die Extinktion, sowie die Absorptions- und Streueffizienz bei einer fixierten Wellenlänge von 532 nm und 1064 nm gegen die Partikelgröße aufgetragen. Eine entsprechende Auftragung ist in Abbildung 5.3A dargestellt. Zusätzlich kann anhand der Absorptionseffizienz nach dem sogenannten HME-Modell die notwendige Laser-

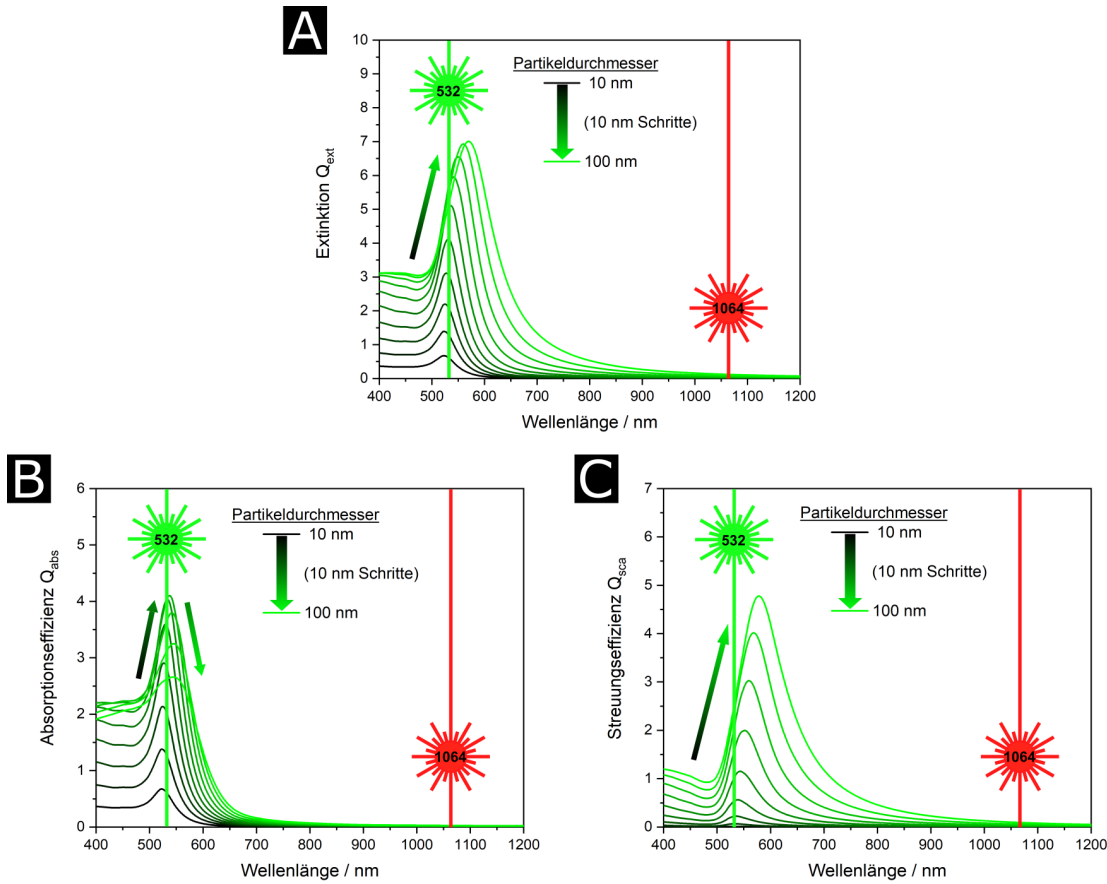


Abbildung 5.2: Theoretische Berechnung der Extinktion (A), sowie der Absorptions- (B) und Streueffizienz (C) von Goldnanopartikel dispergiert in wässriger Lösung mit ansteigender Partikelgröße. Eine detaillierte Darstellung der berechneten Spektren ist dem Anhang beigelegt (siehe Seite 151).

intensität bzw. die Laserfluenz (Energie pro Fläche) zum Erreichen der Schmelztemperatur von Gold (1337 K, Bulk) berechnet werden (siehe Abschnitt 4.3.1 für Details), welche in Abbildung 5.3B dargestellt ist. Bei einer Wellenlänge von 532 nm steigen die theoretisch berechneten Werte für die Absorptionseffizienz aufgrund einer Vergrößerung des Absorptionsquerschnitts mit steigender Partikelgröße an. Ab einem Partikeldurchmesser von etwa 50 nm beginnt ebenfalls die Streueffizienz anzusteigen. Mit zunehmender Partikelgröße gewinnt die Streuung im Vergleich zur Absorption an Einfluss, wodurch die Absorptionseffizienz bei etwa 65 nm ein Maximum erreicht und mit weiter ansteigendem Partikeldurchmesser abnimmt. Die Extinktion als Summe aus Absorption und Streuung steigt ebenfalls zunächst an und durchläuft aufgrund der starken Abnahme der Absorptionseffizienz in diesem Größenbereich bei etwa 80 nm ein Maximum. Die erhaltenen Ergebnisse korrelieren sehr gut mit Werten aus der Literatur.^[21] Die nach dem HME-Modell berechneten Laserfluenzen zum Erreichen des Schmelzpunktes von Gold liegen im Bereich von $2,5\text{-}3 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$. Dabei ist zu berücksichtigen, dass in diesem vereinfachten Ansatz

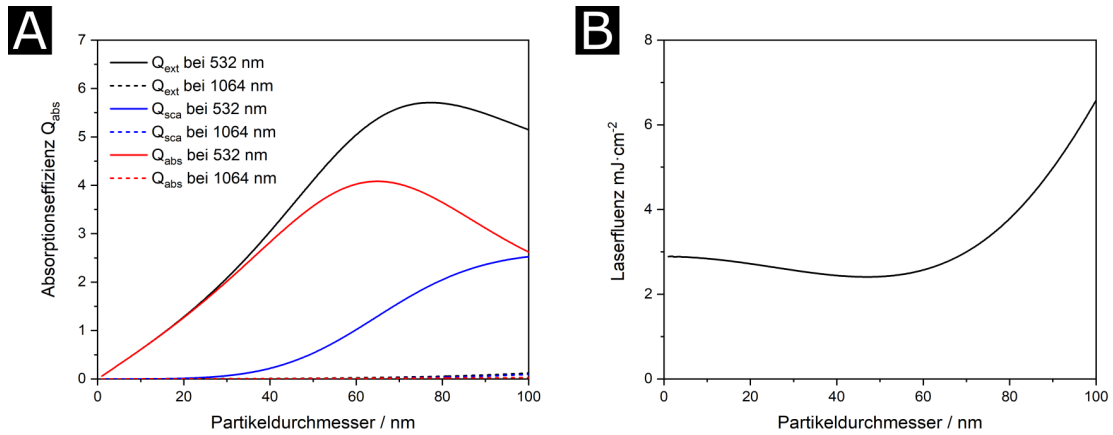


Abbildung 5.3: Theoretische Berechnung der Extinktion, der Absorptions- und Streueffizienz von in wässriger Lösung dispergierten Goldnanopartikeln bei 532 nm (durchgezogene Linie) und 1064 nm (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit von der Partikelgröße (A), sowie eine theoretische Berechnung der notwendigen Laserfluenz (HME-Modell), um den Schmelzpunkt von Gold (1337 K, Bulk^[142]) zu erreichen (B).

beispielsweise mögliche Kühleffekte des umgebenden Mediums vernachlässigt wurden, womit die tatsächlich benötigte Laserfluenz oberhalb dieser Werte zu vermuten ist. Mit steigendem Partikeldurchmesser sinkt die notwendige Laserfluenz leicht, bis diese aufgrund der abnehmenden Absorption und steigenden Streuung ein Minimum durchläuft und anschließend deutlich ansteigt. Im Gegensatz dazu ist das Heizen der Partikel bei einer Wellenlänge von 1064 nm deutlich ineffizienter. So zeigen sich wie aufgrund des experimentellen Spektrums (Abbildung 5.1A) erwartet, lediglich sehr geringe Absorptionseffizienzen. Es wird somit davon ausgegangen, dass Goldnanopartikel kaum bzw. nur bei sehr hohen Laserfluenzen signifikant mit der 1064 nm Laserwellenlänge geheizt werden können. Zur Einordnung, Berechnungen nach dem HME-Modell ergeben hier Werte im Bereich von mehreren Tausend $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$.

5.2 Laserinduziertes Schmelzen von Goldnanoprismen und Platinnanopartikeln

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, ob ein laserinduziertes Schmelzen von kolloidal dispergierten Nanopartikeln durch Behandlung mit einem im Nanosekundenbereich pulsierenden Nd:YAG Laser mit dem vorhandenen Laseraufbau umgesetzt werden kann. Werden Nanopartikel über den Schmelzpunkt erhitzt, wird erwartet, dass diese nach Abkühlung und Wiedererstarrung in der thermodynamisch bevorzugten Kugelform vorliegen. Um einen erfolgreichen Schmelzprozess dennoch eindeutig nachweisen zu können, sollen statt sphärischen, anisotrope Goldnanoprismen

untersucht werden. Anisotrope Nanopartikel weisen im Vergleich zu sphärischen Nanopartikeln aufgrund ihrer Partikelform in der Regel veränderte optische Eigenschaften auf. So kommt es beispielsweise bei Nanostäbchen zu der Ausbildung zweier sich unterscheidender Plasmonenbanden. Dieses Verhalten ist auf unterschiedliche Ausmaße der Partikel je nach Raumrichtung zurückzuführen. Die zur Vereinfachung über eine einfache Zylinderform zu beschreibenden Nanostäbchen weisen somit zum einen eine Plasmonenbande in transversaler Richtung (Durchmesser des Zylinders) und zum anderen eine Plasmonenbande in longitudinaler Richtung (Höhe des Zylinders) auf (siehe Abschnitt 3.2.1 für Details). Bei komplexeren anisotropen Formen, wie zum Beispiel der Würfelform, sind auch mehr als zwei Plasmonenbanden möglich.

5.2.1 Laserinduziertes Schmelzen von Goldnanoprismen

Die nach Abschnitt 4.1.1 hergestellten Goldnanoprismen weisen im Vergleich zu sphärischen Goldnanopartikel eine deutlich breitere Plasmonenbande mit zwei Maxima auf, welche zusätzlich leicht bathochrom verschoben sind. Dennoch ist weiterhin eine Überlappung der 532 nm Laserwellenlänge mit der Plasmonenbande zu beobachten. Ein Absorptionsspektrum, sowie TEM-Aufnahmen sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Die synthetisierten Goldnanoprismen weisen eine dreieckige Partikelform mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von $(53,7 \pm 2,9)$ nm auf. Die Größenverteilung ist dieser Arbeit im Anhang beigefügt (siehe Seite 152). Die Dicke der Prismen kann aufgrund des Fehlens aufrecht stehender Partikel nicht bestimmt werden. Neben der Präsenz von Goldnanoprismen sind ebenfalls einige sphärische Goldnanopartikel zu beobachten. Vermutlich handelt es sich hierbei um Partikel, die während der Synthese nicht ausreichend gewachsen sind. Die hergestellte Partikellösung aus Goldnanoprismen in Wasser weist, wie in Abbildung 5.5 dargestellt, eine tiefblaue Färbung auf. Während der Laserbehandlung mit einer Laserfluenz von $10 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ verändert sich mit zunehmender Anzahl an Laserpulsen die Farbe der Lösung von tiefblau zu rot. Diese Farbveränderung lässt sich ebenfalls im UV-Vis-Spektrum verfolgen. In Abbildung 5.4C sind UV-Vis-Spektren nach unterschiedlichen Pulszahlen dargestellt. Es ist zu beobachten, dass mit steigender Pulszahl (Farbverlauf von schwarz zu grün) die Schulter mit dem LSPR-Maximum bei 634 nm abnimmt. Gleichzeitig kommt es bei 527 nm zur Ausbildung eines neuen LSPR-Maximums, welches im Vergleich zu der bereiten LSPR-Bande der Goldprismen hypsochrom verschoben ist. Bei Vergleich dieses Spektrums mit dem oben diskutierten Absorptionsspektrum von sphärischen Goldnanopartikeln, können hier erste Hinweise auf ein Schmelzen der Goldprismen und der Umformung in sphärische Goldpartikel gewonnen werden. TEM-Aufnahmen, dargestellt in Abbildung 5.4D bestätigen diesen Hinweis und zei-

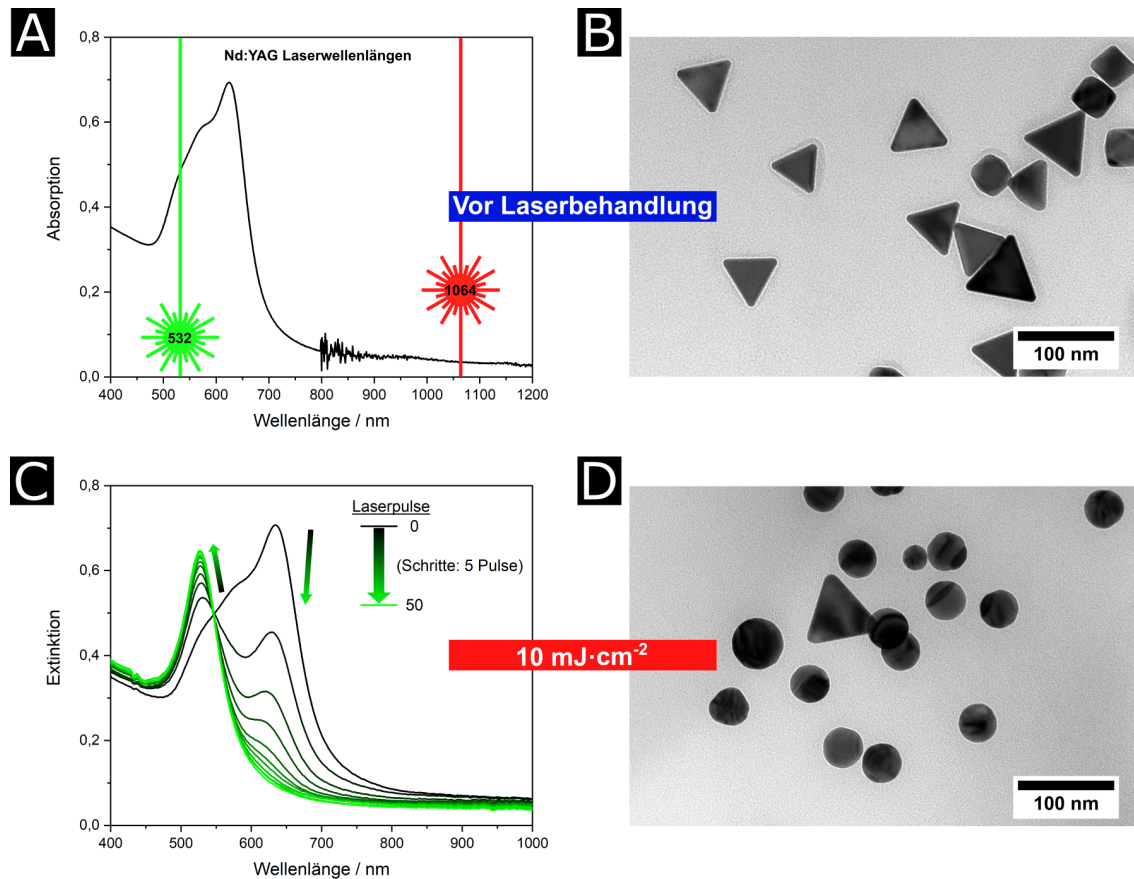


Abbildung 5.4: Das Absorptionsspektrum der hergestellten Goldnanoprismen weist im Vergleich zu sphärischen Goldnanopartikeln (Abbildung 5.1A) eine deutlich breitere Plasmonenbande mit zwei Maxima auf, welche zusätzlich bathochrom verschoben ist (A). Die TEM-Aufnahmen zeigen vorwiegend dreieckige Partikel mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von $(53,7 \pm 2,9)$ nm (B). Während der Laserbehandlung kommt es mit steigender Anzahl an Laserpulsen zu einer Abnahme der LSPR-Bande von Goldnanoprismen und der Bildung einer für sphärische Goldnanopartikel charakteristischen LSPR-Bande (C). Die Aufnahme der UV-Vis Spektren erfolgte dabei senkrecht zur Laserstrahlrichtung über eine Weglänge von 10 mm, die Laserbestrahlung über eine verkürzte Weglänge von 4 mm. Eine detailliertere Darstellung der UV-Vis Spektren ist dem Anhang beigelegt (siehe Seite 152). Zusätzlich bestätigen TEM-Aufnahmen die nahezu ausschließliche Präsenz von sphärischen Goldnanopartikeln (D).

gen die nahezu ausschließliche Anwesenheit sphärischer Goldnanopartikel mit einer durchschnittlichen Größe von $(39,8 \pm 3,1)$ nm. Die Größenverteilung ist dieser Arbeit im Anhang beigelegt (Seite 152). Aufgrund der Tatsache, dass sich auf dem TEM-Aufnahmen, wie bereits oben erwähnt, keine aufrecht stehenden Nanoprismen beobachten lassen und somit die Dicke nicht ausgewertet werden kann, ist ein Vergleich der Volumina vor und nach der Laserbestrahlung nicht möglich. Aufgrund der



Abbildung 5.5: Die Farbe der kolloidalen Lösung von Goldnanoprismen in Wasser wechselt während der Laserbehandlung von tiefblau zu rot.

Größe der sphärischen Nanopartikel nach der Laserbehandlung ist näherungsweise jedoch ein isochorer Schmelzprozess denkbar. Zusammenfassend zeigt sich dennoch durch einen erfolgreichen Schmelzprozess, dass mindestens die Schmelztemperatur von Gold (1337 K, Bulk^[142]) durch das hier genutzte Laserverfahren erreicht werden konnte.

5.2.2 Laserinduziertes Schmelzen von Platinnanopartikeln

Neben dem Schmelzen von Goldpartikeln, dessen plasmonische Eigenschaften sich hervorragend für das selektive Heizen in kolloidaler Lösung eignen, soll ebenfalls untersucht werden, ob es prinzipiell möglich ist, auch andere Materialien zu schmelzen, deren optischen Eigenschaften weniger gut geeignet scheinen. Hierzu sollen Platinnanopartikel betrachtet werden. Das LSPR-Maximum von kleinen Platinnanopartikel befindet sich aufgrund einer im Vergleich zum Gold höheren Elektronendichte im UV-Bereich. Durch eine Zunahme der Partikelgröße wird die LSPR-Bande breiter und verschiebt sich in den sichtbaren Bereich. In Abbildung 5.6 ist ein Absorptionsspektrum, sowie eine TEM-Aufnahme der nach Abschnitt 4.1.2 hergestellten Platinnanopartikel dargestellt. Die synthetisierten Platinpartikel mit einer mittleren Partikelgröße von $(72,8 \pm 4,0)$ nm besitzen eine relativ breite LSPR-Bande mit einem Maximum bei 401 nm und zeigen einen guten Überlapp mit der Laserwellenlänge bei 532 nm. Die Größenverteilung ist dieser Arbeit im Anhang beigelegt (siehe Seite 152). Platinnanopartikel weisen außerdem eine raue und wolkenähnliche Oberfläche auf, wodurch ein Schmelzprozess durch eine Glättung der Oberfläche eindeutig nachgewiesen werden kann. Während der Laserbehandlung mit einer Laserfluenz von $20 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ ist mittels TEM-Aufnahmen, dargestellt in Abbildung 5.6D, eine Glättung der Partikeloberfläche zu erkennen. Außerdem ist im UV-Vis-Spektrum, dargestellt in Abbildung 5.6C, mit ansteigender Anzahl an Laserpulsen eine schmalere werdende LSPR-Bande zu beobachten, dessen Maximum bei 345 nm hypsochrom in den UV-Bereich verschoben ist. Somit ist neben dem Heizen von Goldpartikeln ebenfalls das Heizen weiterer Materialien möglich, solange im Bereich

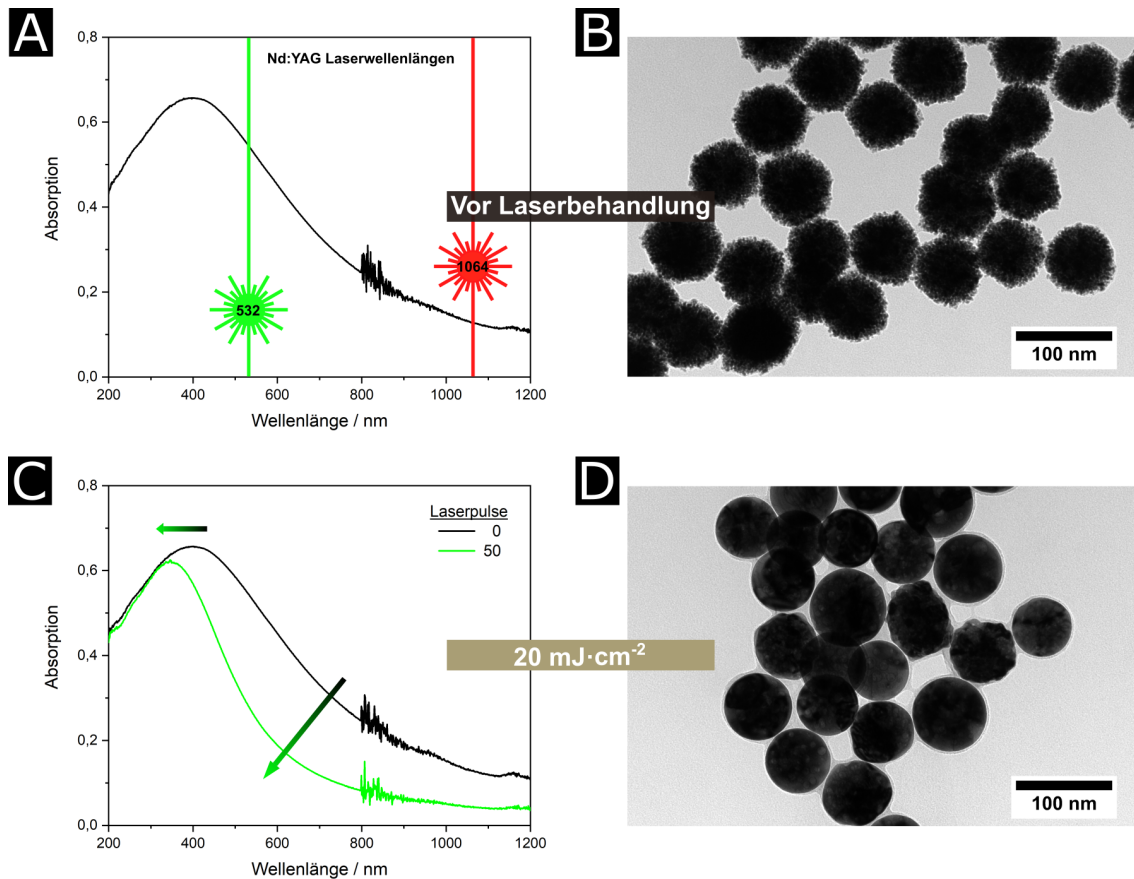


Abbildung 5.6: Platinnanopartikel weisen im Bereich der Laserwellenlänge von 532 nm für das Heizen geeignete Absorptionseigenschaften auf (A). In TEM-Aufnahmen zeigt sich die typisch wolkenähnlichen Oberfläche dieser Partikel (B). Während der Laserbehandlung der kolloidal dispergierten Platinnanopartikel kommt es mit steigender Anzahl an Laserpulsen zu einer hypsochromen Verschiebung des LSPR-Maximums (C), welche aus der Glättung der rauen Oberfläche resultiert (D). Die Aufnahme der UV-Vis Spektren erfolgte dabei senkrecht zur Laserstrahlrichtung über eine Weglänge von 10 mm, die Laserbestrahlung über eine verkürzte Weglänge von 4 mm.

der Laserwellenlänge ein ausreichender Absorptionsquerschnitt vorhanden ist. Es zeigt sich, dass neben dem Schmelzpunkt von Gold (1337 K, Bulk^[142]), ebenfalls der Schmelzpunkt von Platin (2042 K, Bulk^[142]) erreicht werden konnte. Äquivalente Ergebnisse konnten bereits im Rahmen meiner Masterarbeit mit der ersten Generation des Laseraufbaus beobachtet werden.^[145]

5.3 Einfluss verschiedener experimenteller Parameter auf den laserinduzierten Heizprozess von Goldnanostäbchen

Anisotrope Nanopartikel eignen sich aufgrund ihrer Formveränderung und der damit verbundenen Veränderung der optischen Eigenschaften sehr gut als Indikatoren für die Verfolgung laserinduzierter Heizprozesse. Wie bereits oben erläutert, weisen Goldnanostäbchen je nach Dicke und Länge zwei voneinander getrennte LSPR-Banden auf, eine transversale und eine longitudinale Bande (siehe Abschnitt 3.2.1 für Details). Sphärische Goldnanopartikel als Produkt des Schmelzprozesses besitzen hingegen lediglich eine LSPR-Bande nahe der transversalen Bande (siehe Abschnitt 3.2.1). Somit stellt die Extinktion der longitudinalen LSPR-Bande einen guten Indikator für den Fortschritt bzw. die Ausbeute an bereits geschmolzenen Nanostäbchen dar und ist damit sehr gut geeignet, den Einfluss verschiedener experimenteller Parameter des in dieser Arbeit genutzten Laseraufbaus zu untersuchen und diese für weitere Laserexperimente zu optimieren.

In wässriger Lösung kolloidal dispergierte Goldnanostäbchen wurden nach dem in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Prozedere hergestellt. Ein Absorptionsspektrum, sowie eine TEM-Aufnahme der Nanostäbchen ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Die Goldnanostäbchen besitzen zwei LSPR-Banden, eine transversale Bande mit einem

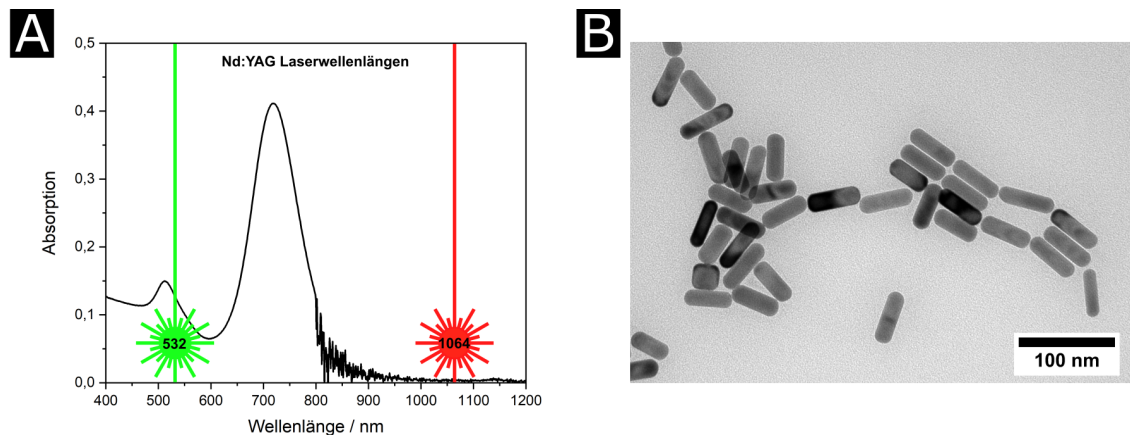


Abbildung 5.7: Die hergestellten Goldnanostäbchen besitzen im Absorptionsspektrum zwei ausgeprägte LSPR-Banden (transversal und longitudinale LSPR-Bande), wobei die transversale Bande gute Absorptionseigenschaften im Bereich der Laserwellenlänge bei 532 nm aufweist (A). Die Aufnahme des UV-Vis Spektrums erfolgte dabei über eine Weglänge von 10 mm. TEM-Aufnahmen zeigen monodisperse Nanostäbchen mit einer durchschnittlichen Dicke von $(17,2 \pm 1,6)$ nm und einer durchschnittlichen Länge von $(52,8 \pm 4,6)$ nm (B).

Maximum bei 514 nm und eine longitudinale Bande mit einem Maximum bei 719 nm. Die transversale Bande weist gute Absorptionseigenschaften im Bereich der Laserwellenlänge von 532 nm auf, wodurch die synthetisierten Goldnanostäbchen gut für das Heizen mittels des vorhandenen Lasersystems geeignet sind. Die TEM-Aufnahmen zeigen monodisperse Nanostäbchen mit einer durchschnittlichen Dicke von $(17,2 \pm 1,6)$ nm und einer durchschnittlichen Länge von $(52,8 \pm 4,6)$ nm. Die Größenverteilung ist dieser Arbeit im Anhang beigelegt (siehe Seite 153).

5.3.1 Variation der Laserwellenlänge

Wie in Abbildung 5.7 dargestellt, besitzen die hergestellten Goldnanostäbchen gute Absorptionseigenschaften im Bereich der Laserwellenlänge von 532 nm, weisen allerdings keine bzw. lediglich eine sehr geringe Absorption bei einer Laserwellenlänge von 1064 nm auf. Nachdem bereits theoretisch angenommen wurde, dass ohne Absorption im Bereich der Laserwellenlänge keine Absorption der Laserenergie und somit im Falle der 1064 nm im Gegensatz zur 532 nm Wellenlänge kein Schmelzprozess erwartet wird, soll dies nun experimentell untersucht und bestätigt werden. Wie in Abbildung 5.8A dargestellt, führt die Laserbehandlung der Goldnanostäbchen mit einer Laserwellenlänge von 532 nm und einer Laserfluenz von $15 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ mit ansteigender Anzahl an Laserpulsen zu einer Abnahme der Extinktion der longitudinalen LSPR-Bande. Gleichzeitig nimmt die Extinktion im Bereich des trans-

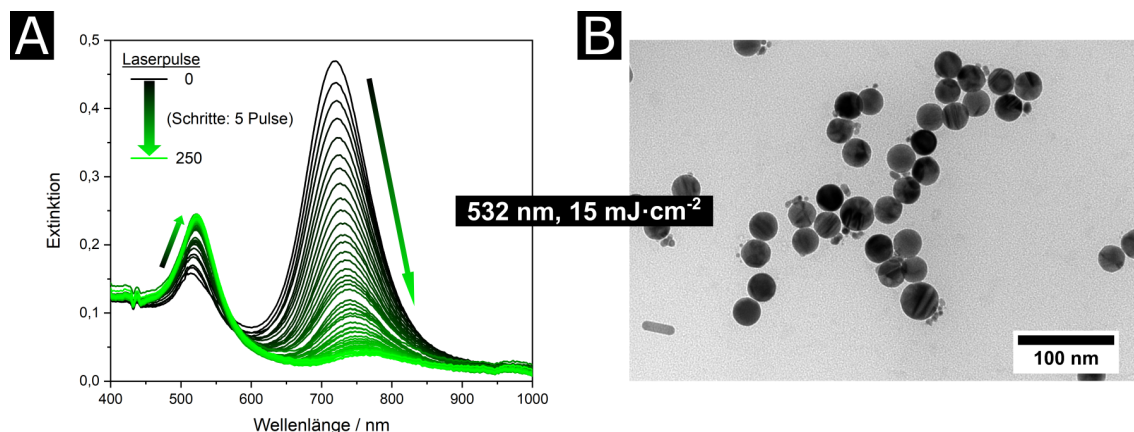


Abbildung 5.8: Während der Laserbehandlung mit 532 nm nimmt die Extinktion der longitudinalen LSPR-Bande bei 719 nm mit steigender Pulszahl ab, die transversale Bande zu, was auf die Umformung in sphärische Partikel hinweist (A). Die Aufnahme der UV-Vis Spektren erfolgte dabei senkrecht zur Laserstrahlrichtung über eine Weglänge von 10 mm, die Laserbestrahlung über eine verkürzte Weglänge von 4 mm. Eine detaillierte Darstellung der UV-Vis Spektren ist dem Anhang beigelegt (siehe Seite 154). Die TEM-Aufnahme nach der Laserbestrahlung zeigt nahezu ausschließlich sphärische Goldnanopartikel (B).

versalen LSPR-Maximums zu, wodurch das Spektrum nach 250 Laserpulsen dem erwarteten Spektrum von sphärischen Goldpartikeln (siehe Abbildung 5.1A zum Vergleich) entspricht. Zusätzlich kommt es während der Laserbehandlung zu einer bathochromen Verschiebung des transversalen LSPR-Maximums, was wiederum auf die Formveränderung von Stäbchen zu Kugeln zurückzuführen ist. Die prinzipielle Möglichkeit des Schmelzens von Goldnanostäbchen konnte in ersten Experimenten ebenfalls bereits in meiner Masterarbeit unter Verwendung einer ersten Generation des Laseraufbaus nachgewiesen werden.^[145] Diese Ergebnisse bestätigen daher, dass ein Heizen von kolloidalen Partikeln ebenfalls mit dem vorliegenden Lasersetup möglich ist. Während der Laserbehandlung ist ebenfalls eine bathochrome Verschiebung des longitudinalen LSPR-Maximums zu beobachten. Dies entspricht zunächst nicht den Erwartungen. In der Literatur wurde von laserinduzierten Schmelzprozessen von Goldnanostäbchen berichtet, die während der Laserbehandlung im Zentrum des Stäbchens zu schmelzen begannen und somit mit steigender Pulszahl kürzer wurden.^[28] In diesem Fall konnte allerdings entgegen der hier erhaltenen Ergebnisse eine hypsochrome Verschiebung der longitudinalen LSPR-Bande beobachtet werden, wie es für kürzer werdende Stäbchen zu erwarten ist. Die hier beobachtete bathochrome Verschiebung deutet daher eher darauf hin, dass die Nanostäbchen nicht kürzer werden, sondern bereits nach einem einzigen Laserpuls vollständig zu sphärischen Partikeln umgeformt wurden. Eine bathochrome Verschiebung könnte daher aus einer gewissen Mischung von Nanostäbchen resultieren, wobei geringfügig dickeren und kürzeren Nanostäbchen durch eine leicht effizientere Lichtabsorption stärker geheizt werden. TEM-Aufnahmen, dargestellt in Abbildung 5.8B, bestätigen das optische Verhalten und die Vermutung der Bildung sphärischer Goldnanopartikel. Nach der Laserbestrahlung sind hier nahezu ausschließlich sphärische Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Größe von $(29,7 \pm 3,3)$ nm zu erkennen. Zusätzlich sind neben größeren Goldnanopartikeln ebenfalls kleinere Fragmente zu erkennen. Eine Fragmentierung von Goldnanopartikeln während laserinduzierter Heizprozesse ist bereits literaturbekannt.^[20,146] Ein Vergleich der Volumina von Nanostäbchen und Nanopartikeln zeigt erneut, dass es sich bei dem hier diskutierten Schmelzprozess um einen isochoren Schmelzprozess handelt.

Die Bestrahlung von Goldnanostäbchen mit einer Laserwellenlänge von 1064 nm und einer Laserfluenz von $40 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ und $60 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ führt auch nach einer Pulszahl von 250 Laserpulsen zu einer lediglich sehr geringfügigen Abnahme der Extinktion, was auf einen nicht signifikanten laserinduzierten Schmelzprozess hinweist. UV-Vis-Spektren der bestrahlten Nanostäbchen sind in Abbildung 5.9A und C dargestellt. TEM-Aufnahmen der laserbehandelten Goldnanostäbchen nach 250 Pulsen, dargestellt in Abbildung 5.9B ($40 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$) und D ($60 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$) bestätigen

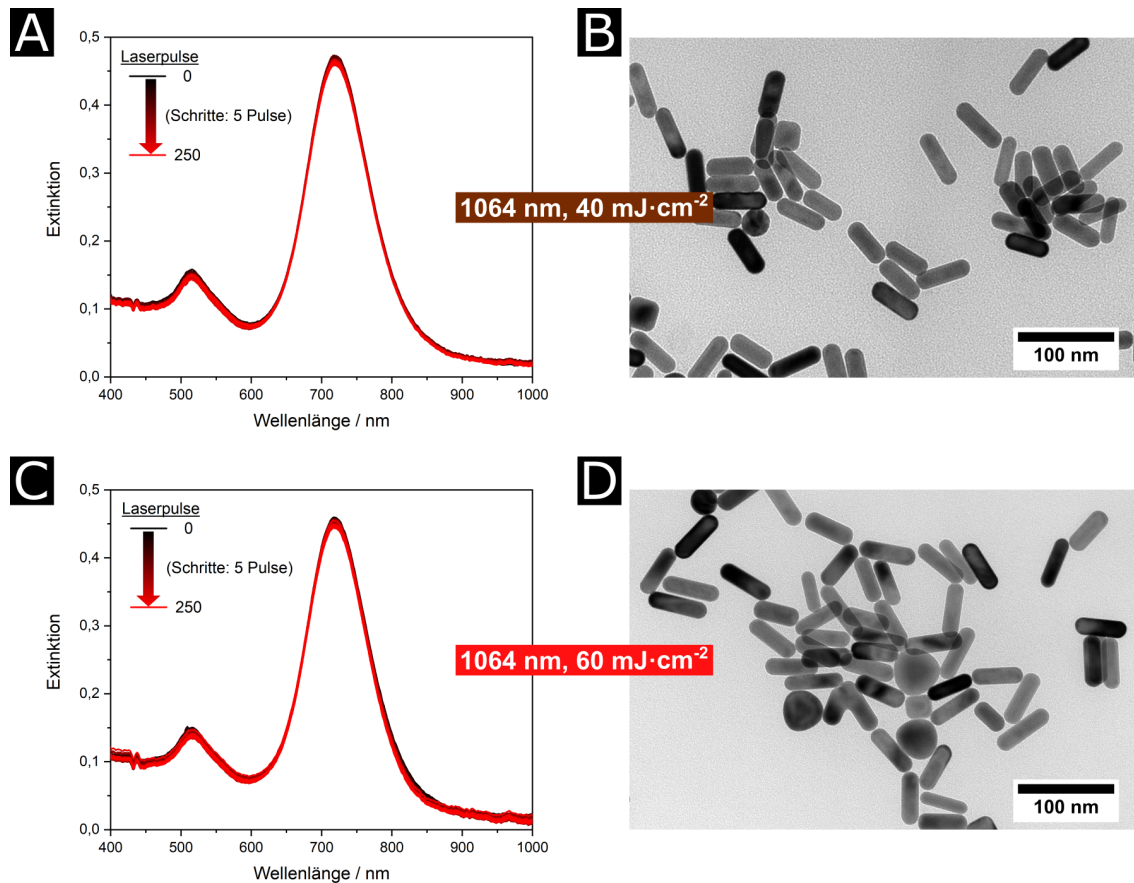


Abbildung 5.9: Während der Laserbehandlung mit 1064 nm erfolgt bei einer Laserfluenz von $40 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (A) und $60 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (C) keine signifikante Abnahme der Extinktion. Die Aufnahme der UV-Vis Spektren erfolgte dabei senkrecht zur Laserstrahlrichtung über eine Weglänge von 10 mm, die Laserbestrahlung über eine verkürzte Weglänge von 4 mm. Eine detaillierte Darstellung der UV-Vis Spektren ist dem Anhang beigelegt (siehe Seite 154). Gleichzeitig sind in den entsprechenden TEM-Aufnahmen nach 250 Laserpulsen (B und D) nahezu ausschließlich stäbchenförmige Partikel zu beobachten.

diese Beobachtungen. Nach der Laserbestrahlung liegen nahezu ausschließlich stäbchenförmigen Goldpartikel mit einer durchschnittlichen Dicke von $(17,4 \pm 1,7) \text{ nm}$ bzw. $(17,5 \pm 1,7) \text{ nm}$ und einer durchschnittlichen Länge von $(53,6 \pm 4,4) \text{ nm}$ bzw. $(53,8 \pm 4,5) \text{ nm}$ vor, was etwa den Abmaßen der Nanostäbchen vor der Laserbehandlung entspricht. Lediglich in den TEM-Aufnahmen der mit der höheren Laserfluenz bestrahlten Probe ($60 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, 250 Laserpulse, Abbildung 5.9D) sind einige sphärische Partikel zu beobachten, welche aus einem erfolgreichen Schmelzprozess resultieren könnten. Eine mögliche Begründung hierfür könnte die apparative Konfiguration des Lasersystems sein. Zur gleichen Zeit werden beide Wellenlängen, sowohl die 532 nm als auch die 1064 nm Wellenlänge vom Laser emittiert. Durch eine sogenannte *SSP*-Einheit (*surelite separation package*) werden die beiden Wel-

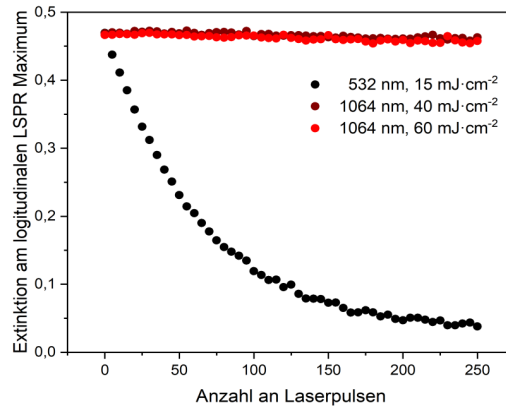


Abbildung 5.10: Während der Laserbestrahlung der Goldnanostäbchen mit unterschiedlichen Laserwellenlängen ist eine Abnahme der Extinktion und ein damit erfolgreicher Schmelzprozess ausschließlich bei der 532 nm Laserwellenlänge zu beobachten. Die Laserbestrahlung mit der 1064 nm Wellenlänge führt aufgrund der Lasertransparenz von Goldnanostäbchen dieser Größe im Bereich der Laserwellenlänge zu keinem signifikanten Umsatz.

Wellenlängen voneinander getrennt. Durch eine optische Anordnung wird die 532 nm Laserwellenlänge aus dem Strahlengang entfernt und ein zweiter Strahlengang initialisiert. Störstrahlung der 532 nm Laserwellenlänge könnten somit möglicherweise bei hohen Pulsintensitäten und/oder hohen Pulszahlen das Schmelzen einiger weniger Nanostäbchen verursachen. Ein Tausch des Laserkristalls könnte diesen Sachverhalt aufklären. Da dies allerdings den Gesamtzusammenhang nicht beeinflussen würde und ein apparativer Umbau des Lasersystems aufgrund der nahezu ausschließlichen Nutzung der 532 nm Wellenlänge nicht sinnvoll wäre, wird an dieser Stelle auf eine entsprechende Untersuchung verzichtet. Alternativ könnte es sich hierbei allerdings auch um nicht-stäbchenförmig gewachsene Goldnanopartikeln und damit um Nebenprodukte der Synthese handeln. In Abbildung 5.10 sind die erhaltenen Extinktionswerte des longitudinalen LSPR-Maximums entsprechend der untersuchten Laserparameter (532 nm: $15 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, 1064 nm: $40 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ und $60 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$) gegen die Anzahl an Laserpulsen aufgetragen. Der Einfluss der verwendeten Laserwellenlänge ist hier deutlich zu erkennen. Während die Laserbehandlung bei 532 nm ein kontinuierliches Schmelzen der Nanostäbchen mit einem fortschreitenden Umsatz mit zunehmender Anzahl an Laserpulsen bewirkt, führt die Laserbestrahlung mit 1064 nm aufgrund der Lasertransparenz der Goldnanostäbchen dieser Größe zu keinem signifikanten Umsatz an geschmolzenen Partikeln.

5.3.2 Variation der Laserintensität bzw. Laserfluenz

Neben der Laserwellenlänge ist vor allem die Laserintensität bzw. die Laserfluenz ein weiterer wichtiger Faktor für die Laserbehandlung von Nanopartikeln. Eine zu geringe Laserfluenz bewirkt lediglich ein Erhitzen unterhalb des Schmelzpunktes, wodurch kein Schmelzprozess induziert werden kann. Eine zu hohe Laserfluenz führt zu einem selektiven Temperaturanstieg der Nanopartikel oberhalb des Siedepunktes und kann neben Schmelzprozessen ebenfalls zur Fragmentierung von Oberflächenbereichen bis hin zur Coulombexplosion führen.^[20,146] Um den Einfluss unterschiedlicher Laserfluenzen auf den Umsatz an geschmolzenen und umgewandelten Goldnanostäbchen zu untersuchen, wurden die Partikel zusätzlich zu einer Laserfluenz von $15 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, ebenfalls mit einer geringeren ($10 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$) und einer höheren Laserfluenz ($20 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$) laserbehandelt. UV-Vis Spektren nach unterschiedlichen Pulszahlen und TEM Aufnahmen nach 250 Laserpulsen sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Neben einer Abnahme und einer leichten bathochromen Verschiebung der longitudinalen LSPR-Bande, zeigt ebenfalls die transversale LSPR-Bande erneut eine Zunahme der Extinktion, sowie eine hypsochrome Verschiebung, die auf die Umwandlung stäbchenförmiger in sphärische Goldnanopartikel schließen lässt. Daher führt sowohl eine Erniedrigung als auch eine Erhöhung der Laserfluenz zu einem laserinduzierten Schmelzprozess. TEM-Aufnahmen (Abbildung 5.11B, F) bestätigen dies. Hier sind in beiden Fällen sphärische Nanopartikel nach der Laserbehandlung nachzuweisen. Zusätzlich zu der prinzipiellen Möglichkeit, einen Schmelzprozesse bei allen drei Laserfluenzen zu induzieren, zeigen sich dennoch Unterschiede in der Geschwindigkeit der jeweiligen Abnahme der longitudinalen LSPR-Bande und der Ausbeute. Um dies genauer miteinander vergleichen zu können, wurde in Abbildung 5.12 die Abnahme der Extinktion gegen die Anzahl an Laserpulsen aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit einer Zunahme der Laserfluenz eine schnellere Abnahme der Extinktion der longitudinalen LSPR-Bande und damit eine Zunahme der Umwandlungsgeschwindigkeit erreicht werden kann. Zusätzlich ist auch nach 250 Laserpulsen im Falle der geringsten Laserfluenz weiterhin eine ausgeprägte longitudinale LSPR-Bande zu beobachten (Abbildung 5.11E), was für einen unvollständigen Umsatz der gesamten Probe spricht. Auch dies wird von den TEM-Aufnahmen (Abbildung 5.11F) bestätigt. So liegt entgegen der höheren Laserfluenzen hier neben sphärischen Nanopartikel ebenfalls ein gewisser Anteil stäbchenförmiger Partikel vor. Diese Resultate überraschen in dem Punkt, dass nach dem gewählten experimentellen Aufbau (Abschnitt 4.2, Durchmesser des Laserstrahls: 18 mm) der gesamte Querschnitt der Partikellösung ($1,5 \text{ cm}^2$) bei jedem Laserpuls bestrahlt wird und dennoch eine vergleichsweise hohe Pulszahl benötigt wird, um einen vollständigen Umsatz der gesamten Probe zu erreichen. Eine mögliche Begründung hierfür könn-

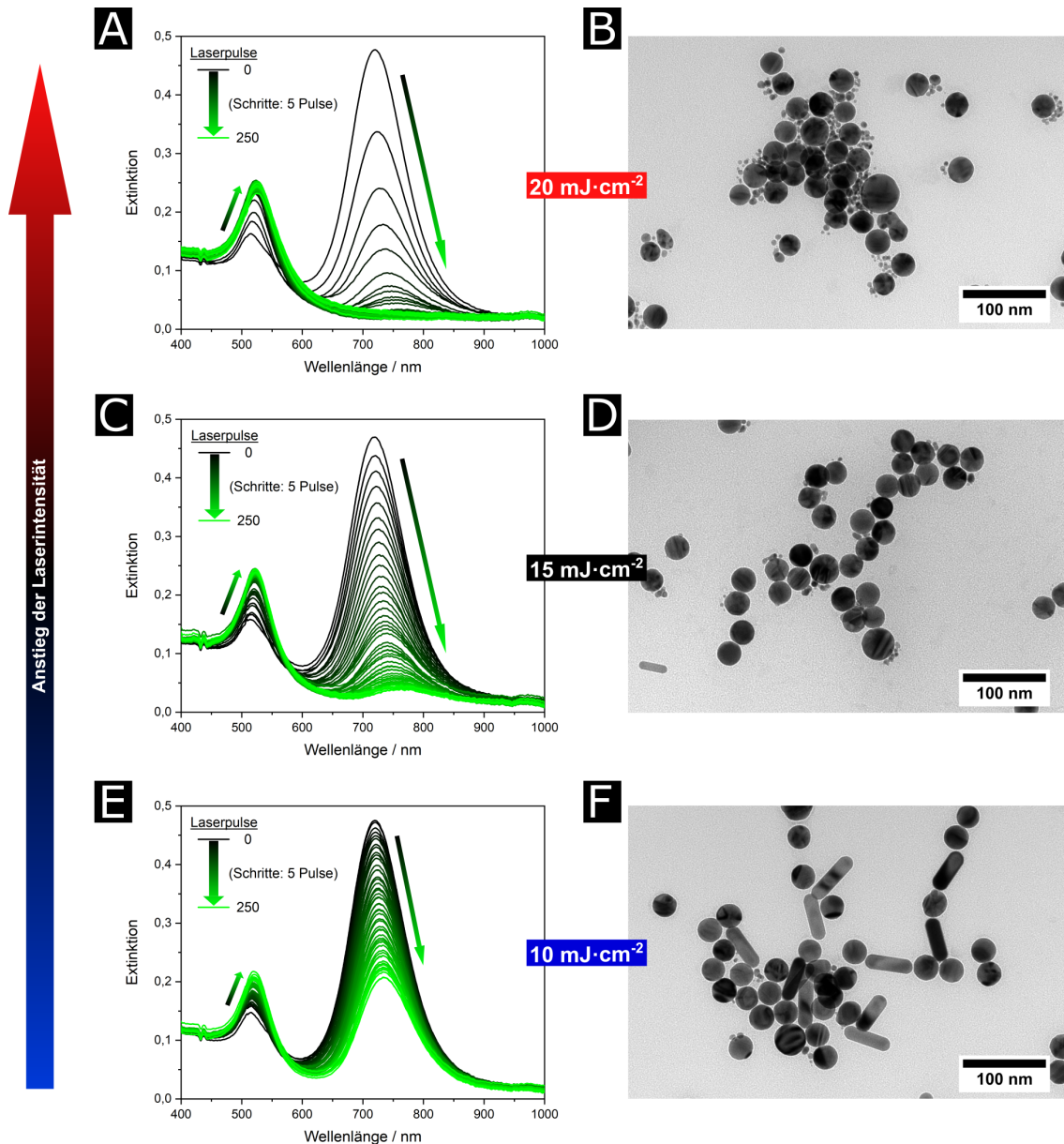


Abbildung 5.11: UV-Vis Spektren und TEM Aufnahmen der laserbehandelten Goldnanostäbchen nach insgesamt 250 Pulsen bei unterschiedlichen Laserfluenzen (A,B: $20 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, C, D: $15 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ und E, F: $10 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$). Durch eine Erhöhung der Laserfluenz erfolgt eine schnellere Abnahme der longitudinalen LSPR-Bande und eine erhöhte Ausbeute an sphärischen Goldnanopartikeln, allerdings auch eine Zunahme an Goldfragmenten. Die Aufnahme der UV-Vis Spektren erfolgte dabei senkrecht zur Laserstrahlrichtung über eine Weglänge von 10 mm, die Laserbestrahlung über eine verkürzte Weglänge von 4 mm. Eine detaillierte Darstellung der UV-Vis Spektren ist dem Anhang beigelegt (siehe Seite 155).

ten die Charakteristika des Laserstrahls sein, welcher senkrecht zur Strahlrichtung ein gaußsches Energieprofil aufweist. Aufgrund dessen kommt es an den Rändern im

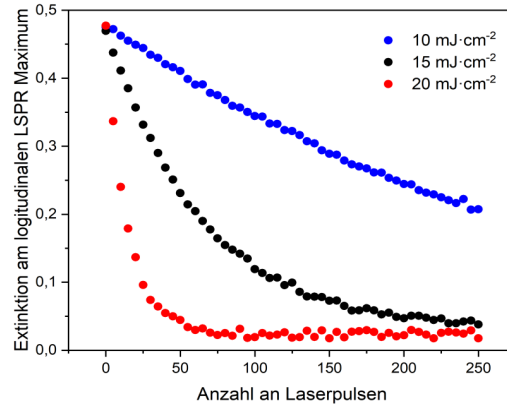


Abbildung 5.12: Die Erhöhung der Laserfluenz bewirkt eine stärkere Abnahme der longitudinalen LSPR-Bande bei einer geringeren Anzahl an Laserpulsen und spricht daher für einen erhöhten Umsatz an umgewandelten Goldnanostäbchen.

Vergleich zum Zentrum des Laserstrahls zu einer deutlichen Abschwächung der Energiedichte, wodurch Partikel in diesem Bereich möglicherweise die Schmelztemperatur nicht mehr erreichen können. Durch die optische Dichte bzw. der Partikelkonzentration kommt es auch in paralleler Strahlrichtung zu einer Abnahme der Laserfluenz, welche mit zunehmender optischer Dichte aufgrund zunehmender Schatteneffekte durch hintereinander liegende Partikel entsprechend zunimmt. Dieser Zusammenhang soll in Abschnitt 5.3.4, wo der Einfluss der optischen Dichte untersucht wird, genauer betrachtet werden. Mit einer Erhöhung der Laserfluenz wird der Bereich größer, in dem dort befindliche Partikel genügend Energie absorbieren können, um in der Folge den Schmelzpunkt zu erreichen. Ein weiterer möglicher Einflussfaktor könnte die Polarisierung des Laserstrahls sein. Anisotrope Nanopartikel, wie die hier betrachteten Nanostäbchen, weisen wie bereits oben erwähnt, entgegen sphärischer Partikel in der Regel mehrere LSPR-Banden bei unterschiedlichen Wellenlängen auf. Der Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 532 nm ist entsprechend der Spezifikationen des verwendeten Lasersystems horizontal polarisiert, was bedeutet, dass eine Wechselwirkung mit den entsprechenden Plasmonenresonanzen ausschließlich möglich ist, wenn die Orientierung des anisotropen Partikels und des Laserstrahls übereinstimmen. Die Richtungsabhängigkeit bzw. die Orientierung des Nanostäbchens in Relation zur Strahlrichtung und der Einfluss auf einen laserinduzierten Heizprozess wurde bereits in der Literatur dargelegt.^[29]

5.3.3 Variation der Anzahl an Laserpulsen

In Abbildung 5.11 ist neben dem Schmelzen und der Umwandlung von Goldnanostäbchen in sphärische Goldnanopartikel, zusätzlich die Bildung kleinerer Partikel zu beobachten. Die Anzahl dieser Partikel scheint mit steigender Laserfluenz zuzunehmen, was die Vermutung stützt, dass es sich hierbei um Fragmentteilchen handelt, welche aus hohen Temperaturen (vermutlich oberhalb der Siedetemperatur) an der Goldoberfläche resultieren. Die Bildung von Goldfragmenten während laserinduzierter Heizprozesse ist bereits literaturbekannt.^[20,146] Möglicherweise resultieren diese Fragmente aus der Bestrahlung der Partikel nahe des Zentrums des Laserstrahls, an dem, wie oben erwähnt, die höchste Energiedichte zu finden ist. Wäre dies der Fall, sollte daher die Reduzierung der Pulszahl die Anzahl an Fragmentteilchen verringern. Um dies zu untersuchen, wurden TEM-Aufnahmen der laserbehandelten Goldnanostäbchen bei einer Laserfluenz von $20 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ nach unterschiedlicher Anzahl an Laserpulsen untersucht. Dabei wurden Partikelproben nach 25, 70 und 250 Laserpulsen betrachtet und verglichen. Entsprechende TEM-Aufnahmen sind in Abbildung 5.13A-C dargestellt. In Abbildung 5.13D und E sind außerdem die entsprechenden UV-Vis Spektren und Extinktionswerte der longitudinalen LSPR-Bande farblich hervorgehoben. Nach 25 Laserpulsen ist weiterhin eine ausgeprägte longitudinale LSPR-Bande zu beobachten, was wie bereits oben diskutiert, auf einen unvollständigen Umsatz der Probe hinweist. Dies kann durch entsprechende TEM-Aufnahmen (Abbildung 5.13C) bestätigt werden. Hier sind neben sphärischen, zusätzlich stäbchenförmige Partikel nachzuweisen. Dennoch ist hier die Anzahl an Fragmentpartikeln sehr gering. Nach 70 Laserpulsen kann entsprechend sowohl im UV-Vis Spektrum, als auch in den TEM-Aufnahmen (Abbildung 5.13B und D) ein nahezu vollständiger Umsatz beobachtet werden. Dennoch ist der Anteil an Fragmentteilchen im Vergleich zu der Laserbehandlung mit lediglich 25 Pulsen leicht erhöht. Abschließend ist auch nach einer Pulszahl von 250 Laserpulsen eine vollständige Umwandlung von stäbchenförmigen in sphärische Partikel zu erkennen (Abbildung 5.13A). Es sind allerdings zusätzlich zahlreiche Fragmentteilchen anwesend. Um daher eine homogen bestrahlte Partikelprobe mit einem möglichst hohem Umsatz und einer geringen Anzahl an Fragmentpartikeln zu erhalten, ist eine Balance zwischen Laserfluenz und Anzahl an Laserpulsen notwendig.

Neben der notwendigen Anzahl an Laserpulsen stellt sich außerdem die Frage, ob es sich bei dem Heiz- bzw. Schmelzprozess prinzipiell um einen Einpulsprozess handelt oder ob eine Akkumulation von Laserpulsen für das Erreichen der Schmelztemperatur und folglich einem erfolgreichen laserinduzierten Schmelzprozess notwendig ist. Theoretisch betrachtet pulst der verwendete Nanosekunden Nd:YAG-Laser mit einer Wiederholungsrate von 10 Hz. Das heißt die Zeit zwischen zwei Laserpul-

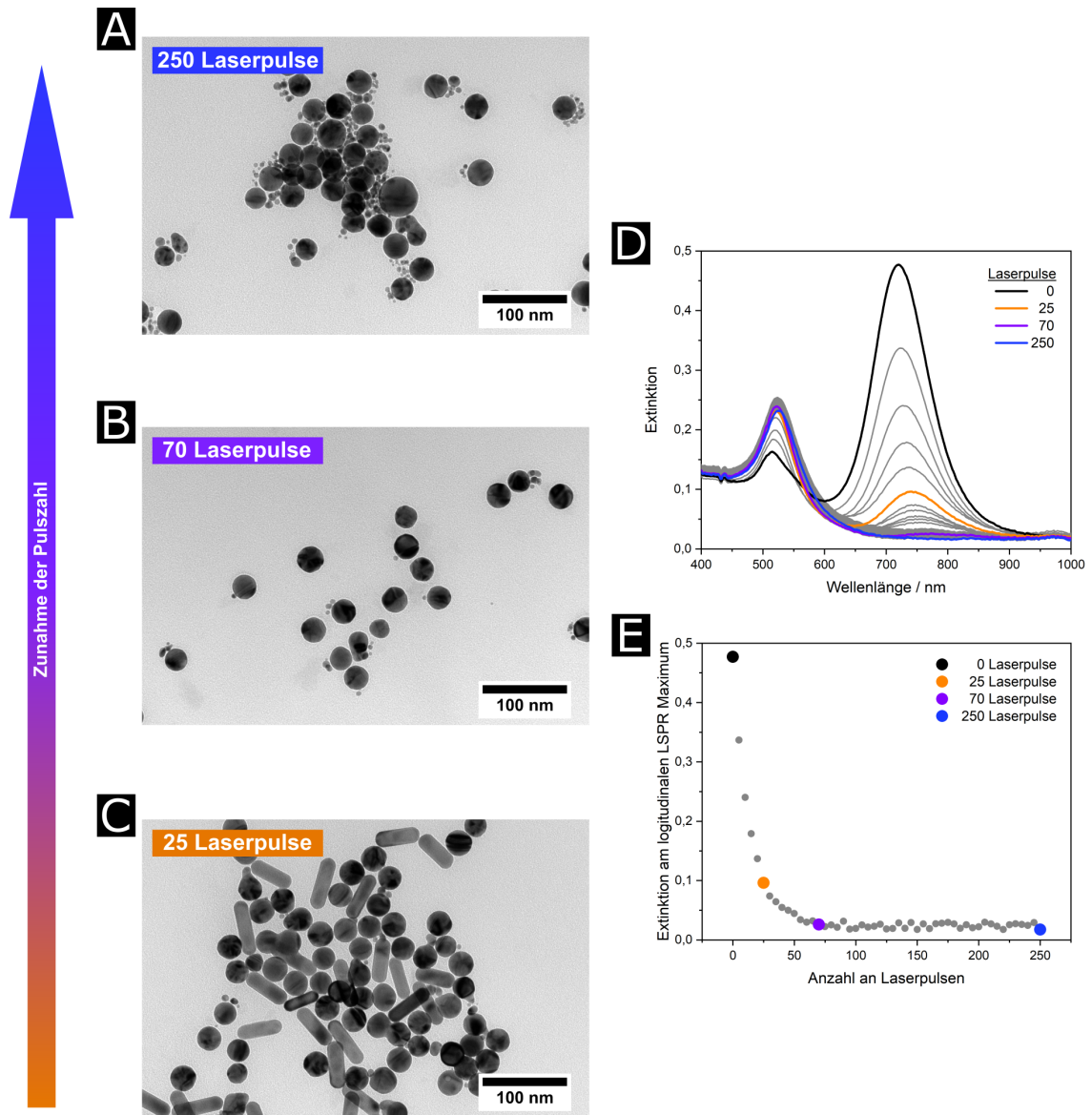


Abbildung 5.13: TEM Aufnahmen nach unterschiedlichen Pulszahlen: 250 (A), 70 (B) und 25 (C). Die Erhöhung der Pulszahl führt zu einer Erhöhung des Umsatzes (vgl. D, E), allerdings auch zu der Präsenz von Fragmenten. Die Aufnahme der UV-Vis Spektren erfolgte dabei senkrecht zur Laserstrahlrichtung über eine Weglänge von 10 mm, die Laserbestrahlung über eine verkürzte Weglänge von 4 mm.

sen beträgt 100 ms. Da sowohl plasmonische, als auch Wärmetransportprozesse auf einer deutlich kürzeren Zeitskala (Pikosekundenbereich) ablaufen^[15,88,147], kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den hier diskutierten Heizprozessen mit dem vorliegenden experimentellen Aufbau um einen Einpulsprozess handelt. Um diesen Zusammenhang zusätzlich experimentell zu betrachten, wurden Goldnanostäbchen mit einem einzigen Laserpuls bestrahlt und untersucht. TEM-Aufnahmen,

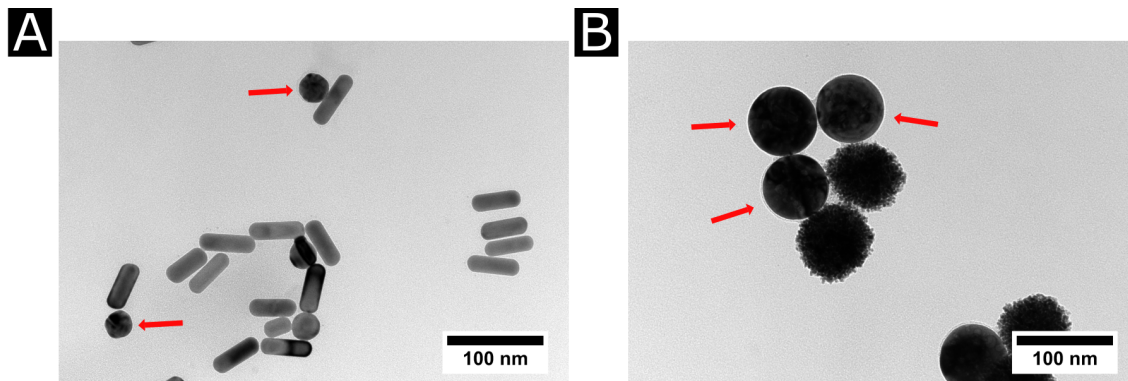


Abbildung 5.14: Einzelpulsexperimente zeigen bereits nach einem einzigen Laserpuls Hinweise auf eine Umwandlung der stäbchenförmigen in sphärische Goldnanopartikel (A) bzw. der Glättung der Oberfläche von Platinnanopartikel (B).

dargestellt in Abbildung 5.14A zeigen Hinweise auf sphärische Goldnanopartikel. Da es sich hierbei allerdings auch um Nebenprodukte der Synthese handeln könnte, welche zuvor aufgrund des lediglich begrenzten Ausschnitts einer TEM-Aufnahme möglicherweise nicht nachgewiesen werden konnten, wird hier auf die ebenfalls zuvor bereits dargestellten Platinnanopartikel (Abschnitt 5.2.2) zurückgegriffen. Da diese Partikel eine charakteristisch raue, wolkenähnliche Oberfläche aufweisen, ist hier ein Schmelzprozess eindeutig durch die Glättung der Oberfläche nachweisbar. In der TEM-Aufnahme in Abbildung 5.14B ist auch in diesem Fall die Anwesenheit geschmolzener (geglätteter) Platinpartikel zu beobachten, was bestätigt, dass es sich bei dem laserinduzierten Schmelzprozess von kolloidal dispergierten Nanopartikeln mit dem vorliegenden experimentellen Aufbau, wie theoretisch angenommen, um einen Einpulsprozess handelt. Neben der Tatsache, dass ein erfolgreicher Schmelzprozess bereits nach einem einzigen Laserpuls stattfinden, ist allerdings ebenfalls zu beobachten, dass lediglich ein Teil der Probe umgesetzt wird. Dieser geringe Umsatz nach einem Einzelpuls kann, wie bereits oben erläutert, mit Faktoren wie dem gaußschen Energieprofil, Schatteneffekten durch hintereinander liegenden Partikeln, als auch bei anisotropen Nanopartikeln (Goldnanostäbchen) mit der Orientierung der Partikel in Relation zum Laserstrahl (Polarisation des Laserstrahls) begründet werden. Wie bereits diskutiert führt sowohl die Erhöhung der Laserintensität, als auch die Erhöhung der Pulszahl zu einer Steigerung des Umsatzes an geschmolzenen Partikeln.

5.3.4 Variation der Partikelkonzentration (optische Dichte)

Um eine gleichmäßige Laserbehandlung der gesamten kolloidalen Lösung zu erreichen, ist es notwendig, ein möglichst großes Volumen, idealerweise das gesamte Partikelvolumen, mit jedem einzelnen Laserpuls mit gleicher Laserintensität bzw. Laserfluenz zu bestrahlen. Wie bereits im Abschnitt 5.3.2 und 5.3.3 erwähnt und untersucht, ist dies zwar theoretisch jedoch nicht experimentell der Fall. Theoretisch bestrahlt der Laserstrahl mit einem Durchmesser von 18 mm den gesamten Querschnitt der Partikellösung, welcher begrenzt durch die Küvette eine Breite von 10 mm und eine Füllhöhe von 15 mm aufweist (siehe Abschnitt 4.2 für Details). Experimentell jedoch resultiert aus dem gaußschen Energieprofil des Laserstrahls ein senkrecht zur Strahlrichtung gerichteter Energiedichtegradient vom Strahlzentrum zu den Rändern. Zusätzlich kommt es auch in paralleler Strahlrichtung aufgrund von Absorption und Streuung zu einer Abschwächung der Laserfluenz, welche vor allem von der optischen Dichte der Partikellösung abhängig ist. Beide Faktoren resultieren daher bezogen auf die Laserfluenz in einer ungleichmäßigen Bestrahlung des gesamten Partikelvolumens. Durch eine Erhöhung der Partikelkonzentration und damit der Anzahl an Partikeln pro Volumen, kommt es verstärkt zu Schatteneffekten. Liegen Partikel in Strahlrichtung hintereinander, so erfahren Partikel mit zunehmender Eindringtiefe des Laserstrahls in die Partikellösung eine geringere Laserfluenz, was ab einem gewissen Punkt nicht mehr für ein Erhitzen bis zum Schmelzpunkt ausreicht und somit entsprechend die Ausbeute an geschmolzenen Partikeln beeinflusst. Nach LAMBERT-BEER^[148,149] soll dieser longitudinale Energiedichtegradient im Folgenden einmal theoretisch betrachtet und eine geeignete Küvettenvariante für die Laserbehandlung gefunden werden. Wird im Folgenden der Extinktionskoeffizient und die Konzentration der Partikellösung für eine bestimmte optische Dichte bzw. Extinktion als konstant angesehen, kann eine direkte Abhängigkeit der Intensität des aus der Küvette austretenden Lichtstrahls gegen die Dicke der Küvette aufgetragen werden. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Mit zunehmender optischer Dichte (Extinktion) nimmt der Fluenzgradient zu. Um den Einfluss dieser Schatteneffekte zu minimieren, sollte die Wegstrecke des Laserstrahls, also die Dicke der Küvette, sowie die optische Dichte der Partikellösung so gering wie möglich sein. Drei verschiedene Küvettenvarianten kommen aufgrund verschiedener Faktoren in Frage. Um eine umfallsichere Positionierung der Küvette in einem Küvettenhalter im Laserstrahl zu gewährleisten, bieten sich Standard-Küvetten mit einer 10 mm x 10 mm großen quadratischen Grundfläche an, welche in Strahlrichtung entsprechend verkürzt sind. Neben den Standard-Küvetten mit einer Dicke von 10 mm, stehen ebenfalls entsprechend verkürzte Küvetten mit einer Dicke von 4 mm und 2 mm zur Verfügung. Diese sind in Abbildung 5.15 zur besseren Visualisierung

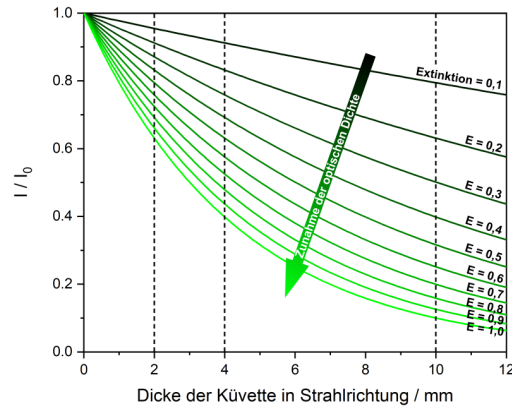


Abbildung 5.15: Abnahme der Lichtintensität I/I_0 beim Durchtritt durch eine Küvette mit der Dichte d . Eine zunehmende optische Dichte (Exinktion E) der Partikellösung bewirkt eine zunehmende Abschwächung der Lichtintensität. Die gestrichelten Linien entsprechen der drei zur Verfügung stehenden Küvettenvarianten mit unterschiedlicher Dicke.

in gestrichelten Linien eingezeichnet. Je dünner die Küvette, desto kleiner der Intensitätsgradient, wodurch besonders die auf 2 mm und 4 mm verkürzten Küvetten zu bevorzugen sind. Dennoch wird für die optische Charakterisierung ein geeigneter Strahlweg durch ein möglichst großes Volumen an Partikellösung benötigt. Hierfür ist die auf 2 mm verkürzte Küvette ungeeignet, da eine optische Charakterisierung der Partikellösung nicht direkt in der auch für die Laserbehandlung genutzten Küvette möglich ist, was experimentell nicht sinnvoll wäre. Daher stellt die auf 4 mm verkürzte Küvette einen guten Kompromiss aus Dicke und Volumen dar, die ebenfalls eine optische Charakterisierung senkrecht zur Verkürzung und damit auf einer Länge von 10 mm an Partikellösung zulässt. Aus diesem Grund erfolgt die Aufnahme von UV-Vis Spektren stets senkrecht zur Laserstrahlrichtung über eine Weglänge von 10 mm (siehe Abschnitt 4.2.2 und 4.3.2 für Details). Die Laserbestrahlung hingegen wird aus oben genannten Gründen über die verkürzte Weglänge von 4 mm durchgeführt.

Um den Einfluss der Partikelkonzentration bzw. der optischen Dichte auf die Ausbeute an umgeformten Goldnanostäbchen experimentell zu untersuchen, wurde die Konzentration der Referenzprobe (siehe Abbildung 5.8) halbiert bzw. verdoppelt. UV-Vis Spektren nach einer zunehmenden Anzahl an Laserpulsen und TEM-Aufnahmen nach insgesamt 250 Laserpulsen sind in Abbildung 5.16, eine Auftragung der Extinktion des longitudinalen LSPR-Maximums gegen die Anzahl an Laserpulsen in Abbildung 5.17 dargestellt. Um die Abnahme der Extinktion besser vergleichen zu können, wurde diese in Abbildung 5.17B normiert aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Abnahme des longitudinalen LSPR-Maximums im Falle der Referenzkonzentra-

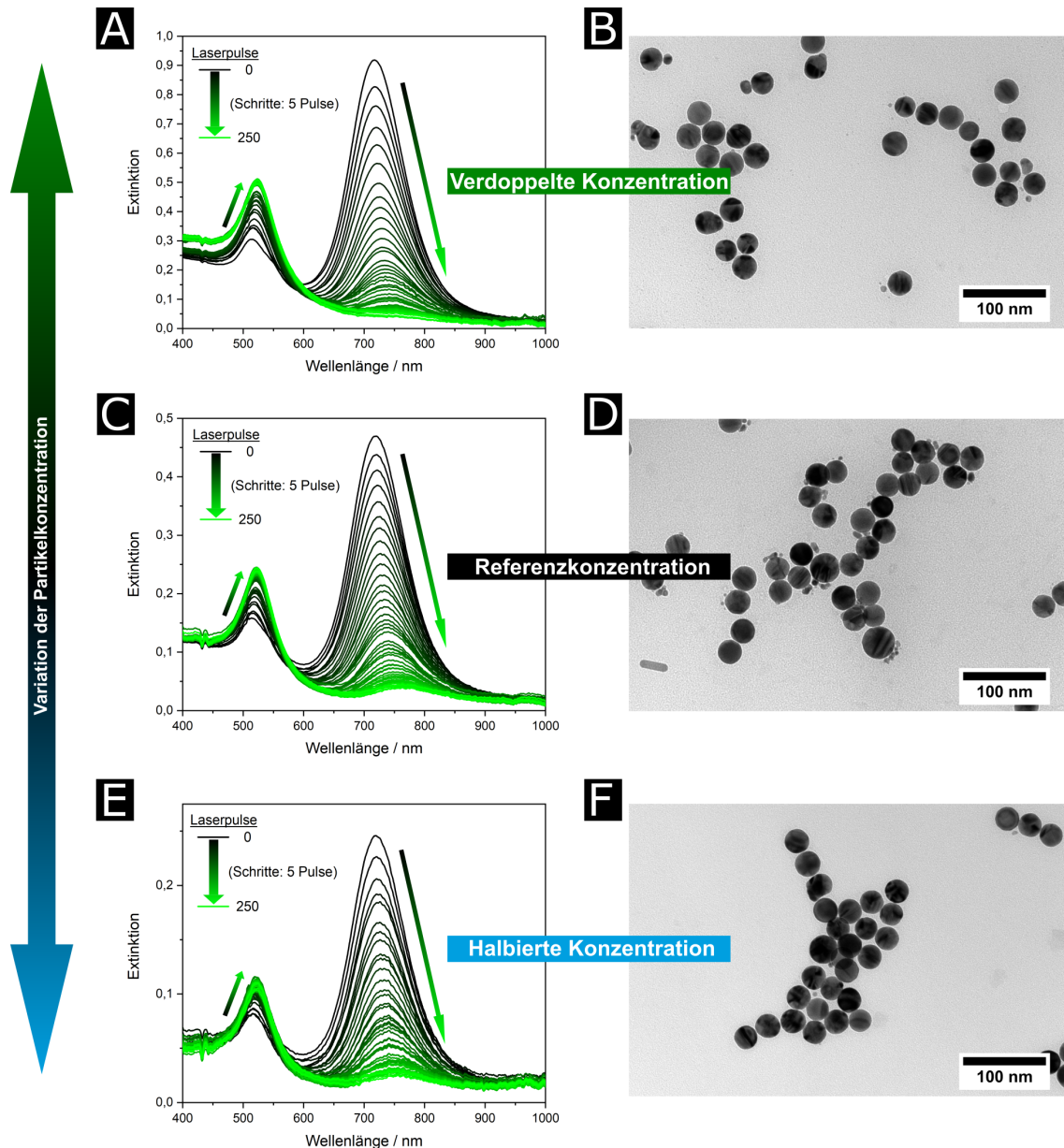


Abbildung 5.16: UV-Vis Spektren nach zunehmender Anzahl an Laserpulsen und TEM-Aufnahmen nach insgesamt 250 Pulsen der kolloidalen Partikellösung mit im Vergleich zur Referenzprobe (C, D) verdoppelten (A, B) und halbierten Konzentration an Goldnanostäbchen (E, F). Die Aufnahme der UV-Vis Spektren erfolgte dabei senkrecht zur Laserstrahlrichtung über eine Weglänge von 10 mm, die Laserbestrahlung über eine verkürzte Weglänge von 4 mm. Eine detaillierte Darstellung der UV-Vis Spektren ist dem Anhang beigelegt (siehe Seite 156).

tion und der entsprechend halbierten Konzentration vergleichbar sind. Einzig die im Vergleich zur Referenz verdoppelte Konzentration zeigt eine leicht erhöhte Abnahme. Dies widerspricht den Erwartungen und würde einer Art inversen Schatteneffekts, also einer Erhöhung des Umsatzes durch eine Erhöhung der optischen Dichte ent-

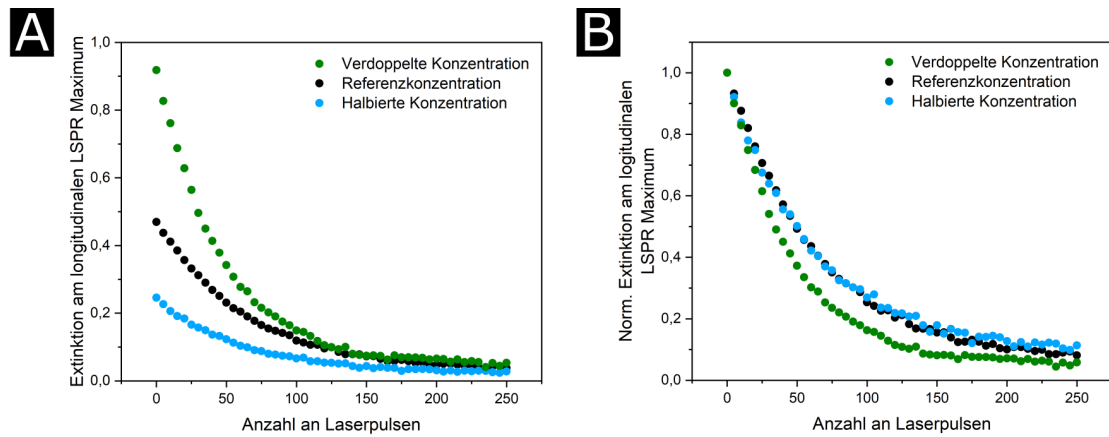


Abbildung 5.17: Während der Laserbestrahlung nimmt die Extinktion des longitudinalen LSPR-Maximums in ähnlicher Geschwindigkeit ab (A). Zur besseren Vergleichbarkeit wurde zusätzlich die normierte Extinktion gegen die Anzahl an Laserpulsen aufgetragen (B).

sprechen. Die genaue Ursache dieser Beobachtung ist unbekannt. Möglicherweise führt die Erhöhung der optischen Dichte erst ab einem bestimmten Schwellenwert zu signifikanten Schatteneffekten und einem Gradienten der Laserfluenz. Bis zu diesem Punkt könnte eine Erhöhung der Anzahl an Partikeln in einer Zunahme des Umsatzes resultieren. Zur Aufklärung dieses Sachverhalts sind weitergehende Untersuchungen notwendig, welche allerdings den Umfang dieser Arbeit übersteigen würden. Dennoch zeigt sich näherungsweise, dass bei den hier verwendeten (auf 4 mm verkürzte) Küvetten der Energiedichtegradient des Laserstrahls bei den in dieser Arbeit üblichen Bereich der optischen Dichte (Extinktion: 0-1) lediglich geringen Einfluss auf den Umsatz hat, was erneut die Eignung der verkürzte Küvetten für Laserbestrahlungsexperimente bestätigt.

5.3.5 Variation der Laserpulsserie

Neben der Anzahl an Laserpulsen ist ebenfalls die Durchmischung der Probe während der Laserbehandlung aufgrund der zuvor diskutierten Energiedichtegradienten senkrecht und parallel zur Strahlrichtung ein nicht zu vernachlässigender Faktor. Werden mehrere Laserpulse (Serie) auf die Partikelprobe abgegeben, bevor die Lösung gründlich durchmischt wird, wird so aufgrund fehlender Konvektion mehrmals die gleich Stelle mit höchster Laserfluenz getroffen, wohingegen am Rand oder hintereinander befindliche Partikel mit deutlich geringerer Intensität bestrahlt werden, was die Ausbeute beeinflusst. Theoretisch sollte die Bestrahlung der Partikel mit Einzelpulsen und einer gründlichen Durchmischung der Partikellösung zwischen den Laserpulsen den höchsten Umsatz pro Puls liefern. Um diesen Zusammenhang ex-

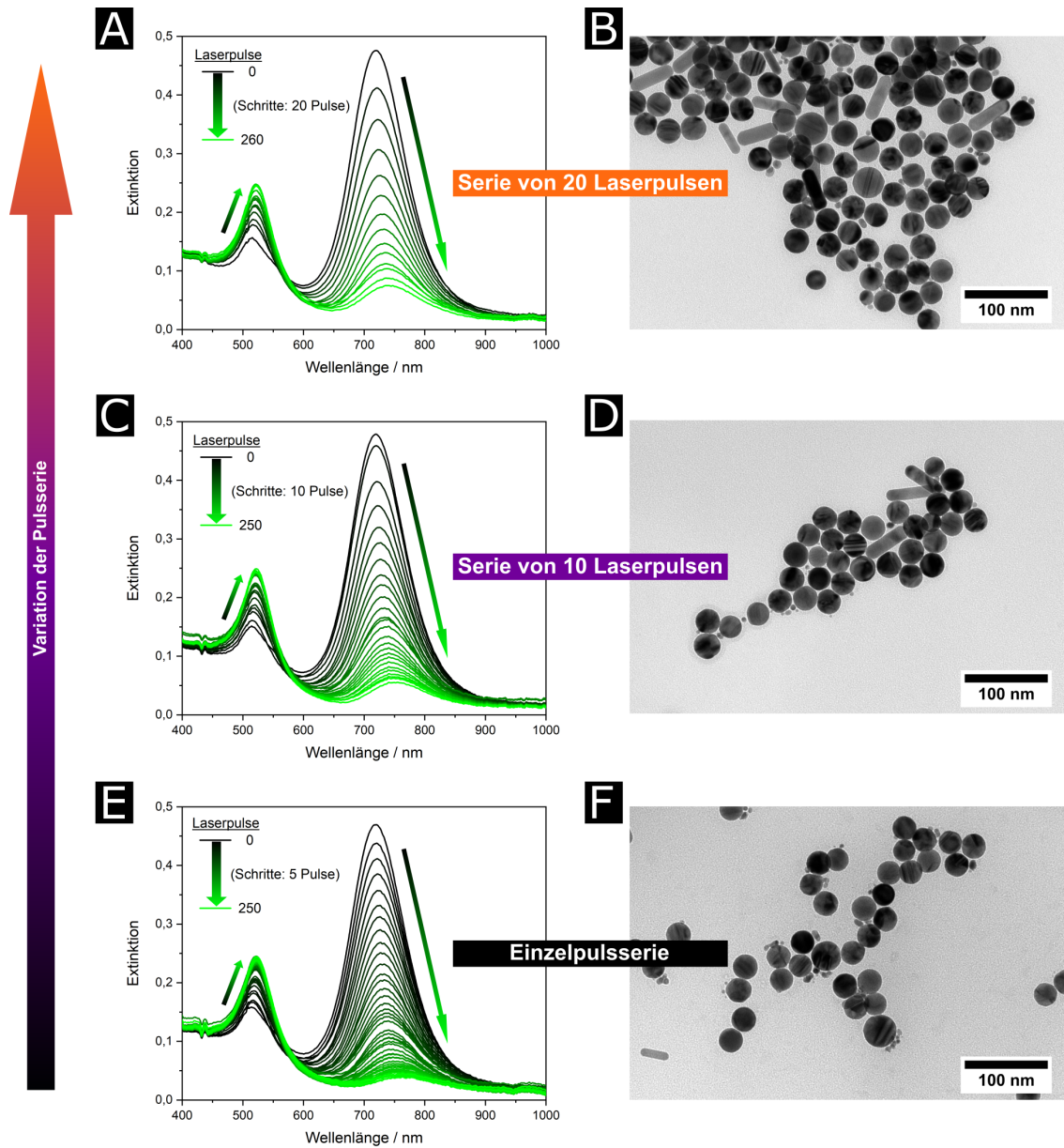


Abbildung 5.18: UV-Vis Spektren nach einer zunehmenden Anzahl an Laserpulsen und TEM-Aufnahme nach einer Gesamtpulszahl von 250 Laserpulsen zeigen in allen Fällen einen hohen Umsatz an geschmolzenen Goldnanostäbchen. Die Aufnahme der UV-Vis Spektren erfolgte dabei senkrecht zur Laserstrahlrichtung über eine Weglänge von 10 mm, die Laserbestrahlung über eine verkürzte Weglänge von 4 mm. Eine detaillierte Darstellung der UV-Vis Spektren ist dem Anhang beigelegt (siehe Seite 157).

perimentell zu untersuchen, wurden die kolloidal dispergierten Goldnanostäbchen in unterschiedlichen Serien bestrahlt. Dabei wurden Serien von 10 und 20 Laserpulsen auf die Proben abgegeben, bevor die Lösung durchgemischt wurde. Als Referenz dient dabei erneut die mit $15 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ bestrahlte Probe, welche bereits ausschließlich

mit Einzelpulsen behandelt wurde. UV-Vis Spektren nach zunehmender Anzahl an Laserpulsen, sowie TEM-Aufnahmen nach insgesamt 250 Laserpulsen (260 im Falle der 20iger Serie) sind in Abbildung 5.18 dargestellt. Zusätzlich wurde erneut die Extinktion des longitudinalen LSPR-Maximums gegen die Anzahl an Laserpulsen aufgetragen. Dies ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Wie erwartet, wird der höch-

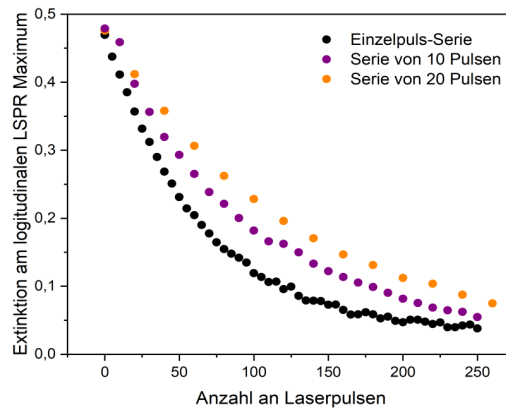


Abbildung 5.19: Mit zunehmender Anzahl an Laserpulsen pro Pulsserie nimmt der Umsatz an Goldnanostäbchen geringfügig ab.

te Umsatz pro Puls an geschmolzenen Goldnanostäbchen bei Einzelpulsen erreicht. Mit zunehmender Anzahl an Laserpulsen pro Serie nimmt der Umsatz ab, wodurch beispielsweise eine Erweiterung des Aufbaus um einen Küvettenmagnetührer sinnvoll wäre. Dies ist allerdings aufgrund der Verkürzung nicht mit den in dieser Arbeit genutzten verkürzten Küvetten vereinbar. Eine Lösung bzw. ein Kompromiss dieses Konflikts könnte den Umsatz für zukünftige Laserbehandlungen optimieren. Dennoch konnte auch mit 10er und 20iger Pulsserien hohe Ausbeuten erzielt werden, wodurch zwar prinzipiell Einzelpulse bzw. eine häufigere Durchmischung der Probe zu bevorzugen ist, der Einfluss allerdings im Vergleich zu Faktoren wie der Laserwellenlänge, der Laserfluenz oder der Gesamtzahl an Laserpulsen eher gering ausfällt.

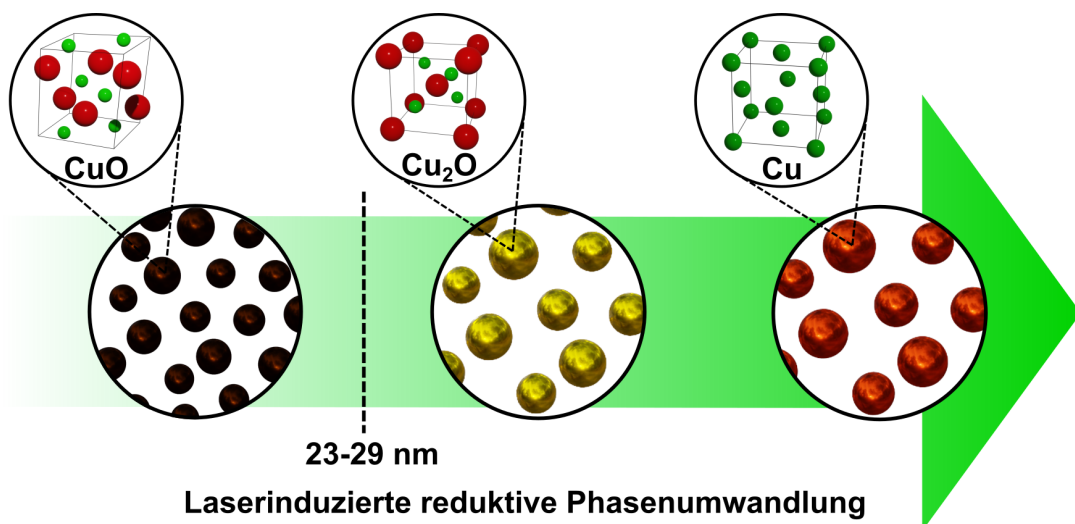
5.4 Zusammenfassung

Als essentielle Voraussetzung für einen laserinduzierten Heizprozess von kolloidal dispergierten Nanopartikeln sind geeignete Absorptionseigenschaften im Bereich der Laserwellenlänge zwingend notwendig. Durch die Erhöhung der Laserintensität bzw. der Laserfluenz wird ein zunehmender Umsatz an geschmolzenen Partikeln erreicht. Dennoch steigt mit zunehmender Laserfluenz ebenfalls die Wahrscheinlichkeit auf Partikelfragmente. Der Umsatz an geheizten Partikeln kann außerdem durch die Variation der Anzahl an Laserpulsen gesteigert werden. Dennoch steigt auch hier

ebenfalls die Wahrscheinlichkeit für Partikelfragmente an. Somit ist eine Abwägung zwischen Laserfluenz und Pulszahl für eine homogen bestrahlte Probe mit hohem Umsatz und einer geringen Anzahl an unerwünschten Nebenprodukten, wie Nanopartikelfragmenten, entscheidend. Der Einfluss von Energiedichtegradienten der Laserfluenz senkrecht und parallel zur Strahlrichtung können durch den Einsatz verkürzter Küvetten und einer regelmäßigen Durchmischung der Partikellösung minimiert werden. Zusammenfassend ist somit eine Abwägung sämtlicher Laserparameter je nach Charakteristika der Partikellösung und dem gewünschten Fortschritt des Heizprozesses bzw. des Umsatzes notwendig.

Größenabhängiger Schwellenwert der laserinduzierten reduktiven Phasenumwandlung von Kupferoxidnanopartikeln

6



Kapitelinhalt

6.1	Theoretische Betrachtung der Wechselwirkungen von CuO Nanopartikeln mit Licht	68
6.2	Laserinduzierte reduktive Phasenumwandlung von CuO Nanopartikeln	70
6.3	Laserinduzierte reduktive Phasenumwandlung von CuO Nanoflocken	83
6.4	Reduktive Phasenumwandlung kolloidaler CuO Nanopartikel als Einpulsprozess	87
6.5	Zusammenfassung	88

Ziele dieses Kapitels

In diesem Kapitel soll eine laserinduzierte reduktive Phasenumwandlung von kolloidal dispergierten Kupfer(II)oxidnanopartikeln (CuO) untersucht werden. Kupfer(II)oxid zersetzt sich bei ausreichend hoher Erhitzung in Kupfer(I)oxid (Cu_2O) und Kupfer. Dieses Verhalten konnte bereits bei der Laserbestrahlung von CuO Pulvern in flüssiger Phase beobachtet werden. Hierbei fokussierte sich die existierende Literatur allerdings ausschließlich auf das Endprodukt nach einer langen Bestrahlungsdauer und einer hohen Anzahl an Laserpulsen.^[51,52,56] Ausgehend von kolloidal stabilen CuO Nanopartikeln mit einer Partikelgröße von einigen wenigen Nanometern und einer begrenzten Anzahl an Laserpulsen ist dieser Prozess hingegen literaturunbekannt. Daher soll der Fokus in diesem Kapitel neben der prinzipiellen Möglichkeit einer laserinduzierten reduktiven Phasenumwandlung vor allem auf möglichen Einflussfaktoren in der Anfangsphase eines LML-Prozesses liegen, welche mit Ausnahme von Edelmetallnanopartikeln ebenfalls wenig aufgeklärt ist.^[27–29] So soll zunächst untersucht werden, ob eine reduktive Phasenumwandlung mit Partikeln in diesem Größenbereich prinzipiell induziert und mit welchen Charakterisierungsmethoden sie verfolgt werden kann. Außerdem soll betrachtet werden, ob eine allgemeine Abhängigkeit zu der Partikelgröße besteht. Dazu sollen neben einigen Nanometer großen CuO Nanopartikel, ebenfalls deutlich größere CuO Nanoflocken betrachtet und umfangreich analysiert werden. Abschließend soll untersucht werden, ob es sich bei der laserinduzierten reduktiven Phasenumwandlung um einen Einpulsprozess handelt und welchen Einfluss die Umgebung der Nanopartikel auf die reduktive Phasenumwandlung hat.

6.1 Theoretische Betrachtung der Wechselwirkungen von CuO Nanopartikeln mit Licht

Kupferoxid ist ein p-Typ Halbleiter, welcher in drei verschiedenen Phasen vorkommt, Kupfer(II)oxid, Kupfer(I)oxid, sowie Kupfer(I,II)oxid. Letzteres (Parameleconit, Cu_4O_3) stellt dabei eine metastabile Mischphase der beiden erstgenannten Kupferoxidphasen dar. Das schwarze Kupfer(II)oxid (CuO) besitzt eine monokline Struktur mit einer Bandlücke von 1,2-1,4 eV. Das rote Kupfer(I)oxid ist dagegen durch eine kubische Kristallstruktur und einer Bandlücke von 2,0-2,2 eV charakterisiert.^[150–152] Um den laserinduzierten Heizprozess von kolloidal dispergierten Kupfer(II)oxidnanopartikeln genauer zu betrachten, wurden theoretische Berechnungen auf Basis der MIE-Theorie durchgeführt (siehe Abschnitt 4.3.1). Dazu wurde die Absorptionseffizienz in Abhängigkeit von der Partikelgröße berech-

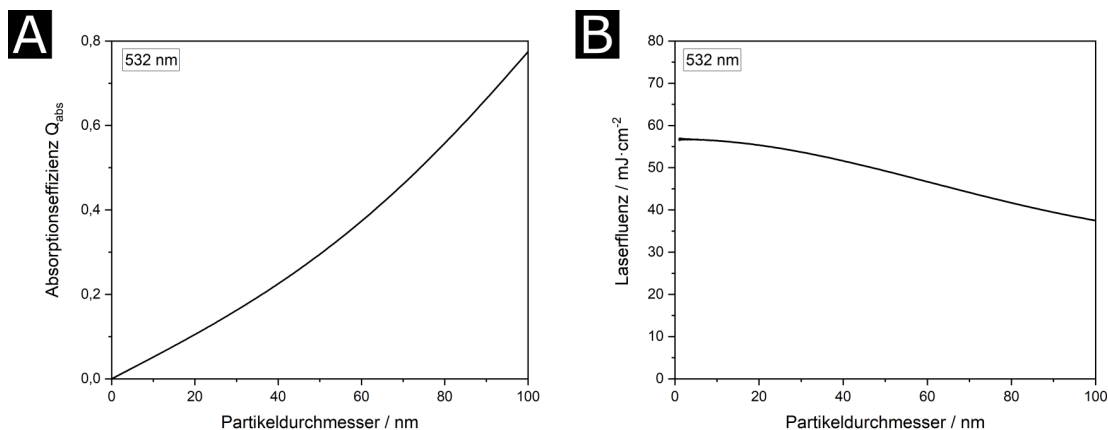


Abbildung 6.1: MIE Berechnungen zeigen eine Zunahme der Absorptionseffizienz mit zunehmender Partikelgröße (A). Die nach dem HME-Modell benötigte Laserfluenz zum Erreichen des Schmelzpunkts von CuO liegt je nach Partikelgröße im Bereich von 40-57 $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$. Übersetzt und leicht verändert. Reprinted (adapted) with permission from [153]. Copyright 2022 American Chemical Society.

net. Zusätzlich wurde anhand dieser Ergebnisse über das sogenannte HME-Modell (HME, engl. *heating-melting-evaporation*) die benötigte Laserintensität bzw. Laserfluenz angenähert.^[19,43,44] Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abbildung 6.1 dargestellt. In dem hier betrachteten Partikelgrößenbereich (<100 nm) nimmt die Absorptionseffizienz Q_{abs} bei einer Wellenlänge von 532 nm mit steigender Partikelgröße zu. Ähnliches Verhalten konnte bereits im Rahmen der Berechnungen von kolloidalen Goldnanopartikeln (siehe Abschnitt 5.1) erhalten werden und entsprechen daher den Erwartungen einer Zunahme des Absorptionsquerschnitts bei steigender Partikelgröße. Es ist deutlich zu erkennen, dass die hier betrachteten CuO Nanopartikel im Vergleich zu Goldnanopartikeln (siehe Abbildung 5.2) im Bereich unterhalb von 60 nm eine etwa um den Faktor 10 geringe Absorptionseffizienz aufweisen, was aufgrund der Tatsache, dass es sich hierbei um einen Halbleiter statt eines Metalls handelt, erwartet werden kann (siehe Abschnitt 3.3.2 für Details). Dennoch sind die CuO Nanopartikel theoretisch aufgrund ihrer Lichtabsorption bei einer Wellenlänge von 532 nm grundsätzlich für ein laserinduziertes Heizen im Bereich der Laserwellenlänge geeignet. Jedoch kann aufgrund der geringeren Absorptionseffizienz im Vergleich zu Goldnanopartikeln erwartet werden, dass deutlich höhere Laserintensitäten benötigt werden, um eine vergleichbare Temperatur zu erreichen. Genau dies wird durch Berechnungen nach dem HME-Modell bestätigt (Abbildung 6.1B). Es zeigt sich, dass eine Laserfluenz im Bereich von 37-57 $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ erforderlich ist, um die CuO Partikel bis zum Schmelzpunkt zu erhitzen. Die erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit der Literatur überein.^[44] Auch hier zeigen sich im Vergleich zu

Goldnanopartikeln (siehe Abbildung 5.3) wie erwartet entsprechend höhere benötigte Laserfluenzen (siehe Abschnitt 3.3.2 für Details). Da es sich hierbei lediglich um eine einfache Näherung handelt, bei der beispielsweise der Schmelzprozess an sich oder mögliche Kühleffekte vernachlässigt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die tatsächlich benötigte Laserfluenz oberhalb dieser Werte liegt.

6.2 Laserinduzierte reduktive Phasenumwandlung von CuO Nanopartikeln

Kupfer(II)oxidnanopartikel wurden nach dem in Abschnitt 4.1.4 beschriebenen Verfahren hergestellt. Ein UV-Vis Spektrum, sowie eine TEM-Aufnahme der synthetisierten Partikel sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Die nahezu sphärischen Nanopartikel weisen eine mittlere Partikelgröße von $(8,2 \pm 1,3)$ nm auf. Eine detaillierte Größenverteilung ist dem Anhang beigefügt (siehe Seite 158). Zusätzlich zeigen die Partikel im Bereich der Laserwellenlänge von 532 nm gute Absorptionseigenschaften, wodurch sie für laserinduzierte Heizprozesse geeignet sind.

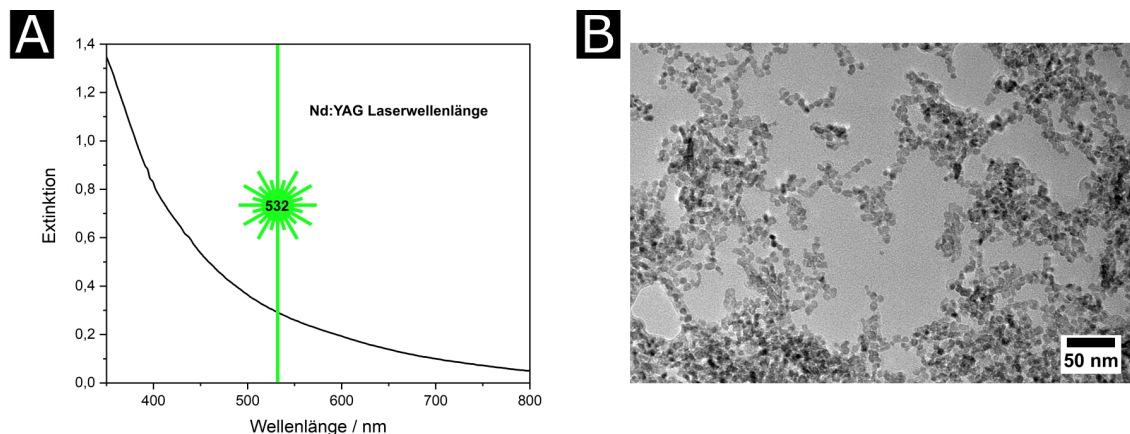


Abbildung 6.2: Die hergestellten CuO Nanopartikel zeigen für die Laserbehandlung mit 532 nm geeignete Absorptionseigenschaften (A). Die Aufnahme des UV-Vis Spektrums erfolgte dabei über eine Weglänge von 10 mm. Die Partikel besitzen darüber hinaus eine näherungsweise sphärische Partikelform mit einer mittleren Partikelgröße von 8,2 nm (B). Übersetzt und leicht verändert. Reprinted (adapted) with permission from [153]. Copyright 2022 American Chemical Society.

6.2.1 Untersuchung der laserinduzierten reduktiven Phasenumwandlung mittels Röntgenbeugung (XRD)

Die hergestellten kolloidal dispergierten Nanopartikel wurden mit einem Nanosekunden Nd:YAG Laser bestrahlt. Während der Laserbehandlung kommt es mit ansteigender Anzahl an Laserpulsen zu einem Farbumschlag der kolloidalen Lösung von bräunlich über gelblich zu rötlich. Da sowohl die einzelnen Kupferoxidphasen, sowie elementare Kupfernanopartikel unterschiedliche optische Eigenschaften aufweisen, könnte es sich hierbei um erste Hinweise einer möglichen reduktiven Phasenumwandlung von CuO in die kupferreichere Cu₂O-Phase und elementares Kupfer handeln. Um diesen Zusammenhang genauer zu untersuchen, wurden die CuO Nanopartikel vor und nach einer ansteigenden Anzahl an Laserpulsen mittels Röntgenbeugung (XRD) untersucht. Dabei wurden bis zu einer Gesamtzahl von 1000 Laserpulsen nach jeweils 200 Pulsen ein Diffraktogramm aufgenommen. Die XRD-Diffraktogramme, sowie eine Auswertung nach SCHERRER sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Als Refe-

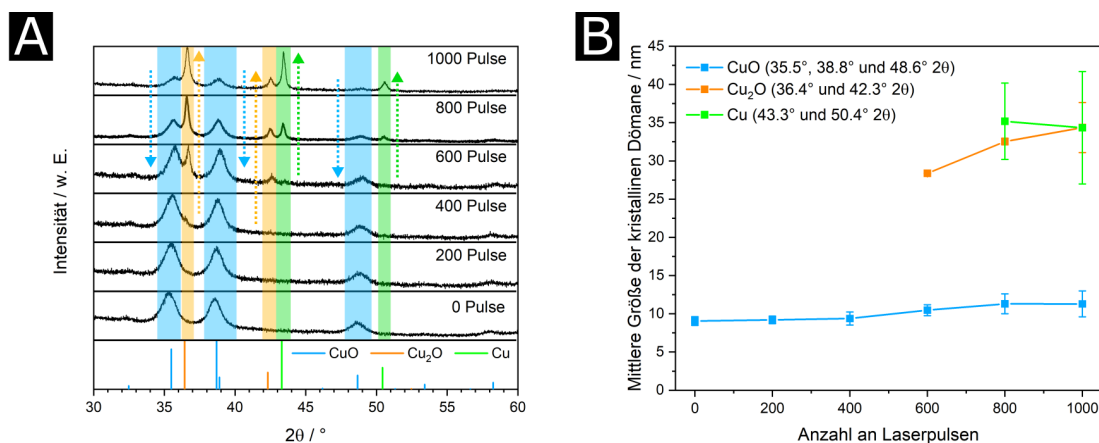


Abbildung 6.3: Die Laserbehandlung von CuO Nanopartikel führt im XRD zu der Bildung neuer Reflexe, welche Cu₂O und Cu zugeordnet werden können (A). Die SCHERRER-Auswertung zeigt eine Zunahme der mittleren Größe der kristallinen Domänen (B). Übersetzt und leicht verändert. Reprinted (adapted) with permission from [153]. Copyright 2022 American Chemical Society.

renz wurden die erhaltenen Reflexe mit den PDF-Einträgen (engl. *powder diffraction file*) der ICSD-Datenbank verglichen. Vor der Laserbehandlung können alle Reflexe ($35,5^\circ 2\theta$, $38,8^\circ 2\theta$, $48,6^\circ 2\theta$) eindeutig der CuO-Phase zugeordnet werden (PDF-Nr.: 01-080-1916), was zeigt, dass die hergestellten Nanopartikel phasenrein in der CuO-Phase vorliegen. Ab einer Pulszahl von 400 Laserpulsen kann die Bildung eines weiteren Reflexes bei $36,4^\circ 2\theta$ beobachtet werden. Dieser Reflex resultiert aus der Bildung einer kupferreicheren Cu₂O-Phase (PDF-Nr.: 01-071-3645). Mit ansteigender Anzahl an Laserpulsen nimmt die Intensität dieses Reflexes weiter zu. Außerdem

kommt es zu der Bildung eines weiteren Reflexes bei $42,3^\circ 2\theta$, der ebenfalls Cu_2O zugeordnet werden kann. Ab einer Pulszahl von 800 Laserpulsen resultieren weitere Reflexe bei $43,3^\circ 2\theta$ und $50,4^\circ 2\theta$ aus der Kristallstruktur von elementarem Kupfer (PDF-Nr.: 00-004-0836). Während die Intensität der Cu_2O - und Cu-Reflexe mit ansteigender Anzahl an Laserpulsen zunimmt, nimmt die Intensität der für CuO charakteristischen Reflexe ab. Aus diesen Beobachtungen kann auf eine reduktive Phasenumwandlung der CuO Nanopartikel in die kupferreichere Cu_2O -Phase und in elementares Kupfer geschlossen werden.

Bei genauerer Betrachtung der XRD Ergebnisse fällt auf, dass die Reflexe der umgewandelten Phasen eine signifikant schmalere Halbwertsbreite aufweisen. Da nach SCHERRER die Breite von XRD Reflexen charakteristisch für die Größe der kristallinen Domänen ist, können über die SCHERRER-Gleichung die jeweiligen Kristallitgrößen bestimmt werden (siehe Abschnitt 4.3.4). Die Auswertung der CuO zugeordneten Reflexe ergibt eine mittlere Größe der kristallinen Domänen von 9,0 nm, welche sehr gut mit den TEM Aufnahmen übereinstimmt. Mit ansteigender Pulszahl steigt die mittlere Kristallitgröße auf etwa 11,3 nm an. Die SCHERRER-Auswertung der Cu_2O -Reflexe, welche erst ab einer Pulszahl von 600 Laserpulsen möglich ist, ergibt eine mittlere Größe der kristallinen Domänen von 28 nm, die während fortschreitender Laserbehandlung auf 35 nm ansteigt. Im Falle der Cu-Reflexe, dessen Auswertung erst ab einer Pulszahl von 800 Laserpulsen möglich ist, ergibt sich eine mittlere Kristallitgröße von 35 nm. Damit scheinen die kristallinen Domänen während der Laserbehandlung zu wachsen.

6.2.2 Untersuchung eines möglichen Größenschwellenwerts der laserinduzierten reduktiven Phasenumwandlung

Wie im vorhergehenden Abschnitt dargestellt, scheint die mittlere Größe der kristallinen Domänen während der Laserbehandlung zu wachsen. Dies könnte auf eine zunehmende kolloidale Instabilität und das Zusammenschmelzen einzelner Partikel hinweisen und kann mittels TEM bestätigt werden. Auf den TEM-Aufnahmen, dargestellt in Abbildung 6.4, kann sowohl nach zunehmender Anzahl an Laserpulsen, als auch nach zunehmender Laserfluenz die Bildung größerer sphärischer Partikel beobachtet werden. Mögliche Gründe hierfür könnten, wie bereits erwähnt, eine zunehmende kolloidale Instabilität, möglicherweise durch ein Zersetzen und Ablösen der Liganden von der Partikeloberfläche, sein. Da die mittlere Kristallitgröße mit zunehmender Laserbehandlung nicht kontinuierlich ansteigt, sondern eher ein Sprung von der CuO- zu der Cu_2O und Cu-Phase zu beobachten ist, ist dies allerdings eher unwahrscheinlich. Auch konnte ähnliches Verhalten bei den Schmelzexperimenten in

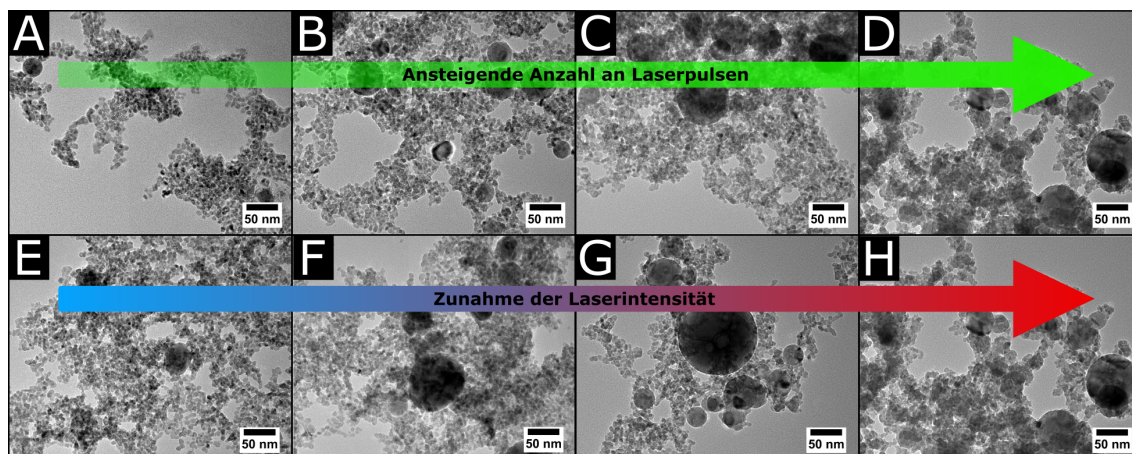


Abbildung 6.4: TEM Aufnahmen nach einer zunehmenden Anzahl an Laserpulsen (25 Pulsen (A), 50 Pulsen (B), 75 Pulsen (C) und 100 Pulsen (D) mit einer Laserfluenz von $65 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$), sowie einer zunehmenden Laserfluenz ($50 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (A), $55 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (B), $60 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (C) und $65 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (D) nach einer Pulszahl von 100 Laserpulsen) führen zu einer Zunahme des Grades an zusammengeschmolzenen CuO Nanopartikeln. Übersetzt und leicht verändert. Reprinted (adapted) with permission from [153]. Copyright 2022 American Chemical Society.

Kapitel 5 nicht beobachtet werden. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass die Partikel bereits vor der Laserbehandlung leicht agglomeriert vorliegen. Dieser Ansatz wird von der Literatur unterstützt. TSUJI *et al.*^[154] beschreiben einen gewissen Grad an Agglomeration sogar als essentielle Voraussetzung für ein Wachstum der Partikel in LML-Prozessen. Um diesen Aspekt im Rahmen der Laserbehandlung von CuO Nanopartikeln genauer zu betrachten, wurden die hydrodynamischen Durchmesser vor und während der Laserbehandlung bei zwei unterschiedlichen Laserfluenzen in Schritten von 25 Laserpulsen mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) untersucht. Die Ergebnisse sind grafisch in Abbildung 6.5 dargestellt. Die kompletten Messdaten bzw. Größenverteilungen sind dieser Arbeit angehängt (siehe Seite 159-160 für Details). Vor der Laserbehandlung befinden sich die hydrodynamischen Durchmesser im Bereich von 18-19 nm. Sie liegen damit deutlich über den mittels TEM ermittelten Partikelgrößen. Da hier entgegen der TEM-Aufnahmen nicht die exakte Partikelgröße, sondern wie erwähnt die hydrodynamischen Durchmesser ermittelt werden, liegen diese erwartungsgemäß oberhalb der TEM-Partikelgrößen. Dennoch wurde eine Differenz in dieser Größenordnung nicht erwartet, was ebenfalls auf die mögliche Bildung von Agglomeraten bereits vor der Laserbehandlung hinweist. Während der Laserbestrahlung mit einer Laserfluenz von $50 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ nimmt der hydrodynamische Durchmesser geringfügig zu, stabilisiert sich nach wenigen Pulsen allerdings bei etwa 25 nm. Im Gegensatz dazu nimmt der hydrodynamische Durchmesser bei einer höheren Laserfluenz von $65 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ nach einer Anfangs-

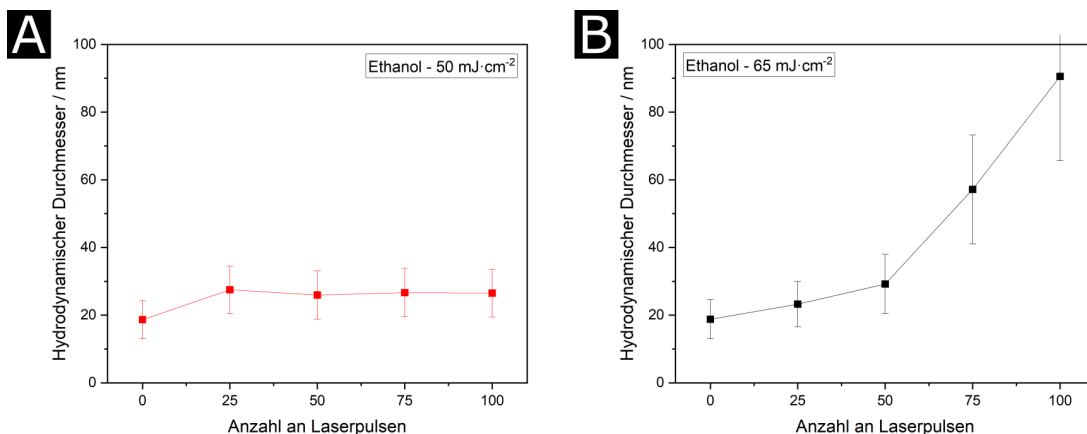


Abbildung 6.5: Während der Laserbehandlung der CuO Nanopartikeln mit zwei unterschiedlichen Laserfluenzen ($50 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (A), $65 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (B)) nimmt die Größe des hydrodynamischen Durchmessers mit steigender Anzahl an Laserpulsen und ausreichend hoher Laserfluenz signifikant zu. Übersetzt und leicht verändert. Reprinted (adapted) with permission from [153]. Copyright 2022 American Chemical Society.

phase mit geringerer Steigung kontinuierlich zu und erreicht nach 100 Laserpulsen einen Wert von 94 nm. Dieses Partikelwachstum bei LML-Prozessen ist bereits literaturbekannt.^[44] Aufgrund dieses Wachstumsmechanismus liegt die Vermutung nahe, dass die Partikel nach der Agglomeratbildung und dem anschließenden Zusammenschmelzen zunächst polykristallin aufgebaut sind und die kristallinen Domänen erst nach mehrfachem Heizen und Abkühlen wachsen. Der Prozess des Zusammenschmelzens einzelner Agglomerate und die Bildung zunächst polykristalliner Partikel kann anhand der TEM-Dunkelfeld-Methode, dargestellt in Abbildung 6.6, sichtbar gemacht werden. Einzelne kristalline Domänen erscheinen dabei durch die gezielte Betrachtung einzelner Elektronenbeugungsreflexe als helle Bereiche. Der polykristalline Charakter dieses im Anfangsstadium des Wachstumsprozesses befindlichen Partikels bzw. dieses Agglomerats ist deutlich zu erkennen. Dass die reduktive Phasenumwandlung von CuO in Cu₂O und Cu ausschließlich bei der Laserbehandlung größerer Partikel bzw. Agglomerate stattzufinden scheint, lässt die Vermutung zu, dass es möglicherweise einen Größenschwellenwert geben könnte, der mindestens für eine erfolgreiche Phasenumwandlung notwendig ist. Das Vorhandensein einer Art Anfangsphase, bevor eine Umwandlung stattfindet, weist auf die Notwendigkeit eines Wachstumsprozesses hin und unterstützt diese Vermutung. Um diesen Aspekt genauer zu untersuchen, wurden von dem Laser getroffene Einzelpartikel mit unterschiedlicher Partikelgröße gezielt mittels Elektronenbeugung (SAED, engl. *selected area electron diffraction*) analysiert. Dabei wurde die typische Herangehensweise dieser Methode ein wenig angepasst. Um ein Beugungsmuster und die vorhandenen

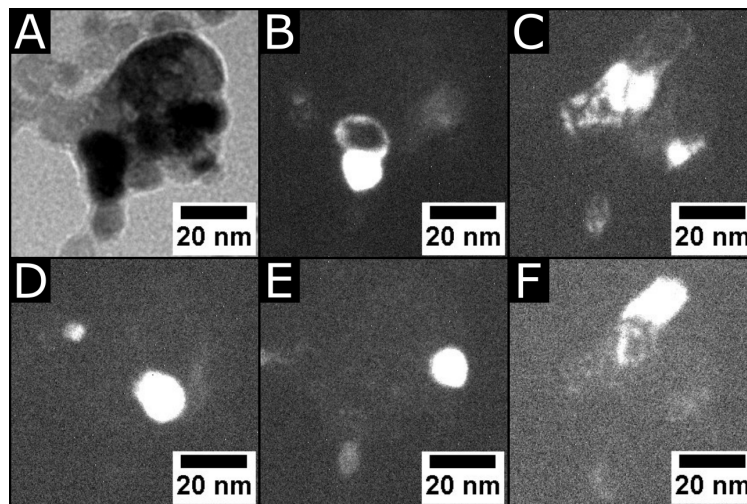


Abbildung 6.6: TEM-Dunkelfeldaufnahmen (B-F) zeigen, dass die Partikel während dieses frühen Stadiums des Wachstumsprozesses einen polykristallinen Charakter besitzen, inkl. Referenzhellfeldaufnahme (A). Übersetzt und leicht verändert. Reprinted (adapted) with permission from [153]. Copyright 2022 American Chemical Society.

Reflexe eindeutig einer einzigen Partikelgröße zuzuordnen zu können, wurden Bereiche untersucht, in denen ausschließlich ein einziges Partikel anwesend war. Aufgrund der begrenzten Anzahl an kristallinen Domänen enthält das Beugungsmuster entgegen der üblichen Ringe lediglich diskrete Reflexe, die anhand der bereits im Rahmen der XRD Auswertung genutzten PDF-Einträge der ICSD-Datenbank (Abschnitt 6.2.1) eindeutig einer Kristallphase zugeordnet werden können. Mit zunehmender Partikelgröße nimmt ebenfalls die Anzahl an kristallinen Domänen zu, was zu einer zunehmenden Anzahl an diskreten Reflexen führt. In Abbildung 6.7 sind die Beugungsmuster von vier verschiedenen Einzelpartikeln mit Partikelgrößen von 19 nm, 23 nm, 29 nm und 38 nm mit zugeordneten Kristallphasen dargestellt. Dabei sind die Reflexe, welche CuO zugeordnet werden können in blau, Cu₂O-Reflexe in orange und Cu-Reflexe in grün hervorgehoben. Weitere Reflexe, die keiner dieser Phasen zugeordnet werden können, resultieren von den verwendeten TEM-Grids, welche mit Kohlenstoff beschichtet sind und aufgrund der sehr geringen Mengen an zu untersuchendem Material und der hohen Intensität des Elektronenstrahls sichtbar werden. Die Beugungsmuster der Einzelpartikel mit Partikelgrößen von 19 nm und 23 nm weisen ausschließlich Reflexe der CuO-Phase auf. Im Gegensatz dazu können in den Beugungsmustern der 29 nm und 38 nm großen Partikel neben CuO-Reflexen ebenfalls Reflexe beobachtet werden, welche Cu₂O und Cu zugeordnet werden können. Dies weist auf einen Größenschwellenwert im Bereich von 23 nm bis 29 nm für eine erfolgreiche reduktive Phasenumwandlung hin und korreliert damit sehr gut mit den mittels SCHERRER-Auswertung erhaltenen Werten (siehe Abbildung 6.3B). Die

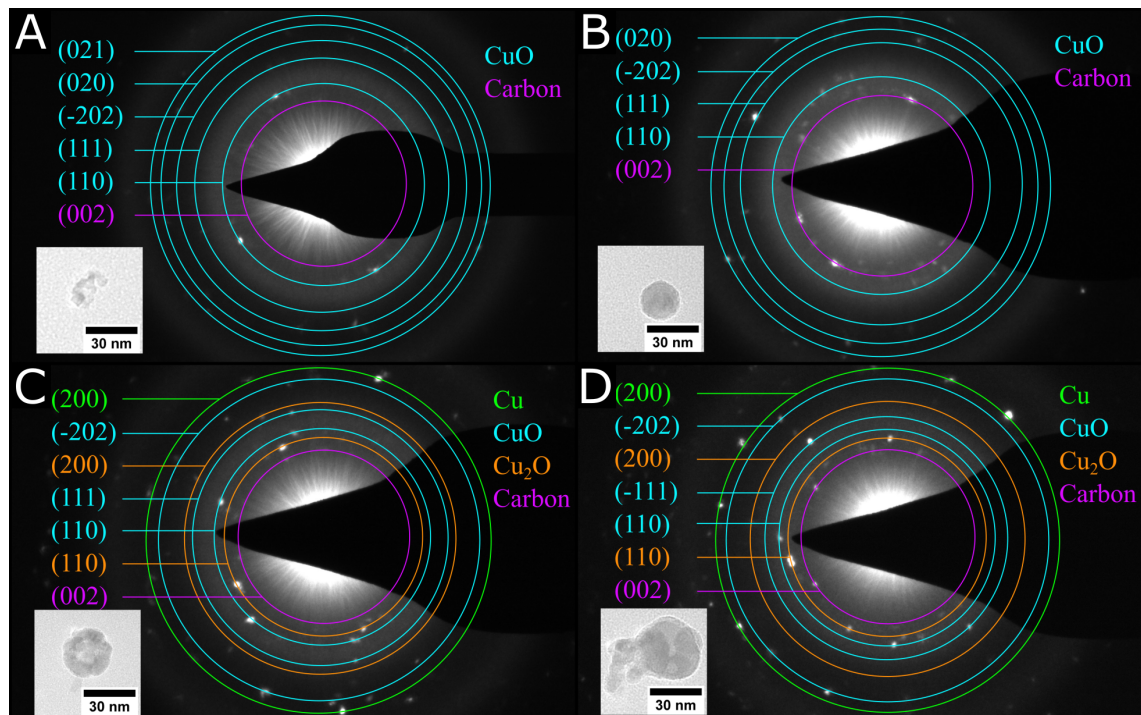


Abbildung 6.7: Die Elektronenbeugung von unterschiedlich großen Einzelpartikeln mit Partikelgrößen von 19 nm (A), 23 nm (B), 29 nm (C) und 38 nm zeigt, dass ein möglicher Größenschwellenwert für die Bildung von Cu₂O- und Cu-Kristallphasen im Bereich von 23-29 nm liegen könnte. Übersetzt und leicht verändert. Reprinted (adapted) with permission from [153]. Copyright 2022 American Chemical Society.

Gründe hierfür sind vielfältig. Vermutlich ist die Kombination mehrerer Effekte die Ursache für diesen Größenschwellenwert. Zum einen ist der Heizprozess, wie in Abschnitt 6.1 dargestellt, bei zunehmender Partikelgröße effizienter, was bedeutet, dass eine bestimmte Partikelgröße notwendig sein könnte, um überhaupt eine bestimmte Temperatur erreichen zu können. Zum anderen liegen die Nanopartikel kolloidal dispergiert vor, wodurch ebenfalls der Einfluss des umgebenden Mediums nicht vernachlässigt werden darf. Da die ablaufenden Wärmetransportprozesse und damit ebenfalls die Kühleffekte auf einer deutlich kürzeren Zeitskala als der Laserpuls ablaufen (siehe Abschnitt 3.3.2 für Details), kann erwartet werden, dass Kühleffekte des lasertransparenten Mediums an der Partikeloberfläche bereits während des Laserpulses erheblichen Einfluss auf die erreichbare Temperatur haben. Sowohl die Heiz- als auch die Kühleffekte sind daher stark von dem Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der Partikel abhängig. Da dieses mit zunehmender Partikelgröße abnimmt, wäre es denkbar, dass ein effizientes Heizen der Partikel erst ab einer bestimmten Partikelgröße möglich ist. Dieser Zusammenhang ist zur Verdeutlichung in Abbildung 6.8 dargestellt. Der Einfluss des umgebenden Mediums und die Abhängigkeit der Energiedissipation an die Umgebung von der Partikelgröße wurde bereits in der Literatur

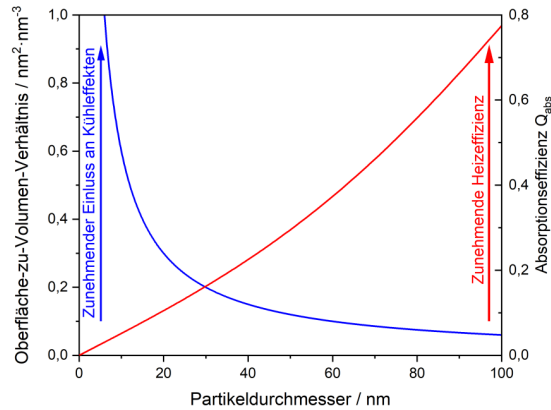


Abbildung 6.8: Mit zunehmender Partikelgröße nimmt das Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis ab, was zu einer Abnahme der Kühleffekte führt. Zusätzlich nimmt der Absorptionsquerschnitt bzw. die Absorptionseffizienz zu, was wiederum eine Steigerung der Heizeffizienz bewirkt. Übersetzt und leicht verändert. Reprinted (adapted) with permission from [153]. Copyright 2022 American Chemical Society.

diskutiert.^[88] Außerdem kann die Bildung von Nanobläschen der direkt an der Partikeloberfläche stark erhitzten flüssigen Phase eine entscheidende Rolle spielen, da diese als eine Art thermische Barriere fungieren könnte. Durch diese thermische Isolierung des Partikels, welche zu stark reduzierten Kühleffekten führen würde, könnten nicht nur höhere Temperaturen erreicht, sondern diese auch für einen längeren Zeitraum gehalten werden, was wiederum eine Umwandlung der Kristallstruktur begünstigen würde. Die Bildung von Nanobläschen als Folge einer laserinduzierten Erhitzung von kolloidalen Partikeln wurde bereits in der Literatur diskutiert.^[45,46] Experimentell würde die Untersuchung der Bildung von Nanobläschen allerdings den Umfang dieser Arbeit übersteigen, weshalb die Präsenz von Nanobläschen lediglich vermutet werden kann. Da die Bildung von Nanobläschen allerdings bei sehr ähnlichen Bedingungen im Vergleich zu den in dieser Arbeit genutzten Laserparametern erwartet wird^[45,46], ist es dennoch wahrscheinlich, dass diese auch bei den hier dargestellten Laserbestrahlungsexperimenten entsprechend den Heiz- bzw. Kühlprozess beeinflussen könnten.

6.2.3 Untersuchung der laserinduzierten reduktiven Phasenumwandlung mittels UV-Vis Spektroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die reduktive Phasenumwandlung von CuO Nanopartikeln in die kupferreichere Cu₂O-Phase und in elementares Kupfer kann ebenfalls mittels optischer Methoden verfolgt werden. Dazu wurden vier Partikelproben mit unterschiedlichen Laserfluenzen ($50 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, $55 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, $60 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ und $65 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$) untersucht. Es wurde nach jeweils 25 Pulsen bis zu einer Gesamtzahl von 100 Laserpulsen ein Spektrum aufgenommen. Diese sind in Abbildung 6.9 dargestellt. Bei der niedrigsten

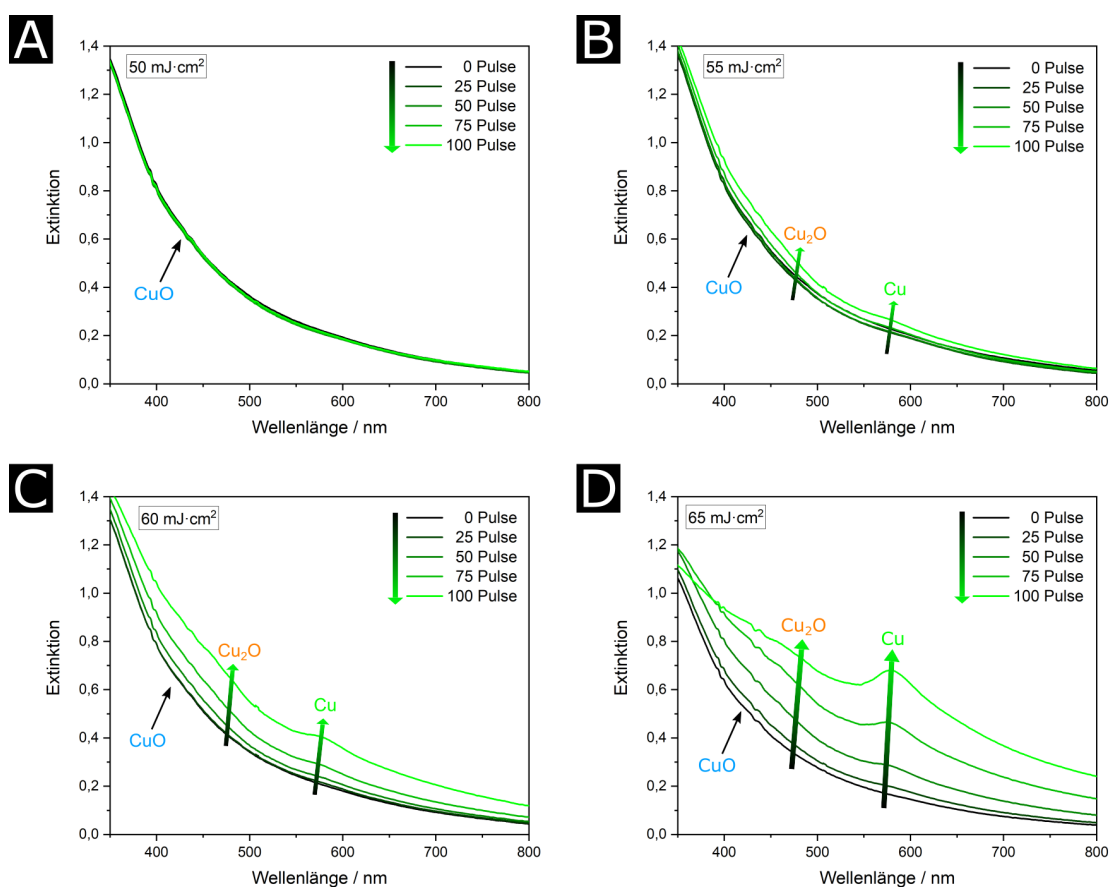


Abbildung 6.9: Die Laserbehandlung von kolloidal dispergierten CuO Nanopartikeln führt zu der Ausbildung einer für Cu₂O charakteristischen Schulter, sowie der Bildung einer Bande, welche der LSPR von Cu zugeordnet werden kann. Mit zunehmender Laserfluenz ($50 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (A), $55 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (B), $60 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (C) und $65 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (D)) ist die Bildung dieser Signale stärker ausgeprägt. Die Aufnahme der UV-Vis Spektren erfolgte dabei senkrecht zur Laserstrahlrichtung über eine Weglänge von 10 mm, die Laserbestrahlung über eine verkürzte Weglänge von 4 mm. Übersetzt und leicht verändert. Reprinted (adapted) with permission from [153]. Copyright 2022 American Chemical Society.

Laserfluenz von $50 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ kann keine signifikanten Veränderung des Spektrums beobachtet werden. Vermutlich ist diese Laserfluenz zu gering, um die Partikel ausreichend hoch zu erhitzen. Bei höheren Laserfluenzen ist dagegen mit ansteigender Anzahl an Laserpulsen die Bildung einer Schulter bei etwa 490 nm zu beobachten, welche der Bandkante von Cu_2O zugeordnet werden kann.^[152] Zusätzlich erfolgt ein Farbumschlag der kolloidalen Lösung von bräunlich zu gelblich. Mit weiter zunehmender Anzahl an Laserpulsen kommt es außerdem zu der Bildung einer Bande bei etwa 580 nm, welche aus der LSPR von Kupfernanopartikeln resultiert.^[51] Gleichzeitig kommt es zu einem weiteren Farbumschlag der kolloidalen Lösung von gelblich zu rötlich. Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit den XRD und TEM-SAED Daten überein (siehe Abbildungen 6.3 und 6.7).

Zusätzlich wurde die reduktive Phasenumwandlung ebenfalls mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Dabei wurden die typischen Bindungsenergiebereiche der Cu 2p und O 1s Orbitale betrachtet. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 6.10 dargestellt. Im Spektrum der Cu 2p Orbitale (Abbildung

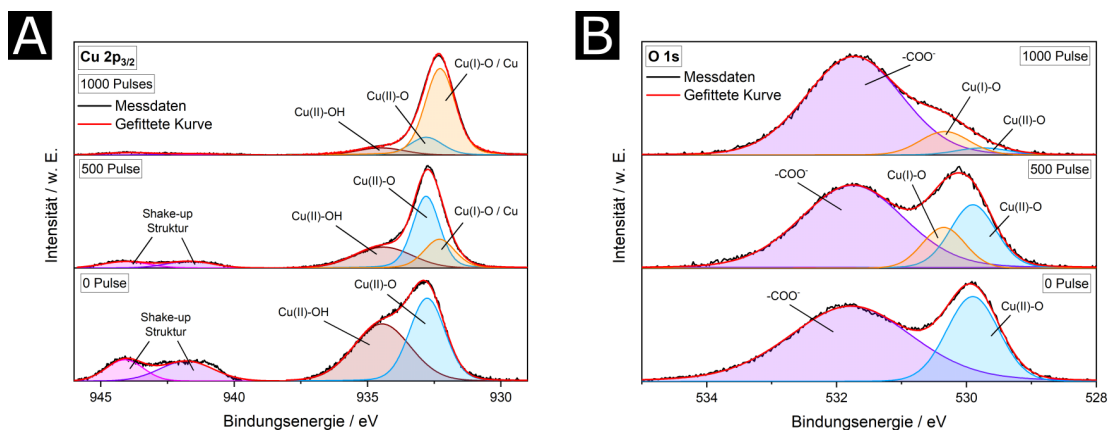


Abbildung 6.10: XPS Spektren der Energiebereiche von Cu 2p (A) und O 1s Orbitalen (B) bestätigen eindeutig eine reduktive Phasenumwandlung der CuO Nanopartikel. Übersetzt und leicht verändert. Reprinted (adapted) with permission from [153]. Copyright 2022 American Chemical Society.

6.10A) kann vor der Laserbehandlung die Hauptbande bei einer Bindungsenergie von 932,8 eV der Cu(II)-O Spezies und damit den CuO Nanopartikeln zugeordnet werden.^[155,156] Die Bande bei 934,5 eV resultiert aus der Cu(II)-OH Spezies und könnte von Kupferhydroxid als Zwischenprodukt der Partikelsynthese stammen.^[157] Zwei weitere Banden bei 940,0 eV und 946,0 eV können der *shake-up*-Struktur, welche typisch für Cu(II)-Verbindungen ist, zugeordnet werden.^[155,156] Während der Laserbehandlung kommt es zu einer Abnahme der zuvor Cu(II)-Spezies zugeordneten Banden. Gleichzeitig bildet sich eine neue Bande bei einer Bindungsenergie

von 932,3 eV, welche sowohl aus der Cu(I)-O als auch der Cu(O) Spezies resultieren könnte. Eine genauere Zuweisung ist aufgrund sehr ähnlicher Bindungsenergien nicht möglich.^[155,156] Diese Beobachtungen können durch die Auswertung der Messdaten des O 1s Orbitals (Abbildung 6.10B) bestätigt werden. Auch hier nimmt die Bande bei einer Bindungsenergie von 529,9 eV, welche ebenfalls aus der Cu(II)-O Spezies resultiert, während der Laserbehandlung ab und eine neue Bande bei 530,3 eV, welche der Cu(I)-O Spezies zugeordnet werden kann, nimmt mit zunehmender Anzahl an Laserpulsen zu. Gleichzeitig kommt es nach 1000 Laserpulsen zu der Abnahme beider zuvor genannten Banden der Cu(II)-O und Cu(I)-O Spezies, was auf eine weitere Umwandlung in elementares Kupfer hinweisen könnte.^[155,156] Die breite Bande bei einer Bindungsenergie von 531,8 eV, die auch nach der Laserbehandlung nahezu unverändert vorliegt, kann der Sauerstoffspezies der Carboxylatgruppe der Acetatliganden zugeordnet werden.^[158,159] Zusammenfassend weisen ebenfalls die XPS Daten auf eine reduktive Phasenumwandlung von CuO in Cu₂O und Cu hin und stimmen dabei sehr gut mit den TEM-SAED, XRD und UV-Vis Ergebnissen überein.

6.2.4 Untersuchung des Einflusses der umgebenden Atmosphäre sowie des umgebenden Mediums

Neben den Einfluss von Laserfluenz und Anzahl an Laserpulsen spielt ebenfalls der Einfluss der umgebenden Atmosphäre und des umgebenen Mediums eine entscheidende Rolle. Um diese Einflüsse anfänglich zu betrachten, soll zunächst die Luftatmosphäre der Küvette gegen eine Inert- (Argon) sowie eine Sauerstoffatmosphäre ausgetauscht werden. Hierzu wurden statt der Standard, gleich dimensionierte Küvetten jedoch mit einer Schraubkappe inkl. Septum genutzt, um optimale Bedingungen für die Experimente zu erhalten. Um die Lösung und die Atmosphäre mit Argon bzw. Sauerstoff zu sättigen, wurden die Partikellösungen in der Küvette vor der Bestrahlung für 30 Minuten mit dem jeweiligen Gas gespült. In beiden Experimenten, dargestellt in Abbildung 6.11, konnten äquivalente Hinweise über eine reduktive Phasenumwandlung gewonnen werden, wie bereits in analogen Experimenten in Luftatmosphäre (siehe Abbildungen 6.3 und 6.9). So konnte in den UV-Vis Spektren erneut die Bildung einer Schulter bei etwa 490 nm (Cu₂O) als auch einer LSPR-Bande bei etwa 580 nm (Cu) beobachtet werden.^[51,152] Gleichzeitig kommt es in den XRD Diffraktogrammen erneut zu einer Abnahme der für CuO charakteristischen Reflexe, sowie der Bildung und Zunahme von Reflexen, welche Cu₂O und Cu zugeordnet werden können. Dennoch können hier Hinweise gewonnen werden, dass die Phasenumwandlung in Argon- im Vergleich zur Laserbehandlung in Sauerstoffatmosphäre geringfügig schneller abläuft. Da während der reduktiven

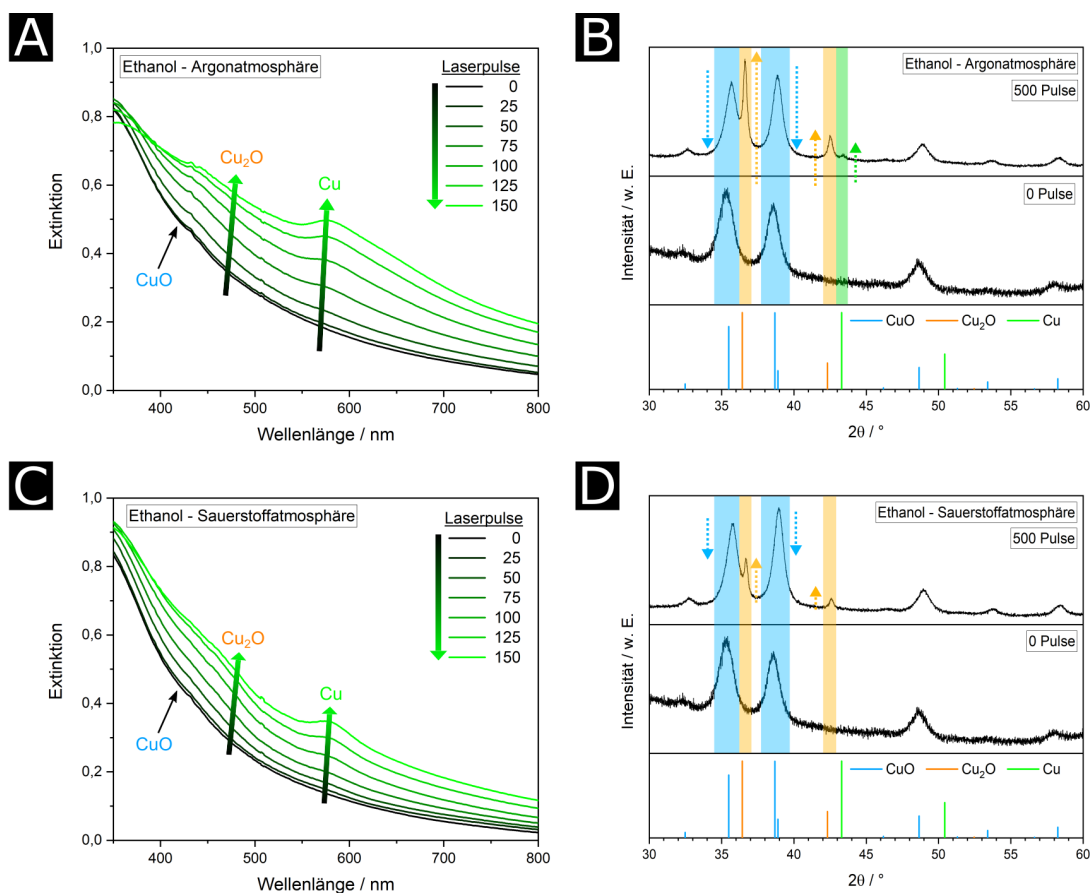


Abbildung 6.11: Die Laserbehandlung von zuvor mit Argon (A, B) oder Sauerstoff (C, D) durchspülten CuO Nanopartikellösungen führt in beiden Fällen zu der Bildung charakteristischer UV-Vis Banden und XRD Reflexe, die Cu₂O und Cu zugeordnet werden können. Die Aufnahme der UV-Vis Spektren erfolgte dabei senkrecht zur Laserstrahlrichtung über eine Weglänge von 10 mm, die Laserbestrahlung über eine verkürzte Weglänge von 4 mm. Übersetzt und leicht verändert. Reprinted (adapted) with permission from [153]. Copyright 2022 American Chemical Society.

Phasenumwandlung gegebenfalls Sauerstoff gebildet wird, würde eine Sättigung der Küvette mit Sauerstoff möglicherweise die Geschwindigkeit der Phasenumwandlung entsprechend beeinflussen. Damit entspricht die Beobachtung einer geringfügig schnelleren Phasenumwandlung in Inertatmosphäre den Erwartungen. Durch die Sättigung der Lösung und der Atmosphäre mit Sauerstoff, können keine Hinweise für eine eventuell mögliche Rückreaktion (Oxidation von Cu₂O oder Cu) beobachtet werden. Außerdem wurde der Einfluss des umgebenden Mediums betrachtet. Da Wärmetransportprozesse zwischen Partikeloberfläche und der flüssigen umgebenden Phase den Heizprozess entscheidend beeinflussen, wurde das Lösungsmittel Ethanol gegen Wasser ausgetauscht. Entgegen der Experimente mit Ethanol als Lösungsmittel, können während der Laserbehandlung in Wasser keinerlei Hinweise über ei-

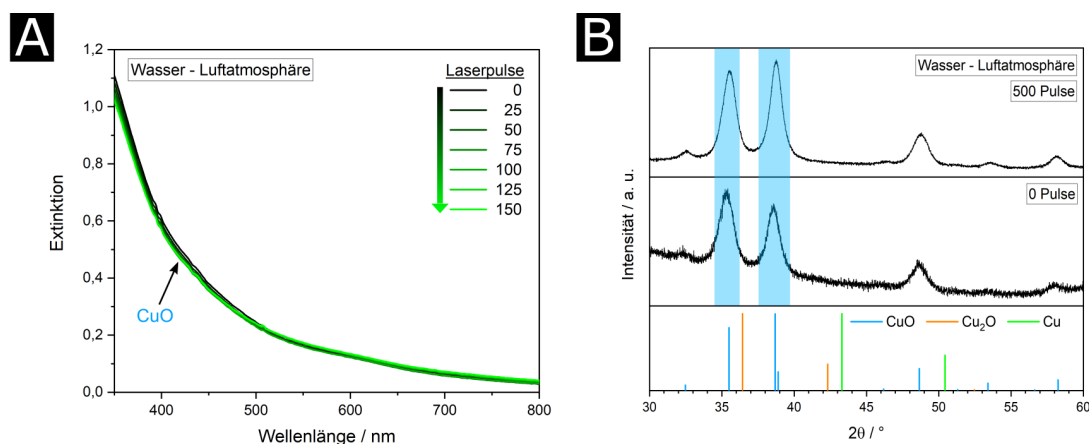


Abbildung 6.12: Die Laserbehandlung von CuO Nanopartikeln in Wasser führt weder im UV-Vis Spektrum (A) noch im XRD (B) zu signifikanten Hinweisen über die reduktive Bildung von Cu₂O und Cu Kristallphasen. Die Aufnahme der UV-Vis Spektren erfolgte dabei senkrecht zur Laserstrahlrichtung über eine Weglänge von 10 mm, die Laserbestrahlung über eine verkürzte Weglänge von 4 mm. Übersetzt und leicht verändert. Reprinted (adapted) with permission from [153]. Copyright 2022 American Chemical Society.

ne reduktive Phasenumwandlung von CuO Nanopartikeln gewonnen werden. Weder mittels UV-Vis Spektroskopie noch mittels XRD, dargestellt in Abbildung 6.12, können signifikanten Veränderungen beobachtet werden. Zusätzlich wurde hier ebenfalls eine Messreihe der hydrodynamischen Durchmesser mittels DLS vor und nach der Laserbehandlung bei zwei verschiedenen Laserfluenzen durchgeführt. Die erhaltenen Werte sind in Abbildung 6.13 dargestellt. Die ausführlichen Größenverteilungen sind ebenfalls dieser Arbeit angehängt (siehe Seite 161-162 für Details). Vor der Laserbehandlung konnten hydrodynamische Durchmesser im Bereich von 16-17 nm erhalten werden. Diese Werte liegen damit leicht unter den hydrodynamischen Durchmesser mit Ethanol als Lösungsmittel, jedoch weiterhin deutlich über den tatsächlichen Partikelgrößen, welche mittels TEM bestimmt wurden (Abbildung 6.2). Während der Laserbehandlung scheinen die Partikel jedoch im Vergleich zu den Experimenten mit Ethanol als Lösungsmittel (Abbildung 6.5) nicht zu wachsen. Mögliche Gründe hierfür könnten stärkere Kühleffekte durch eine erhöhte Wärmeleitfähigkeit des Wassers sein. Die Partikel werden in der Folge möglicherweise nicht mehr ausreichend oder nicht lange genug auf die benötigte Temperatur erhitzt. Möglicherweise sind die Partikel in Wasser kolloidal stabiler, was den Grad an Agglomeration reduzieren würde. Gleichzeitig wäre dies ein erneuter Hinweis auf die Notwendigkeit einer bestimmten Partikelgröße und der möglichen Existenz eines Größenschwellenwerts oberhalb von 16-17 nm. Abschließend könnte möglicherweise auch die Abwesenheit von Ethanol die Ursache für diese Beobachtung sein. Neben einer thermischen Zersetzung

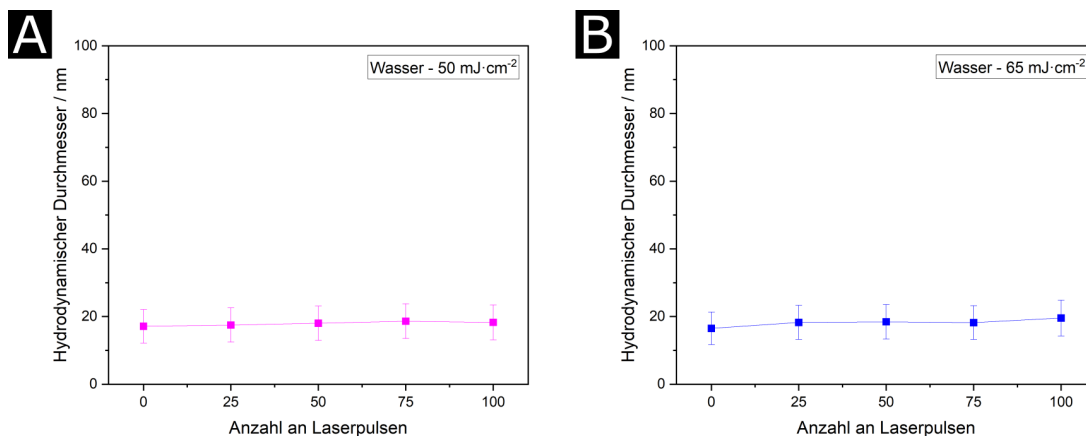


Abbildung 6.13: Während der Laserbehandlung der CuO Nanopartikel mit zwei unterschiedlichen Laserfluenzen ($50 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (A), $65 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (B)) ist keine signifikante Zunahmen des hydrodynamischen Durchmessers mit steigender Anzahl an Laserpulsen zu beobachten. Übersetzt und leicht verändert. Reprinted (adapted) with permission from [153]. Copyright 2022 American Chemical Society.

von CuO unter der Freigabe von Sauerstoff wären theoretisch ebenfalls alternative Reaktionsrouten denkbar. So könnte Ethanol selber oder, wie von SUEHARA *et al.* vorgeschlagen, mögliche thermische Zersetzungsprodukte des Lösungsmittels als Reduktionsmittel fungieren.^[52] Eine genauere Untersuchung dieses Zusammenhangs und die Erweiterung des experimentellen Datensatzes um weitere Lösungsmittel wäre ein interessanter nächster Schritt.

6.3 Laserinduzierte reduktive Phasenumwandlung von CuO Nanoflocken

Um den in Abschnitt 6.2.2 diskutierten Größenschwellenwert zu bestätigen, wurde die laserinduzierte reduktive Phasenumwandlung von CuO in Cu₂O und Cu ebenfalls an deutlich größeren CuO Nanoflocken als Ausgangspartikel betrachtet. Nanoflocken sind kolloidal stabile Agglomerate, die aus kleineren Kristalliten aufgebaut sind. Ein UV-Vis Spektrum dieser Partikel, sowie eine TEM-Aufnahme, sind in Abbildung 6.14 dargestellt. Sie weisen mit einer näherungsweise stäbchenförmigen Partikelform und einer mittleren Länge von $(141,2 \pm 13,8) \text{ nm}$, sowie einer mittleren Breite von $(43,1 \pm 4,8) \text{ nm}$ im Vergleich zu den anfänglich in diesem Kapitel untersuchten CuO Nanopartikel eine deutlich größere Partikelgröße auf (Abbildung 6.14A). Eine detaillierte Größenverteilung ist dem Anhang beigelegt (siehe Seite 158). Aufgrund ihrer optischen Eigenschaften (Abbildung 6.14B) sind auch diese Partikel gut für das Heizen mittels Laserbehandlung geeignet. So kann bei der Laserbehand-

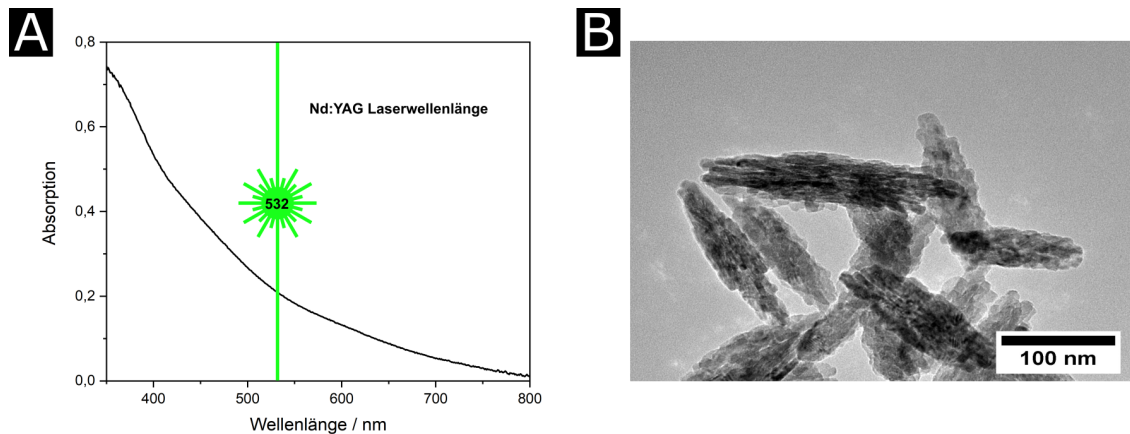


Abbildung 6.14: Die hergestellten CuO Nanoflocken zeigen für die Laserbehandlung mit 532 nm geeignete Absorptionseigenschaften (A). Die Aufnahme des UV-Vis Spektrums erfolgte dabei über eine Weglänge von 10 mm. Die Nanoflocken besitzen darüber hinaus eine näherungsweise stäbchenförmige Struktur mit einer im Vergleich zu den CuO Nanopartikel über dem diskutierten Größenschwellenwert liegenden Partikelgröße (B). Übersetzt und leicht verändert. Reprinted (adapted) with permission from [153]. Copyright 2022 American Chemical Society.

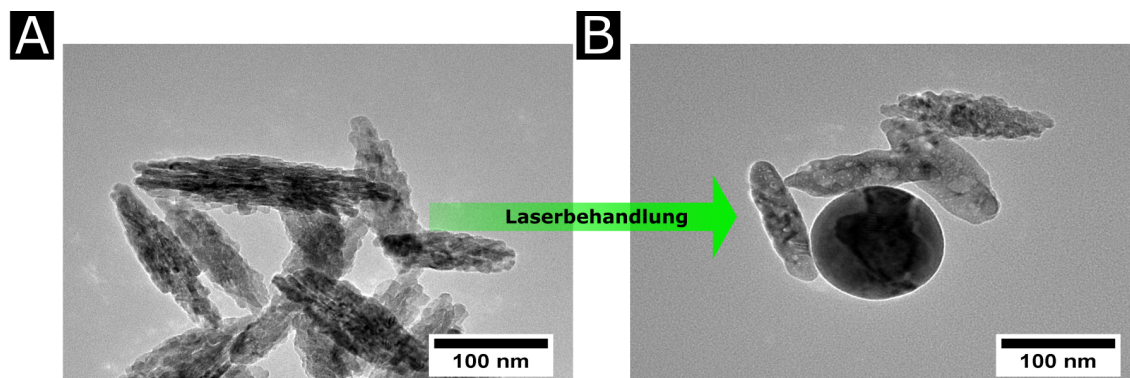


Abbildung 6.15: Die Laserbehandlung von kolloidal dispergierten CuO Nanoflocken (A) führt zum Schmelzen der Strukturen und der Bildung sphärischer Partikel (B). Übersetzt und leicht verändert. Reprinted (adapted) with permission from [153]. Copyright 2022 American Chemical Society.

lung dieser CuO Nanoflocken mittels TEM, dargestellt in Abbildung 6.15, ebenfalls ein laserinduzierter Schmelzprozess durch die Bildung von sphärischen Partikeln nachgewiesen werden. Darüber hinaus liegt die Partikelgröße der hier betrachteten Nanoflocken oberhalb des zuvor angenäherten Größenschwellenwerts für eine reduktive Phasenumwandlung der CuO- in die Cu₂O-Phase und elementares Kupfer, wodurch sie sehr gut für Vergleichsexperimente geeignet sind. Durch einen effizienteren Heizprozess sollten sie bereits bei einer deutlich reduzierten Anzahl an Laserpulsen vergleichbares Verhalten zeigen. Um dies ebenfalls optisch zu untersuchen,

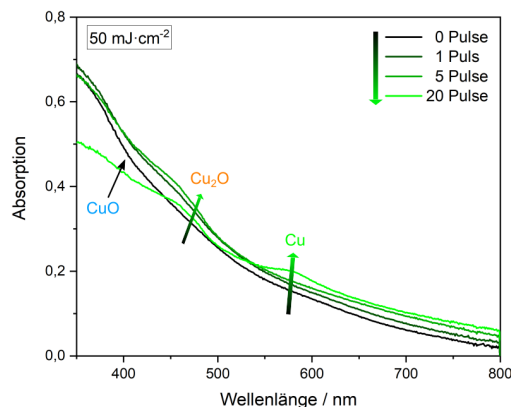


Abbildung 6.16: Die Laserbehandlung von kolloidal dispergierten CuO Nanoflocken führt im UV-Vis Spektrum bereits nach einer vergleichsweise geringen Laserfluenz und einer geringen Anzahl an Laserpulsen zu der Ausbildung einer für Cu₂O charakteristischen Schulter und Bildung einer Bande, welche der Cu-LSPR zugeordnet werden kann. Die Aufnahme der UV-Vis Spektren erfolgte dabei senkrecht zur Laserstrahlrichtung über eine Weglänge von 10 mm, die Laserbestrahlung über eine verkürzte Weglänge von 4 mm. Übersetzt und leicht verändert. Reprinted (adapted) with permission from [153]. Copyright 2022 American Chemical Society.

wurden vor und nach der Laserbehandlung erneut UV-Vis Spektren aufgenommen. Diese sind in Abbildung 6.16 dargestellt. Wie bei den Experimenten mit den kleineren CuO Nanopartikeln beobachtet, kommt es auch hier nach der Laserbestrahlung zu der Bildung einer für Cu₂O charakteristischen Schulter, sowie zu der Entwicklung einer Cu-LSPR-Bande. Allerdings kann diese Umwandlung im Vergleich zu den kleineren CuO Nanopartikeln (Abbildung 6.9) bereits bei geringerer Laserfluenz ($50 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$) und nach einer reduzierten Anzahl an Laserpulsen beobachtet werden. Zusätzlich wurden erneut XRD Messungen nach einer ansteigenden Anzahl an Laserpulsen, sowie eine anschließende SCHERRER-Auswertung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.17 dargestellt. Auch hier kann mit zunehmender Anzahl an Laserpulsen eine Abnahme der für CuO charakteristischen Reflexe und der gleichzeitigen Bildung und Zunahme von Reflexen, welche Cu₂O und Cu zugeordnet werden können, beobachtet werden. Im Vergleich zu den kleineren CuO Nanopartikeln (Abbildung 6.3) kann so ebenfalls bereits bei geringerer Laserfluenz und nach einer deutlich reduzierten Anzahl an Laserpulsen eine reduktive Phasenumwandlung beobachtet werden. So kommt es bereits nach einer Zahl von 10 Laserpulsen zur Bildung des für Cu₂O charakteristischen Reflex bei $36,4^\circ 2\theta$. Zum Vergleich, im Falle der kleineren CuO Nanopartikel ist eine Anzahl von etwa 400 Laserpulsen nötig. Zusätzlich wurden ebenfalls erneut die mittleren Größen der kristallinen Domänen

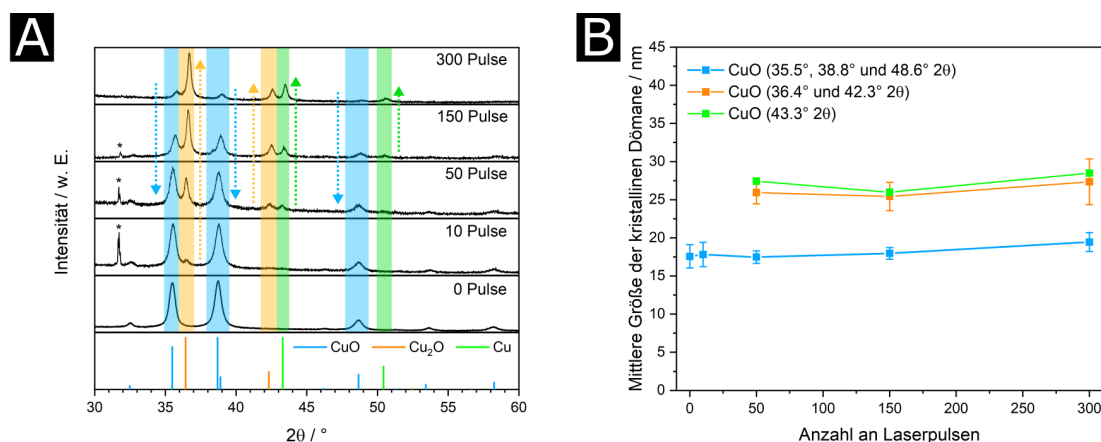


Abbildung 6.17: Die Laserbehandlung von CuO Nanoflocken führt im XRD zu der Bildung neuer Reflexe, welche Cu_2O und Cu zugeordnet werden können (A). Die SCHERRER-Auswertung zeigt auch in dem Fall der deutlich größeren Nanoflocken eine Zunahme der mittleren Größe der kristallinen Domänen (B). Übersetzt und leicht verändert. Reprinted (adapted) with permission from [153]. Copyright 2022 American Chemical Society.

nach SCHERRER bestimmt (siehe Abschnitt 4.3.4 für Details). Für die unbestrahlten CuO Nanoflocken wurde eine mittlere Kristallitgröße von 17,6 nm erhalten. Damit ist dieser Wert deutlich kleiner, als die tatsächliche Partikelgröße, welche mittels TEM erhalten wurde, was auf eine stark polykristalline Struktur hinweist. Dies kann mittels TEM-Aufnahmen bestätigt werden (Abbildung 6.14). Im Falle der Cu_2O - und Cu-Reflexe ist eine sinnvolle Auswertung erst ab 50 Laserpulsen möglich. Es ergeben sich Werte von 25-27 nm (Cu_2O) bzw. 27-29 nm (Cu). Damit sind die Werte ebenfalls deutlich kleiner, als die tatsächliche Partikelgröße (TEM), was erneut mit der stark polykristallinen Struktur begründet werden kann. Auch nach dem laserinduzierten Heizprozess und dem Wiedererstarren scheinen die Partikel erneut eine polykristalline Struktur auszubilden. Dennoch ist zu beobachten, dass die mittlere Kristallitgröße nach der Laserbehandlung leicht ansteigt. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die mittlere Größe der kristallinen Domänen vor der Laserbestrahlung erneut unterhalb und nach der Laserbehandlung oberhalb des im Rahmen dieses Kapitels diskutierten Größenschwellenwerts liegt. Zusammenfassend kann bestätigt werden, dass eine reduktive Phasenumwandlung von CuO Nanoflocken im Vergleich zu den deutlich kleineren CuO Nanopartikeln bereits bei niedrigerer Laserfluenz, sowie einer reduzierten Anzahl an Laserpulsen abläuft, was das Vorliegen eines größenabhängigen Schwellenwertes unterstützt.

6.4 Reduktive Phasenumwandlung kolloidaler CuO Nanopartikel als Einpulsprozess

Da die Phasenumwandlung bei CuO Nanoflocken bereits bei deutlich reduzierter Anzahl an Laserpulsen abläuft, stellt sich die Frage, ob die reduktive Phasenumwandlung von CuO Nanopartikeln oberhalb des angenäherten Größenschwellenwerts prinzipiell einen Einpulsprozess darstellt oder ob hier ebenfalls eine Akkumulation an Laserpulsen notwendig ist. Um diesen Aspekt genauer zu untersuchen, wurde je eine Partikelprobe der kleineren CuO Nanopartikel (Abbildung 6.2), sowie der grö-

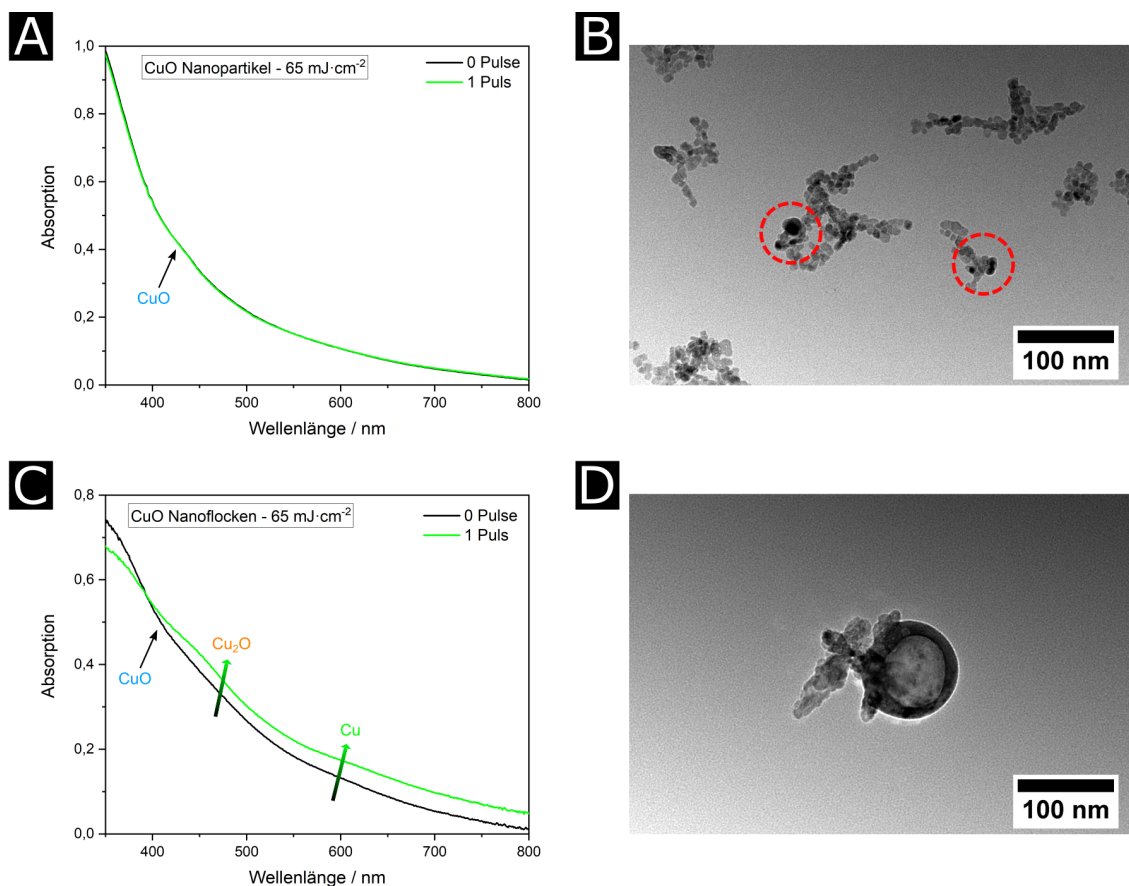


Abbildung 6.18: Unter dem hier diskutierten Größenschwellenwert einer reduktiven Phasenumwandlung liegende CuO Nanopartikel zeigen nach einem einzigen Laserpuls keine Hinweise auf die Bildung von Cu₂O oder Cu Kristallphasen (A, B). Ausschließlich bei den deutlich größeren Nanoflocken, welche oberhalb des Größenschwellenwerts liegen, können Hinweise für eine reduktive Phasenumwandlung beobachtet werden (C, D). Die Aufnahme der UV-Vis Spektren erfolgte dabei senkrecht zur Laserstrahlrichtung über eine Weglänge von 10 mm, die Laserbestrahlung über eine verkürzte Weglänge von 4 mm. Übersetzt und leicht verändert. Reprinted (adapted) with permission from [153]. Copyright 2022 American Chemical Society.

ßen CuO Nanoflocken (Abbildung 6.14) mit einem einzigen Laserpuls bestrahlt und mittels TEM und UV-Vis Spektroskopie vor und nach der Laserbehandlung analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.18 dargestellt. Es zeigt sich, dass im UV-Vis-Spektrum im Falle der Nanoflocken, welche oberhalb des Größenschwellenwerts von 23-29 nm liegen, bereits nach einem einzigen Laserpuls die Bildung einer für Cu₂O charakteristischen Schulter, sowie erste Hinweise auf eine Cu-LSPR-Bande zu beobachten sind. Zusätzlich ist im TEM deutlich ein zusammengeschmolzener Partikel weit oberhalb des Größenschwellenwerts zu erkennen. Im Gegensatz zu den CuO Nanoflocken, zeigen die CuO Nanopartikel nach der Laserbestrahlung mit einem Einzelpuls keinerlei Hinweise auf einen erfolgreichen Heizprozess bzw. einer erfolgreichen reduktiven Phasenumwandlung. Eventuell sind in der TEM-Aufnahme erste Stadien einer Agglomeration bzw. des Zusammenschmelzens zu erkennen (rote Kreise in Abbildung 6.18B). Dies beweist, dass die reduktive Phasenumwandlung für Partikel oberhalb des Größenschwellenwerts prinzipiell einen Einpulsprozess darstellt. Gleichzeitig zeigen die lediglich schwach ausgeprägten Signale der Cu₂O- und Cu-Phasen allerdings auch, dass eine erhöhte Anzahl von Laserpulsen notwendig ist, um größere Ausbeuten zu erzielen bzw. um größere Teile der Partikel umzuwandeln. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass in der Anfangsphase dieses Prozesses nicht das gesamte Partikel umgewandelt wird, sondern dass eher Partikel mit mehreren Kristalldomänen unterschiedlicher Phasen entstehen. Diese Vermutung wird durch die TEM-SAED-Aufnahmen (Abbildung 6.7) bestätigt, da hier dem Beugungsmuster entweder ausschließlich CuO Reflexe oder alle drei Phasen zugeordnet werden konnte. Es konnten keine phasenreinen Cu₂O- oder Cu-Partikel nachgewiesen werden.

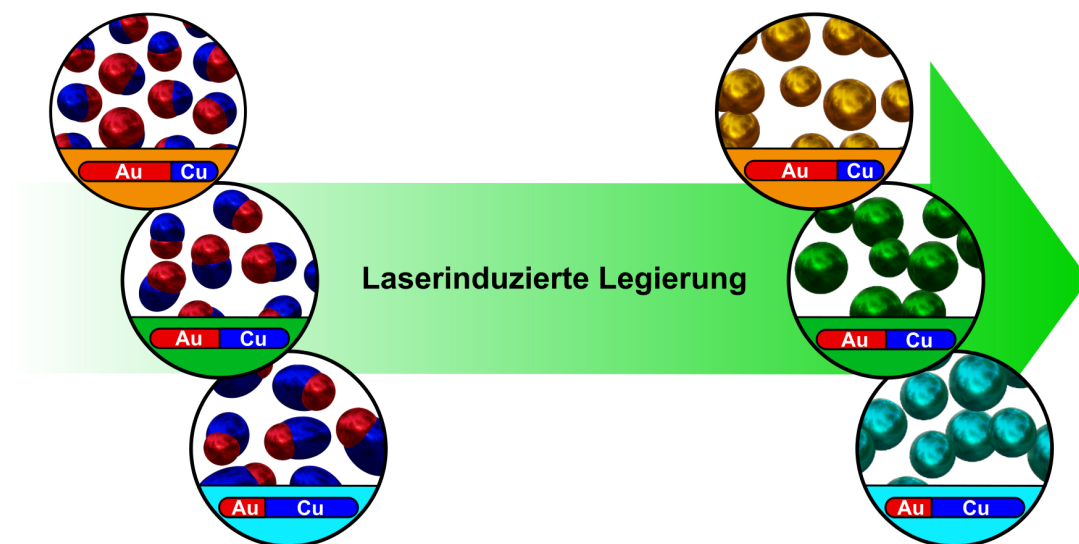
6.5 Zusammenfassung

Zusammenfassend wurden zwei Arten von CuO Partikeln hergestellt, kleinere sphärische CuO Nanopartikel mit einer mittleren Partikelgröße von $(8,2 \pm 1,3)$ nm und größere näherungsweise stäbchenförmige CuO Nanoflocken mit einer mittleren Länge von $(141,2 \pm 13,8)$ nm und einer mittleren Breite von $(43,1 \pm 4,8)$ nm. Beide kolloidalen Partikel liegen phasenrein in der CuO-Phase vor. Nach der Laserbehandlung mit einer Wellenlänge von 532 nm kann in beiden Fällen eine reduktive Phasenumwandlung nachgewiesen werden, welche mittels XRD, UV-Vis Spektroskopie und XPS verfolgt werden kann. Zusätzlich konnte eine Abhängigkeit der Phasenumwandlung von der Partikelgröße, sowie mittels TEM-SAED ein Größenschwellenwert für eine erfolgreiche Umwandlung im Bereich von 23-29 nm genähert und mittels SCHERRER-Auswertung bestätigt werden. Mögliche Gründe für diesen Schwellen-

wert könnten sowohl der Heiz- als auch der Kühlprozess darstellen. So nimmt die Heizeffizienz mit steigender Partikelgröße zu und der Einfluss der Kühleffekte ab, was es ermöglicht höhere Temperaturen zu erreichen. Gleichzeitig könnte die Bildung von Nanobläschen diese Effekte durch den Aufbau einer thermischen Barriere verstärken. Außerdem konnte gezeigt werden, dass es sich bei der laserinduzierten reduktiven Phasenumwandlung von CuO Partikeln prinzipiell um einen Einpulsprozess handelt, sofern die Partikelgröße oberhalb des Größenschwellenwerts liegt. Ansonsten ist zunächst eine initiale Wachstumsphase der Partikel notwendig. Abschließend konnten ebenfalls Hinweise über den Einfluss der Umgebung der Partikel gewonnen werden. So zeigte sich in Inert- statt Sauerstoffatmosphäre eine leicht erhöhte Reduktionsgeschwindigkeit. Auch das umgebende flüssige Medium scheint einen entscheidenden Einfluss auf die reduktive Phasenumwandlung zu besitzen. Durch einen Austausch des Lösungsmittels von Ethanol zu Wasser konnte ein Ausbleiben einer laserinduzierten Phasenumwandlung bewirkt werden, was neben einer erhöhten Wärmeleitfähigkeit und der möglichen Zunahme an Kühleffekten, ebenfalls durch eine Zunahme der kolloidalen Stabilität und dem Ausbleiben eines Partikelwachstums hervorgerufen werden könnte. Außerdem wäre es denkbar, dass Ethanol oder mögliche thermische Zersetzungsprodukte des Lösungsmittels als Reduktionsmittel der Reaktion fungieren könnten. Der Inhalt dieses Kapitels wurde in der Zeitschrift *The Journal of Physical Chemistry C* des Verlages ACS veröffentlicht.^[153]

Laserinduzierte Zusammensetzungskontrolle der Legierungsbildung von Au-Cu Heteronanopartikeln

7



Kapitelinhalt

7.1	Theoretische Betrachtung der Wechselwirkungen von Gold- und Kupfernanopartikeln mit Licht	92
7.2	Nasschemische Synthese von Au-Cu Heteronanopartikeln	94
7.3	Laserinduzierte Legierungsbildung von Au-Cu Nanolegierungen	96
7.4	Kontrolle der Zusammensetzung	109
7.5	Zusammenfassung	111

Ziele dieses Kapitels

In diesem Kapitel soll die Möglichkeit einer laser-induzierten Legierungsbildung kolloidaler Heteronanopartikel untersucht werden. Neben der Möglichkeit und der Identifizierung möglicher Einflussfaktoren, soll ebenfalls die Zusammensetzung der finalen Nanolegierung gezielt kontrolliert werden. Gerade letzteres ist oftmals schwierig zu erreichen. So sind nasschemische Verfahren sehr gut für die Herstellung komplexer Systeme mit exakt einstellbaren Metallverhältnissen geeignet. Jedoch ist die Bildung einer homogenen Legierung vor allem bei Metallpräkursoren mit unterschiedlichen Redoxpotentialen ein großes Problem. Ähnliche Redoxpotentiale sind allerdings die Grundvoraussetzung einer erfolgreichen Co-Reduktion verschiedener Metalle und der Bildung einer homogenen Legierung. Laserverfahren dagegen sind hervorragend für die Bildung einer homogen verteilten Legierung geeignet. Jedoch ist hier die Kontrolle der Zusammensetzung eher schwierig. Um die Stärken beider Ansätze zu nutzen, soll im Folgenden eine Kombination aus nasschemischer Synthese mit anschließender Laserbehandlung untersucht werden. So sollen zunächst mittels nasschemischer Synthese Au-Cu Heteronanopartikel hergestellt werden. Das Verhältnis von Gold zu Kupfer bzw. die Größe von Kupferdomänen auf gleichbleibenden Goldnanopartikeln lässt sich hierbei durch unterschiedliche Mengen an Kupferpräcursor während der Aufwuchssynthese gut kontrollieren. Die anschließende Laserbehandlung soll die Metalldomänen durch selektives plasmonisches Heizen der Metalle unter der Bildung einer homogenen Legierung zusammenschmelzen. Der Schmelzprozess soll dabei isochor ablaufen, wodurch das Verhältnis von Gold zu Kupfer erhalten bleibt. Eine Mischung aus Gold- und Kupfernanopartikeln soll zusätzlich als Referenz ohne direkten Partikelkontakt dienen.

7.1 Theoretische Betrachtung der Wechselwirkungen von Gold- und Kupfernanopartikeln mit Licht

Um den Heizprozess von Gold- und Kupferdomänen zunächst theoretisch zu betrachten, wurden erneut Berechnungen auf Grundlage der MIE-Theorie durchgeführt. Hierzu wurden aufgrund der hohen Komplexität entsprechender Berechnung von Heteropartikeln lediglich einzelne Gold und Kupfernanopartikel betrachtet und verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Dabei wurde die Absorptionseffizienz Q_{abs} sowohl bei einer definierten Partikelgröße von 40 nm gegen die Wellenlänge (Abbildung 7.1A), als auch bei einer definierten Wellenlänge von 532 nm gegen die Partikelgröße aufgetragen (Abbildung 7.1B). Die Berechnungen zeigen, dass sowohl Gold- als auch Kupfernanopartikel im Bereich der Laserwellen-

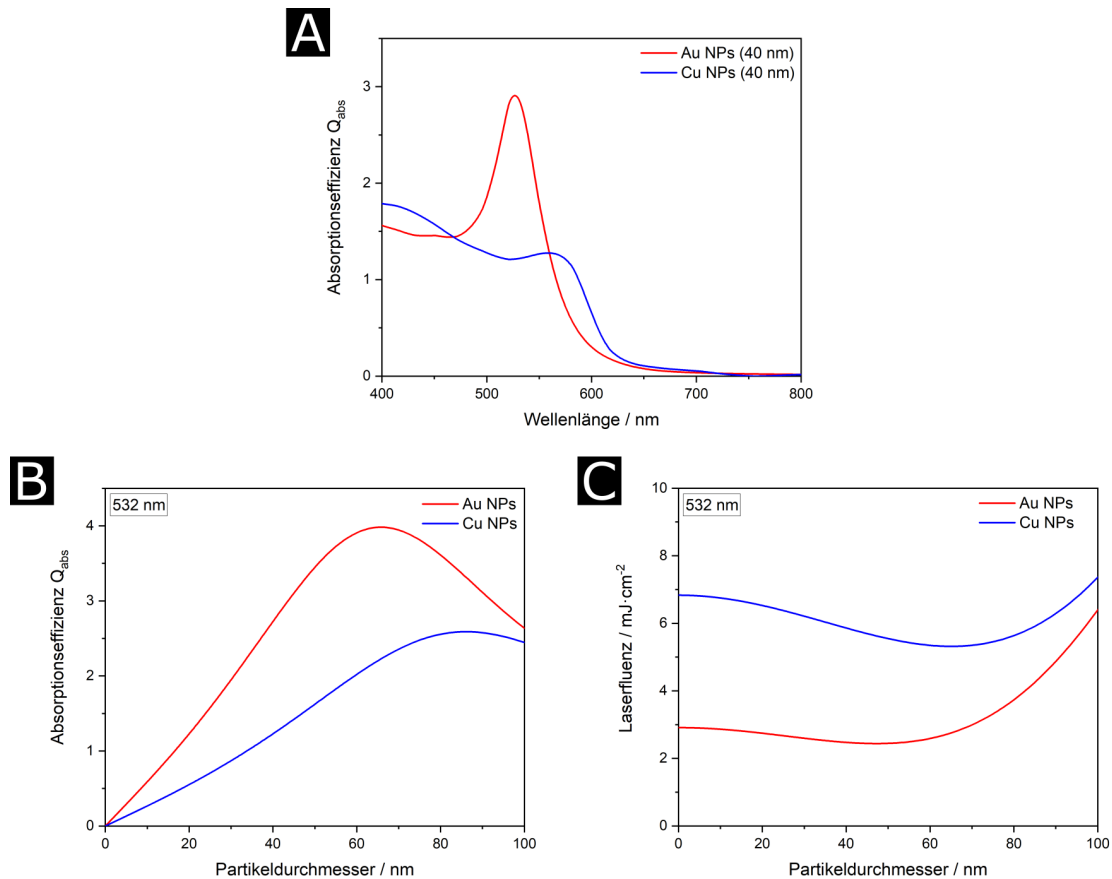


Abbildung 7.1: Mie Berechnungen von Gold- und Kupfernanopartikeln zeigen im Bereich der Laserwellenlänge bei 532 nm eine hohe Absorptionseffizienz (A, B), wodurch theoretisch eine benötigte Laserfluenz unterhalb von $10 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ für eine Erhitzung der Partikel bis zum Schmelzpunkt resultiert (C). Übersetzt und leicht verändert aus [160].

länge eine hohe Absorptionseffizienz aufweisen, wodurch sie sehr gut für die Laserbehandlung mit einer Laserwellenlänge von 532 nm geeignet sind. Im Partikelgrößenbereich unterhalb von 50 nm zeigen Gold- im Vergleich zu Kupfernanopartikel eine etwa doppelt so hohe Absorptionseffizienz, was vermuten lässt, dass die Au-Cu Heteronanopartikel primär über die Golddomäne geheizt werden. Zusätzlich wurde über das HME-Modell die benötigte Laserfluenz abgeschätzt, um die Partikel bis zum Schmelzpunkt zu erhitzen (siehe Abschnitt 4.3.1). Auch hier zeigt sich, dass das Heizen von Gold- im Vergleich zu Kupfernanopartikeln theoretisch aufgrund der höheren Absorptionseffizienz eine geringere Laserfluenz benötigt (Abbildung 7.1B). Erneut sei an dieser Stelle erwähnt, dass es sich hierbei um eine einfache Näherung der Laserfluenz handelt und Faktoren wie Kühleffekte während des Heizprozesses und die Charakteristika des Lasersystems vernachlässigt wurden. Um eine ausreichend hohe Ausbeute zu ermöglichen wurden die Partikel in diesem Kapitel mit einer Laserfluenz von $20 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ bestrahlt.

7.2 Nasschemische Synthese von Au-Cu Heteronanopartikeln

Im ersten Schritt wurden nasschemisch Au-Cu Heteronanopartikel, sowie eine Mischung aus Gold- und Kupfernanopartikeln nach dem Prozedere in Abschnitt 4.1.6 hergestellt. Die synthetisierten Nanopartikel sind in Abbildung 7.2 dargestellt. Durch den unterschiedlichen Kontrast der Metalldomänen ist die Heterostruktur deutlich

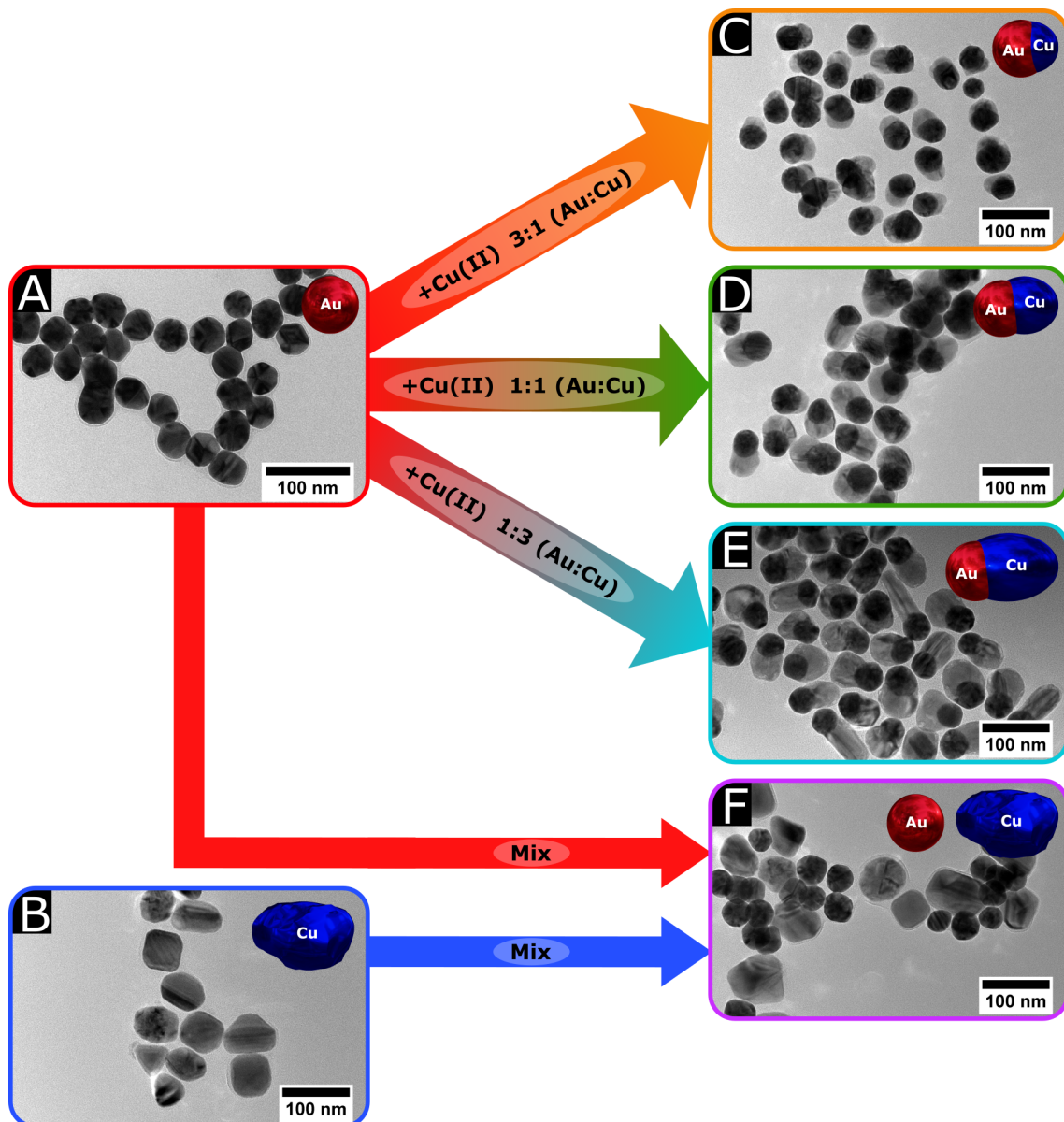


Abbildung 7.2: TEM-Aufnahme der hergestellten Gold- und Kupfernanopartikel (A, B), sowie der nach Aufwachsen von Kupferdomänen auf Goldpartikel erhaltenen Au-Cu Heteronanopartikel mit ansteigender Größe der Kupferdomäne (C-E) und einer einfachen Mischung aus Gold- und Kupfernanopartikeln als Referenz (F). Übersetzt und leicht verändert aus [160].

zu erkennen. Die Goldpartikel erscheinen aufgrund ihrer höheren Dichte dunkler. Die hergestellten Goldnanopartikel weisen dabei eine mittlere Partikelgröße von $(39,9 \pm 3,5)$ nm auf. Durch die Variation der Menge an Kupferpräkursor kann die Größe der Kupferdomänen gesteuert werden. Es wurden Au-Cu Heteropartikel mit drei unterschiedlichen Gold-Kupfer-Verhältnissen synthetisiert (3:1, 1:1 und 1:3). Die Größe der Kupferdomänen ist dabei aufgrund der anisotropischen Form nicht einfach zu bestimmen. Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurde die dickste Stelle der Kupferdomänen vermessen. So ergeben sich mittlere Kupferdomänengrößen von $(13,9 \pm 3,2)$ nm (3:1 Au:Cu), $(26,7 \pm 6,0)$ nm (1:1 Au:Cu) und $(35,1 \pm 12,1)$ nm (1:3 Au:Cu). Detaillierte Größenverteilungen sind dem Anhang beigelegt (siehe Seite 163-166). Wie bereits in Abschnitt 7.1 theoretisch diskutiert und aufgrund der typischen Positionen der Gold- und Kupfer-LSPR-Maxima erwartet, zeigen sowohl Gold- und Kupfernanopartikeln, als auch die Au-Cu Heteropartikel im Bereich der Laserwellenlänge sehr gute Absorptionseigenschaften, wodurch sie für das Heizen mittels Laserstrahlung geeignet sind. Entsprechende UV-Vis Spektren sind in Abbildung 7.3 dargestellt.

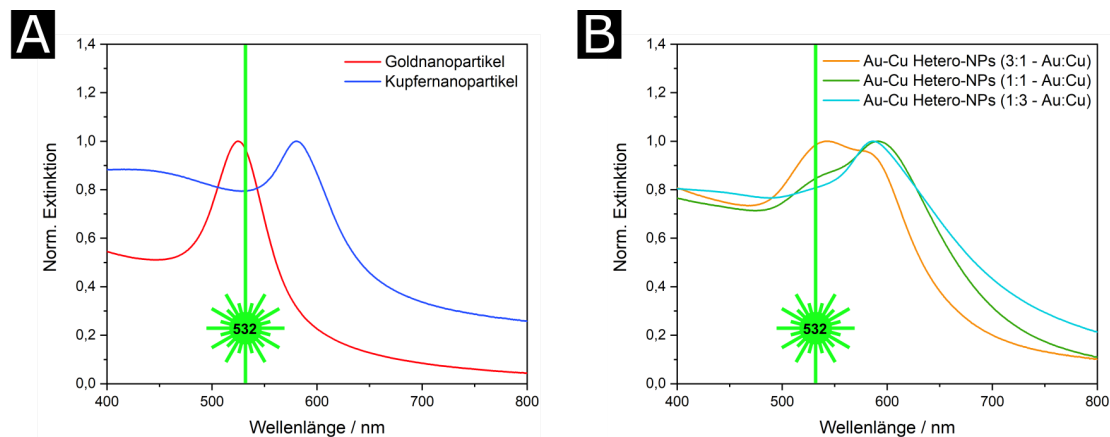


Abbildung 7.3: Sowohl Gold- und Kupfernanopartikel (A), als auch alle Au-Cu Heteronanopartikel mit unterschiedlichen Gold-Kupfer Verhältnissen eignen sich aufgrund ihrer Absorptionseigenschaften im Bereich der Laserwellenlänge von 532 nm sehr gut für laserinduzierte Heizprozesse. Die Aufnahme der UV-Vis Spektren erfolgte dabei über eine Weglänge von 10 mm.

7.3 Laserinduzierte Legierungsbildung von Au-Cu Nanolegierungen

7.3.1 Untersuchung der laserinduzierten Legierungsbildung mittels elektronenmikroskopischer Verfahren

Im zweiten Schritt wurden die Au-Cu Heteronanopartikel und die Mischung aus Gold- und Kupfernanopartikeln mit einem Nanosekunden Nd:YAG Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm bestrahlt. Nach zehn Laserpulsen bei einer Laserfluenz von $20 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ ist eine deutliche Veränderung der Heteropartikel zu beobachten. TEM-Aufnahmen sind in Abbildung 7.4 dargestellt. Nach der Laserbehandlung liegen in allen Fällen sphärische Einzelpartikel vor. Die Heterostruktur ist verschwunden, was auf eine Fusion der Metalldomänen und eine Legierungsbildung während der Laserbestrahlung hinweist. Eine Fusion der Metalldomänen ist aufgrund der Mischbarkeit von Gold und Kupfer bei einer Erhitzung über den Schmelzpunkt nach Wiedererstarren zu erwarten. Das Volumen der Partikel nach der Laserbehandlung entspricht in etwa der Summe der Volumina aus Gold- und Kupferdomäne, was auf einen isochoren Schmelzprozess hinweist. Ein Wachstum, was beispielsweise in Kapitel 6 nach der Laserbestrahlung von CuO Nanopartikeln und in einigen Publikationen über LML-Prozesse beobachtet wurde^[44,154], ist hier nicht zu erkennen. Dies könnte möglicherweise aus einer hohen kolloidalen Stabilität, sowie einer geringen Laserfluenz und Anzahl an Laserpulsen resultieren. Im Gegensatz dazu ist nach der Laserbehandlung der Mischung aus Gold- und Kupfernanopartikeln keine Fusion der Metallpartikel und in der Folge keine Legierungsbildung zu beobachten. Um die Bildung einer Nanolegierung genauer zu untersuchen, wurden TEM-EDX Mappings (Energiedispersive Röntgenspektroskopie, EDX engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*) einer Au-Cu Heteropartikelprobe, sowie der Mischung aufgenommen. Aufgrund der Zeit und Kosten dieses Mappings und der Erwartung äquivalenten Verhaltens aller drei Heteropartikelproben, wurde die Au-Cu Heteropartikel mit der größten Kupferdomäne für eine maximale Sichtbarkeit des Legierungsprozesses ausgewählt. Die Mischung aus Gold- und Kupfernanopartikeln soll erneut als Referenz für Partikel ohne direkten Partikelkontakt dienen. Die TEM-EDX Mappings der Heteropartikelprobe sind in Abbildung 7.5, die der Mischung in Abbildung 7.6 dargestellt. Gold wird dabei in roter, Kupfer in blauer Farbe dargestellt. Vor der Laserbehandlung liegen die Gold- und Kupfersignale deutlich getrennt voneinander vor. Im Falle der Au-Cu Heteropartikel (Abbildung 7.5A-D) ist eindeutig die Heterostruktur, im Falle der Mischung (Abbildung 7.6E-H) die einzelnen Gold- und Kupferpartikel zu erkennen. Der leicht blaue Hintergrund (Kupfersignale) an den Positionen der Goldsignale resultiert aus

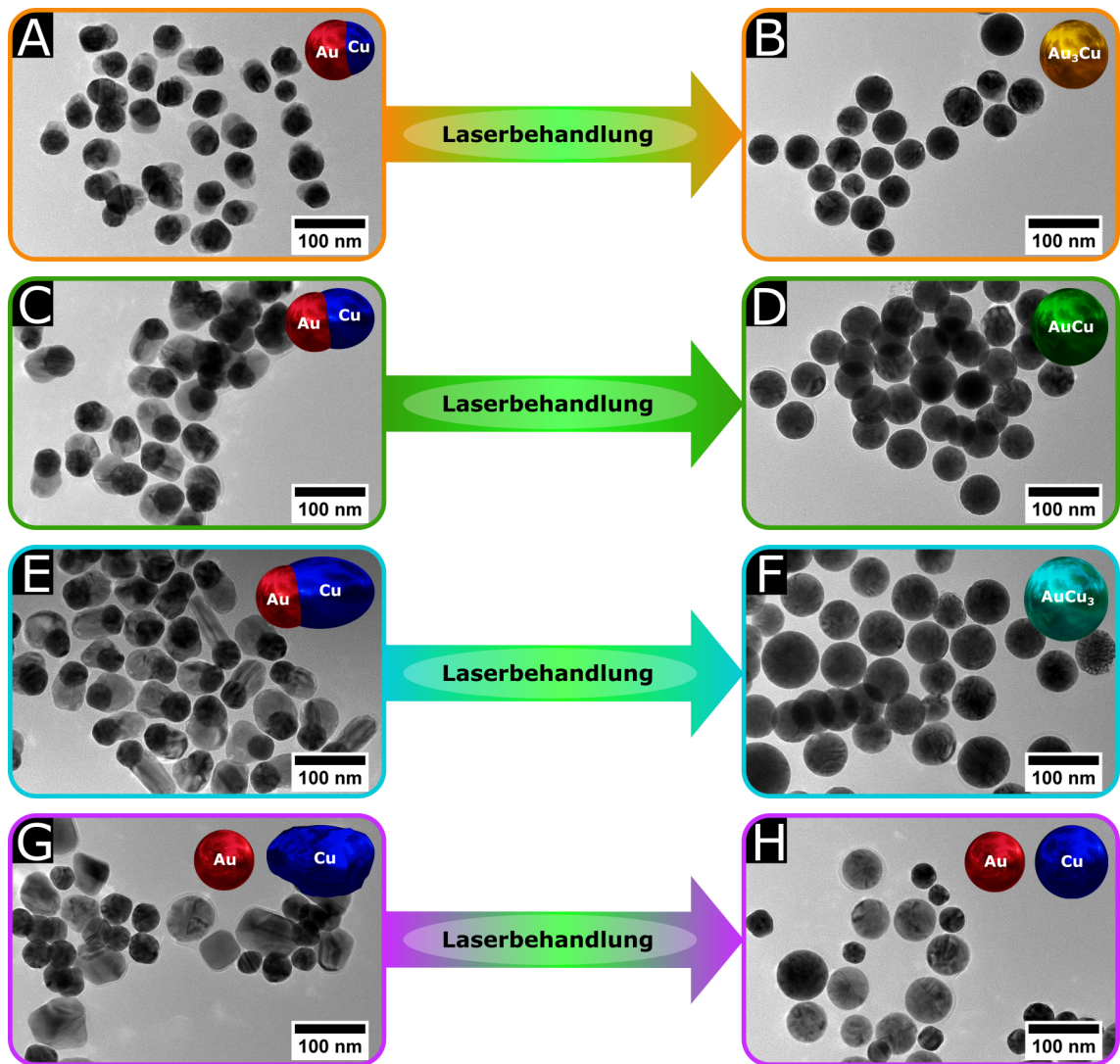


Abbildung 7.4: Die Laserbehandlung von Au-Cu Heteropartikel führt bei allen Au:Cu-Verhältnissen zu einer Umwandlung der Heterostruktur in sphärische Legierungsnanopartikel (A-F). Dagegen führt die Laserbehandlung einer Mischung aus Gold- und Kupfernanopartikel ohne direkten Partikelkontakt zu keiner Bildung einer Nanolegierung (G-H). Übersetzt und leicht verändert aus [160].

apparativ bedingten Störstrahlen (Kupferbauteile innerhalb des Elektronenmikroskops), die an den Goldpartikeln gestreut werden. Nach der Laserbehandlung der Au-Cu Heteronanopartikel (Abbildung 7.5A-D) sind beide Signale, sowohl Gold als auch Kupfer, gleichmäßig über das gesamte Partikel hinweg verteilt, was die Bildung von gleichmäßig verteilten Au-Cu-Nanolegierungen anzeigt. Im Gegensatz dazu liegen beide Metalle im Falle der Mischung aus Gold- und Kupfernanopartikeln weiterhin getrennt voneinander vor (Abbildung 7.6E-H). Dies beweist, dass bei der Legierungsbildung mittels LML-Prozess im Gegensatz zu LAL- und LFL-Prozessen^[74–81] ein direkter Partikelkontakt notwendig ist.

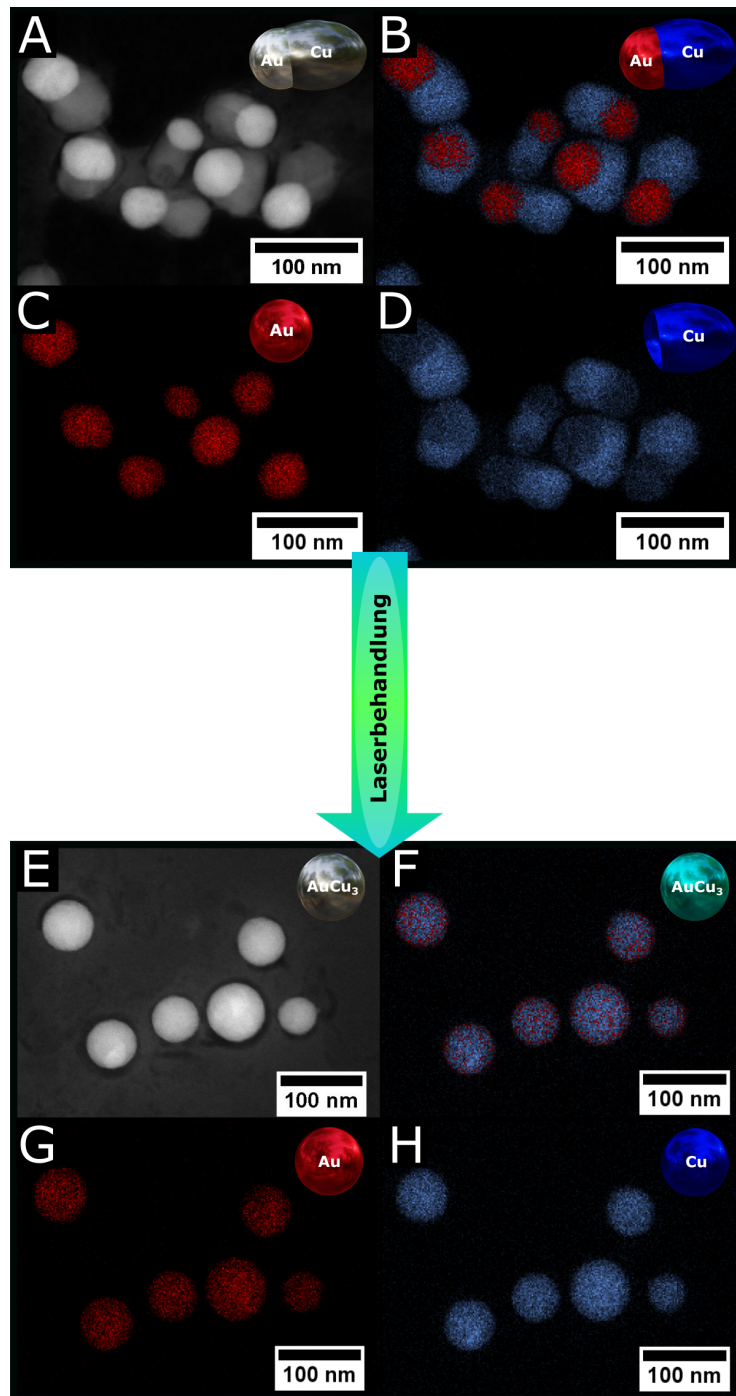


Abbildung 7.5: TEM-EDX Aufnahmen der laserinduzierten Legierungsbildung von Au-Cu Heteropartikeln: STEM-Aufnahme (A, F), EDX Mapping (Gold (rot) und Kupfer (blau), B, F), sowie die Einzelsignale: Gold: (C, G) und Kupfer: (D, H). Übersetzt und leicht verändert aus [160].

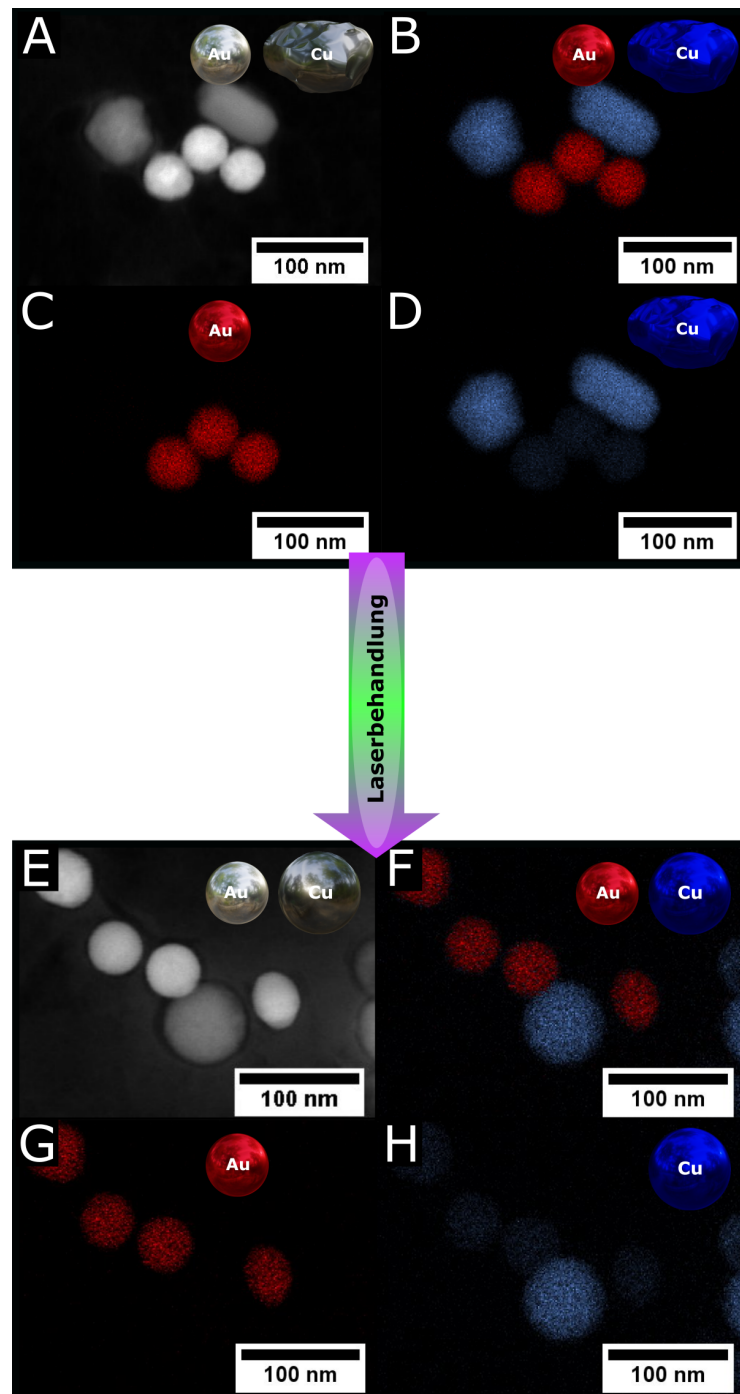


Abbildung 7.6: TEM-EDX Aufnahmen des Ausbleibens der Legierungsbildung im Falle einer Mischung aus Gold- und Kupfernanopartikeln: STEM-Aufnahme (A, F), EDX Mapping (Gold (rot) und Kupfer (blau), B, F), sowie die Einzelsignale: Gold: (C, G) und Kupfer: (D, H). Übersetzt und leicht verändert aus [160].

7.3.2 Untersuchung der laserinduzierten Legierungsbildung mittels Röntgenverfahren (XRD & XPS)

Die Bildung von Au-Cu-Nanolegierungen wurden ebenfalls mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Entsprechende Diffraktogramme der drei Au-Cu Heteropartikel und der Mischung aus Gold- und Kupfernanopartikeln vor und nach der Laserbehandlung sind in Abbildung 7.7 dargestellt. Vor der Laserbehandlung der Au-Cu Heteronanopartikel und der Mischung aus Gold- und Kupfernanopartikeln können alle Reflexe eindeutig elementarem Gold ($38,2^\circ 2\theta$, $44,4^\circ 2\theta$, $64,7^\circ 2\theta$, $77,7^\circ 2\theta$) oder Kupfer ($43,5^\circ 2\theta$, $50,6^\circ 2\theta$, $74,3^\circ 2\theta$) zugeordnet werden. Nach der Laserbestrahlung der Mischung aus Gold- und Kupfernanopartikeln (Abbildung 7.7D) kann eine leichte Veränderung der Intensitäten der Reflexe beobachtet werden. Dies ist auf eine

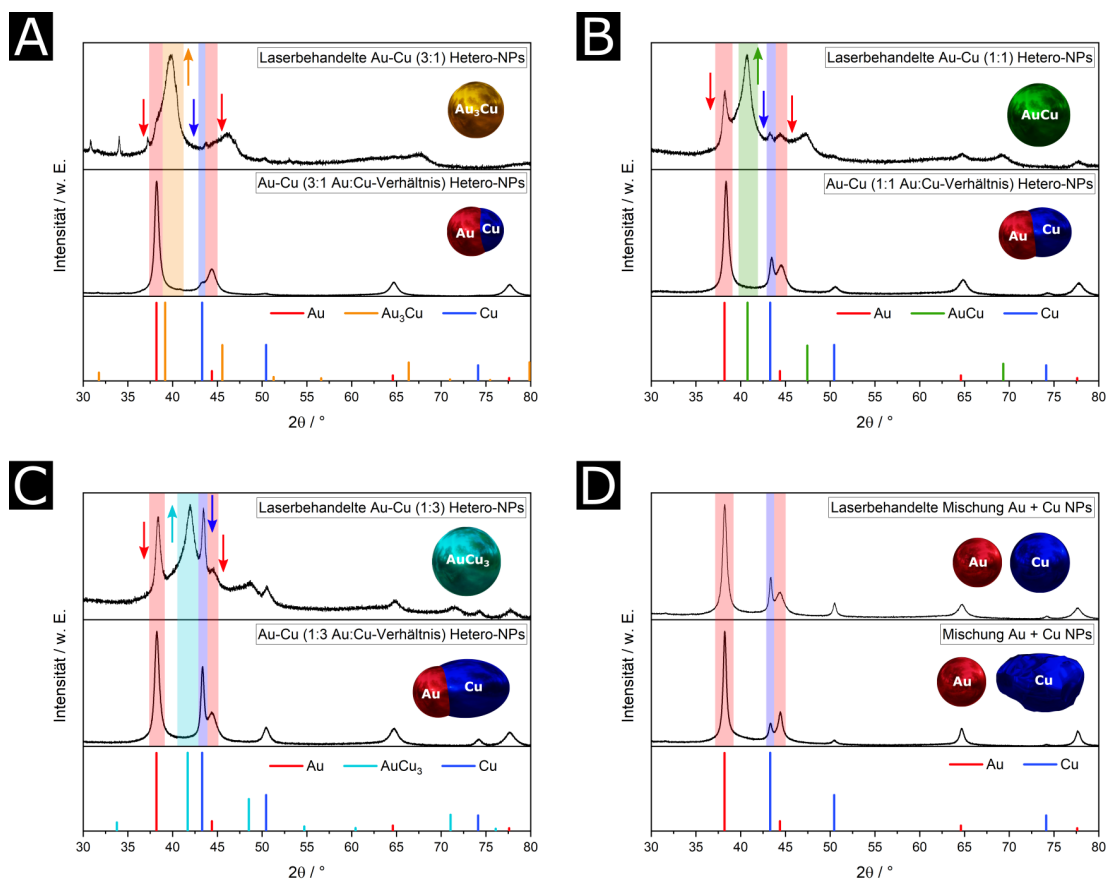


Abbildung 7.7: XRD Diffraktogramme der laserinduzierten Legierungsbildung. Die Laserbehandlung führt im Falle der Au-Cu Heteronanopartikel zu einer Abnahme der Intensitäten der typischen Reflexe von Gold und Kupfer und zu einer Bildung neuer Reflexe zwischen beiden Metallreflexen. Die genaue Position hängt von dem Au:Cu-Verhältnis der Heteropartikel ab (A-C). Im Gegensatz führt die Laserbehandlung einer Mischung aus Gold- und Kupfernanopartikel nicht zu der Bildung neuer Reflexe (D). Übersetzt und leicht verändert aus [160].

Umformung der Partikel als Folge der Erhitzung und des Schmelzvorgangs zurückzuführen. Dennoch sind weiterhin alle Reflexe eindeutig Gold- und Kupfer zuzuordnen. Im Falle der Laserbehandlung der Au-Cu Heteronanopartikel kann dagegen ein anderes Verhalten beobachtet werden. Während der Laserbehandlung kommt es zu einer Abnahme der Intensität der Gold und Kupfer zugeordneten Reflexe und zu einer Bildung neuer Reflexe zwischen der für Gold und Kupfer typischen Positionen. Die neu gebildeten Reflexe können eindeutig Gold-Kupfer-Legierungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen zugeordnet werden (Au_3Cu : $39,8^\circ 2\theta$, $46,0^\circ 2\theta$, $67,2^\circ 2\theta$; AuCu : $40,7^\circ 2\theta$, $47,2^\circ 2\theta$, $69,1^\circ 2\theta$; AuCu_3 : $41,9^\circ 2\theta$, $48,6^\circ 2\theta$, $71,3^\circ 2\theta$). Mit zunehmendem Kupferanteil (größer werdender Kupferdomäne) scheint die Ausbeute an Nanolegierungen aufgrund der geringeren Abnahme der Intensität der Gold- und Kupferreflexe abzunehmen. Im Falle der größten Kupferdomäne (Abbildung 7.7C) sind sowohl die Gold-, als auch die Kupferreflexe nach der Laserbehandlung im Gegensatz zu der kleinsten Kupferdomäne (Abbildung 7.7A) weiterhin ausgeprägt zu beobachten. Der Grund hierfür sind vermutlich erneut die Laserstrahlcharakteristika, als auch die Zunahme der Gesamtpartikelgröße. So kommt es aufgrund der größer werdenden Partikel zum einen zu einer Zunahme von Schatteneffekten. Zum anderen muss mehr Partikelvolumen erhitzt und geschmolzen werden, was wiederum mehr Energie benötigt. Aufgrund des Energieprofils des Laserstrahls ist somit eine Position näher am Zentrum des Strahls für einen vollständigen Legierungsprozess notwendig. Beide Effekte führen daher zu einer Reduktion des Umsatzes. Die Positionen der Reflexe, welche den unterschiedlichen Au-Cu-Legierungen zugeordnet werden können, verschieben sich mit zunehmendem Kupferanteil von den für Gold typischen Positionen in Richtung der Kupferpositionen. Dies entspricht Beobachtungen in der Literatur.^[161] Je höher der Kupferanteil in den Au-Cu Heteropartikeln, desto näher befindet sich der neu gebildete Reflex der entsprechenden Legierung an der typischen Kupferposition. Aus der Position der Legierungsreflexe kann über die Bestimmung der Gitterkonstante ebenfalls die prozentuale Zusammensetzung von Gold und Kupfer berechnet werden. Dieser Zusammenhang wird in Abschnitt 7.4 genauer betrachtet. Die Reflexe, welche Au-Cu Nanolegierungen zugeordnet werden können, weisen im Vergleich zu den Gold- und Kupferreflexen der Au-Cu Heteropartikel eine erhöhte Halbwertsbreite auf. Da nach SCHERRER die Breite der XRD Reflexe mit der Größe der kristallinen Domänen korreliert (siehe Abschnitt 4.3.4), könnte dies auf eine Abnahme der mittleren Kristallitgröße hindeuten, was möglicherweise aus einer Zunahme der Polykristallinität der Nanopartikel durch den Heiz-, Schmelz- und Wiedererstarrungsprozess resultiert. Auf der anderen Seite wäre eine gewisse Verteilung aus nicht-exakt stöchiometrischen Au-Cu Legierungen denkbar. Da sowohl während der Synthese der Goldpartikel, als auch bei dem Aufwachsen

der Kupferdomänen mittels nasschemischer Verfahren eine Größenverteilung und damit eine gewisse Standardabweichung zu erwarten ist, könnte ebenfalls die exakte Zusammensetzung von Partikel zu Partikel einer leichten Standardabweichung unterliegen. Unterstützt wird dies durch die zuvor dargestellten TEM-Aufnahmen in den Abbildungen 7.2 und 7.4. Hier sind nicht alle Goldpartikel exakt-gleichmäßig mit Kupferdomänen bewachsen. Zuletzt könnte ebenfalls ein nicht-vollständig abgeschlossener Legierungsprozess einzelner Au-Cu Heteropartikel eine solche Verteilung der Zusammensetzung begünstigen.

Zusätzlich zu XRD wurden die Partikelproben ebenfalls mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Dabei wurden Energieregionen der Au 4f und Cu 2p Orbitale vor und nach der Laserbehandlung betrachtet. Die XPS-Spektren der Goldnanopartikel, sowie der Au-Cu Heteropartikel und der nach der Laserbehandlung erhaltenen Nanolegierungen sind in Abbildung 7.8 dargestellt. Das XPS Spektrum der Goldnanopartikel zeigt im Bereich des typischen Energiebereiches der Au 4f Orbitale (Abbildung 7.8A, C, E) zwei Banden bei einer Bindungsenergie von 83,6 eV und 87,3 eV und können dem Au 4f_{7/2} bzw. dem Au 4f_{5/2} Orbital zugeordnet werden. Die Werte stimmen sehr gut mit der Literatur überein.^[161,162] Durch das Aufwachsen der Kupferdomäne auf die Goldoberfläche wird die chemische Umgebung der Goldpartikel beeinflusst, was in einer Verschiebung der Bindungsenergie um 1,5 eV in Richtung höherer Bindungsenergien resultiert. Die anschließende Laserbehandlung der Heteropartikel und die Bildung einer Nanolegierung führt zu einer weiteren Verschiebung zu höheren Bindungsenergien. Der Betrag dieser Verschiebungen steigen mit steigender Größe der Kupferdomäne bzw. mit steigendem Kupferanteil der Legierung. Dieses Verhalten entspricht wiederum der bestehenden Literatur.^[161,162] Entgegen diesem Trend zeigt die Probe mit dem höchsten Kupferanteil (1:3 Au:Cu, Abbildung 7.8E) im Vergleich zu den übrigen Partikelproben eine geringere Verschiebung. Dies könnte, wie bereits oben diskutiert, erneut durch eine höhere optischen Dichte der Partikellösung und einer unvollständigen Legierungsbildung bzw. einer geringeren Ausbeute an Nanolegierungen resultieren, wie sie bereits bei der XRD Auswertung beobachtet werden konnte. Äquivalent zu dem Verhalten der XPS Banden der Au 4f Orbitale, verschieben sich ebenfalls die XPS Banden im typischen Energiebereich der Cu 2p Orbitale (Abbildung 7.8B, D, F). Die Hauptbande bei einer Bindungsenergie von 932,3 eV kann einer Cu(0) Spezies zugeordnet werden.^[155,156] Im Vergleich zu den Goldsignalen ist hier allerdings eine geringere Verschiebung von 0,5-1 eV zu beobachten, was ebenfalls mit der bestehenden Literatur übereinstimmt.^[162] Im Gegensatz zu den XPS Spektren der Au-Cu Heteropartikel und Nanolegierungen ist im Falle der Mischung aus Gold- und Kupfernanopartikeln, dargestellt in Abbildung 7.9, keine signifikante Verschiebung der

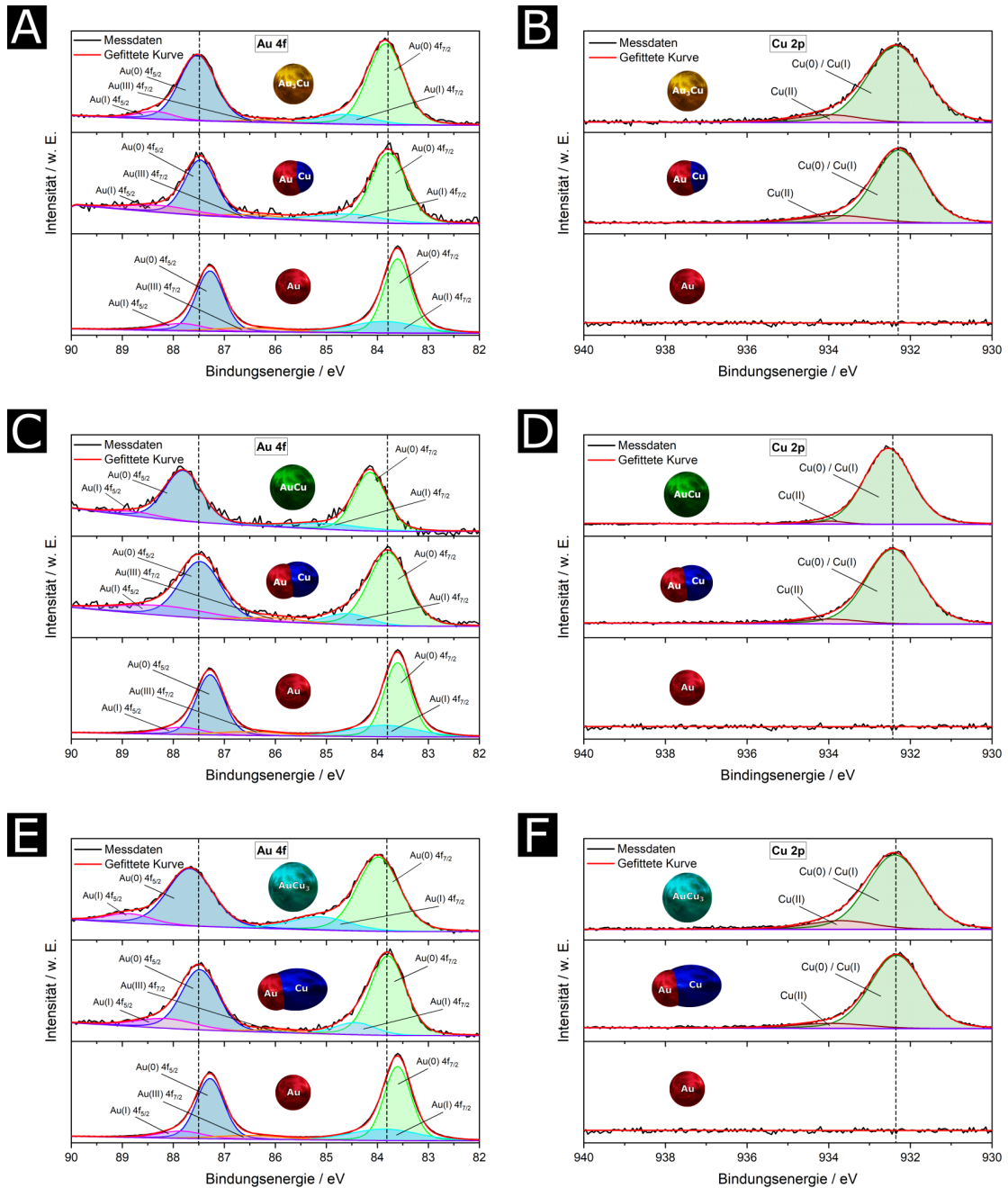


Abbildung 7.8: Sowohl das Aufwachsen von Kupferdomänen, als auch die laserinduzierte Legierungsbildung von Au-Cu Heteronanopartikeln und Nanolegerungen (3:1 Au:Cu (A, B), 1:1 Au:Cu (C, D) und 3:1 Au:Cu (E, F)) führt in den Energiebereichen der Au 4f und Cu 2p Orbitalen zu einer leichten Verschiebung der XPS Banden zu höheren Bindungsenergien. Übersetzt und leicht verändert aus [160].

Au 4f und Cu 2p Banden zu beobachten. Zusammenfassend bestätigen auch die XPS Messungen, dass ein direkter Partikelkontakt für die Bildung einer Nanolegerung mittels eines LML-Prozesses notwendig ist. Alle Resultate unterstützen außerdem die dargestellten Ergebnisse einer erfolgreichen laserinduzierten Legierungsbildung.

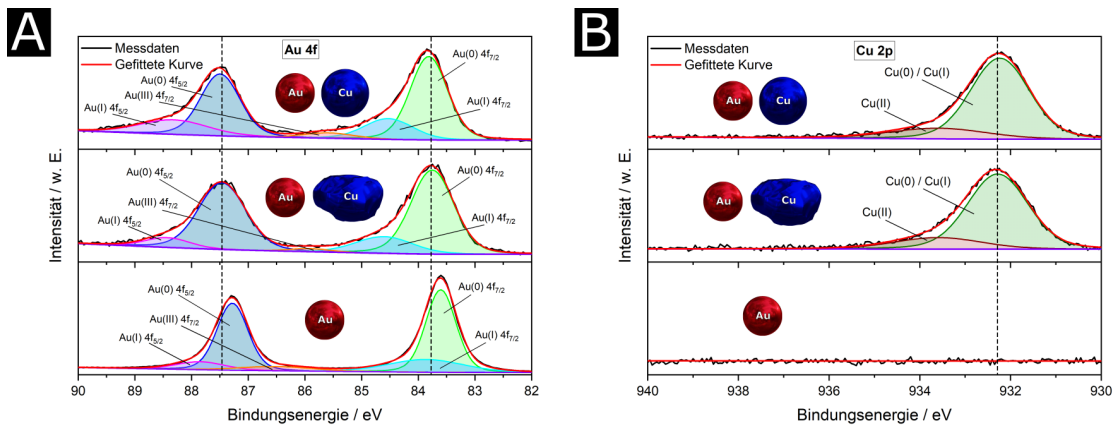


Abbildung 7.9: Entgegen dem Aufwachsen von Kupferdomänen auf die Goldoberfläche und der anschließenden laserinduzierten Legierungsbildung, führt sowohl die Mischung aus Gold- und Kupfernanopartikeln, als auch die anschließende Laserbehandlung der Mischung zu keiner signifikanten Verschiebung der XPS Banden von Au 4f (A) und Cu 2p Orbitalen (B). Übersetzt und leicht verändert aus [160].

7.3.3 Untersuchung der laserinduzierten Legierungsbildung mittels UV-Vis Spektroskopie

Neben elektronenmikroskopischer- und Röntgenverfahren kann die laserinduzierte Legierungsbildung von Au-Cu Heteronanopartikeln ebenfalls mittels optischer UV-Vis Spektroskopie verfolgt werden. Entsprechende Spektren aller drei Heteropartikelproben, sowie der Mischung aus Gold- und Kupfernanopartikeln sind in Abbildung 7.10 dargestellt. In allen UV-Vis Spektren sind zwei Maxima zu beobachten, welche aus der LSPR von Gold- und Kupfernanopartikeln resultieren. Dabei kann die LSPR-Bande der Spektren der Au-Cu Heteropartikel bei einer Wellenlänge von 540 nm der LSPR von Gold und die Bande bei 585 nm der LSPR von Kupfer zugeordnet werden.^[20,163] Beide Maxima sind im Vergleich zu den in der Mischung aus Gold- und Kupfernanopartikeln enthaltenen Einzelpartikel (Gold: 530 nm, Kupfer: 580 nm) leicht bathochrom verschoben, was aus der veränderten chemischen Umgebung durch den direkten Partikelkontakt aus Gold- und Kupferdomäne resultiert. Während der Laserbehandlung nimmt die Extinktion aller vier untersuchten Partikelproben mit zunehmender Anzahl an Laserpulsen ab, was vermutlich durch den Schmelz- und Umformungsprozess begründet werden kann. Im Falle der Au-Cu Heteropartikel (Abbildung 7.10A-C) kommt es jedoch zusätzlich zu der Bildung einer neuen Bande zwischen den Positionen der Gold- und Kupfer LSPR-Maxima. Diese Banden können den LSPR-Banden von Au-Cu Nanolegierungen zugeordnet werden und resultieren aus der Fusion der Gold- und Kupferdomänen. Äquivalent, wie bereits oben im Rahmen der XRD-Auswertung und der Position der Legierungsreflexe

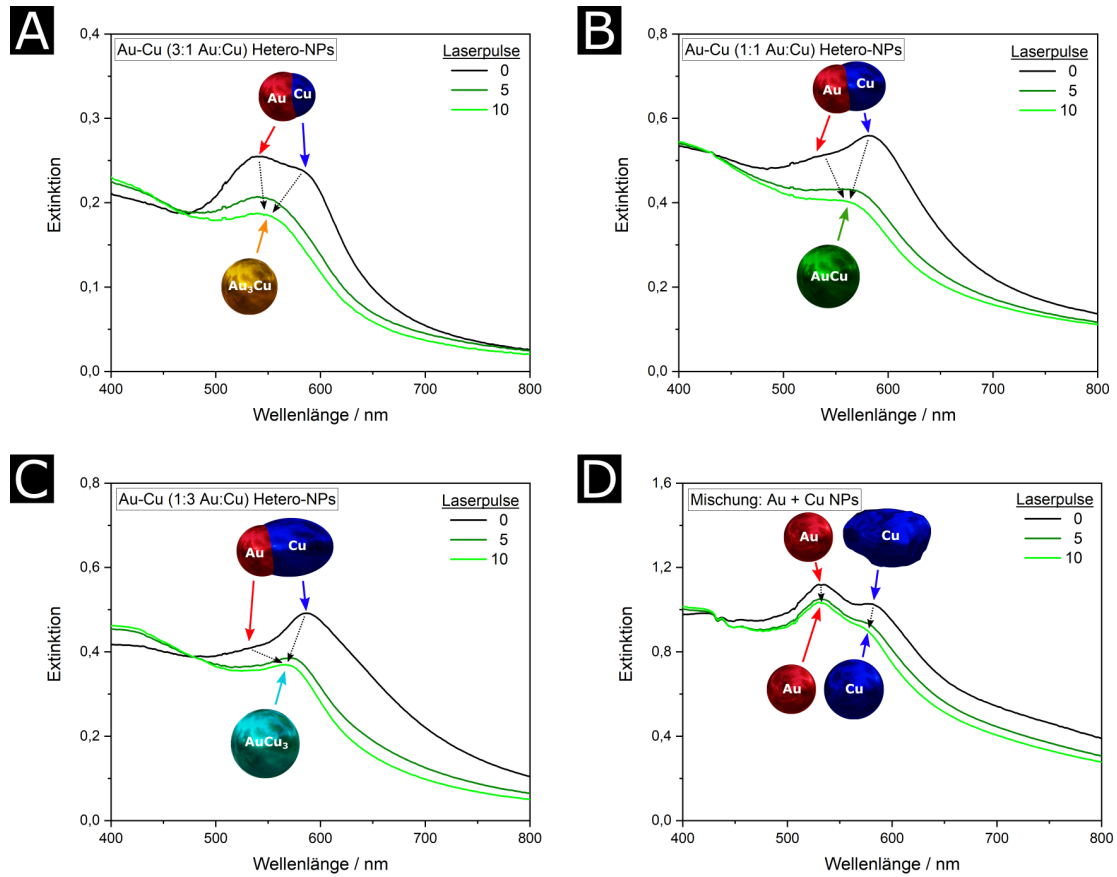


Abbildung 7.10: UV-Vis Spektren der laserinduzierten Legierungsbildung. Die Laserbehandlung führt im Falle der Au-Cu Heteronanopartikel neben einer leichten Abnahme der Extinktion aufgrund des Schmelzprozesses zu der Fusion der LSPR-Banden von Gold und Kupfer zwischen beiden Maxima (A-C). Im Gegensatz dazu führt die Laserbehandlung einer Mischung aus Gold- und Kupfernanopartikel lediglich zu einer leichten Abnahme der Extinktion (D). Die Aufnahme der UV-Vis Spektren erfolgte dabei senkrecht zur Laserstrahlrichtung über eine Weglänge von 10 mm, die Laserbestrahlung über eine verkürzte Weglänge von 4 mm. Übersetzt und leicht verändert aus [160].

diskutiert, befinden sich die LSPR-Maxima der Nanolegierungen entsprechend ihrer Zusammensetzung an leicht unterschiedlichen Positionen zwischen der typischen LSPR von Gold- und Kupfernanopartikeln. Dabei verschiebt sich das Maximum erneut mit steigendem Anteil an Kupfer von der Position der Gold-LSPR zu der Position der Kupfer-LSPR, was mit der existierenden Literatur übereinstimmt.^[80] Ähnlich wie im Falle der Position der XRD Reflexe, soll anhand der exakten Position der LSPR-Maxima der Nanolegierungen ebenfalls näherungsweise die prozentuale Zusammensetzung abgeschätzt werden. Dieser Zusammenhang wird in Abschnitt 7.4 genauer betrachtet.

7.3.4 Laserinduzierte Legierungsbildung als Einpulsprozess

Wie bereits in den zuvor dargestellten Kapiteln über die Untersuchung von Schmelz- und Umformungsprozessen von Goldnanostäbchen (siehe Abschnitt 5.3.3), sowie der reduktiven Phasenumwandlung von Kupferoxidnanopartikeln (siehe Abschnitt 6.4), stellt sich erneut die Frage, ob es sich bei der laserinduzierten Legierungsbildung um einen Einpulsprozess handelt oder ob in diesem Fall eine Akkumulation von Laserpulsen für die erfolgreiche Bildung von Nanolegierungen erforderlich ist. Dazu wurden alle drei Au-Cu Heteropartikelproben mit einem einzigen Laserpuls bestrahlt und mittels TEM untersucht. Die entsprechenden TEM-Aufnahmen vor und nach der Laserbehandlung sind in Abbildung 7.11 dargestellt. In allen Heteropartikelproben kann bereits nach einem einzigen Laserpuls die Bildung von sphärischen Au-Cu Nanolegierungen beobachtet werden. Zur besseren Sichtbarkeit wurden einige Nanolegierungen in den Abbildungen 7.11B, D und F mit roten Kreisen hervorgehoben. Dies beweist, dass es sich auch bei der Legierungsbildung von bimetallic Heteronanopartikeln prinzipiell um ein Einpulsprozess handelt. Jedoch zeigt sich im Vergleich zu den Proben, welche mit einer höheren Anzahl an Laserpulsen

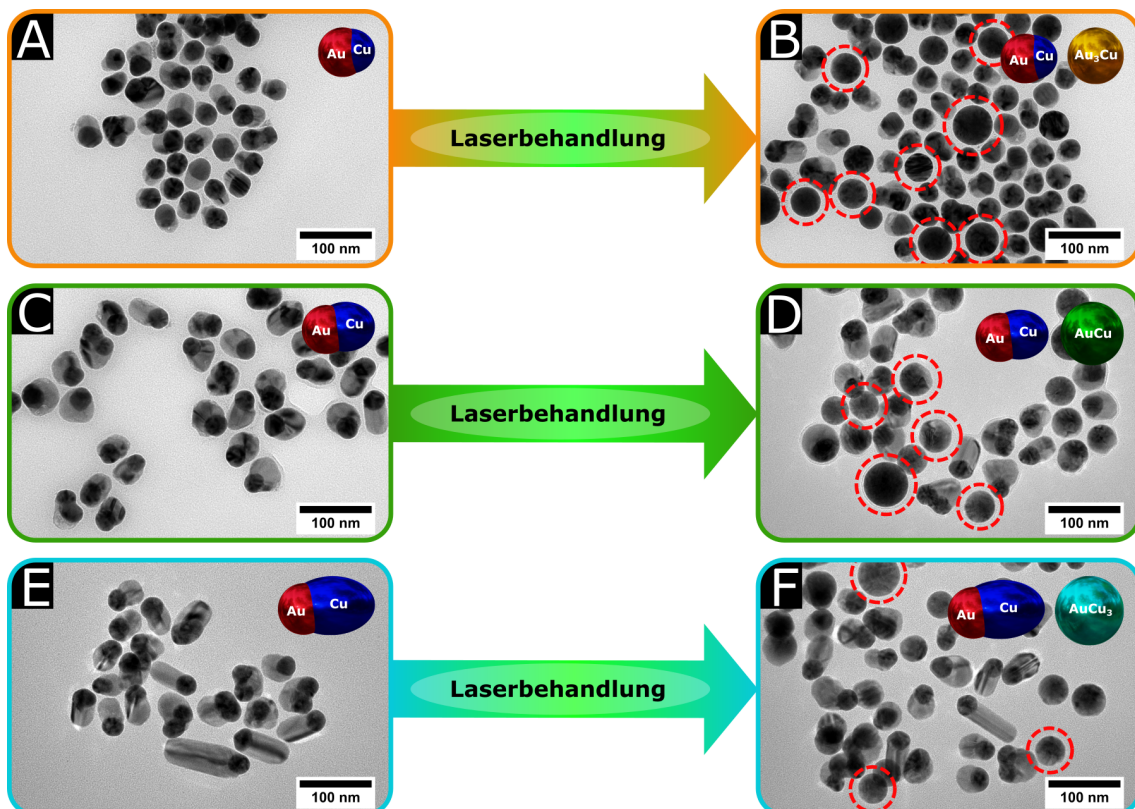


Abbildung 7.11: Die Bestrahlung aller Heteropartikelproben mit einem einzigen Laserpuls beweist, dass die laserinduzierte Legierungsbildung von Au-Cu Heteronanopartikeln bereits aus einem einzigen Laserpuls resultiert. Übersetzt und leicht verändert aus [160].

behandelt wurden (Abbildung 7.4) ein deutlich reduzierter Umsatz an Legierungsnanopartikeln. Obwohl wiederum das gesamte Volumen der Partikellösungen mit jedem Laserpuls beleuchtet wird, ist dies aufgrund der optischen Dichte und entsprechenden Schatteneffekten, sowie der Laserstrahlcharakteristika zu erwarten (parallel in Strahlrichtung gerichteter Energiedichtegradient durch hintereinander liegenden Partikel und senkrecht zur Strahlrichtung gerichteter Energiedichtegradient durch gaußsches Energieprofil, siehe Abschnitt 5.3.4). Darüber hinaus scheint der Umsatz ebenfalls mit zunehmender Größe der Kupferdomäne abzunehmen. Dieser Aspekt wurde bereits in Abschnitt 7.3.2 im Rahmen der XRD Auswertung der Legierungsbildung diskutiert und kann ebenfalls auf die zuvor erwähnten Schatteneffekte und das gaußsche Energieprofil des Laserstrahls zurückgeführt werden. Zusätzlich unterstützt die geringe Sichtbarkeit von Intermediaten die Vermutung eines Einpulsprozesses und zeigt, dass eine Erhöhung der Anzahl an Laserpulsen lediglich in einer Erhöhung des Umsatzes resultiert.

7.3.5 Referenzexperimente

Um zu untersuchen, ob eine laserinduzierte Legierungsbildung mit dem vorhandenen Lasersetup ebenfalls bereits ohne den Schritt der kontrollierten nasschemischen Synthese erfolgt oder ob dies den hier diskutierten Zwei-Stufen-Prozess in irgendeiner Form beeinflussen könnten, wurden die während der Aufwachssynthese der Au-Cu Heteropartikel vorhandenen Goldnanopartikel, sowie die Kupfer(II)chloridlösung in Referenzexperimenten unter gleichen Bedingungen, wie der in Abschnitt 7.3 beschriebenen Bildung von Nanolegierungen aus Heteropartikeln bestrahlt. Zusätzlich wurde ebenfalls die Synthesemischung des nasschemischen Aufwachsschritts von Kupferdomänen auf Goldpartikel, jedoch ohne den Zusatz der reduzierenden L-Ascorbinsäure mit dem Laser behandelt. Die Experimente wurden mittels UV-Vis Spektroskopie verfolgt. Die jeweiligen Spektren sind in Abbildung 7.12 dargestellt. Die Bestrahlung von Goldnanopartikeln ist bereits ausführlich literaturbekannt und führt je nach Laserintensität zum Schmelzen und Fragmentieren der Partikel.^[20,146] Auch hier kann die leichte Abnahme der Extinktion und die hypochrome Verschiebung der Gold-LSPR-Bande diesen Prozessen zugeordnet werden. Kupfer(II)chloridlösung (Abbildung 7.12B) zeigt im Bereich der Laserwellenlänge von 532 nm lediglich sehr geringe Absorptionseigenschaften, wodurch ein Heizen der Lösung vermutlich erst bei deutlich höheren Laserfluenzen möglich sein wird. Dies wird durch das hier durchgeführte Referenzexperiment bestätigt, bei dem auch nach 20 Laserpulsen keine signifikante Veränderung des Spektrums der Kupferlösung beobachtet werden kann. Abschließend wurde die Synthesemischung der Aufwachssynthese von Kupferdomänen auf Goldpartikel mit dem Laser bestrahlt. Im UV-Vis

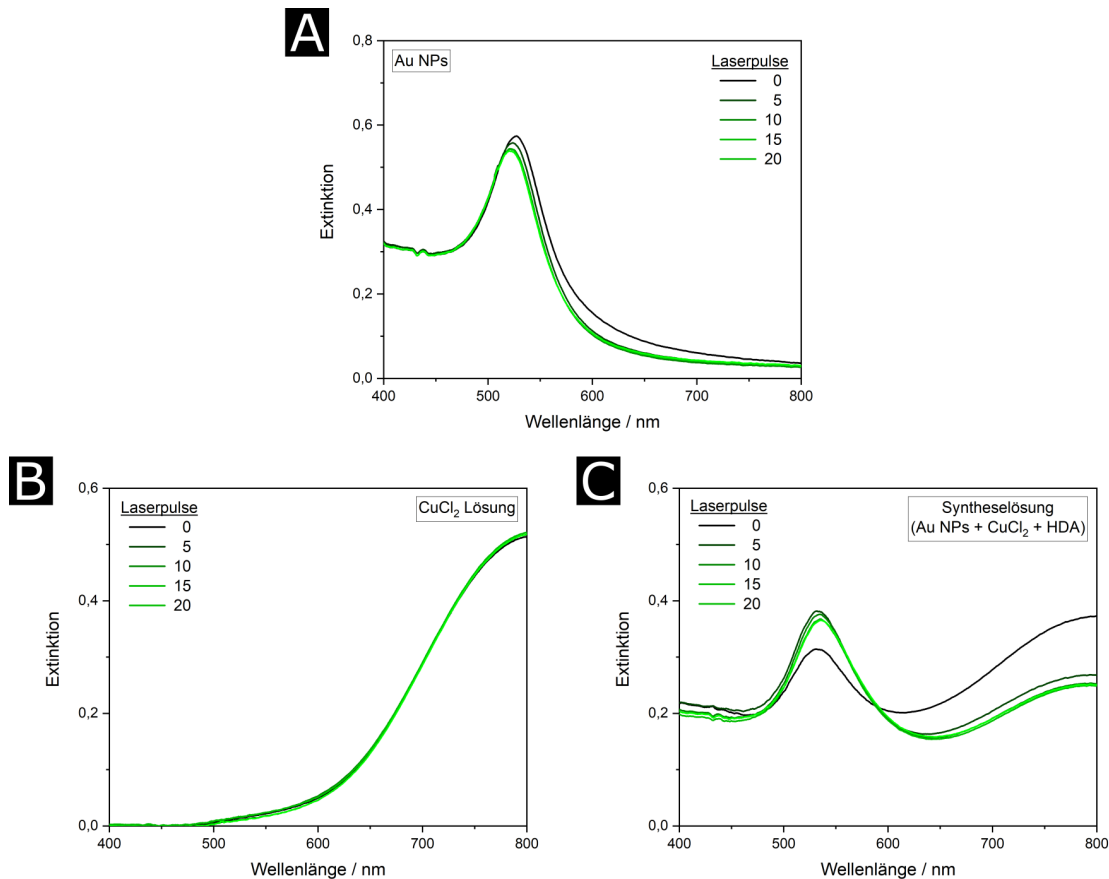


Abbildung 7.12: Referenzexperimente zeigen, dass die Bestrahlung von Goldnanopartikeln (A) und einer Kupfer(II)chloridlösung (B), sowie der Syntheselösung ohne Zugabe eines Reduktionsmittels nicht zu der Bildung einer Au-Cu-Legierung führt. Die Aufnahme der UV-Vis Spektren erfolgte dabei senkrecht zur Laserstrahlrichtung über eine Weglänge von 10 mm, die Laserbestrahlung über eine verkürzte Weglänge von 4 mm. Übersetzt und leicht verändert aus [160].

Spektrum (Abbildung 7.12C) ist ein Anstieg der Extinktion im Bereich der Gold-LSPR zu beobachten. Dieser könnte aus Deaggregationseffekten der leicht kolloidaldestabilisierten Goldnanopartikel durch die Zugabe der verschiedenen, für den Aufwuchsprozess der Kupferdomänen benötigten, Chemikalien resultieren. Außerdem ist eine Abnahme der Extinktion im Bereich höherer Wellenlängen zu beobachten, was durch eine thermische Zersetzung bzw. Umwandlung der Kupferlösung an der erhitzten Goldoberfläche hervorgerufen werden könnte. Die thermische Zersetzung von Kupferpräkursoren unter der Bildung von Kupfer- und Kupferoxidpartikeln ist ebenfalls bereits literaturbekannt.^[54] Zusammenfassend können auch hier durch das Ausbleiben einer Verschiebung der Gold-LSPR und der Abwesenheit einer Kupfer-LSPR keine Hinweise auf eine Legierungsbildung beobachtet werden.

7.4 Kontrolle der Zusammensetzung

Anhand der Positionen der XRD Reflexe der laserbehandelten Nanolegierungen soll die prozentuale Zusammensetzung abgeschätzt werden. Nach dem Gesetz von VEGARD ist die Gitterkonstante einer Legierung näherungsweise von der Zusammensetzung abhängig. Dabei ist anzumerken, dass es sich hierbei um ein empirisches Gesetz handelt, welches in vielen Fällen nur bedingt gültig ist.^[164–166] Es soll an dieser Stelle dennoch zur Näherung der prozentualen Zusammensetzung Anwendung finden. Die Gitterkonstanten der Gold- und Kupferdomänen der Heteropartikel, als auch die Gitterkonstanten der Au-Cu Nanolegierungen können nach BRAGG aus dem Beugungswinkel θ , der Wellenlänge der Cu-K α -Röntgenstrahlung ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) und den MILLERSCHEN Indizes (h, k, l) bestimmt werden.^[167] Für kubische Systeme ergibt sich folgende Abhängigkeit:

$$\alpha = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (7.1)$$

Der Beugungswinkel wurde mittels eines Gauß-Fits der entsprechenden XRD-Reflexe bestimmt. Die MILLERSCHEN Indizes wurden der PDF-Einträge (engl. *powder diffraction file*) von Gold (PDF-Nr.: 00-066-0091) und Kupfer (PDF-Nr.: 00-004-0836), sowie der jeweiligen Legierungen (Au₃Cu: PDF-Nr.: 01-071-5023, AuCu: PDF-Nr.: 01-074-7033 und AuCu₃: PDF-Nr.: 00-035-1357) der ICSD-Datenbank entnommen. Die bestimmten Gitterkonstanten sind in Abbildung 7.13 dargestellt. Es ergibt sich eine Gitterkonstante von 4,074 Å für die Gold- und 3,610 Å für die Kupferdomäne,

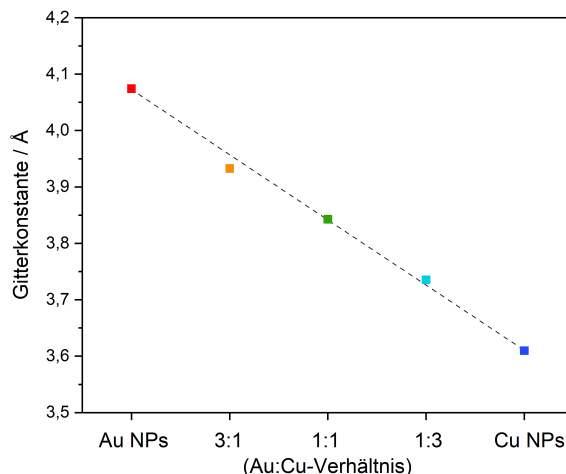


Abbildung 7.13: Aus der Position der XRD Reflexe der Legierungsnanopartikel berechneten Gitterkonstanten. Der Vergleich mit den Gitterkonstanten für Gold- und Kupfernanopartikel ermöglicht eine Abschätzung der prozentualen Zusammensetzung der Legierungen an Gold und Kupfer. Übersetzt und leicht verändert aus [160].

sowie 3,933 Å (3:1 Au:Cu), 3,843 Å (1:1 Au:Cu) und 3,735 Å (1:3 Au:Cu) für die Gitterkonstanten der einzelnen Nanolegierungen. Alle Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Angaben der PDF-Einträge (siehe Tabelle 4.2). Durch Vergleich der Gitterkonstanten der Au-Cu Nanolegierungen mit den Werten der Gold- und Kupfergitterkonstanten, wurde nach VEGARD in Tabelle 7.1 die prozentuale Legierungszusammensetzung angenähert. Im Gegensatz zu der goldreichsten Nanolegie-

Tabelle 7.1: Über die Gitterkonstante (XRD) bestimmte prozentuale Zusammensetzungen der einzelnen Nanolegierungen. Übersetzt und leicht verändert aus [160].

Gold-Kupfer Verhältnis (Nasschemische Synthese)	Goldanteil (Nanolegierung)	Kupferanteil (Nanolegierung)
3:1 (Au ₃ Cu)	68,7 %	31,3 %
1:1 (AuCu)	49,2 %	50,8 %
1:3 (AuCu ₃)	25,1 %	74,9 %

rung, die im Vergleich zu dem Gold-Kupfer Verhältnis der nasschemischen Synthese der Au-Cu Heteropartikel einen leicht zu hohen Kupferanteil aufweist, stimmen die prozentuale Zusammensetzungen der übrigen Nanolegierungen sehr gut mit dem zuvor eingesetzten Gold-Kupfer Verhältnis überein. Neben der Verschiebung von XRD Reflexen soll die prozentuale Zusammensetzung ebenfalls über die Verschiebung der LSPR-Maxima angenähert werden. Hierbei ist zu beachten, dass die exakte Position der LSPR-Bande, wie in den theoretischen Grundlagen in Abschnitt 3.2.1 erwähnt, nicht ausschließlich durch die Zusammensetzung der Nanolegierung bestimmt wird, sondern durch weitere Faktoren, wie der Partikelgröße und der dielektrischen Umgebung beeinflusst werden. Daher sollte die folgende Auswertung unter der Annahme, dass die Zusammensetzung der Legierung der hier zu vergleichenden Partikelproben im Vergleich zu den oben genannten Faktoren einen signifikant größeren Einfluss auf die Position des LSPR-Maximums hat, eher als grobe Annäherung bzw. Abschätzung der Zusammensetzung betrachtet werden.^[168,169] Ähnlich wie die Bestimmung der prozentualen Zusammensetzung durch Vergleich der Gitterkonstanten der Nanolegierungen mit den Werten der Gold- und Kupferreflexe, sollen die LSPR-Maxima der laserbehandelten Heteropartikel mit den LSPR-Maxima der Gold- und Kupferdomänen verglichen werden. Die berechneten Werte sind in Tabelle 7.2 dargestellt. Die nach dieser Methode berechneten prozentualen Zusammensetzungen weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten der zuvor diskutierten Methode der Bestimmung über die Gitterkonstanten auf. Auch hier zeigt sich, dass die goldreichste Nanolegierung (3:1 Au:Cu) einen leicht zu hohen Kupferanteil aufweist. Die

Tabelle 7.2: Über die Position der LSPR-Maxima bestimmte prozentuale Zusammensetzungen der einzelnen Nanolegierungen. Übersetzt und leicht verändert aus [160].

Gold-Kupfer Verhältnis (Nasschemische Synthese)	Goldanteil (Nanolegierung)	Kupferanteil (Nanolegierung)
3:1 (Au ₃ Cu)	70,8 %	29,2 %
1:1 (AuCu)	47,9 %	52,1 %
1:3 (AuCu ₃)	27,1 %	72,9 %

Zusammensetzung der Legierungen mit Gold-Kupfer Verhältnissen von 1:1 und 1:3 (Au:Cu) stimmen dagegen wiederum sehr gut mit den Metallverhältnissen der nasschemischen Synthese überein.

Zusammenfassend zeigen die Werte beider Ansätze übereinstimmend, dass sich die Legierungszusammensetzung während der Laserbehandlung nicht ändert, was es möglich macht, die exakte Zusammensetzung bereits während der nasschemischen Synthese der Heterostrukturen zu kontrollieren.

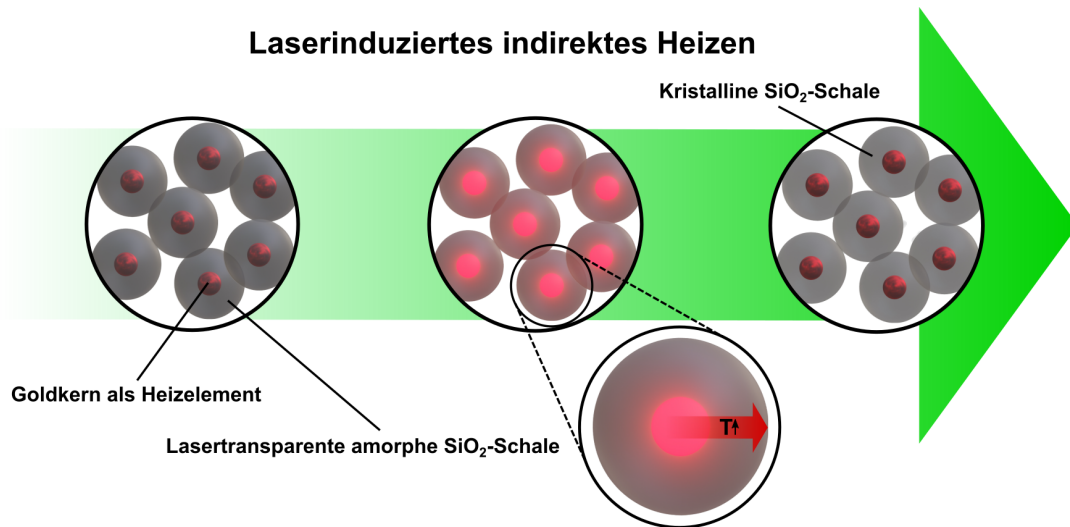
7.5 Zusammenfassung

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel anhand von Au-Cu Heteronanopartikeln gezeigt, dass die Metalldomänen mittels Laserbestrahlung zusammengeschmolzen werden konnten, wodurch homogene Au-Cu-Nanolegierungen erhalten wurden. Die Trennung aus nasschemischer Synthese und anschließender Laserbehandlung ermöglichte eine Kombination der Stärken beider Ansätze, ohne durch Faktoren wie zum Beispiel unterschiedliche Redoxpotentiale beschränkt zu sein. Durch die Variation der Menge an Kupferpräkursor kann die Größe der Kupferdomänen auf gleichbleibenden Goldnanopartikeln und damit das Gold-Kupfer Verhältnis gezielt gesteuert werden. So wurden Au-Cu Heteronanopartikel mit drei unterschiedlichen Metallverhältnissen hergestellt: 3:1, 1:1 und 1:3 (Au:Cu). Die anschließende Laserbehandlung der kolloidal stabilen Heteropartikel führte zu einem Zusammenschmelzen bzw. einer Fusion der Metalldomänen unter der Bildung von homogen verteilten Nanolegierungen. Das Volumen der einzelnen Heteropartikel blieb dabei erhalten, was zeigt, dass es sich hierbei um einen isochoren Schmelzprozess handelt. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die laserinduzierte Legierungsbildung bereits nach einem einzigen Puls erfolgt und dass eine Erhöhung der Anzahl Laserpulsen in der Folge lediglich die Ausbeute an Nanolegierungen erhöht. Der gesamte Pro-

zess der Legierungsbildung wurde außerdem umfangreich mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), Röntgenbeugung (XRD), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und UV-Vis Spektroskopie untersucht. Als Referenz eines System ohne Heterostruktur wurde ebenfalls eine einfache Mischung aus Gold- und Kupfernanopartikeln in gleicher Weise mit dem Laser behandelt und analysiert. Alle Charakterisierungsmethoden zeigen übereinstimmend, dass zum einen ein direkter Partikelkontakt für eine erfolgreiche Legierungsbildung mittels eines LML-Prozesses notwendig ist und zum anderen, dass die finale Zusammensetzung der Nanolegierungen von dem Gold-Kupfer Verhältnis abhängt, welches bei der nasschemischen Synthese der Heteronanopartikel eingesetzt wurde. Dies erlaubt eine einfache und präzise Zusammensetzungskontrolle von kolloidal dispergierten Nanolegierungen und zeigt großes Potential für eine Vielzahl weiterer metallischer Multikomponentensysteme. Der Inhalt dieses Kapitels wurde in der Zeitschrift *Particle & Particle Systems Characterization* des Verlages WILEY-VCH veröffentlicht.^[160]

Laserinduzierte Kristallisation einer lasertransparenten SiO₂-Schale

8



Kapitelinhalt

8.1 Au-SiO ₂ Kern-Schale Partikel mit lasertransparenter Schale	114
8.2 Indirektes laserinduziertes Heizen der amorphen SiO ₂ -Schale durch Erhitzen des Goldkerns	116
8.3 Zusammenfassung	120

Ziele dieses Kapitels

In diesem Kapitel soll in ersten Laserbestrahlungsexperimenten untersucht werden, ob eine lasertransparente Schale indirekt durch das Erhitzen eines optisch aktiven und heizbaren Kerns erhitzt werden kann. Hierzu sollen Goldnanopartikel als Heizelemente dienen. Wie bereits in den vorherigen Kapiteln dieser Arbeit gezeigt, sind vor allem Goldnanopartikel aufgrund ihrer optischen Eigenschaften (LSPR-Maximum nahe der Laserwellenlänge von 532 nm) sehr gut für das Heizen mittels Laserstrahlung geeignet. Als lasertransparente Schale soll mittels Stöber-Synthese amorphes SiO₂ auf die Goldpartikel aufgewachsen werden. SiO₂ ist im Bereich der Laserwellenlänge von 532 nm nahezu vollständig transparent. Durch das laserinduzierte Heizen der Goldkerne soll so die amorphe SiO₂-Schicht indirekt geheizt und kristallisiert werden.

8.1 Au-SiO₂ Kern-Schale Partikel mit lasertransparenter Schale

Im ersten Schritt wurden nach Abschnitt 4.1.8 geeignete Au-SiO₂ Kern-Schale Partikel hergestellt. UV-Vis Spektren, sowie eine TEM-Aufnahme der Partikel sind in Abbildung 8.1 dargestellt. Um die Wechselwirkungen der Laserstrahlung mit den kolloidalen Au-SiO₂ Kern-Schale Partikeln zunächst theoretisch zu betrachten, wurden erneut Berechnungen auf Grundlage der Mie Theorie durchgeführt (siehe Abschnitt 4.3.1 für Details). Auch diese sind in Abbildung 8.1 dargestellt. Es zeigt sich, dass wie erwartet ausschließlich die Goldpartikel entsprechende Absorptionseigenschaften bei einer Wellenlänge von 532 nm aufweisen. SiO₂ dagegen ist bei dieser Wellenlänge nahezu vollständig transparent (Abbildung 8.1A), womit ein direktes laserinduziertes Heizen der Schale mit dem hier verwendeten Lasersetup nicht erwartet wird. Gleichzeitig ermöglicht die Transparenz der SiO₂-Schale theoretisch das Heizen des vollständig umschlossenen Goldkerns. Die UV-Vis Spektren der hergestellten Goldkerne besitzen ein für Goldnanopartikel typisches LSPR-Maximum im Bereich der Laserwellenlänge. Das Wachstum der zunächst synthetisierten Partikelkeime bewirkt eine bathochrome Verschiebung dieses Maximums. Das anschließende Aufwachsen der SiO₂-Schale hingegen resultiert nicht in einer weiteren Verschiebung des Maximums, sondern in einer leichten Verbreiterung der Bande (Abbildung 8.1B). Dies könnte auf Streueffekte aufgrund der Partikelgröße zurückzuführen sein. TEM-Aufnahmen (Abbildung 8.1C) zeigen Au-SiO₂ Kern-Schale Partikel mit einer mittleren Partikelgröße des Goldkerns von $(46,7 \pm 4,4)$ nm und einer mittleren Dicke der SiO₂-Schale von $(81,1 \pm 4,4)$ nm. Die Größenverteilungen sind dem Anhang beigelegt (siehe

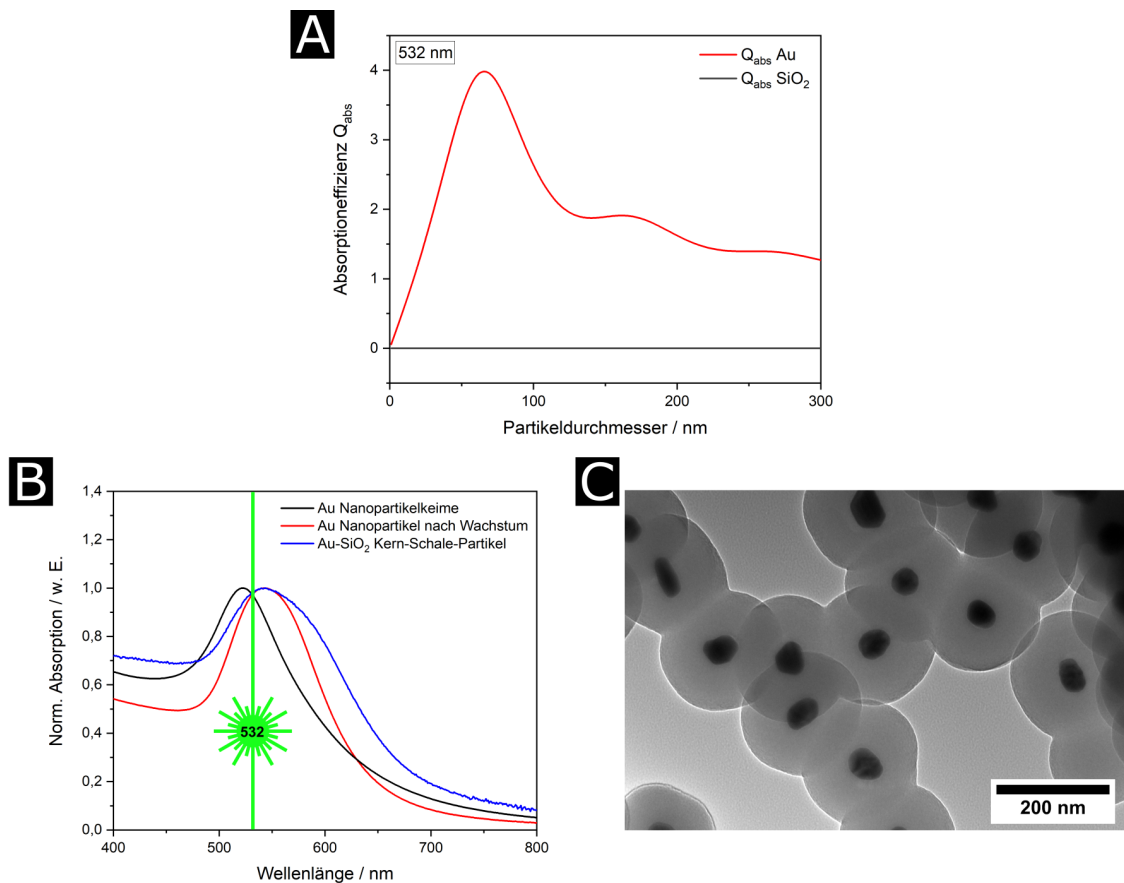


Abbildung 8.1: Theoretische Berechnungen der Absorptionseffizienz Q_{abs} auf Basis der MIE-Theorie zeigen eindeutig einen lichtabsorbierenden Goldkern und eine lasertransparente SiO₂-Schale (A). UV-Vis Spektren der hergestellten Goldpartikel vor und nach dem Wachstumsschritt, sowie die Au-SiO₂ Kern-Schale Partikel zeigen eine bathochrome Verschiebung des Gold-LSPR-Maximums durch größer werdende Goldpartikel und die Verbreiterung der Bande durch das Aufwachsen einer SiO₂-Schale (B). Die Aufnahme der UV-Vis Spektren erfolgte dabei über eine Weglänge von 10 mm. Die TEM-Aufnahme bestätigt die Kern-Schale Struktur (C).

Seite 167). Sowohl die Partikelgröße der Kerne als auch die Dicke der Schale erwiesen sich durch Vorexperimente als vorteilhaft, da zum einen größere Goldkerne eine höhere Absorptionseffizienz aufweisen und daher besser laserinduziert geheizt werden können, und zum anderen die Tatsache, dass die Kern-Schale-Strukturen mit dickerer Schale aufgrund großer Temperaturgradienten nahe der Goldoberfläche nicht zerstört wird.

8.2 Indirektes laserinduziertes Heizen der amorphen SiO₂-Schale durch Erhitzen des Goldkerns

Die zuvor hergestellten Au-SiO₂ Kern-Schale Partikel wurden mit verschiedenen Laserfluenzen bestrahlt (30 mJ · cm⁻², 50 mJ · cm⁻² und 70 mJ · cm⁻²) und mittels UV-Vis Spektroskopie und TEM charakterisiert. Die entsprechenden UV-Vis Spektren und die TEM-Aufnahmen sind in Abbildung 8.2 dargestellt. Mit zunehmender Laserfluenz kann hier nach jeweils 10 Laserpulsen eine hypsochrome Verschiebung des Gold-LSPR-Maximums beobachtet werden, welche auf kleiner werdende Partikel hinweist. Besonders bei Fragmentierungsprozessen von Goldnanopartikeln konnte

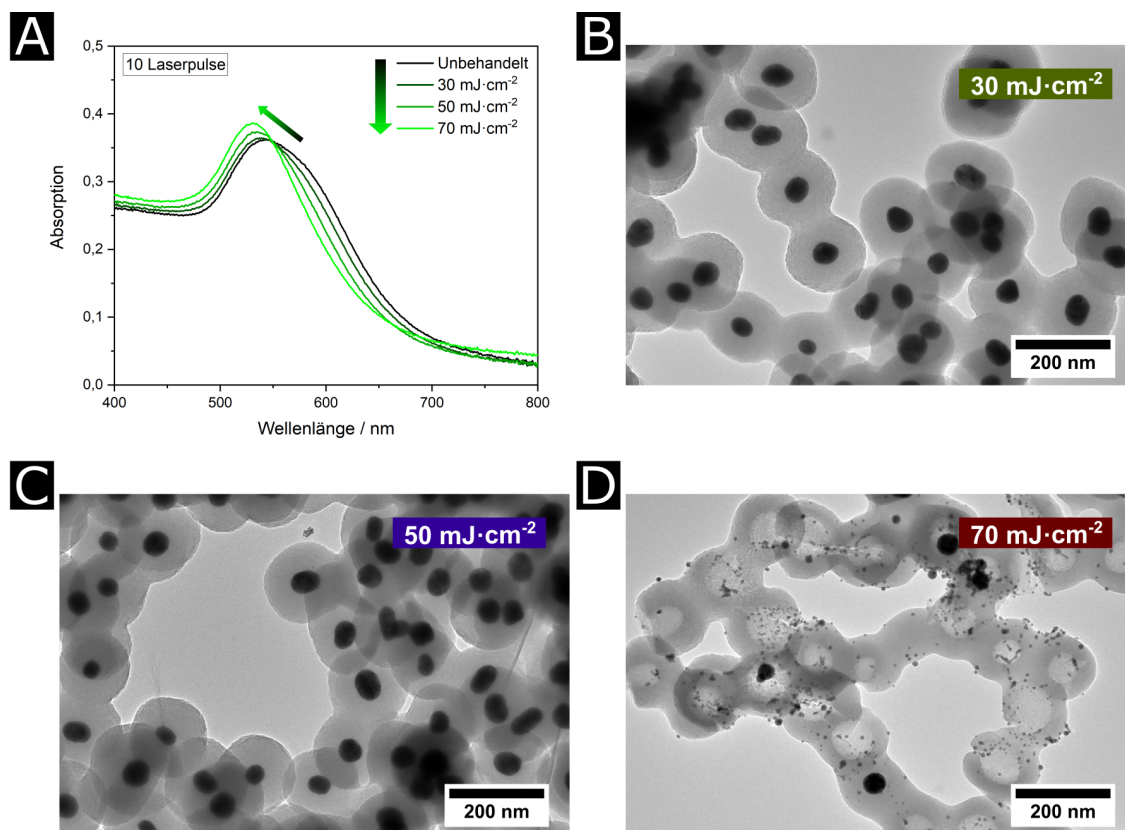


Abbildung 8.2: Während der Laserbehandlung verschiebt sich das Gold-LSPR-Maximum mit zunehmender Laserfluenz hypsochrom, was auf eine Größenabnahme der Goldpartikel hinweisen könnte (A). Die Aufnahme der UV-Vis Spektren erfolgte dabei senkrecht zur Laserstrahlrichtung über eine Weglänge von 10 mm, die Laserbestrahlung über eine verkürzte Weglänge von 4 mm. TEM-Aufnahmen nach 10 Laserpulsen zeigen dagegen nach der Laserbestrahlung mit einer Laserfluenz von 30 mJ · cm⁻² (B) und 50 mJ · cm⁻² (C) keine nachweisbare Fragmentierung. Erst nach der Laserbestrahlung mit 70 mJ · cm⁻² kommt es zu massiver Fragmentierung der Goldkerne (D).

bereits entsprechendes Verhalten verfolgt werden.^[20,146] Gleichzeitig nimmt die Absorption zu und die LSPR-Bande wird schmaler, was ebenfalls aus einer Änderung der Partikelgröße sowie der dielektrischen Umgebung resultieren könnte (Vergleich Abbildung 8.1A). Diese Vermutungen können zunächst lediglich teilweise mittels TEM-Aufnahmen bestätigt werden. So zeigt sich in den TEM-Aufnahmen der mit der höchsten Laserfluenz bestrahlten Probe ($70 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, Abbildung 8.2D) ein hoher Grad an Fragmentierung der Goldkerne. Mit Ausnahme einiger wenigen intakten Goldkerne sind nahezu ausschließlich deutlich kleinere Goldfragmente sichtbar. Gleichzeitig weisen die entstandenen Kavitäten im Zentrum der Silikapartikel größere Durchmesser auf, als die anfängliche Partikelgröße der Goldkerne, was auf einen Heizprozess der Goldpartikel und eine damit verbundene Umsetzung der angrenzenden Silikaschale hindeutet. Ein vergleichbares Verhalten ist bereits literaturbekannt. NIEMEYER *et al.* beobachteten die Bildung entsprechender Kavitäten bei in ZIF-8 eingekapselten Goldkernen durch das Heizen mittels Laserstrahlung gleicher Wellenlänge (532 nm) in Abhängigkeit von der Laserfluenz.^[89] Im Gegensatz zu der höchsten Laserfluenz ($70 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, Abbildung 8.2D) zeigen die TEM-Aufnahmen im Falle der geringeren Laserfluenzen von $30 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Abbildung 8.2B) und $50 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Abbildung 8.2C) keine Hinweise auf eine Fragmentierung der Goldkerne. Da eine Fragmentierung der Partikel oftmals in einem Verlassen der Silikaschale und dem Verlust des direkten Kontakts zwischen Goldoberfläche und Schale, sowie einer weniger effizienten Heizbarkeit aufgrund ihrer reduzierten Partikelgröße reduziert, sollen im Folgenden vor allem die beiden geringeren Laserfluenzen ($30 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, $50 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$) betrachtet werden. Gleichzeitig soll die Anzahl an Laserpulsen deutlich erhöht werden. Dies könnte durch wiederholtes indirektes Heizen der Goldkerne den Umsatz einer kristallisierten Schale erhöhen. Um nun den Kristallisationsprozess der Silikaschale zu untersuchen, wurden XRD Messungen mit anschließender SCHERRER-Auswertung durchgeführt (siehe Abschnitt 4.3.4 für Details). Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.3 dargestellt. Die erhaltenen Reflexe im XRD Diffraktogramm (Abbildung 8.3A) können ausschließlich elementarem Gold zugeordnet werden und stammen daher von den Goldkernen (PDF-Nr.: 00-066-0091). Auch mit zunehmender Laserfluenz können nach 1000 Laserpulsen keine Hinweise auf eine erfolgreiche Kristallisation der amorphen Silikaschale erhalten werden (PDF-Nr.: 00-012-0708). Neben dem Ausbleiben einer Kristallisation könnte ebenfalls eine deutlich höhere Streueffizienz der Goldpartikel im Vergleich zu möglicherweise deutlich kleineren kristallinen Quarzdomänen und ein Überdecken der Quarzreflexe eine mögliche Begründung dieser Beobachtung sein. Auch wäre eine möglicherweise sehr geringe Ausbeute an kristallisiertem Quarz denkbar. Mit zunehmender Laserfluenz kann zusätzlich eine leichte Verbreiterung der Goldreflexe beobachtet werden, was

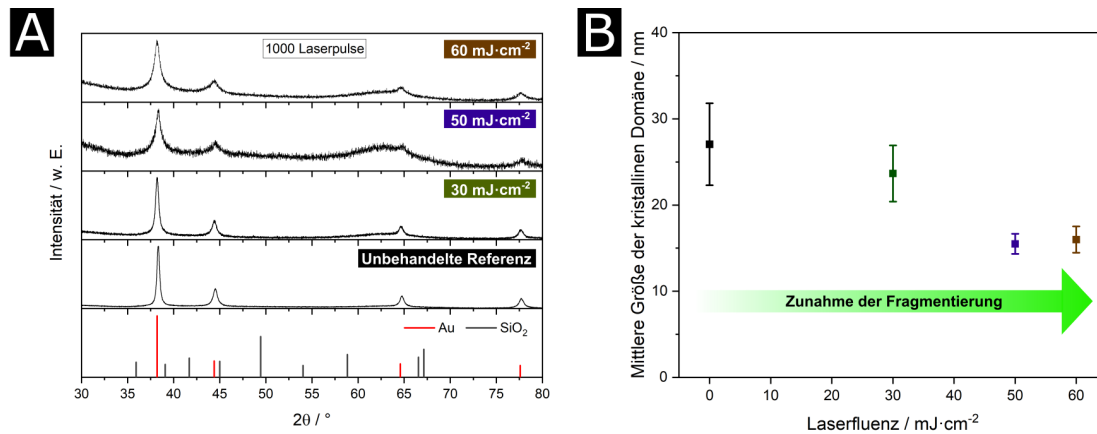


Abbildung 8.3: XRD Diffraktogramme zeigen keine Hinweise auf die Kristallisation der SiO_2 -Schale (A). Die SCHERRER-Auswertung der mit zunehmenden Laserfluenz breiter werdenden Goldreflexen weisen auf kleiner werdende Goldpartikel während der Laserbehandlung hin (B).

auf eine Abnahme der mittleren Kristallitgrößen hinweisen könnte. Eine SCHERRER-Auswertung der entsprechenden Goldreflexe bestätigt diese Vermutung (Abbildung 8.3B). Die unbestrahlten Goldkerne weisen mit etwa 27 nm eine geringere mittlere Kristallitgröße auf, als die Partikelgröße welche mittels TEM-Aufnahmen ermittelt wurde, was vermutlich aus einer gewissen Polykristallinität der Goldkerne resultiert. Mit zunehmender Laserfluenz ist eine Abnahme der mittleren Größe der kristallinen Domänen zu beobachten. Dies könnte zum einen auf eine zunehmende Polykristallinität der Goldpartikel zurückzuführen oder die Folge von Fragmentierungsprozessen sein. Da in vorherigen Laserexperimenten ausschließlich die Zunahme der mittleren Kristallitgröße während Laserbehandlungen beobachtet wurde und bereits zuvor die Möglichkeit von Fragmentierungen der Goldkernen nachgewiesen wurde, ist es deutlich wahrscheinlicher, dass die Abnahme der mittleren Kristallitgröße hier vor allem aus Fragmentierungsprozessen der Goldpartikel resultiert. Die sprunghafte Abnahme der mittleren Kristallitgrößen zwischen den Laserfluenzen von $30 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $50 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ könnte auf einen möglichen Schwellenwert der Laserfluenz der ablaufenden Fragmentierungen hinweisen. TEM-Aufnahmen, dargestellt in Abbildung 8.4, unterstützen diese Vermutung. Die Zunahme der Laserfluenz führt auch nach 1000 Laserpulsen zu einer Zunahme des Grades an Fragmentierung der Goldkerne. Im Gegensatz zu den Bestrahlungsexperimenten mit lediglich 10 Laserpulsen (Abbildung 8.2) ist nach 1000 Laserpulsen bereits mit einer Laserfluenz von $50 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ eine deutliche Fragmentierung zu erkennen (Abbildung 8.4E). Bei einer Laserfluenz von $30 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ hingegen ist lediglich ein deutlich geringerer Grad an Fragmentierung zu beobachten (Abbildung 8.4C), was die Vermutung eines möglichen Schwellenwerts der Fragmentierung zwischen den Laserfluenzen von $30 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $50 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$

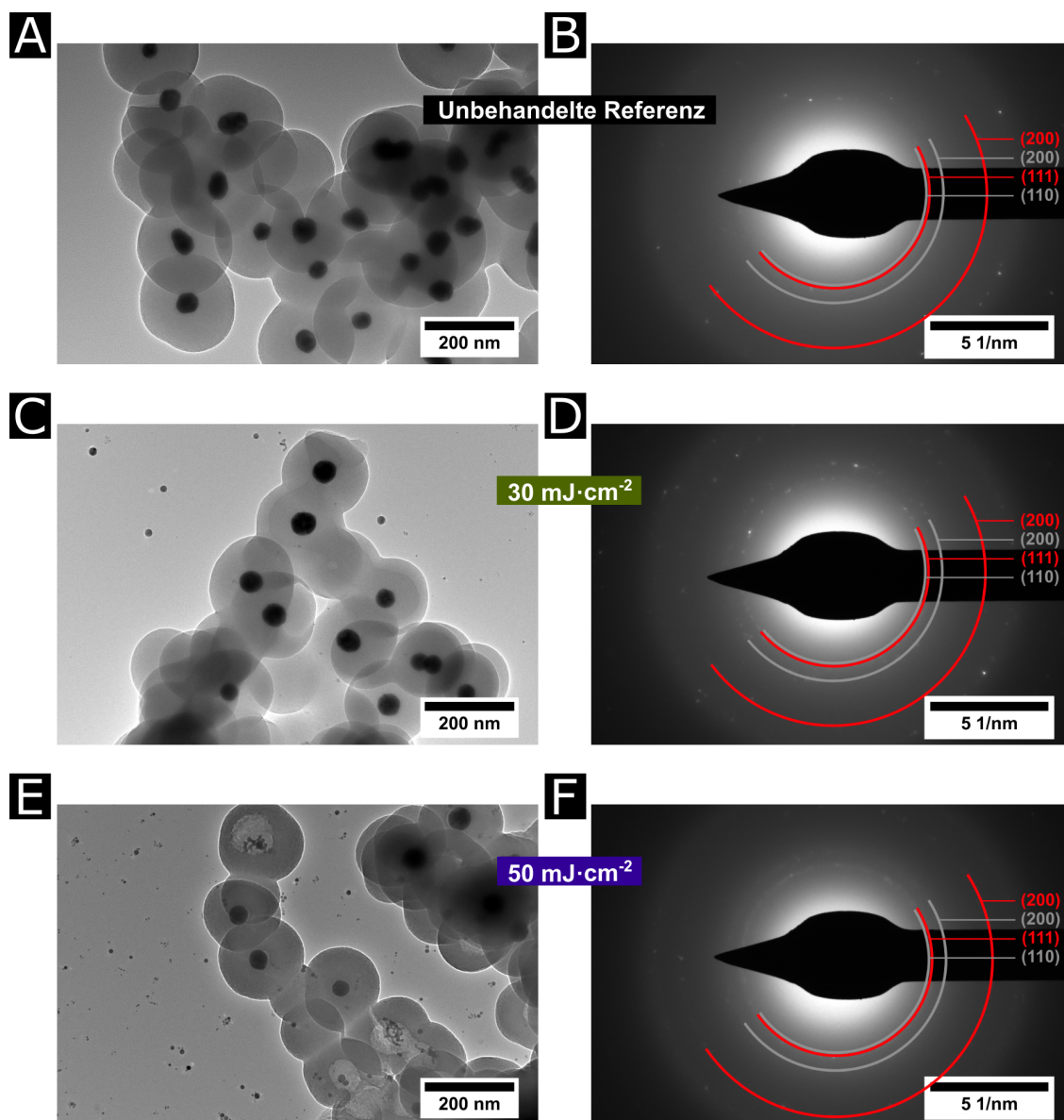


Abbildung 8.4: TEM-Aufnahmen zeigen nach 1000 Pulsen mit zunehmender Laserfluenz (unbehandelte Referenz (A), $30 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (C), $50 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (E)) einen zunehmenden Grad an Fragmentierung der Goldkerne. Zusätzlich können mittels Elektronenbeugung (TEM-SAED) bei ansteigender Laserfluenz (unbehandelte Referenz (B), $30 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (D), $50 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (F)) Hinweise über eine zunehmende Präsenz von kristallinen SiO_2 -Bereichen beobachtet werden.

unterstützt. Zusätzlich zu XRD wurden die Partikel außerdem mittels Elektronenbeugung (TEM-SAED) auf eine mögliche Kristallisation der amorphen Silikaschale untersucht. Die Beugungsmuster mit zugeordneten Kristallphasen sind ebenfalls in Abbildung 8.4 dargestellt. Im Falle der unbehandelten Au- SiO_2 Partikel (Abbildung 8.4B) sind lediglich einige diskrete Reflexe zu erkennen. Diese sind aufgrund ihrer schwachen Intensität schwer zuzuordnen, könnten jedoch von Gold und Quarz

stammen. Vielmehr überrascht dieses Beugungsmuster aufgrund der Abwesenheit intensiver Goldreflexe. Vermutlich kommt es aufgrund der Dicke der Silikaschale zu einer Abschirmung der Goldkerne. Nach der Laserbestrahlung ist sowohl mit einer Laserfluenz von $30 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ als auch $50 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Abbildung 8.4D, F) die Zunahme von Reflexen und die Bildung schwach erkennbarer Ringe zu beobachten. Diese typischen Ringe resultieren aus einer Vielzahl an unterschiedlich orientierten Kristalldomänen und weisen auf eine Zunahme der Kristallinität nach der Laserbestrahlung hin. Die entstandenen Reflexe bzw. Ringe können dabei zum einen elementarem Gold zugeordnet werden (roter Halbkreis), die von der Anwesenheit von Goldfragmentpartikeln und der damit verbundenen Aufhebung der Abschirmung resultieren könnten. Zum anderen sind allerdings ebenfalls Reflexe zu beobachten, die eindeutig Quarz zugeordnet werden können (grauer Halbkreis), was auf eine Zunahme der Kristallinität der zuvor amorphen Silikaschale und damit auf eine möglicherweise erfolgreiche indirekt laserinduzierte Kristallisation hinweist.

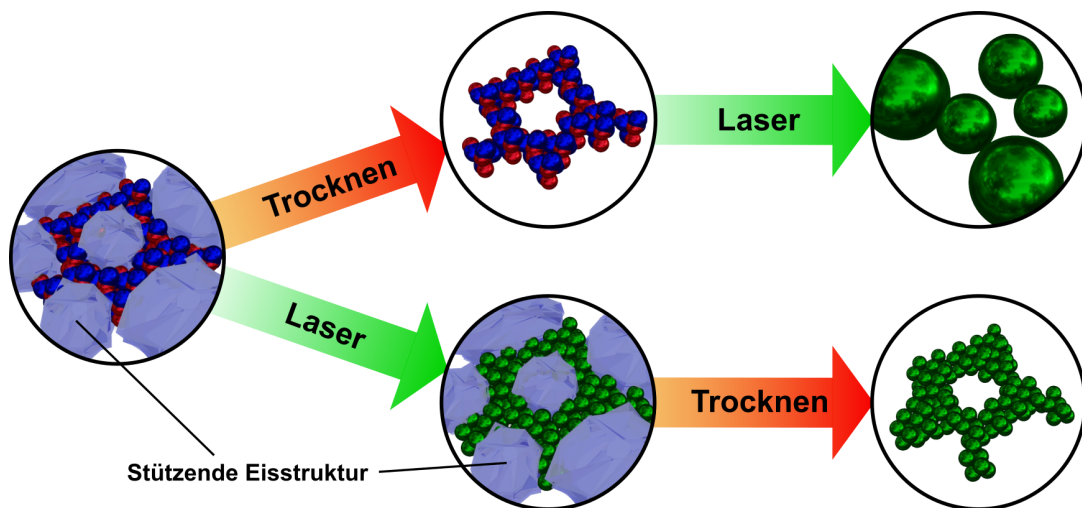
8.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Au-SiO₂ Kern-Schale Partikel mit einer mittleren Kerngröße von $(46,7 \pm 4,4) \text{ nm}$ und einer durchschnittlichen Schalendicke von $(81,1 \pm 4,4) \text{ nm}$ hergestellt und mit dem Laser bestrahlt (Abbildung 8.1C). Theoretische Berechnungen auf Basis der MIE-Theorie demonstrieren, dass wie erwartet ausschließlich der Goldkern die Laserstrahlung absorbiert und folglich laserinduziert geheizt werden kann, die lasertransparente Schale hingegen nicht (Abbildung 8.1A, B). Aus diesem Grund ist bei diesem experimentellen Aufbau lediglich ein indirektes Heizen der Silikaschale möglich. Während der Laserbehandlung der Au-SiO₂ Partikel wird im UV-Vis Spektrum eine hypsochrome Verschiebung des Gold-LSPR-Maximums beobachtet, welche auf die Bildung kleinerer Goldpartikel bzw. Goldfragmente hinweist (Abbildung 8.2A). Das Ausmaß der Verschiebung nimmt mit steigender Laserfluenz zu. TEM-Aufnahmen der Partikel nach der Laserbehandlung bestätigen dies (Abbildung 8.2B-D). Mit zunehmender Laserfluenz nimmt ebenfalls der Grad an Fragmentierung der Goldkerne deutlich zu. Zusätzlich bestätigt eine SCHERRER-Auswertung der Gold-XRD Reflexe diese Beobachtung und gibt Hinweise über einen möglichen Energiedichteschwellenwert der Fragmentierung bei einer Laserfluenz im Bereich um $30 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Abbildung 8.3B). Die Kristallinität der Partikel wurde mittels XRD untersucht (Abbildung 8.3A). Die XRD Reflexe vor und nach der Laserbestrahlung können ausschließlich eindeutig den Goldkernen zugeordnet werden. Es konnten keine Hinweise auf eine Kristallisation der amorphen Silikaschale erhalten werden. Die Größe und Streuintensität der Goldpartikel könn-

ten jedoch möglicherweise vorhandene Quarzreflexe überdecken. Aus diesem Grund wurden die Au-SiO₂ Partikel ebenfalls mittels Elektronenbeugung (TEM-SAED) untersucht. Überraschenderweise konnten hier vor der Laserbestrahlung lediglich einige sehr schwache Reflexe nachgewiesen werden, die außerdem von beiden Kristallphasen Gold und Quarz stammen könnten (Abbildung 8.4B). Dennoch scheint die Dicke der Schale die Goldkerne abzuschirmen, was möglicherweise die Sichtbarkeit kristalliner Domänen innerhalb der Schale verbessern könnte. Nach der Laserbehandlung ist in beiden bestrahlten Proben (Laserbestrahlung mit 30 mJ · cm⁻² und 50 mJ · cm⁻²) eine Zunahme der Intensität und Anzahl an Reflexen zu beobachten, was auf die Zunahme kristalliner Domänen hinweisen könnte (Abbildung 8.4D, E). Neben einigen Reflexen, die von beiden Materialien stammen können, können einige Reflexe bzw. entstehende Ringe eindeutig Quarz zugeordnet werden, was auf eine erfolgreiche indirekte laserinduzierte Kristallisation einer amorphen Schale hinweist. Das Ausbleiben entsprechender Quarzreflexe in der XRD Charakterisierung könnte dagegen auf eine sehr geringe Ausbeute an kristallisierten SiO₂ und auf möglicherweise sehr kleine Kristalldomänen hinweisen. Um den Kristallisationsprozess weiter zu untersuchen, sollten im nächsten Schritt die Laserparameter, sowie der experimentelle Aufbau weiter optimiert werden.

Untersuchung des Einflusses von laserinduzierten Heizprozessen auf Au-Cu Kryogele

9



Kapitelinhalt

9.1	Kryogele aus Au-Cu Heteropartikelbausteinen	125
9.2	Untersuchung des Einflusses von laserinduziertem Hei- zen auf die Gelstruktur	126
9.3	Zusammenfassung	133

Ziele dieses Kapitels

In diesem Kapitel sollen erste Laserbestrahlungsexperimente mit Nanopartikelnetzwerken (Nanopartikelgelen) durchgeführt werden. Nanopartikelgele sind im Vergleich zu kolloidal dispergierten Nanopartikeln durch ein Netzwerk der einzelnen Partikelbausteine mit direktem Partikelkontakt charakterisiert. Grundsätzlich werden bei Nanopartikelgelen verschiedene Strukturebenen unterschieden, die makroskopische, die mikroskopische und die nanoskopische Strukturebene. Makroskopisch sollen die einzelnen Nanopartikelbausteine auf einem Glassubstrat abgeschieden, schock-gefroren und getrocknet werden. Auf diese Weise sollen sogenannte Kryogele erhalten werden. Kryogele werden gebildet, in dem durch Schock-gefrieren (bspw. in flüssigem Stickstoff) einer wässrigen Nanopartikelösung Eiskristalle gebildet werden, welche durch die Zunahme ihrer Dichte die kolloidal dispergierten und in Eis unlöslichen Nanopartikel in die Lücken zwischen den Eiskristallen zusammendrücken. Durch dieses Zusammendrücken der Partikel wird ein direkter Partikelkontakt hergestellt und eine feinporige mikroskopische Netzwerkstruktur etabliert. Durch anschließendes sogenanntes *Gefriertrocknen* kann die Eisstruktur entfernt werden, ohne das Nanopartikelnetzwerk zu zerstören. Die einzelnen Nanopartikelbausteine bilden dabei die nanoskopische Strukturebene. Hier sollen erneut die bereits in Kapitel 7 untersuchten Au-Cu Heteronanopartikel zum Einsatz kommen. Vorteil dieser Partikel ist das bereits umfangreich charakterisierte Verhalten bei Bestrahlungsexperimenten in kolloidaler Lösung, sowie einer einfachen Indikation eines Schmelzprozesses durch die vorliegende Heterostruktur. Der Fokus dieses Kapitels soll auf der Untersuchung des Einflusses von Laserstrahlung auf die zuvor beschriebenen Nanopartikelkryogele liegen. Nach den bisherigen Erfahrungen mit kolloidal stabilen Nanopartikeln und einem laserinduzierten isochoren Schmelzprozess (Kapitel 5 und 7), sowie zur Agglomeration neigenden Partikeln und einem Zusammenschmelzen bzw. einem Wachstum der Partikel (Kapitel 6) bei Laserbestrahlung, kann im Falle von Nanopartikelnetzwerken aufgrund des direkten Kontakts der einzelnen Partikelbausteine ebenfalls ein Zusammenschmelzen der Partikel erwartet werden. Ein Zusammenschmelzen der einzelnen Partikelbausteine würde allerdings in dem Verlust der mikroskopischen Netzwerkstruktur resultieren. Da in diesem Fall ebenfalls die größenabhängigen Nanoeffekte verloren gehen würden, wäre eine Methode wünschenswert, die es erlaubt, die Partikel laserinduziert zu erhitzen und damit die Nanostruktur zu beeinflussen, die mikroskopische Netzwerkstruktur jedoch zu erhalten.

9.1 Kryogele aus Au-Cu Heteropartikelbausteinen

Um die Komplexität dieses Kapitel zu minimieren, wurden die bereits in Abschnitt 7 untersuchten Au-Cu Heteronanopartikel als Nanopartikelbausteine für die Kryogele eingesetzt. Der Vorteil dieser Partikel ist neben der eindeutigen Identifizierung des Heizprozesses durch die Bildung von Nanolegierungen vor allem die Tatsache, dass sie zum einen bereits in Wasser dispergiert vorliegen und exzellente Eigenschaften für das Heizen mit der Laserwellenlänge von 532 nm aufweisen und zum anderen, dass diese Partikel bereits umfangreich mit dem Laser bestrahlt und charakterisiert wurden. Die Au-Cu Kryogele wurden wie in Abschnitt 4.1.9 beschrieben hergestellt. Um eine optimale Anbindung der Partikel an die ITO (Indium-Zinn-Oxid, engl. *indium tin oxide*) und 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) funktionalisierte Oberfläche des Glassubstrats zu erreichen, wurde bei der Synthese der Au-Cu Heteronanopartikel auf die Zugabe von CTAB als positiv geladenes oberflächenaktives Molekül verzichtet, sodass lediglich Hexadecylamin und Natriumcitrat als Oberflächenliganden vorliegen. Ein UV-Vis Spektrum der hergestellten kolloidalen Au-Cu Heteronanopartikel, sowie eine TEM-Aufnahme sind in Abbildung 9.1 dargestellt. Die Au-Cu Heteronanopartikel mit einem Gold-Kupfer Verhältnis von 1:1 weisen vergleichbare optische Eigenschaften auf, wie die in Abschnitt 7.2 hergestellten Heteropartikel. Dennoch resultiert die Synthese ohne die Zugabe von CTAB in leicht ungleichmäßigeren aber dennoch kolloidal stabilen Au-Cu Heteronanopartikeln (Abbildung 9.1B). Die Heterostruktur ist durch den unterschiedlichen Kontrast

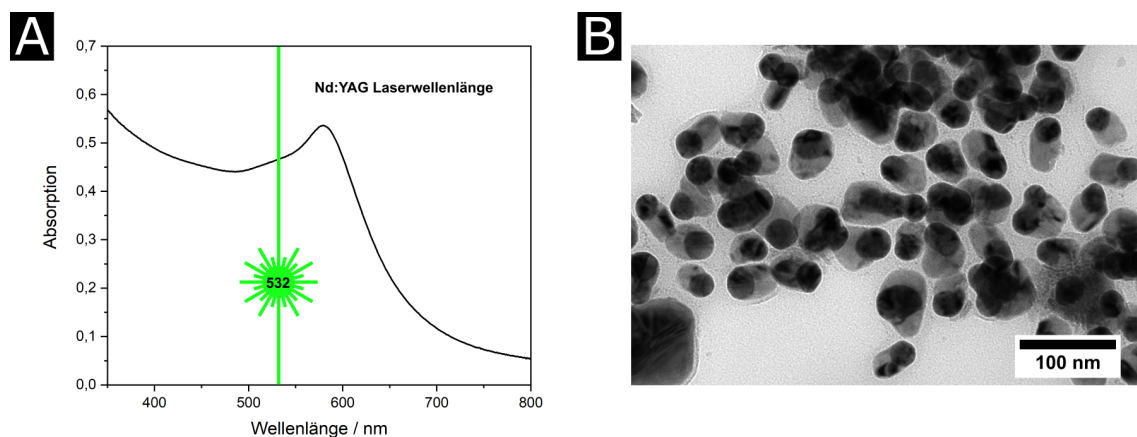


Abbildung 9.1: Die ohne die Zugabe von CTAB hergestellten Au-Cu Heteropartikel weisen vergleichbare Absorptionseigenschaften auf, wie die Partikel, welche bereits im Rahmen von Kapitel 7 (siehe Abbildung 7.3 für Details) umfangreich charakterisiert wurden (A). TEM Aufnahmen zeigen, dass die Partikel erneut eine deutlich erkennbare Heterostruktur aufweisen, wodurch ein laserinduzierter Schmelz- bzw. in diesem Fall Legierungsprozess eindeutig nachgewiesen werden kann (B).

der Metalldomänen deutlich erkennbar, wodurch die Partikel sehr gut für den Nachweis eines laserinduzierten Schmelzprozesses geeignet sind. Insgesamt wurden drei Au-Cu Kryogele hergestellt, von denen zwei bereits vor der Laserbehandlung gefriertrocknet wurden. Eines dieser Au-Cu Kryogele soll als Referenz dienen. Die zweite Probe soll im trockenen Zustand laserbehandelt werden. Die dritte Probe wurde erst nach der Laserbehandlung gefriertrocknet, wodurch die Laserbestrahlung und das Heizen des Gels bei vorhandener Eisstützstruktur stattfinden soll.

9.2 Untersuchung des Einflusses von laserinduziertem Heizen auf die Gelstruktur

Die zuvor hergestellten Au-Cu Kryogele wurden mit der 532 nm Wellenlänge des Nanosekunden Nd:YAG Lasers bestrahlt. Dabei wurde mit $40 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ im Vergleich zu Abschnitt 7.3 eine doppelt so hohe Laserfluenz gewählt, um mögliche Streueffekte der Laserstrahlung an der Oberfläche der Eiskristalle zu kompensieren, sowie eine möglichst hohe Eindringtiefe in die Gelstruktur und damit eine möglichst hohe Ausbeute an geheizten und legierten Partikeln zu erreichen. Die laserbehandelten Au-Cu Kryogele, sowie die Referenzprobe ohne Laserbehandlung sind in Abbildung 9.2 dargestellt. Alle Gele weisen sowohl vor als auch nach der Laserbehandlung auf-



Abbildung 9.2: Fotos der Au-Cu Kryogele auf einem ITO beschichteten Glassubstrat. Das vor der Laserbehandlung getrocknete Au-Cu Gel (B) weist im Vergleich zu dem unbehandelten (A) und im gefrorenem Zustand laserbehandelten Gel (C) eine deutlich hellere Farbe auf.

grund der Modifikation der Glas-ITO-Substrate eine gute Anbindung an die Substratoberfläche auf. Um die Mikrostruktur der Nanopartikelgele vor und der nach der Laserbestrahlung genauer zu betrachten, wurden alle Strukturen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Entsprechende REM-Aufnahmen sind in Abbildung 9.3 dargestellt. Hierbei zeigen sich vor allem zwischen den beiden laser-

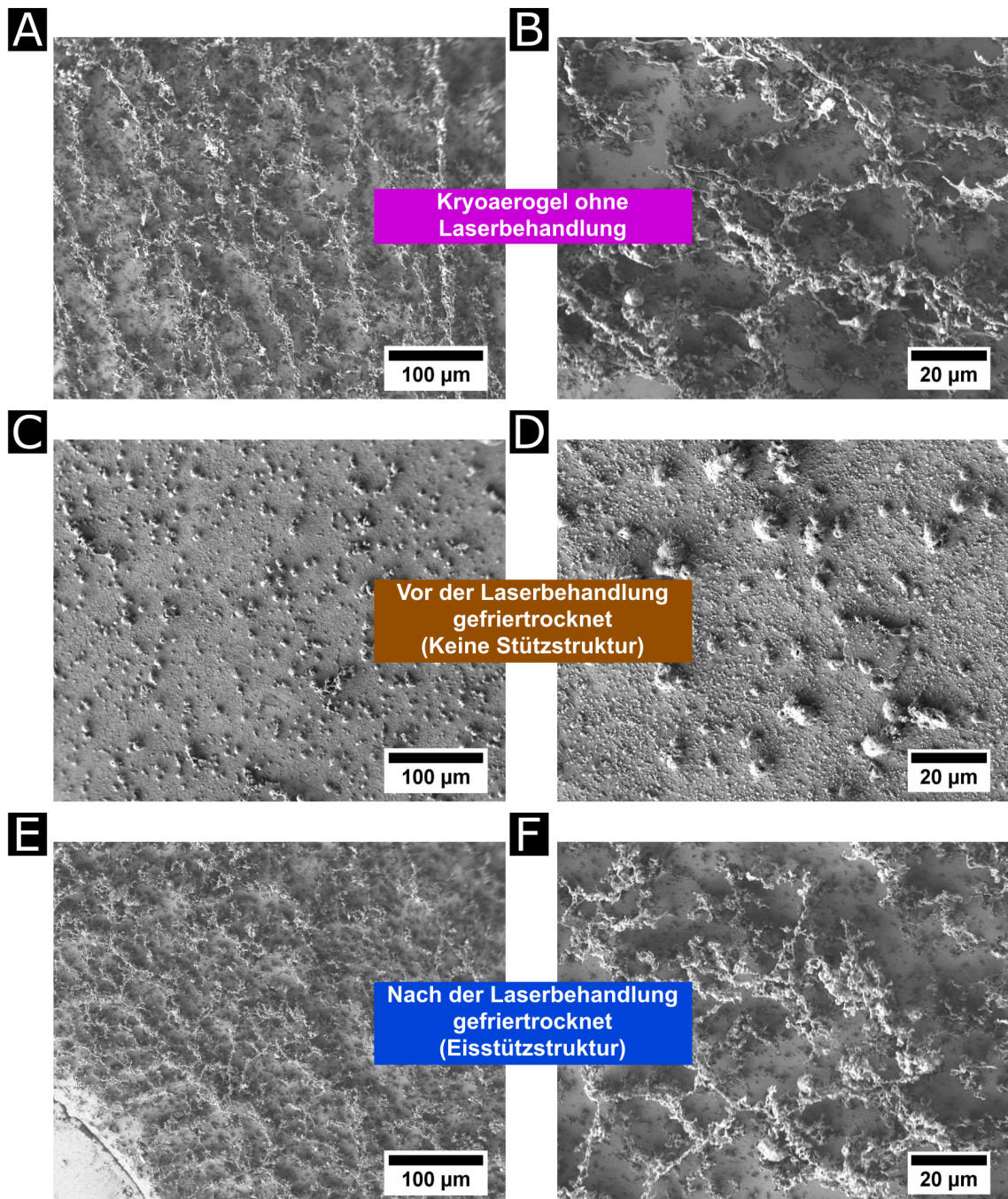


Abbildung 9.3: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM) der unbestrahlten (A-B), der vor der Laserbehandlung gefriertrockneten (C-D) und der nach der Laserbestrahlung gefriertrockneten Au-Cu Kryogele (E-F) zeigen, dass im Falle der Laserbehandlung bei intakter Eistemplatstruktur im Gegensatz zu der Bestrahlung ohne Stützstruktur die typisch feinporige mikroskopische Struktur der Kryogele erhalten bleibt.

behandelten Kryogelen deutliche Unterschiede. Im Falle des unbehandelten Au-Cu Kryogels (Abbildung 9.3A-B) ist ein feinporiges mikroskopisches Netzwerk zu erkennen, dessen Aussehen und Struktur mit Nanopartikelkryogelen in der Literatur vergleichbar ist.^[135,136] Nach der Laserbehandlung des vor der Bestrahlung gefriergetrockneten Kryogels (Abbildung 9.3C-D) zeigt sich hingegen ein deutlich anderes Bild. Hier ist kein Anzeichen einer mikroskopischen Netzwerkstruktur zu beobachten. Stattdessen finden sich einzelne Partikel bzw. Agglomerate die aus dem Zusammenschmelzen der einzelnen Partikelbausteine resultieren könnten. Dieses Resultat wurde aufgrund des direkten Partikelkontakts ohne kühlendes oder stützendes umgebendes Medium erwartet. Im Gegensatz dazu zeigt sich im Falle des Au-Cu Kryogels, welches erst nach der Laserbehandlung getrocknet wurde (Abbildung 9.3E-F), eine intakte mikroskopische Gelstruktur, was vermuten lässt, dass die umgebende und stützende Eisstruktur die Agglomeration verhindert und so die zusammenhängende Netzwerkstruktur erhalten hat. Um im nächsten Schritt zu untersuchen, ob in diesem Fall eine laserinduzierte Legierung stattfinden konnte oder ob die Eiskristalle durch mögliche Streu- und Kühleffekte ein Heizen der Partikel verhindern, wurden die Gelstrukturen ebenfalls mittels TEM untersucht. Entsprechende TEM-Aufnahmen der drei Proben sind in Abbildung 9.4 dargestellt. Hier ist im Falle des unbestrahlten Au-Cu Gels (Abbildung 9.4A-B) eindeutig die Heterostruktur der Au-Cu Partikel zu erkennen. Darüber hinaus sind keine einzelnen Partikel zu beobachten. Die TEM-Aufnahmen des vor der Laserbehandlung gefriergetrockneten Kryogels (Abbildung 9.4C-D) zeigt neben einigen wenigen kleineren Einzelpartikel, die aus einer isochoren Legierungsbildung der Heteropartikel stammen könnten, vor allem die Bildung sehr großer (Partikelgrößen oberhalb von 100 nm) zusammengeschmolzener Partikelagglomerate. Diese Beobachtung wurde im Vorfeld erwartet und entspricht den Ergebnissen der REM-Aufnahmen (Abbildung 9.3C-D). Im Gegensatz dazu sind vergleichbar große Partikel bzw. Agglomerate bei dem Kryogel, welches im gefrorenem Zustand bestrahlt und erst nach der Laserbehandlung gefriergetrocknet wurde (Abbildung 9.3E-F), nicht zu beobachten. Dagegen sind hier neben einzelnen geringfügig größeren Agglomeraten (50-80 nm) viele kleinere Einzelpartikel zu erkennen, die vermutlich aus einem isochoren Schmelzprozess der Gold- und Kupferdomänen resultieren. Entsprechende Partikel konnten bereits im Rahmen der Laserbehandlung einer kolloidalen Lösung von Au-Cu Heteronanopartikeln nachgewiesen werden (Abbildung 7.4) und sind die Folge der Bildung von Au-Cu Nanolegierungen. Aufgrund des direkten Partikelkontaktes der einzelnen Nanopartikelbausteine wird allerdings in diesem Fall erwartet, dass die Zusammensetzung der entstehenden Nanolegierungen im Gegensatz zur kolloidalen Lösung nicht kontrolliert werden kann. Vielmehr kann ein Gemisch aus einer Vielzahl von Gold-Kupfer

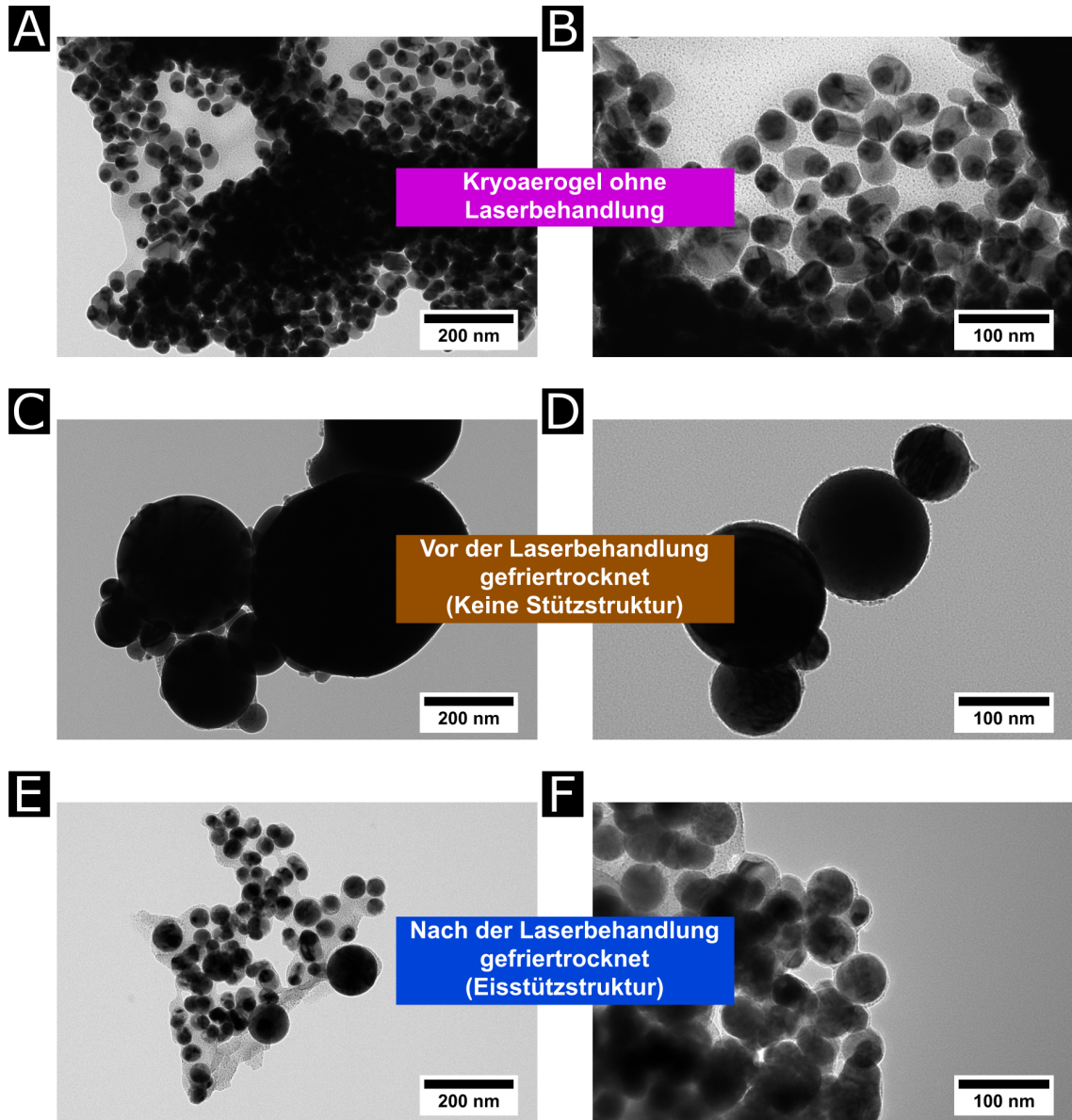


Abbildung 9.4: TEM Aufnahmen der Au-Cu Kryogele zeigt, dass sich bei der Laserbehandlung beider Proben mit (E-F) und ohne (C-D) Eisstützstruktur Legierungspartikel bilden. Ohne Stützstruktur kann jedoch im Vergleich zu der unbestrahlten Probe (A-B) ein deutliches Wachstum bzw. Agglomeration der Partikel beobachtet werden.

Verhältnissen erwartet werden. Daher wurden alle Kryogelproben ebenfalls mittels XRD untersucht. Da diese jedoch auf einem mit ITO beschichteten Glassubstrat immobilisiert sind, welches für die im Vorfeld stattgefundene REM-Charakterisierung an den Rändern mit Silberleitlack benetzt wurde, konnten hier keine Erkenntnisse über die Zusammensetzung der Nanolegierungen erhalten werden. Alle Reflexe konnten entweder der ITO Beschichtung oder Silber zugeordnet werden, welche vermutlich die Reflexe der Kryogelege überdecken. Die Diffraktogramme sind dem Anhang beigelegt (siehe Seite 168 für Details). Alternativ wurden TEM Elektronenbeugungsmuster (SAED) an verschiedenen Positionen aufgenommen. Im Gegensatz zu XRD Messungen wird hierbei allerdings nicht die gesamte Probe erfasst, sondern lediglich kleinere Bereiche untersucht, was bei einer Aussage über die gesamte Probe berücksichtigt werden muss. Aus diesem Grund wurden für die bestrahlten Proben jeweils zwei unterschiedliche Stellen betrachtet. Die aufgenommenen Beugungsmuster sind in Abbildung 9.5 dargestellt. Im Falle der unbestrahlten Probe (Abbildung 9.5A) können alle Reflexe eindeutig entweder Gold (rot) oder Kupfer (blau) zugeordnet werden. Diese Reflexe sind ebenfalls im Falle der laserbehandelten Kryogelege deutlich zu erkennen, was auf eine unvollständige Umwandlung bzw. Legierungsbildung der gesamte Proben hinweist. Aufgrund der Tatsache, dass die immobilisierten und optisch dichten Gelstrukturen im Gegensatz zu kolloidalen Partikeln nicht geschüttelt werden können und lediglich die Oberfläche von der Laserstrahlung getroffen wird, ist diese Beobachtung zu erwarten. Dennoch sind bei beiden laserbehandelten Au-Cu Kryogelproben im Bereich zwischen den Gold- und Kupferreflexe weitere Reflexe zu beobachten, welche von möglichen Legierungsphasen stammen könnten. Dabei kann, wie bereits erwähnt, aufgrund des direkten Partikelkontaktes einer Vielzahl von Heteropartikeln eine Mischung vieler verschiedener prozentualer Verhältnisse von Gold zu Kupfer erwartet werden. Zur Orientierung ist die Position der Au-Cu Legierung mit einem Gold-Kupfer Verhältnis von 1:1 in grün hervorgehoben. Im Falle der Au-Cu Kryogelege, welche vor der Laserbehandlung gefriertrocknet und damit ohne stabilisierende Eisstruktur bestrahlt wurden, sind deutlich diskretere Reflexe zu beobachten, was aus einer Zunahme der Partikelgröße und einer damit verbundenen höheren Streuintensität resultiert. Um den Aspekt der exakten prozentualen Zusammensetzung detaillierter zu betrachten, wären geeignete XRD Charakterisierungen notwendig. Da hierfür allerdings die Präparation und Laserbestrahlung neuer Kryogelege auf einem anderen Substrat notwendig wären, würde dies an dieser Stelle den Umfang dieses Kapitels erster Untersuchung dieses Zusammenhangs übersteigen, wäre allerdings ein sinnvoller nächster Schritt. Zusammenfassend können in beiden Fällen, der Laserbehandlung mit und ohne stützende Eisstruktur, Hinweise auf die Bildung von Au-Cu Legierungen beobachtet werden, was zeigt,

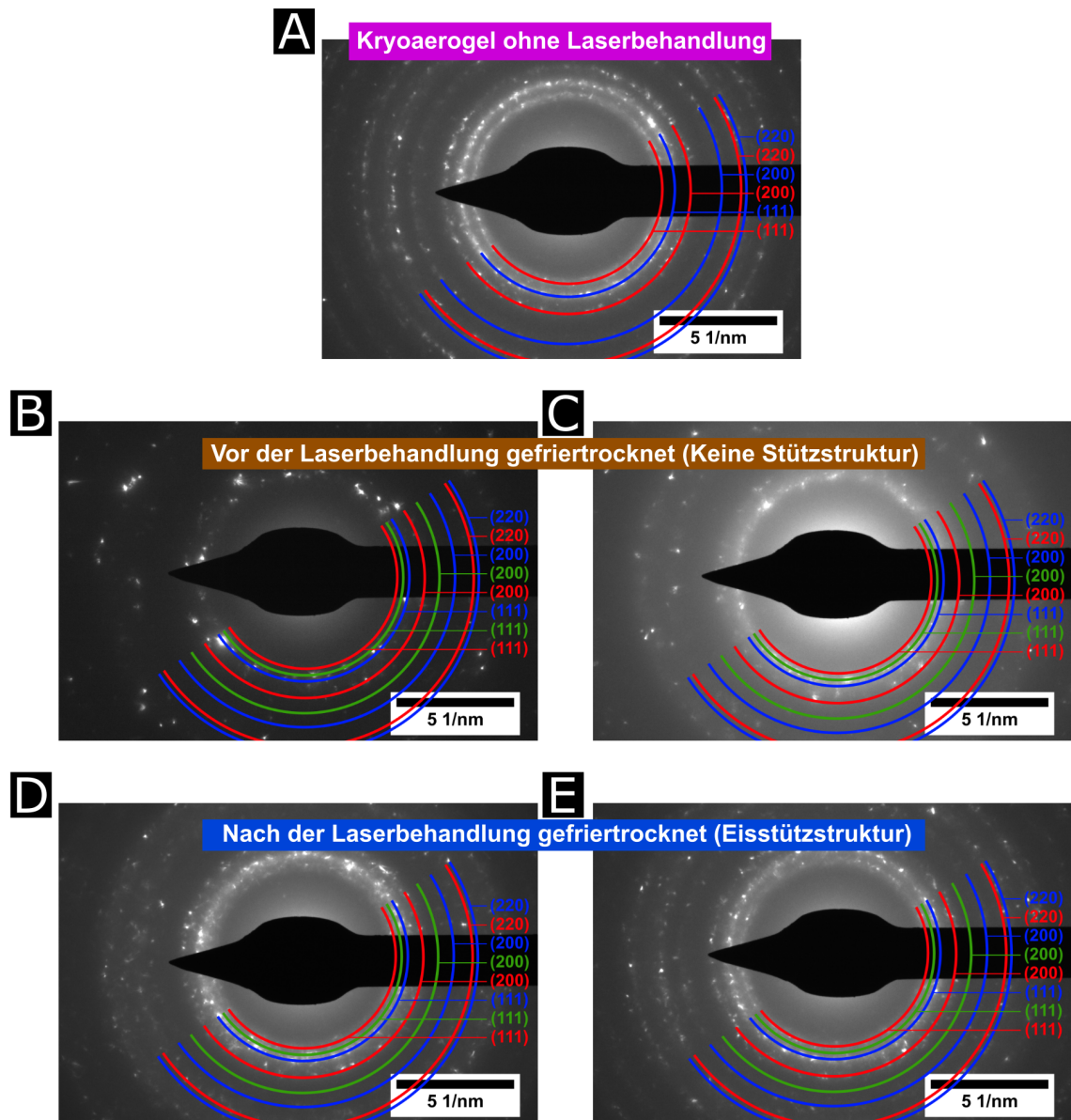


Abbildung 9.5: Elektronenbeugungsmuster der unbestrahlten (A), sowie der laserbehandelten Au-Cu Kryogele: Vor der Laserbehandlung gefriertrocknet (ohne Eisstruktur, B-C), Nach der Laserbehandlung gefriertrocknet (mit Eisstruktur, D-E). Reflexe, welche eindeutig Gold zugeordnet werden können, sind rot, Kupferreflexe blau hervorgehoben. Reflexe zwischen den Signale für Gold und Kupfer deuten auf Au-Cu-Legierungsphasen hin (siehe Abschnitt 7.3.2, hier 1:1 Gold-Kupfer Verhältnis in grün dargestellt).

dass beide Gelproben laserinduziert geheizt wurden. Sowohl die laserbehandelten Au-Cu Kryogele, als auch die Referenzprobe wurde mittels UV-Vis Spektroskopie untersucht. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 9.6 dargestellt. Um eine

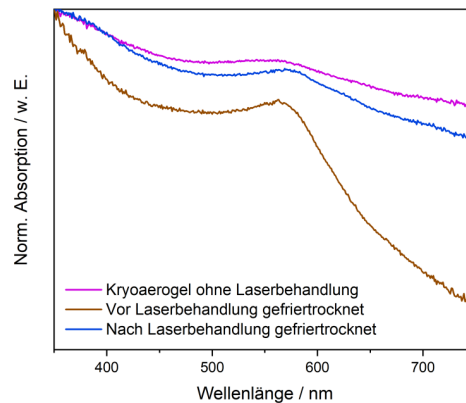


Abbildung 9.6: UV-Vis Spektren der Au-Cu Kryogele zeigen eine deutliche Verbreiterung der LSPR-Banden, welche aufgrund des direkten Partikelkontaktes zu erwarten ist. Die Zunahme der Ausprägung der LSPR-Bande nach der Bestrahlung im Falle des Au-Cu Kryogels weist auf die Bildung einzelner Partikel und damit einer Auflösung der typischen Gelstruktur hin.

bessere Vergleichbarkeit zu erreichen, wurden die Absorptionsspektren normiert. Die Referenzprobe ohne Laserbehandlung zeigt eine sehr breiten Bande, die der Position der für Gold und Kupfer typischen LSPR-Banden zugeordnet werden kann (siehe Abschnitt 7.3.3). Im Vergleich zu den kolloidal dispergierten Au-Cu Heteronanopartikeln (vgl. Abbildung 7.10) ist diese allerdings deutlich verbreitert, was aus dem direkten Partikelkontakt der einzelnen Nanopartikelbausteine resultiert. Während der Laserbehandlung nimmt die Ausprägung dieser Bande zu. Dabei unterscheiden sich die Spektren der vor bzw. nach der Laserbestrahlung getrockneten Proben deutlich voneinander. Im Falle des Au-Cu Kryogels, welches vor der Laserbehandlung gefriertrocknet wurde, nähert sich die Ausprägung und Position der LSPR-Bande(n) stark der Bande der zuvor in dieser Arbeit untersuchten kolloidal dispergierten Nanolegierungen (Abbildung 7.10) an. Daher könnte dies auf die Bildung von Einzelpartikel und der damit verbundenen Auflösung bzw. Zerstörung der mikroskopischen Gelstruktur hinweisen. Im Falle der Kryogele, die im gefrorenem Zustand mit dem Laser bestrahlt wurden, zeigt sich dagegen bis auf eine leicht höhere Ausprägung der Bande, eine hohe Ähnlichkeit zu der laserunbehandelten Probe. Dies könnte auf eine intakte Mikrostruktur aufgrund der Eisstützstruktur hinweisen. Im Vergleich zu der Gelprobe, die ohne Eisstruktur bestrahlt wurde, ist außerdem eine leicht bathochrome Verschiebung zu beobachten, welche aus einem möglicherweise unvollständigen bzw. deutlich geringerem Umsatz an Nanolegierungen resultieren könnte. Vermut-

lich wurden Teile der Laserstrahlung an der Eisoberfläche gestreut und entsprechend abgeschwächt oder gelangten nicht in die tieferen Gelschichten.

9.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend konnten erfolgreich Kryogele aus Au-Cu Heteronanopartikelbausteinen mit einer typisch feinporigen mikroskopischen Netzwerkstruktur hergestellt werden. Um die Möglichkeit einer Erhaltung dieser Mikrostruktur während laserinduzierter Heizprozesse zu untersuchen, wurden zwei Gelproben auf unterschiedliche Art und Weise mit dem Laser behandelt. Eine Au-Cu Kryogelprobe wurde vor der Laserbestrahlung gefriertrocknet, woraus ein Kryogel mit einer Luftumgebung entstand. Die zweite Gelprobe wurde dagegen im gefrorenem Zustand bestrahlt und erst im Anschluss gefriertrocknet. Der Vorteil dieser Methodik ist, dass dieses Netzwerk im Gegensatz zum Kryogel an Luft während der Laserbehandlung von einer stützenden und kühlenden Eisstruktur umgeben ist, was die Agglomeration verhindern und die Mikrostruktur erhalten soll. Als Referenz dient eine Au-Cu Kryogelproben, welche nicht mit dem Laser bestrahlt wurde. Die laserbehandelten Kryogele, als auch die unbehandelte Referenz, wurden durch TEM, TEM-SAED und UV-Vis Spektroskopie analysiert. Alle Charakterisierungsmethoden deuten übereinstimmend auf die Bildung einer Au-Cu Legierung als Folge eines laserinduzierten Heizprozesses hin. Als Referenz dienen hier zusätzlich die Ergebnisse, welche im Zusammenhang mit kolloidal dispergierten Au-Cu Heteropartikeln erhalten wurden und in Kapitel 7 dargestellt und diskutiert wurden. REM-Aufnahmen zeigen darüber hinaus eindeutige Hinweise, dass die Präsenz einer umgebenden Eisstruktur essentiellen Einfluss auf die mikroskopische Struktur des laserbehandelten Kryogels hat. Im Falle der Laserbehandlung ohne stützende Eisstruktur wurde hier eine Agglomeratbildung bzw. das Zusammenschmelzen der einzelnen Partikelbausteine zu Partikel mit Durchmessern oberhalb von 100 nm und die daraus resultierende Zerstörung der mikroskopischen Netzwerkstruktur beobachtet. Bei Anwesenheit einer stützenden Eisstruktur konnte hingegen ein lasergeheiztes Kryogel mit intakter Mikrostruktur erhalten werden.

Zusammenfassung

10

Zusammenfassend konnten in dieser Arbeit unterschiedliche thermische Prozesse (Schmelzen, reduktive Phasenumwandlung, Legierungsbildung, indirekte Kristallisation) kolloidal dispergierter Nanopartikel und Nanopartikelüberstrukturen erfolgreich mit dem Laser induziert werden. Dabei wurden unterschiedliche Ausgangsmaterialien betrachtet und untersucht. Dem roten Faden dieser Arbeit mit ansteigender Komplexität der Nanopartikel bzw. Nanopartikelüberstrukturen, sowie der Fragestellungen folgend, konnten so, beginnend mit **Kapitel 5** einfache Schmelzprozesse mit dem Ziel einer Formveränderung induziert werden. Hierbei wurden unterschiedliche anisotrope Nanopartikel, Goldnanoprismen und Goldnanostäbchen, sowie Platinpartikel mit einer rauhen, wolkenähnlichen Oberfläche, betrachtet und mit dem Laser bestrahlt. Als Resultat der Laserbestrahlung konnten übereinstimmend sphärische Partikel mit einer glatten Oberfläche erhalten werden. Dieses Ergebnis ist zunächst nicht überraschend. Dennoch beweist es eindeutig die Möglichkeit von laserinduzierten Heizprozessen von kolloidalen Nanopartikeln mit dem hier neu zusammengestellten Lasersystem, dessen optischen Aufbau, sowie der experimentelle Herangehensweise. Die prinzipielle Möglichkeit von laserinduzierten Umformprozessen ist bereits literaturbekannt.^[27–29] Dennoch konnten auf diesem Wege neben der grundlegenden Möglichkeit von selektiven Heizprozessen der im Bereich der Laserwellenlänge optisch aktiven Nanopartikel, anhand gut definierter Goldnanostäbchen und einer Indikation der Formveränderung durch die Abnahme der longitudinalen LSPR-Bande, der Einfluss vieler verschiedener experimenteller Parameter, wie der Laserwellenlänge, der Laserintensität, der Anzahl an Laserpulsen, der Partikelkonzentration und der Laserpulsserie auf den Ablauf und den Umsatz von Laserbestrahlungsexperimenten untersucht werden. Auf diese Weise konnte das

experimentelle Setup außerdem für die folgenden Kapitel angepasst und optimiert werden. In **Kapitel 6** sollten im nächsten Schritt weitere thermische Prozesse während der Laserbehandlung induziert werden. Dazu wurden kolloidal dispergierte Kupfer(II)oxidnanopartikel mit dem Laser bestrahlt und erhitzt, wobei sich diese reduktiv in Kupfer(I)oxid und elementares Kupfer umwandeln bzw. zersetzen. Es konnte gezeigt werden, dass eine Umwandlung erst ab einer bestimmten Mindestpartikelgröße abzulaufen scheint, was vermutlich mit dem Mechanismus des Heizprozesses zusammenhängt. Hier spielen vor allem Aspekte wie die Heizeffizienz, sowie der Einfluss von Kühleffekten an der Schnittstelle zwischen erhitzter Partikeloberfläche und umgebender flüssiger Phase eine entscheidende Rolle. Mit zunehmender Partikelgröße und damit einer Abnahme des Oberflächen-zu-Volumen Verhältnisses, nimmt zum einen die Heizeffizienz deutlich zu, was ebenfalls theoretische Berechnungen auf Basis der MIE-Theorie bestätigen. Zum anderen nimmt aufgrund des geringeren Oberflächenanteils der Einfluss von Kühleffekten stark ab. Dieser Effekt könnte zusätzlich durch die Bildung von Nanobläschen an der Schnittstelle zwischen Partikeloberfläche und umgebendem Medium verstärkt werden. Auch wenn die indirekte Erhitzung des umgebenden Mediums an der Partikeloberfläche auf das gesamte Volumen der kolloidalen Lösung bei einer vergleichsweise geringen Laserintensität und Anzahl an Laserpulsen eher vernachlässigt werden kann, so spielt dies jedoch nahe der Partikeloberfläche eine möglicherweise entscheidende Rolle. Aufgrund der hohen Temperatur im Bereich des Schmelzpunktes des Nanopartikelmaterials könnte es zum sofortigen Verdampfen des Lösungsmittels und der Bildung von Nanobläschen kommen. Diese Nanobläschen könnten als eine Art thermische Barriere fungieren, die den Heizprozess durch eine ausbleibende Kühlung vermutlich massiv verstärken könnte. Auch wenn die Bildung entsprechender Bläschen in dieser Arbeit experimentell nicht nachgewiesen wurde, befinden sich die genutzten Laserfluenzen nahe der Fluenzbereiche, in denen die Bildung entsprechender Nanobläschen vermutet wird, wodurch mit hoher Wahrscheinlichkeit von einer Bildung entsprechender Nanobläschen auch in dem hier betrachteten Systemen ausgegangen werden kann.^[45,46] Ein Größenschwellenwert der Partikelgröße für eine erfolgreiche reduktive Phasenumwandlung von Kupfer(II)oxidnanopartikeln konnte so durch Verfahren wie der SCHERRER-Auswertung und Elektronenbeugung von Einzelpartikeln bei einer Laserwellenlänge von 532 nm und einer Laserfluenz von $65 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf einen Bereich von 23-29 nm angenähert werden. Der Inhalt dieses Kapitels wurde in der Zeitschrift *The Journal of Physical Chemistry C* des Verlages ACS veröffentlicht.^[153] Neben Einzelpartikel wurden in **Kapitel 7** ebenfalls Heteropartikel, bestehend aus zwei unterschiedlichen, voneinander getrennten Materialien untersucht. In diesem Fall wurden Heteropartikel mit verbundenen Metalldomänen aus Gold und Kupfer

betrachtet. Während der Laserbehandlung dieser kolloidal stabilen Partikel kommt es zu einer isochoren Fusion der Metalldomänen und in der Folge zur Bildung einer Nanolegierung. Aufgrund des isochoren Schmelz- und Legierungsprozesses bleibt die Zusammensetzung bzw. das Gold-Kupfer Verhältnis der eingesetzten Heteropartikel erhalten. Dieser Aspekt wurde während der Variation des Gold-Kupfer Verhältnisses genauer betrachtet. Es zeigte sich, dass neben homogen verteilten Legierungen, ebenfalls die finale Zusammensetzung der Nanolegierungen durch eben dieses Metallverhältnis bereits während der Synthese der Heterostrukturen exakt vorgegeben und eingestellt werden kann, was aufgrund unterschiedlicher Redoxpotentiale in der alternativ hauptsächlich zur Anwendung kommenden nasschemischen Co-Reduktion zweier Metallpräkursoren oftmals schwierig zu erreichen ist.^[30–32] Auf diese Weise erlaubt das hier beschriebene Verfahren aus getrennter nasschemischer Synthese mit anschließender Laserbehandlung, die Kombination der Stärken beider Ansätze. Der Inhalt dieses Kapitels wurde in der Zeitschrift *Particle & Particle Systems Characterization* des Verlages WILEY-VCH veröffentlicht.^[160] Zusätzlich zeigte sich, dass ein Heizen von unterschiedlichen Materialien mit direktem Kontakt prinzipiell möglich ist, was die Grundlage für das anschließende **Kapitel 8**, der indirekten Kristallisation einer Silikaschale darstellt. Hierzu wurden Kern-Schale Partikel bestehend aus einem im Bereich der Laserwellenlänge optisch aktiven Goldkern und einer lasertransparenten Silikaschale hergestellt und mit dem Laser bestrahlt. Der Goldkern soll hierbei als Heizelement dienen und durch Wärmetransport die angrenzende amorphe Silikaschale thermisch kristallisieren. Ein ähnlicher Aufbau mit Goldkernen im Zentrum einer ZIF-8 Matrix statt einer Silikaschale wurde bereits in der Literatur untersucht. Es zeigte sich, dass das Material um die Goldpartikel herum durch die stark erhitzte Oberfläche zersetzt wird. Mit ansteigender Laserintensität erhöhte sich dabei der Durchmesser der entstandenen Kavität.^[89] Äquivalente Hinweise einer Zersetzung der Schale konnten in dieser Arbeit ebenfalls im Zusammenhang mit einer Silikaschale beobachtet werden. Zusätzlich wurden bei hohen Laserfluenzen Fragmentierungsprozesse der Goldkerne nachgewiesen. Da dies einen Wärmetransport der Kerne zur Schale aufgrund der Bildung von thermisch isolierenden Zwischenräumen verhindert, wurde die Laserintensität entsprechend angepasst, sodass auf einer Seite die höchst mögliche Temperatur erreicht werden kann, auf der anderen Seite die Kern-Schale-Struktur und damit der direkte Kontakt des Goldkerns zur Silikaschale erhalten bleibt. Nach der Laserbehandlung mit entsprechend angepasster Laserintensität konnten erste Hinweise auf eine erfolgreiche Kristallisation der lasertransparenten Schale gewonnen werden. Im nächsten Schritt sind weitere vertiefende Untersuchungen dieser Thematik notwendig. Abschließend wurden in **Kapitel 9** sogenannte Nanopartikelnetzwerke bzw. Nanopartikelgele auf den

Einfluss von Laserbestrahlung untersucht. Hierfür dienten die bereits in Kapitel 7 umfangreich analysierten kolloidalen Gold-Kupfer Heteronanopartikel als Bausteine der Überstruktur. Entsprechende Partikelnetzwerke wurden nach einem der AG BIGALL bekannten Verfahren der Kryogelierung hergestellt und auf einem Glassubstrat abgeschieden.^[135,136,170] Der direkte Partikelkontakt wird dabei durch ein Schockgefrieren der in Wasser dispergierten Nanopartikel in flüssigem Stickstoff erreicht, wobei die in Eis unlöslichen Partikel durch den zusätzlichen Raumbedarf der Eiskristalle in den Lücken zwischen den Eiskristallen zusammengedrückt werden. Nach anschließender Gefriertrocknung, bei der das Eis ohne die Zerstörung des Partikelnetzwerks entfernt werden kann, werden Gold-Kupfer Kryogele mit feinporiger Struktur erhalten. Die Heterostruktur der verwendeten Partikelbausteine bleibt davon unberührt. Während der Laserbehandlung dieser Strukturen kommt es zu der Bildung von Makropartikeln und der Zerstörung der mikroskopischen Netzwerkstruktur. Dieses Verhalten wurde ohne die Anwesenheit stabilisierender und stützender Strukturen erwartet. Aus diesem Grund wurde nach einer Methode gesucht, um auch nach der Laserbehandlung die Netzwerkstruktur erhalten zu können. Durch eine Anpassung der Reihenfolge aus Gefriertrocknung und Laserbehandlung konnte dies erreicht werden. Werden die Gold-Kupfer Kryogele noch im gefrorenem Zustand, mit intakter Eisstruktur, mit dem Laser bestrahlt, konnten zum einen Nanolegierungen erhalten (erfolgreicher Schmelzprozess) und zum anderen die feinporige Netzwerkstruktur erhalten werden. Dieses Kapitel beschreibt das Ende des roten Fadens dieser Arbeit ausgehend von Schmelzexperimenten anisotroper Nanopartikel, gefolgt von einer reduktiven Phasenumwandlung von Einzelpartikel über das erfolgreiche Heizen und einer Legierungsbildung, als auch der indirekten Kristallisation einer lasertransparenten Schale von Heteropartikeln, bis zur Laserbehandlung von Nanopartikelnetzwerken, bestehend aus einzelnen Partikelbausteinen mit direktem Kontakt und dem Erhalt der mikroskopischen Struktur.

Fazit und Ausblick

11

In dieser Arbeit wurden kolloidal dispergierte Nanopartikel und Nanopartikelüberstrukturen mit einem im Nanosekundenbereich pulsierenden Laser bestrahlt und auf diesem Weg selektiv geheizt. Diese sogenannten LML-Prozesse wurden ausgehend von kolloidal stabilen Nanopartikeln mit Ausnahme von Formveränderungen kolloidaler Edelmetallnanopartikel wenig untersucht.^[28,32,49,83] Dabei zeigen diese Prozesse gerade aufgrund ihrer Einfachheit großes Potential. Durch die Möglichkeit des selektiven Heizens können kolloidal dispergierte Nanopartikel ohne aufwändige Aufarbeitung oder Präparation direkt in Lösung mit dem Laser bestrahlt werden, wodurch das pulslaserinduzierte Heizen dieser Partikel eine ideale Erweiterung zur nasschemischen Synthese darstellt. Neben der Einfachheit dieses Verfahrens offenbaren ebenfalls die vielfältigen Möglichkeiten an induzierbaren thermischen Prozesse enormes Potential. So zeigten sich Nanosekundenpulse und die daraus resultierenden Heiz- und Kühlraten als geeignet für den Umbau der Kristallstruktur von Kupfer(II)oxidnanopartikeln. Neben Kupferoxiden sind vor allem oxidische Materialien aber auch weitere Materialien, die eine thermische Umwandlung ihrer Struktur und Zusammensetzung aufweisen, potentielle Kandidaten für ähnliche Prozesse, was möglicherweise den Zugang zu nasschemisch nicht-zugänglichen Materialien erlauben könnte. Des Weiteren zeigt die Trennung aus nasschemischer Synthese mit anschließender Laserbehandlung kolloidaler Heteropartikel und damit die Kombination der Stärken beider Verfahren großes Potential für eine gezielte Kontrolle der Zusammensetzung von Nanolegierungen einer Vielzahl von bi- und multimetallischer Systeme, wobei letztlich lediglich eine entsprechende Misch- und laserinduzierte Heizbarkeit der einzelnen Metallphasen vorausgesetzt wird. Neben dem direkten Heizen von kolloidalen Nanopartikeln, konnten außerdem im Bereich des indirekten Heizens

einer amorphen Silikaschale erste Hinweise auf einen thermischen Kristallisationsprozess gewonnen werden, was zeigt, dass thermische Prozesse ebenfalls indirekt durch eine Art Hezelement induziert werden könnten. Ein derartiges System hätte den Vorteil, dass die Palette möglicher heizbarer Materialien um ein Vielfaches anwachsen würde. Abschließend konnten außerdem Nanopartikelnetzwerke erfolgreich mit dem Laser geheizt werden. Hierbei zeigen vor allem die Laserexperimente mit stützender Eisstruktur großes Potential. Auf diese Weise könnten die mechanischen Eigenschaften von Nanopartikelgelen, wie eine mögliche Erhöhung der Stabilität durch ein Zusammenschmelzen der Kontaktpunkte der einzelnen Bausteine, optimiert werden, ohne dabei die feinporige mikroskopische Struktur zu zerstören und damit die nanoskopischen Eigenschaften zu erhalten. Zusammenfassend konnte eine Vielzahl von thermischen Prozessen mit dem Laser induziert werden, was die Möglichkeit entsprechender Prozesse bei Verwendung geeigneter Nanostrukturen und eines gepulsten Lasers beweist. Auf Basis der in dieser Arbeit durchgeführten Grundlagenforschung ergeben sich vielfältige Wege einer anschließenden detaillierteren Forschung einzelner Zusammenhänge bis hin zu einer potentiellen Einsatzmöglichkeit.

Literatur

- [1] R. P. Feynman, *Eng. Sci.* **1960**, *23*, 22–36.
- [2] T.-H. Kim, K.-S. Cho, E. K. Lee, S. J. Lee, J. Chae, J. W. Kim, D. H. Kim, J.-Y. Kwon, G. Amaratunga, S. Y. Lee, B. L. Choi, Y. Kuk, J. M. Kim, K. Kim, *Nat. Photon.* **2011**, *5*, 176–182.
- [3] G. H. Carey, A. L. Abdelhady, Z. Ning, S. M. Thon, O. M. Bakr, E. H. Sargent, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12732–12763.
- [4] M. B. Gawande, A. Goswami, F.-X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R. S. Varma, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3722–3811.
- [5] A. Ali, H. Zafar, M. Zia, I. Ul Haq, A. R. Phull, J. S. Ali, A. Hussain, *Nanotechnol. Sc. Appl.* **2016**, *9*, 49–67.
- [6] M. Auffan, J. Rose, J.-Y. Bottero, G. V. Lowry, J.-P. Jolivet, M. R. Wiesner, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 634–641.
- [7] I. Khan, K. Saeed, I. Khan, *Arab. J. Chem.* **2019**, *12*, 908–931.
- [8] H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2–36.
- [9] N. Baig, I. Kammakakam, W. Falath, *Mater. Adv.* **2021**, *2*, 1821–1871.
- [10] S. Zhang, S. Tie, F. Zhang, *Micro Nano Lett.* **2018**, *13*, 1465–1468.
- [11] J. Y. Kim, J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, A. I. Frenkel, P. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10684–10692.
- [12] L. Zhang, Y. Wang, J. Lv, Y. Ma, *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 17005.
- [13] A. Heuer-Jungemann, N. Feliu, I. Bakaimi, M. Hamaly, A. Alkilany, I. Chakraborty, A. Masood, M. F. Casula, A. Kostopoulou, E. Oh, K. Susumu, M. H. Stewart, I. L. Medintz, E. Stratakis, W. J. Parak, A. G. Kanaras, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 4819–4880.
- [14] P. J. Lu, D. A. Weitz, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2013**, *4*, 217–233.
- [15] H. Wang, A. Pyatenko, K. Kawaguchi, X. Li, Z. Swiatkowska-Warkocka, N. Koshizaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6361–6364.
- [16] S. Hashimoto, D. Werner, T. Uwada, *J. Photochem. Photobiol.* **2012**, *13*, 28–54.

- [17] H. Huang, L. V. Zhigilei, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 13413–13432.
- [18] A. Plech, A. R. Ziefuß, M. Levantino, R. Streubel, S. Reich, S. Reichenberger, *ACS Photonics* **2022**, *9*, 2981–2990.
- [19] A. Takami, H. Kurita, S. Koda, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1226–1232.
- [20] S. Inasawa, M. Sugiyama, Y. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9404–9410.
- [21] A. Pyatenko, H. Wang, N. Koshizaki, T. Tsuji, *Laser Photonics Rev.* **2013**, *7*, 596–604.
- [22] S. Malek, R. Poursalehi, *Sci. Iran.* **2016**, *23*, 1489–1495.
- [23] H. Kurita, A. Takami, S. Koda, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 789–791.
- [24] D. Zhang, B. Gökce, S. Barcikowski, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3990–4103.
- [25] V. Amendola, D. Amans, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, S. Scirè, G. Compagnini, S. Reichenberger, S. Barcikowski, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 9206–9242.
- [26] G. W. Yang, *Prog. Mater. Sci.* **2007**, *52*, 648–698.
- [27] S. Link, C. Burda, B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *315*, 12–18.
- [28] S. Link, C. Burda, B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6152–6163.
- [29] Y. Mansour, Y. Battie, A. En Naciri, N. Chaoui, *Nanoscale* **2019**, *11*, 11679–11686.
- [30] S. Thota, Y. Wang, J. Zhao, *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 1074–1089.
- [31] P. Lu, J. Zhou, Y. Hu, J. Yin, Y. Wang, J. Yu, Y. Ma, Z. Zhu, Z. Zeng, Z. Fan, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 19025–19053.
- [32] H. Prunier, J. Nelayah, C. Ricolleau, G. Wang, S. Nowak, A.-F. Lamic-Humblot, D. Alloyeau, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 28339–28346.
- [33] S. Reichenberger, *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **2022**, *65*, 9206.
- [34] S. Zerebecki, S. Salamon, J. Landers, Y. Yang, Y. Tong, E. Budiyanto, D. Waffel, M. Dreyer, S. Saddeler, T. Kox, S. Kenmoe, E. Spohr, S. Schulz, M. Behrens, M. Muhler, H. Tüysüz, R. Kramer Campen, H. Wende, S. Reichenberger, S. Barcikowski, *ChemCatChem* **2022**, *14*, 13.
- [35] A. V. Kabashin, M. Meunier, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 7941.
- [36] A. R. Ziefuß, S. Reichenberger, C. Rehbock, I. Chakraborty, M. Gharib, W. J. Parak, S. Barcikowski, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 22125–22136.

- [37] P. Russo, R. Liang, R. X. He, Y. N. Zhou, *Nanoscale* **2017**, *9*, 6167–6177.
- [38] V. Svrcek, D. Mariotti, U. Cvelbar, G. Filipič, M. Lozac'h, C. McDonald, T. Tayagaki, K. Matsubara, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 18822–18830.
- [39] Y. T. Zholudov, C. L. Sajti, N. N. Slipchenko, B. N. Chichkov, *J. Nanopart. Res.* **2015**, *17*, 490.
- [40] C. Kurşungöz, E. Uzcengiz Şimşek, R. Tuzaklı, B. Ortaç, *Appl. Phys. A* **2017**, *123*, 209.
- [41] A. Demirel, T. Öztaş, C. Kurşungöz, İ. Yılmaz, B. Ortaç, *J. Nanopart. Res.* **2016**, *18*, 128.
- [42] A. A. Ruth, J. A. Young, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2006**, *279*, 121–127.
- [43] A. Pyatenko, M. Yamaguchi, M. Suzuki, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21608–21611.
- [44] A. Pyatenko, H. Wang, N. Koshizaki, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 4495–4500.
- [45] S. Sakaki, H. Ikenoue, T. Tsuji, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 1101–1107.
- [46] K. Metwally, S. Mensah, G. Baffou, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 28586–28596.
- [47] E. Lukianova-Hleb, Y. Hu, L. Latterini, L. Tarpani, S. Lee, R. A. Drezek, J. H. Hafner, D. O. Lapotko, *ACS nano* **2010**, *4*, 2109–2123.
- [48] P. Mitrev, G. Benvenuti, P. Hofman, A. Smirnov, N. Kaliteevskaya, R. Seisyan, *Tech. Phys. Lett.* **2005**, *31*, 908–911.
- [49] V. V. Yakovlev, V. Lazarov, J. Reynolds, M. Gajdardziska-Josifovska, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2050–2052.
- [50] M. Gajdardziska-Josifovska, V. Lazarov, J. Reynolds, V. V. Yakovlev, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 3298–3300.
- [51] M. Kawasaki, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 5165–5173.
- [52] K. Suehara, R. Takai, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, K. Omura, H. Nagata, Y. Yamauchi, *ChemPhysChem* **2021**, *22*, 675–683.
- [53] A. Voznyi, V. Kosyak, P. Onufrijevs, L. Grase, J. Vecstaudža, A. Opanasyuk, A. Medvid', *J. Alloys. Compd.* **2016**, *688*, 130–139.
- [54] C. A. Schaumberg, M. Wollgarten, K. Rademann, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *118*, 8329–8337.

- [55] C. A. Schaumberg, M. Wollgarten, K. Rademann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 17934–17938.
- [56] H. Wang, K. Kawaguchi, A. Pyatenko, X. Li, Z. Swiatkowska-Warkocka, Y. Katou, N. Koshizaki, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 163–169.
- [57] J. N. Stanley, I. García-García, T. Perfrement, E. C. Lovell, T. W. Schmidt, J. Scott, R. Amal, *Chem. Eng. Sci.* **2019**, *194*, 94–104.
- [58] Q. Zhang, K. Kusada, D. Wu, N. Ogiwara, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, S. Kawaguchi, Y. Kubota, T. Honma, H. Kitagawa, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5133–5137.
- [59] C. Dwivedi, A. Chaudhary, S. Srinivasan, C. K. Nandi, *Colloids Interface Sci. Commun.* **2018**, *24*, 62–67.
- [60] T. Li, G. Luo, K. Liu, X. Li, D. Sun, L. Xu, Y. Li, Y. Tang, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1805828.
- [61] L. Huang, J. Zou, J.-Y. Ye, Z.-Y. Zhou, Z. Lin, X. Kang, P. K. Jain, S. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8794–8798.
- [62] W. Chen, R. Yu, L. Li, A. Wang, Q. Peng, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *122*, 2979–2983.
- [63] M. Walter, S. Doswald, M. V. Kovalenko, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 7053–7059.
- [64] I. Darmadi, F. A. A. Nugroho, S. Kadkhodazadeh, J. B. Wagner, C. Langhammer, *ACS Sens.* **2019**, *4*, 1424–1432.
- [65] F. A. A. Nugroho, I. Darmadi, L. Cusinato, A. Susarrey-Arce, H. Schreuders, L. J. Bannenber, A. B. Da Silva Fanta, S. Kadkhodazadeh, J. B. Wagner, T. J. Antosiewicz, A. Hellman, V. P. Zhdanov, B. Dam, C. Langhammer, *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 489–495.
- [66] Z. Wang, Y. Ju, S. Tong, H. Zhang, J. Lin, B. Wang, Y. Hou, *Nanoscale Horiz.* **2018**, *3*, 624–631.
- [67] X. Ye, X. He, Y. Lei, J. Tang, Y. Yu, H. Shi, K. Wang, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 2321–2324.
- [68] E. Girgis, W. K. B. Khalil, A. N. Emam, M. B. Mohamed, K. V. Rao, *Chem. Res. Toxicol.* **2012**, *25*, 1086–1098.
- [69] K.-H. Huynh, X.-H. Pham, J. Kim, S. H. Lee, H. Chang, W.-Y. Rho, B.-H. Jun, *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*, 5174.
- [70] R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 845–910.

- [71] N. E. Motl, E. Ewusi-Annan, I. T. Sines, L. Jensen, R. E. Schaak, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 19263–19269.
- [72] A. K. Sra, R. E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6667–6672.
- [73] R. E. Schaak, A. K. Sra, B. M. Leonard, R. E. Cable, J. C. Bauer, Y.-F. Han, J. Means, W. Teizer, Y. Vasquez, E. S. Funck, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3506–3515.
- [74] B. Pauwels, G. van Tendeloo, E. Zhurkin, M. Hou, G. Verschoren, L. Theil Kuhn, W. Bouwen, P. Lievens, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 165406.
- [75] S. Sebastian, C. L. Linslal, C. Vallbhan, V. Nampoore, P. Radhakrishnan, M. Kailasnath, *Chem. Phys Letter* **2015**, *628*, 25–29.
- [76] J. Simon, V. Nampoore, M. Kailasnath, *Optik* **2019**, *195*, 163168.
- [77] S. Besner, M. Meunier, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10403–10409.
- [78] N. G. Semaltianos, R. Chassagnon, V. Moutarlier, V. Blondeau-Patissier, M. Assoul, G. Monteil, *Nanotechnology* **2017**, *28*, 155703.
- [79] A. Basagni, V. Torresan, P. Marzola, M. B. van Fernández Raap, L. Nodari, V. Amendola, *Faraday Discuss.* **2023**, *242*, 286–300.
- [80] R. Kuladeep, L. Jyothi, K. S. Alee, K. L. N. Deepak, D. N. Rao, *Opt. Mater. Express* **2012**, *2*, 161.
- [81] G. Compagnini, E. Messina, O. Puglisi, V. Nicolosi, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *254*, 1007–1011.
- [82] J. E. S. van der Hoeven, T. A. J. Welling, T. A. G. Silva, J. E. van den Reijen, C. La Fontaine, X. Carrier, C. Louis, A. van Blaaderen, P. E. de Jongh, *ACS nano* **2018**, *12*, 8467–8476.
- [83] G. González-Rubio, P. Díaz-Núñez, W. Albrecht, V. Manzaneda-González, L. Bañares, A. Rivera, L. M. Liz-Marzán, O. Peña-Rodríguez, S. Bals, A. Guerrero-Martínez, *Adv. Optical Mater.* **2021**, *9*, 2002134.
- [84] T. R. Machado, N. G. Macedo, M. Assis, C. Doñate-Buendia, G. Mínguez-Vega, M. M. Teixeira, C. C. Foggi, C. E. Vergani, H. Beltrán-Mir, J. Andrés, E. Cordoncillo, E. Longo, *ACS Omega* **2018**, *3*, 9880–9887.
- [85] F. Hajiesmaeilbaigi, M. Fazeli Jadidi, A. Motamedi, *Acta Phys. Pol. A* **2012**, *121*, 59–61.
- [86] K. A. Kane, A. C. Reber, S. N. Khanna, M. F. Bertino, *Prog. Nat. Sci.: Mater.* **2018**, *28*, 456–463.

- [87] J. Wang, L. Guo, B. Pan, T. Jin, Z. Li, Q. Tang, P. Andreazza, Y. Chen, L. An, F. Chen, *Faraday Discuss.* **2023**, *242*, 499–521.
- [88] M. Hu, G. V. Hartland, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7029–7033.
- [89] M. Niemeyer, P. Bessel, P. Rusch, R. Himstedt, D. Kranz, H. Borg, N. C. Bigall, D. Dorfs, *ChemNanoMat* **2022**, *8*, e202200169.
- [90] Y. Osaka, S. Sugano, S. Hashimoto, *Nanoscale* **2016**, *8*, 18187–18196.
- [91] T. Bora, D. Zoepfl, J. Dutta, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 26913.
- [92] R. K. Kashyap, M. J. Parammal, P. P. Pillai, *ChemNanoMat* **2022**, *8*, e202200252.
- [93] E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 583–592.
- [94] J. Z. Zhang, C. Noguez, *Plasmonics* **2008**, *3*, 127–150.
- [95] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1857**, *147*, 145–181.
- [96] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, New York, **2007**.
- [97] K. M. Mayer, J. H. Hafner, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3828–3857.
- [98] S. Link, M. A. El-Sayed, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *19*, 409–453.
- [99] E. Kretschmann, *Z. Physik* **1971**, *241*, 313–324.
- [100] A. Otto, *Z. Physik* **1968**, *216*, 398–410.
- [101] P. Drude, *Ann. Phys.* **1900**, *306*, 566–613.
- [102] U. Kreibig, Vollmer Michael, *Optical Properties of Metal Clusters*, 25. Aufl., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1995**.
- [103] A. Sommerfeld, H. Bethe in *Aufbau Der Zusammenhängenden Materie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1933**, S. 333–622.
- [104] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 669–677.
- [105] X. Fan, W. Zheng, D. J. Singh, *Light. Sci. Appl.* **2014**, *3*, e179.
- [106] W. Hergert, T. Wriedt, *The Mie Theory, Bd. 169*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- [107] G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, *330*, 377–445.
- [108] A. I. Dolinnyi, *Colloid. J.* **2017**, *79*, 611–620.
- [109] E. Petryayeva, U. J. Krull, *Anal. Chim. Acta* **2011**, *706*, 8–24.
- [110] H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 41–53.
- [111] D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng, P. H. Holloway, *Mater.* **2010**, *3*, 2260–2345.

- [112] A. L. Efros, E. E. Efron, *Sov. Phys. Semicond.* **1982**, *16*, 772–775.
- [113] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 5566–5571.
- [114] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4403–4409.
- [115] M. W. Sigrist, *Laser: Theorie, Typen und Anwendungen*, 8. Aufl., Springer Spektrum, Berlin, Germany und Heidelberg, **2018**.
- [116] M. Eichhorn in *Laser Physics: From Principles to Practical Work in the Lab*, Springer International Publishing, Cham, **2014**, S. 23–47.
- [117] K. C. Phillips, H. H. Gandhi, E. Mazur, S. K. Sundaram, *Adv. Opt. Photonics* **2015**, *7*, 684–712.
- [118] X. Cui, Q. Ruan, X. Zhuo, X. Xia, J. Hu, R. Fu, Y. Li, J. Wang, H. Xu, *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 6891–6952.
- [119] M. Belekoukia, E. Kalamaras, J. Z. Tan, F. Vilela, S. Garcia, M. M. Maroto-Valer, J. Xuan, *Applied Energy* **2019**, *247*, 517–524.
- [120] A. Paściak, R. Marin, L. Abiven, A. Pilch-Wróbel, M. Misiak, W. Xu, K. Prorok, O. Bezakrovnyi, Ł. Marciniak, C. Chanéac, F. Gazeau, R. Bazzi, S. Roux, B. Viana, V.-P. Lehto, D. Jaque, A. Bednarkiewicz, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 33555–33566.
- [121] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, T. L. Perel'man, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1974**, *66*, 776–781.
- [122] M. Ghousoub, M. Xia, P. N. Duchesne, D. Segal, G. Ozin, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 1122–1142.
- [123] A. M. Stoneham, *Rep. Prog. Phys.* **1981**, *44*, 1251–1295.
- [124] Shockley, W., W. T. Read Jr., *Phys. Rev.* **1952**, *87*, 835–842.
- [125] X.-a. Dou, X. Sun, H. Li, X. Chen, *Optik* **2015**, *126*, 3267–3271.
- [126] O. Levenspiel, *Engineering Flow and Heat Exchange*, 1. Aufl., Springer New York, New York, **1984**.
- [127] Lienhard, IV, J. H., Lienhard, V, J. H., *A Heat Transfer Textbook*, 5. Aufl., Phlogiston Press, Cambridge, MA, **2020**.
- [128] M. C. Wingert, J. Zheng, S. Kwon, R. Chen, *Semicond. Sci. Technol.* **2016**, *31*, 113003.
- [129] L. Chen, F. Ji, Y. Xu, L. He, Y. Mi, F. Bao, B. Sun, X. Zhang, Q. Zhang, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 7201–7206.
- [130] N. C. Bigall, T. Härtling, M. Klose, P. Simon, L. M. Eng, A. Eychmüller, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4588–4592.

- [131] B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1957–1962.
- [132] A. Rahnama, M. Gharagozlou, *Opt. Quant. Electron.* **2012**, *44*, 313–322.
- [133] H. Jia, Y. Yang, T. H. Chow, H. Zhang, X. Liu, J. Wang, C.-Y. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2101255.
- [134] S. H. Liu, M. Y. Han, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 961–967.
- [135] D. Müller, D. Zámbo, D. Dorfs, N. C. Bigall, *Small* **2021**, *17*, 2007908.
- [136] A. Schlosser, J. Schlenkrich, D. Zámbo, M. Rosebrock, R. T. Graf, G. Escobar Cano, N. C. Bigall, *Adv Mater. Interfaces* **2022**, *9*, 2200055.
- [137] P. Laven, MiePlot, **2021**.
- [138] P. B. Johnson, R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **1972**, *6*, 4370–4379.
- [139] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Elsevier, Burlington, **1991**.
- [140] I. H. Malitson, *J. Opt. Soc. Am.* **1965**, *55*, 1205–1209.
- [141] D. J. Segelstein, Master Thesis, University of Missouri-Kansas City, Kansas City, **1981**.
- [142] *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, 85. Auflage, (Hrsg.: D. R. Lide), CRC Press, Boca Raton, **2004**.
- [143] P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen Mathematisch-Physikalische Klasse* **1918**, 98–100.
- [144] U. Holzwarth, N. Gibson, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 534.
- [145] D. Kranz, Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover, Hannover, **2019**.
- [146] P. Kang, Y. Wang, B. A. Wilson, Y. Liu, N. Dawkrajai, J. Randrianalisoa, Z. Qin, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 26718–26730.
- [147] O. Ekici, R. K. Harrison, N. J. Durr, D. S. Eversole, M. Lee, A. Ben-Yakar, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, *41*, 185501.
- [148] Beer, *Ann. Phys.* **1852**, *162*, 78–88.
- [149] D. F. Swinehart, *J. Chem. Educ.* **1962**, *39*, 333.
- [150] D. Nunes, A. Pimentel, A. Gonçalves, S. Pereira, R. Branquinho, P. Barquinha, E. Fortunato, R. Martins, *Semicond. Sci. Technol.* **2019**, *34*, 043001.
- [151] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, T. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Bläsing, A. Krost, S. Shokovets, C. Müller, C. Ronning, *Phys. Status Solidi B* **2012**, *249*, 1487–1509.

- [152] M. Heinemann, B. Eifert, C. Heiliger, *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 218.
- [153] D. Kranz, P. Bessel, M. Niemeyer, H. Borg, M. Rosebrock, R. Himstedt, N. C. Bigall, D. Dorfs, *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 15263–15273.
- [154] T. Tsuji, T. Yahata, M. Yasutomo, K. Igawa, M. Tsuji, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 3099–3107.
- [155] P. Jiang, D. Prendergast, F. Borondics, S. Porsgaard, L. Giovanetti, E. Pach, J. Newberg, H. Bluhm, F. Besenbacher, M. Salmeron, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 024704.
- [156] C.-K. Wu, M. Yin, S. O'Brien, J. T. Koberstein, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6054–6058.
- [157] E. Cano, C. L. Torres, J. M. Bastidas, *Mater. Corros.* **2001**, *52*, 667–676.
- [158] H. K. K. Nguyen, R. Addou, K. C. Chukwu, G. S. Herman, L. Árnadóttir, *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127*, 11472–11480.
- [159] X. Kong, D. Castarède, A. Boucly, L. Artiglia, M. Ammann, T. Bartels-Rausch, E. S. Thomson, J. B. C. Pettersson, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 5263–5269.
- [160] D. Kranz, P. Bessel, M. Rosebrock, M. Niemeyer, D. Dorfs, *Part. Part. Syst. Charact.* **2023**, 2300021.
- [161] D. Hong, A. Sharma, D. Jiang, E. Stellino, T. Ishiyama, P. Postorino, E. Placidi, Y. Kon, K. Koga, *ACS Omega* **2022**, *7*, 31260–31270.
- [162] M. Liu, W. Zhou, T. Wang, D. Wang, L. Liu, J. Ye, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 4694–4697.
- [163] M. A. Ben Aissa, B. Tremblay, A. Andrieux-Ledier, E. Maisonhaute, N. Raouafi, A. Courty, *Nanoscale* **2015**, *7*, 3189–3195.
- [164] L. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, *5*, 17–26.
- [165] A. R. Denton, Ashcroft N. W., *Phys. Rev. A* **1991**, *43*, 3161–3164.
- [166] F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, C. Sada, G. Battaglin, E. Cattaruzza, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 55–57.
- [167] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1913**, *88*, 428–438.
- [168] O. Peña-Rodríguez, M. Caro, A. Rivera, J. Olivares, J. M. Perlado, A. Caro, *Opt. Mater. Express* **2014**, *4*, 403.
- [169] C. Li, C. Wang, Q. Han, Y. Wu, H. Zheng, *Plasmonics* **2017**, *12*, 1373–1379.

- [170] A. Freytag, S. Sánchez-Paradinas, S. Naskar, N. Wendt, M. Colombo, G. Pugliese, J. Poppe, C. Demirci, I. Kretschmer, D. W. Bahnemann, P. Behrens, N. C. Bigall, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1200–1203.

Anhang

Unterstützende analytische Daten

Kapitel 5: Laserinduziertes Schmelzen von kolloidal dispergierten Nanopartikeln

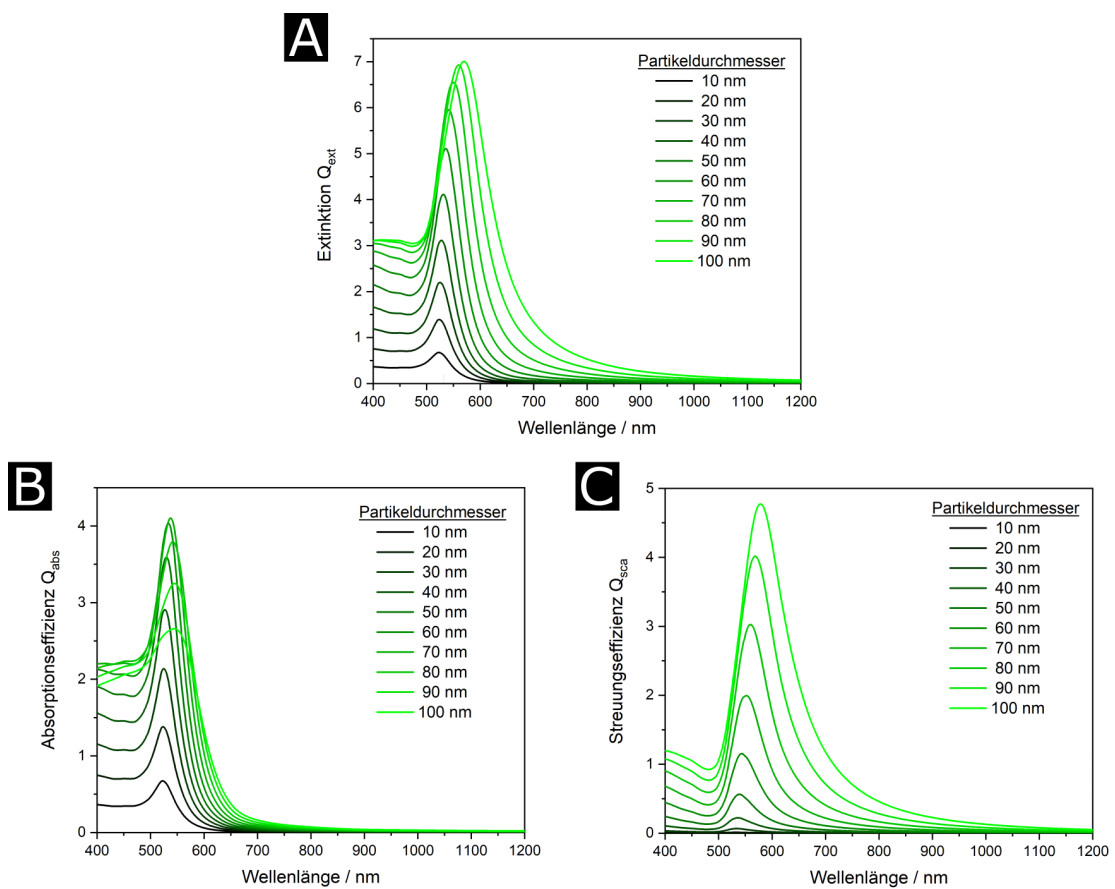


Abbildung A.1: Detaillierte Darstellung der theoretischen Berechnung der Extinktion (A), sowie der Absorptions- (B) und Streueffizienz (C) von Goldnanopartikel dispergiert in wässriger Lösung mit ansteigender Partikelgröße.

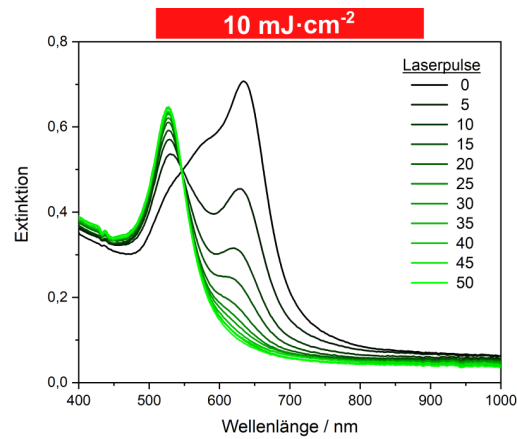


Abbildung A.2: Detaillierte Darstellung der Abnahme der Extinktion der UV-Vis Spektren von Goldnanoprismen während der Laserbehandlung.

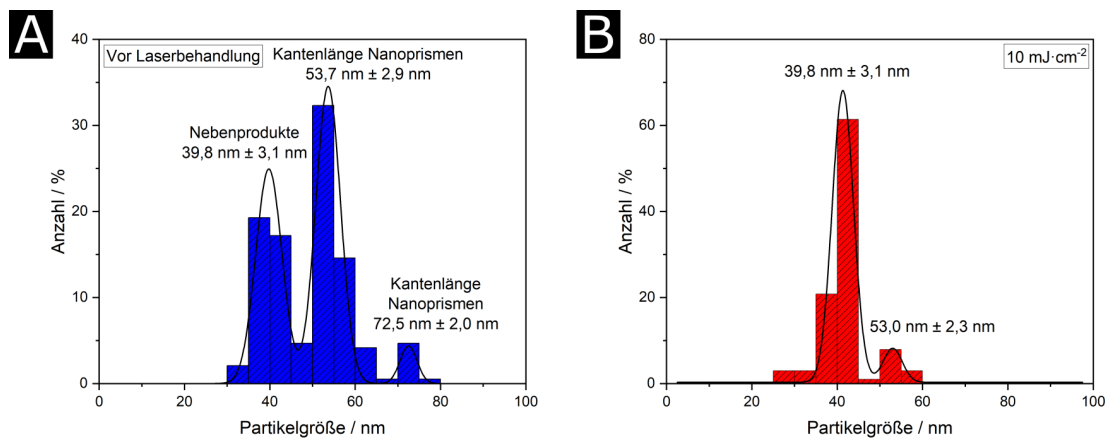


Abbildung A.3: Größenverteilung der hergestellten (A), sowie laserbehandelten Goldnanoprismen ($10 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, 250 Laserpulse, B), ermittelt via TEM-Aufnahmen.

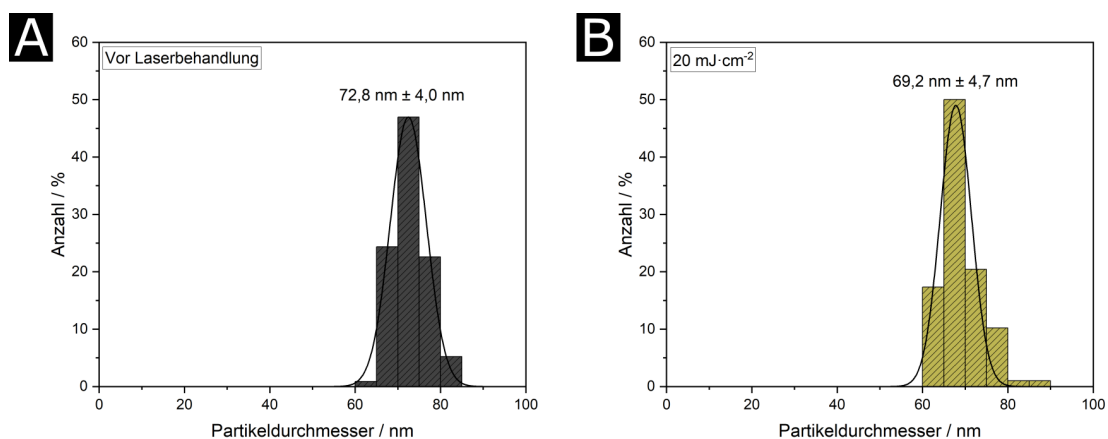


Abbildung A.4: Größenverteilung der hergestellten (A), sowie laserbehandelten Platinanopartikel ($20 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, 50 Laserpulse, B), ermittelt via TEM-Aufnahmen.

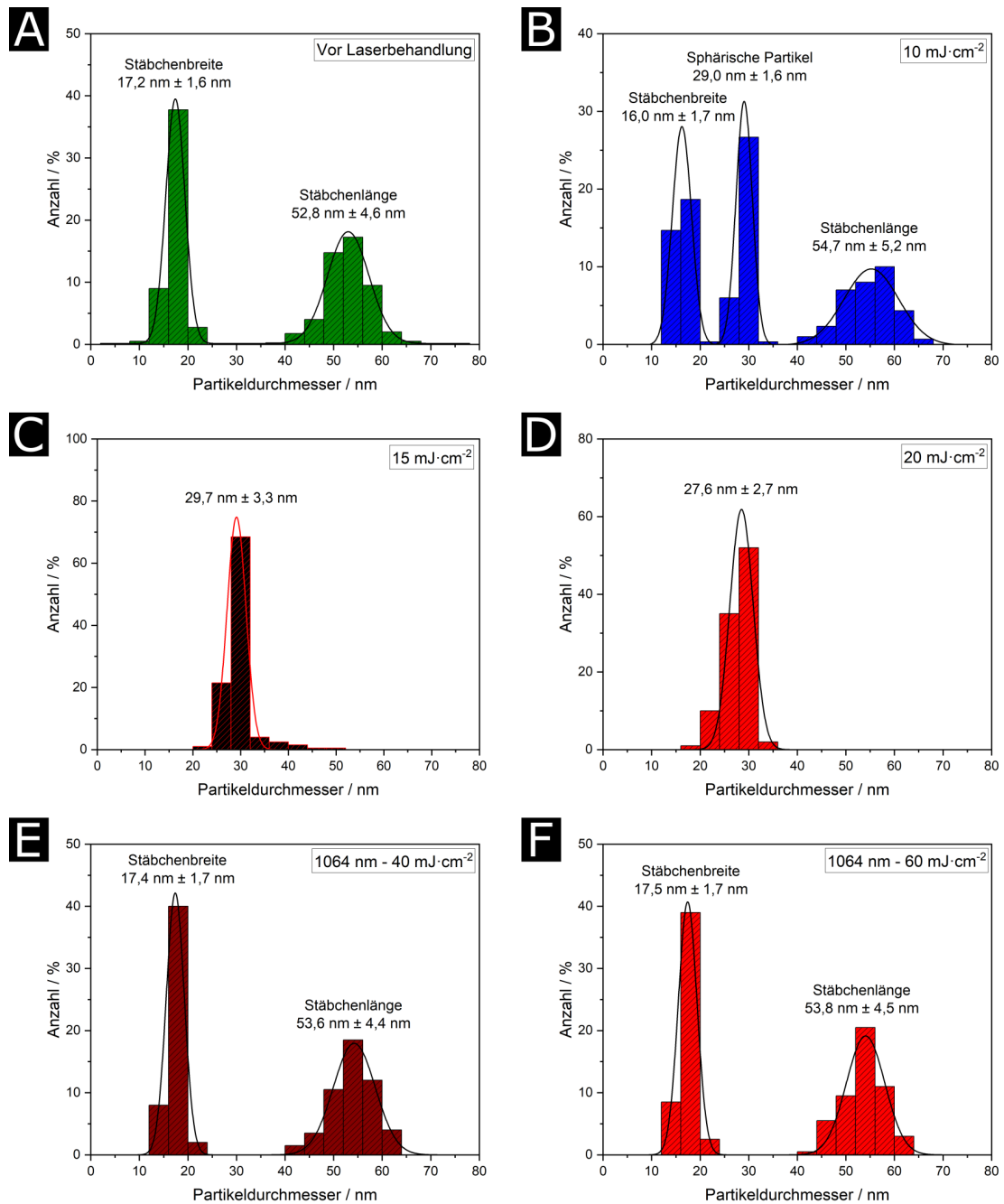


Abbildung A.5: Größenverteilung der hergestellten (A), sowie mit Laserfluenzen von $10 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (B), $15 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (C) und $20 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (D) mit insgesamt 250 Laserpulsen behandelten Goldnanostäbchen. Außerdem Größenverteilungen der mit einer Laserwellenlänge von 1064 nm und Laserfluenzen von $40 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (E) und $60 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (60) mit ebenfalls insgesamt 250 Laserpulsen behandelten Goldnanostäbchen. Alle Werte wurden mittels TEM-Aufnahmen ermittelt.

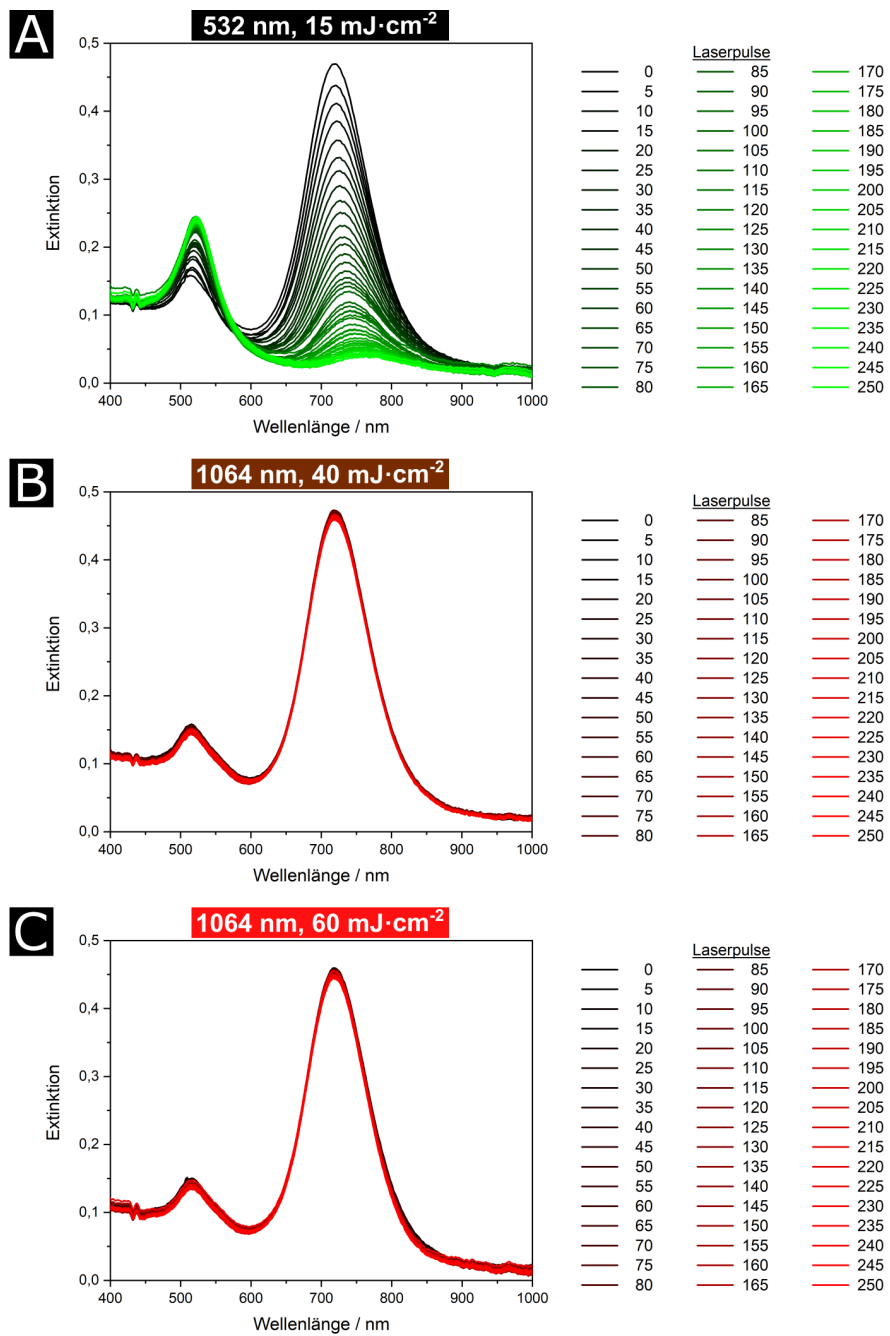


Abbildung A.6: Detaillierte Darstellung der UV-Vis Spektren während der Laserbehandlung der Goldnanostäbchen mit 532 nm und 15 mJ · cm⁻² (A), sowie mit 1064 nm und 40 mJ · cm⁻² (B) bzw. 60 mJ · cm⁻² (C).

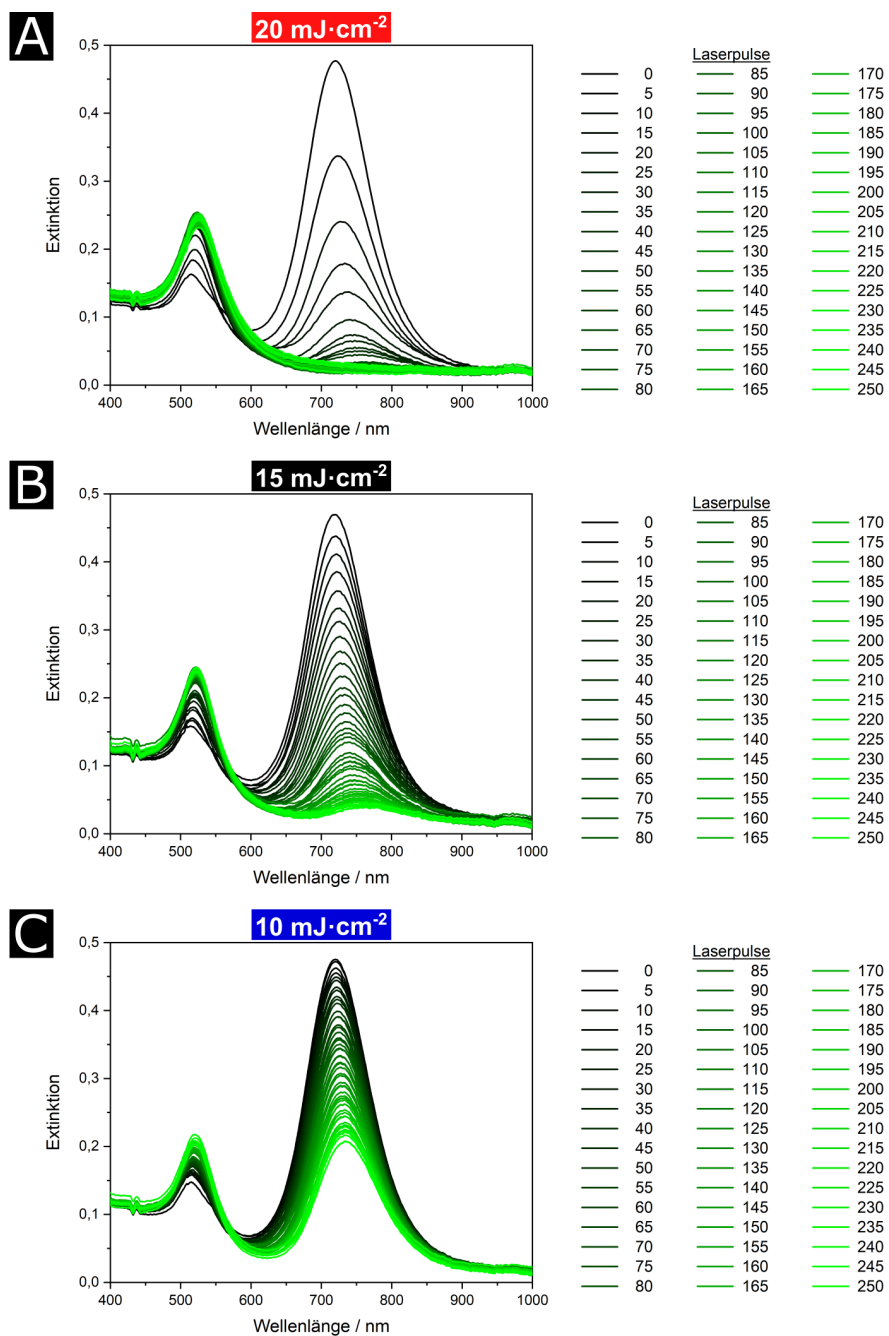


Abbildung A.7: Detaillierte Darstellung der UV-Vis Spektren während der Laserbehandlung der Goldnanostäbchen mit 532 nm bei unterschiedlichen Laserfluenzen: $20 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (A), $15 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (B), $10 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ (C).

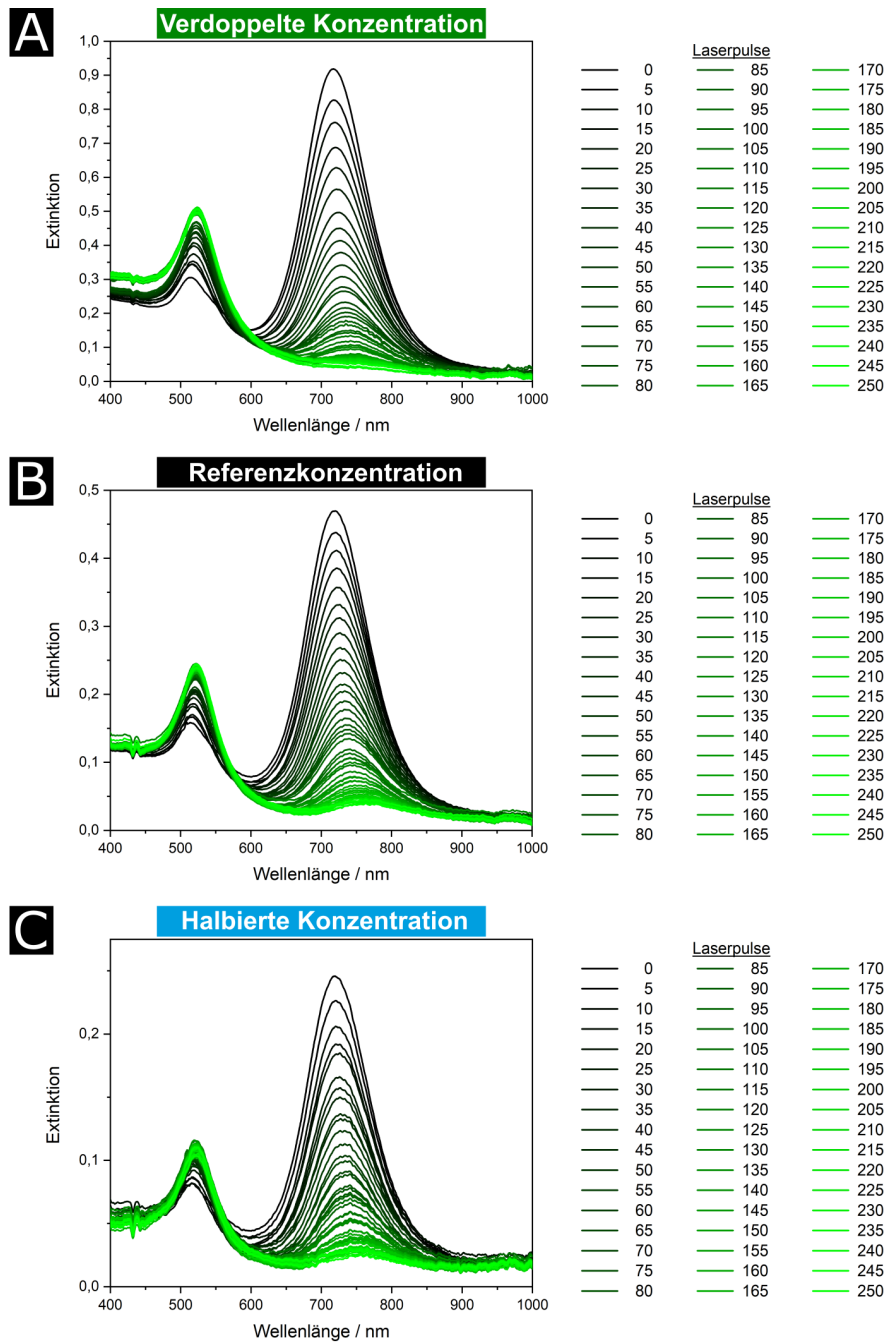


Abbildung A.8: Detaillierte Darstellung der UV-Vis Spektren während der Laserbehandlung der Goldnanostäbchen mit 532 nm und 15 $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei unterschiedlichen Partikelkonzentrationen: Verdoppelte Konzentration (A), Referenzkonzentration (B), halbierte Konzentration (C).

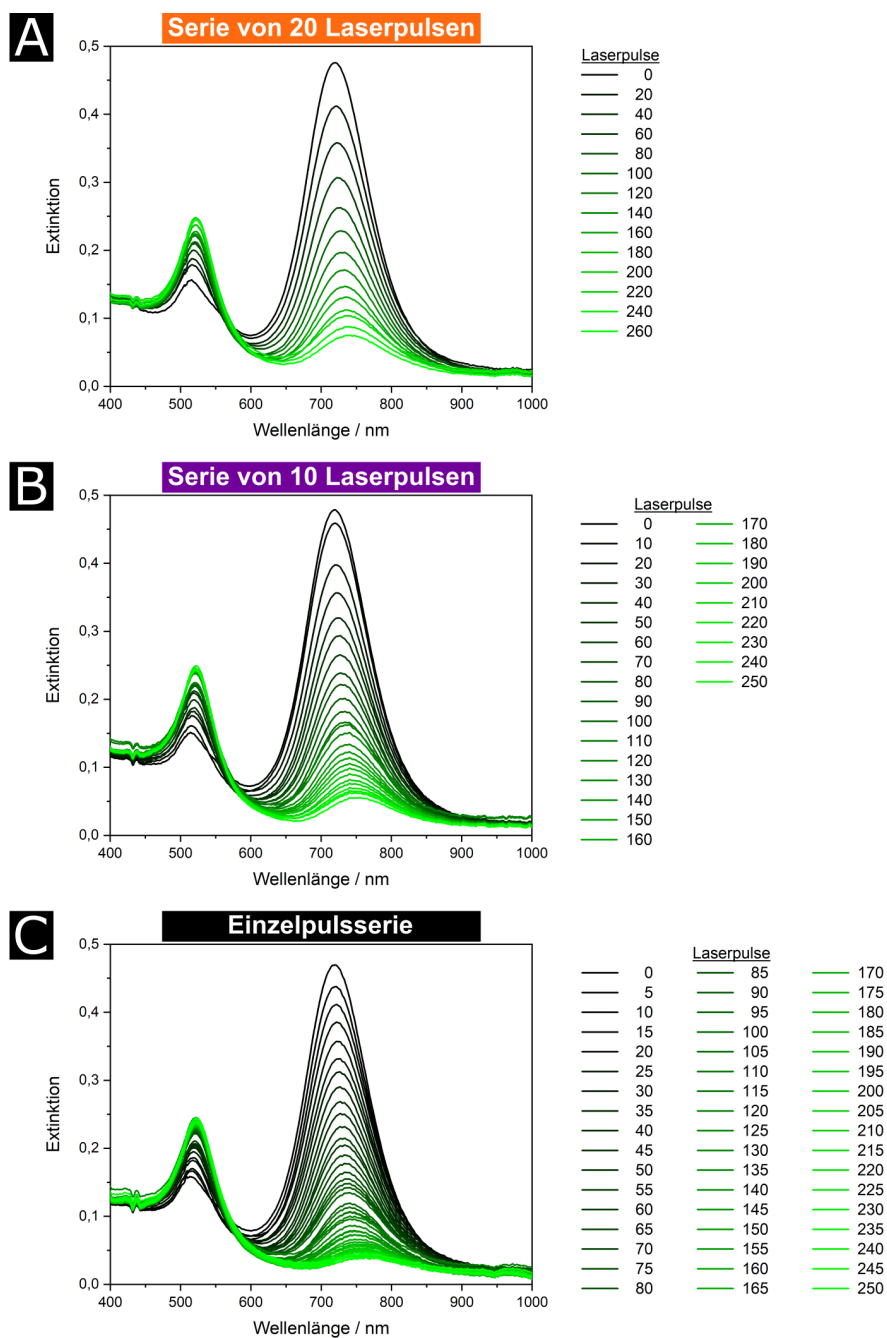


Abbildung A.9: Detaillierte Darstellung der UV-Vis Spektren während der Laserbehandlung der Goldnanostäbchen mit 532 nm und $15 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei unterschiedlichen Pulsserien: 20er Pulsserie (A), 10er Pulsserie (B), Einzelpulsserie (C).

Kapitel 6: Größenabhängiger Schwellenwert der laserinduzierten reduktiven Phasenumwandlung von Kupferoxidnanopartikeln

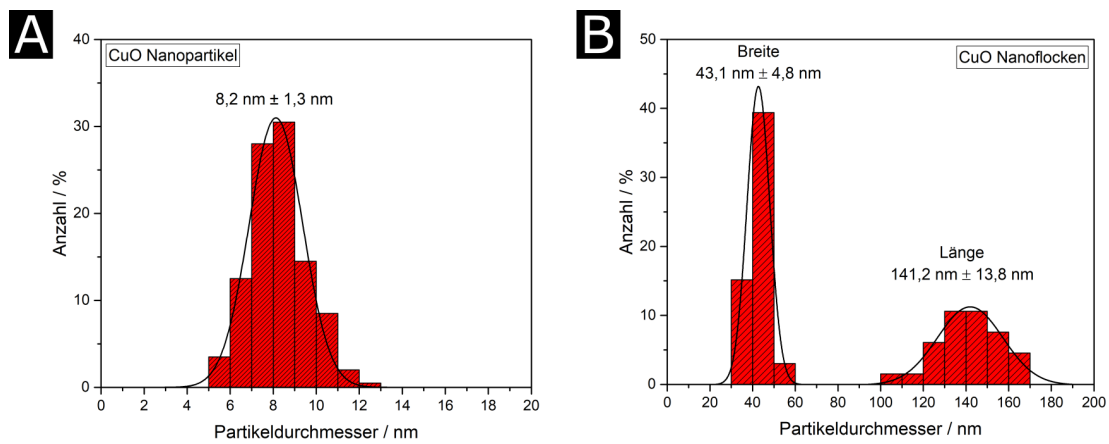


Abbildung A.10: Größenverteilung der hergestellten CuO Nanopartikel (A) und CuO Nanoflocken (B), ermittelt via TEM-Aufnahmen. Übersetzt und leicht verändert. Reprinted (adapted) with permission from [153]. Copyright 2022 American Chemical Society.

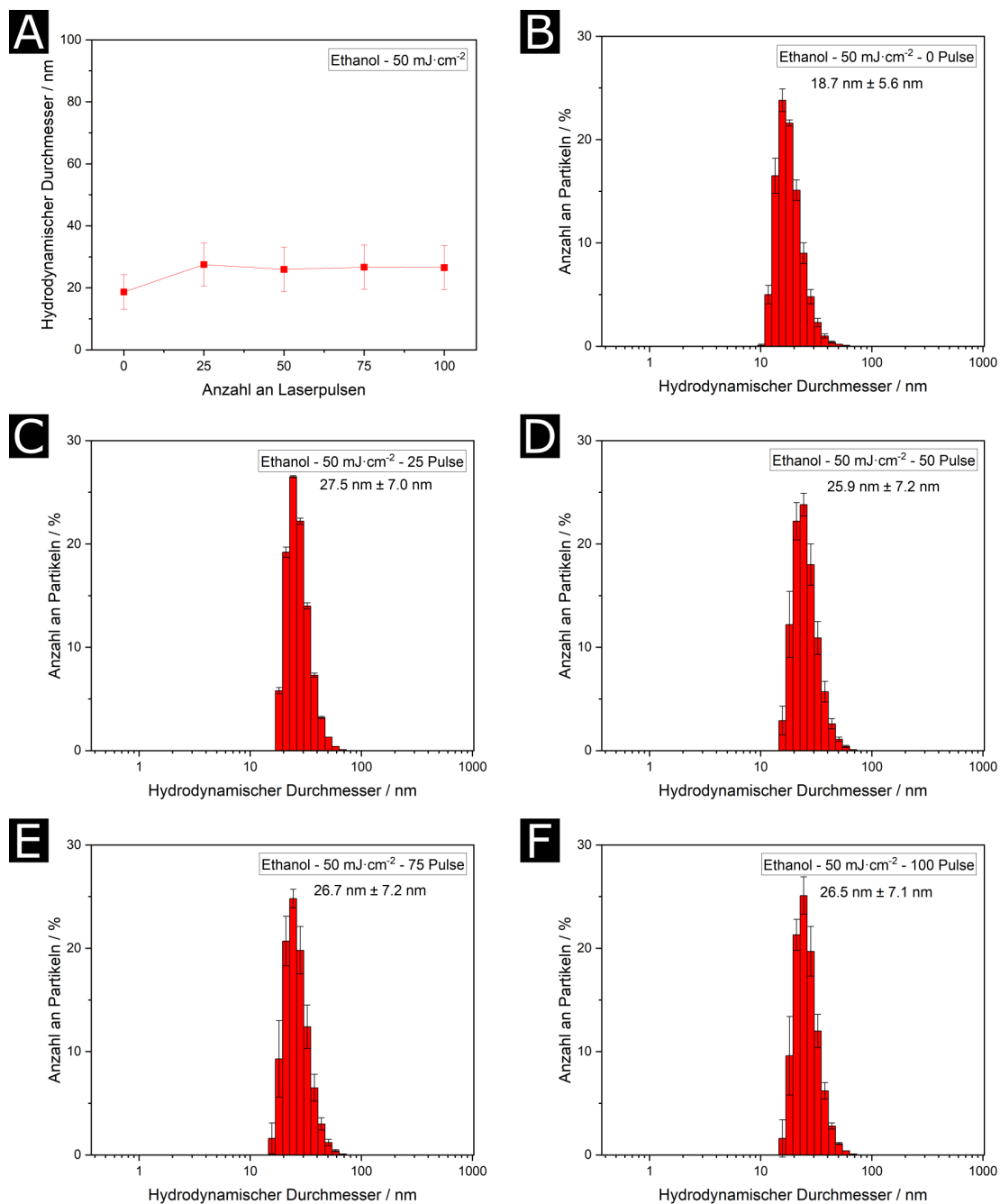


Abbildung A.11: Hydrodynamische Durchmesser (A) der in Ethanol laserbehandelten CuO Nanopartikel vor (B) und nach der Laserbestrahlung mit einer Laserfluenz von $50 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ und insgesamt 100 Laserpulsen (C-F). Übersetzt und leicht verändert. Reprinted (adapted) with permission from [153]. Copyright 2022 American Chemical Society.

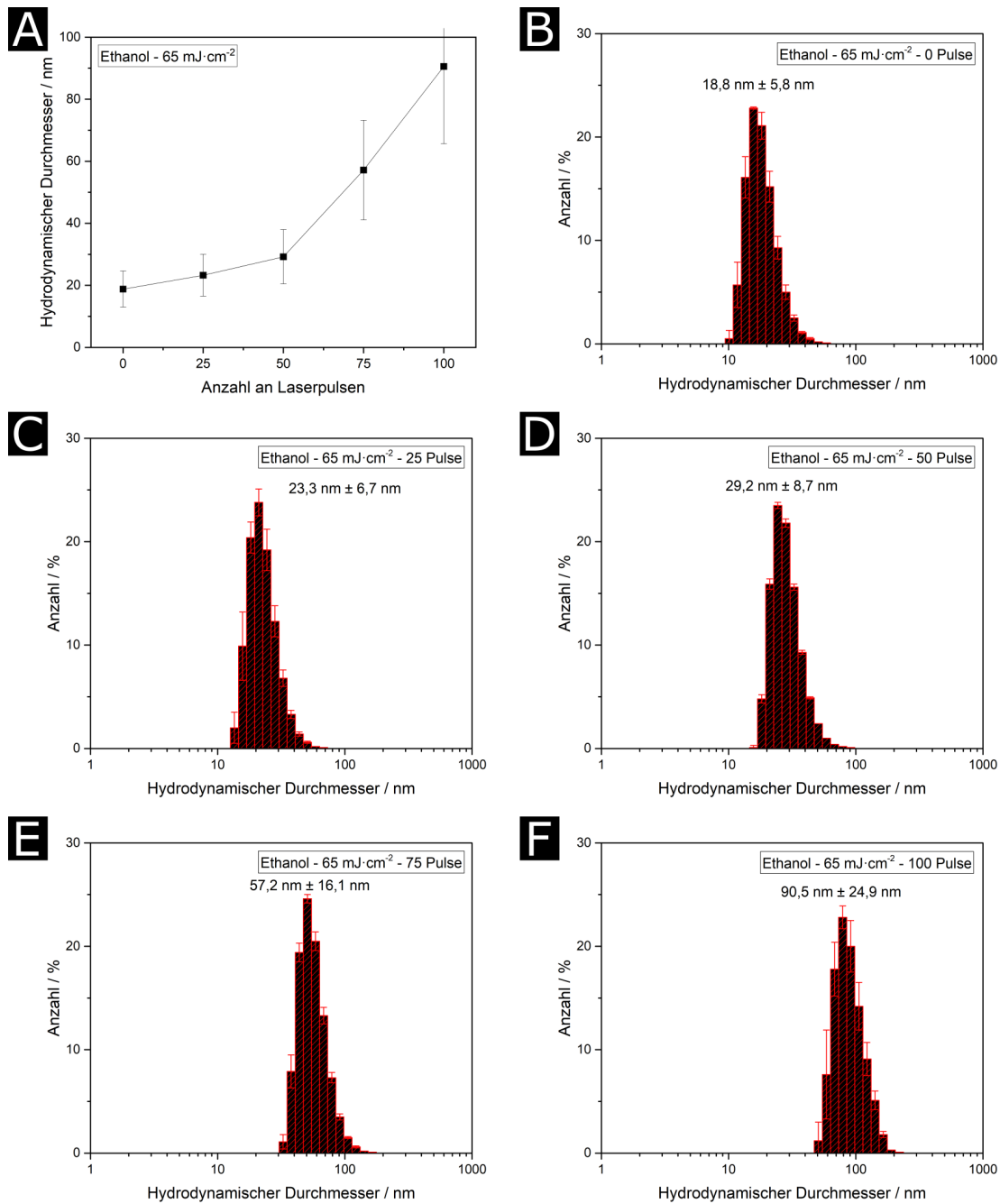


Abbildung A.12: Hydrodynamische Durchmesser (A) der in Ethanol laserbehandelten CuO Nanopartikel vor (B) und nach der Laserbestrahlung mit einer Laserfluenz von $65 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ und insgesamt 100 Laserpulsen (C-F). Übersetzt und leicht verändert. Reprinted (adapted) with permission from [153]. Copyright 2022 American Chemical Society.

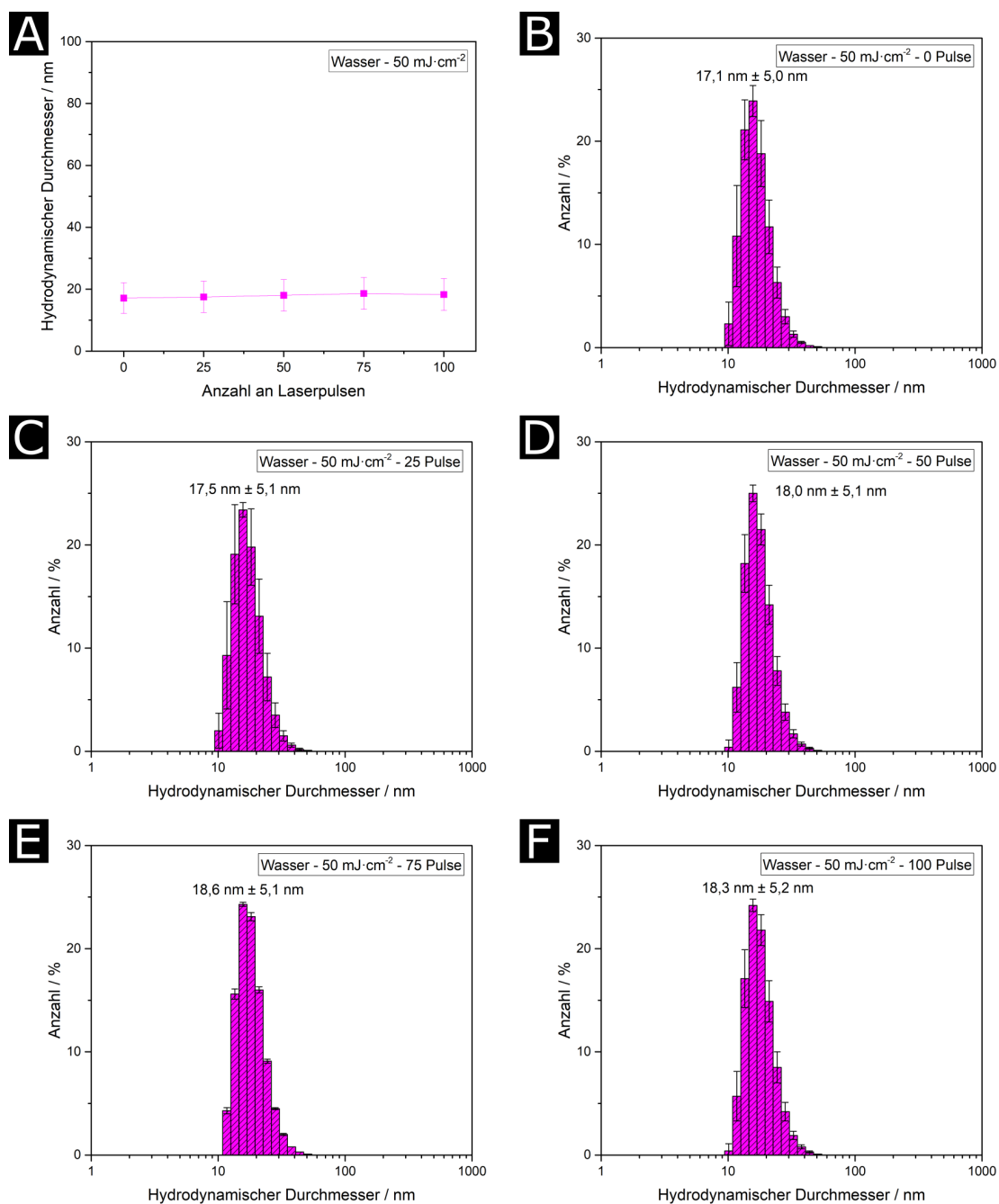


Abbildung A.13: Hydrodynamische Durchmesser (A) der in Wasser laserbehandelten CuO Nanopartikel vor (B) und nach der Laserbestrahlung mit einer Laserfluenz von 50 mJ · cm⁻² und insgesamt 100 Laserpulsen (C-F). Übersetzt und leicht verändert. Reprinted (adapted) with permission from [153]. Copyright 2022 American Chemical Society.

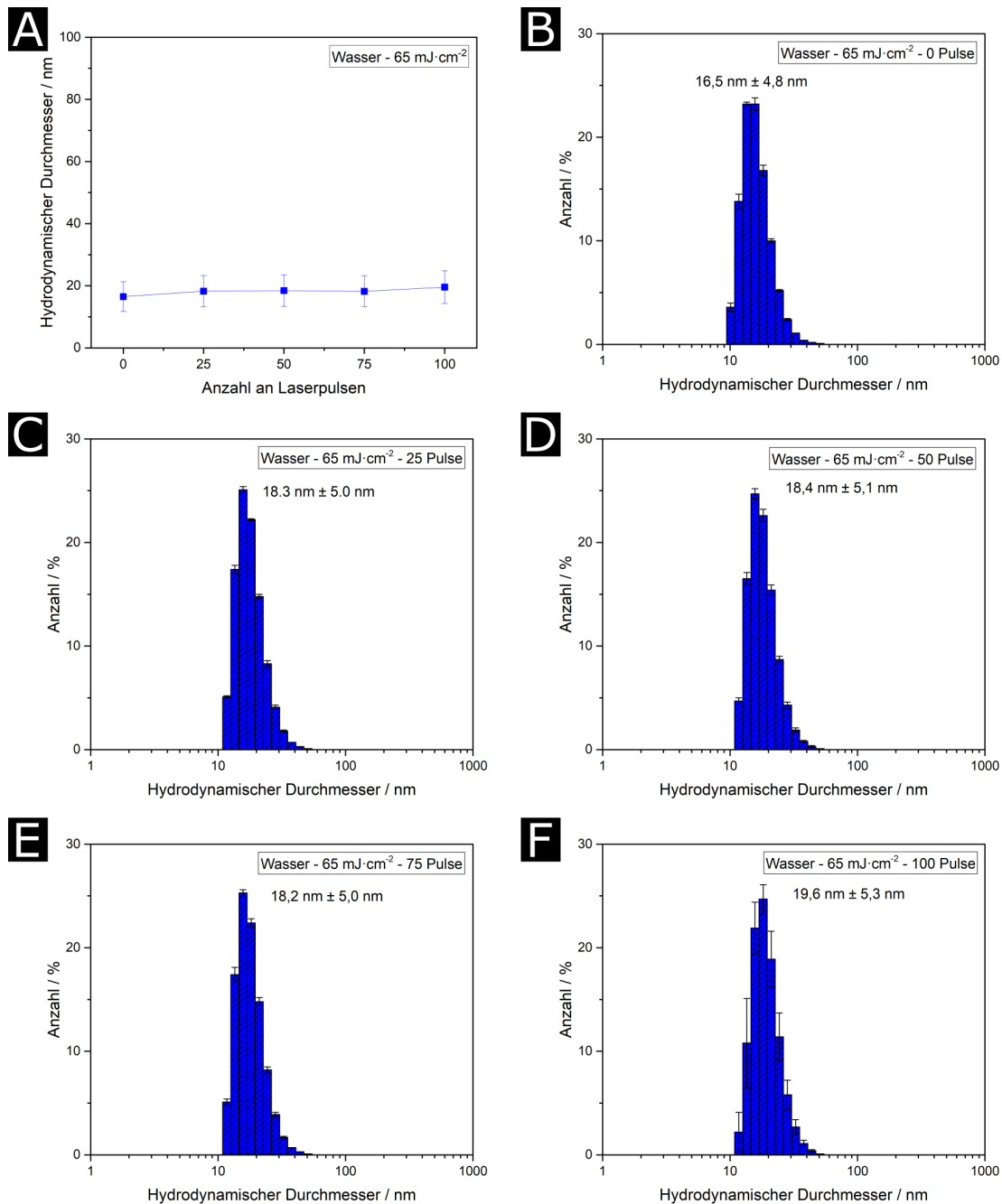


Abbildung A.14: Hydrodynamische Durchmesser (A) der in Wasser laserbehandelten CuO Nanopartikel vor (B) und nach der Laserbestrahlung mit einer Laserfluenz von $65 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ und insgesamt 100 Laserpulsen (C-F). Übersetzt und leicht verändert. Reprinted (adapted) with permission from [153]. Copyright 2022 American Chemical Society.

Kapitel 7: Laserinduzierte Zusammensetzungskontrolle der Legierungsbildung von Au-Cu Heteronanopartikeln

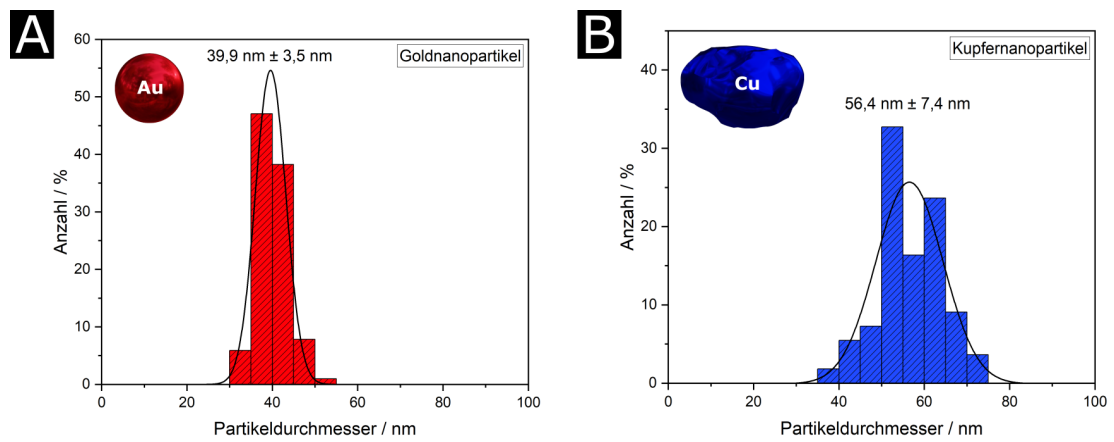


Abbildung A.15: Größenverteilung der Gold- (A) und Kupfernanopartikel (B), ermittelt via TEM-Aufnahmen. Übersetzt und leicht verändert aus [160].

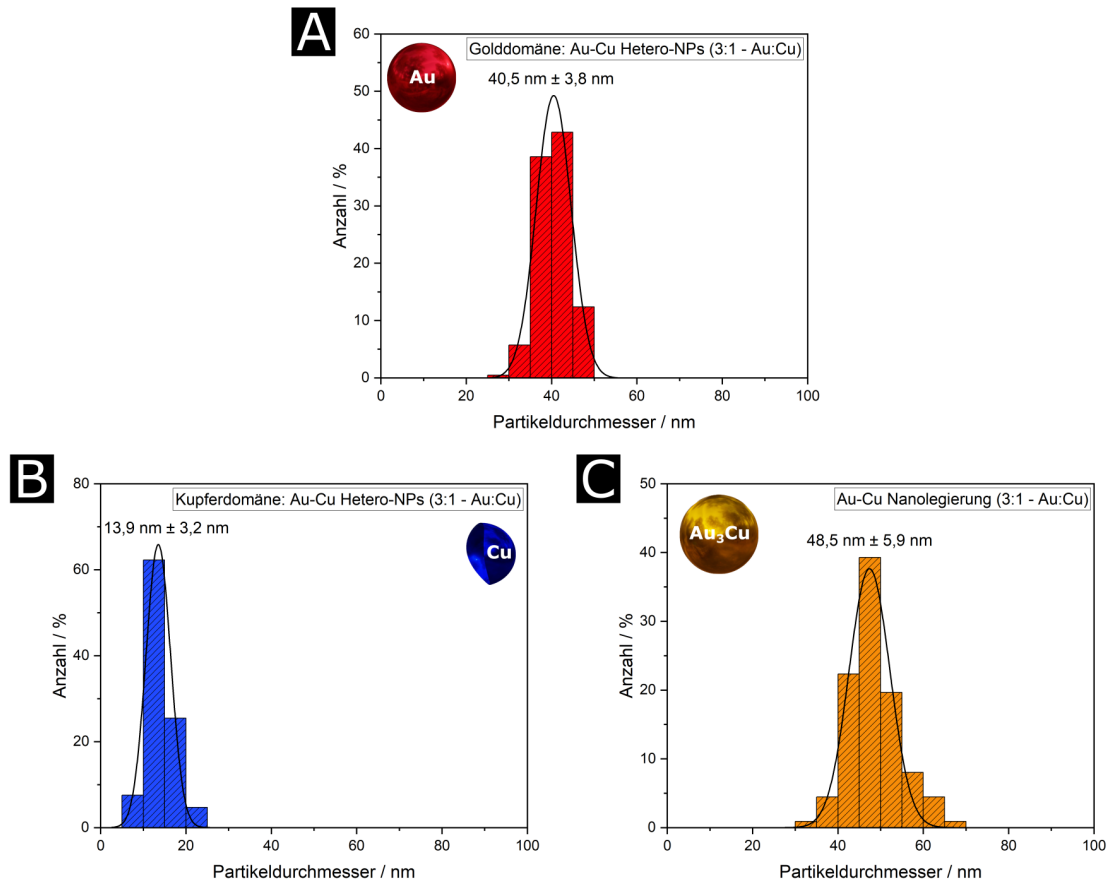


Abbildung A.16: Größenverteilung der Gold- (A) und Kupferdomänen der Au-Cu Heteronanopartikel (B), hergestellt mit einem Gold-Kupfer Verhältnis von 3:1, sowie der laserbehandelten Nanolegierungen (C), ermittelt via TEM-Aufnahmen. Übersetzt und leicht verändert aus [160].

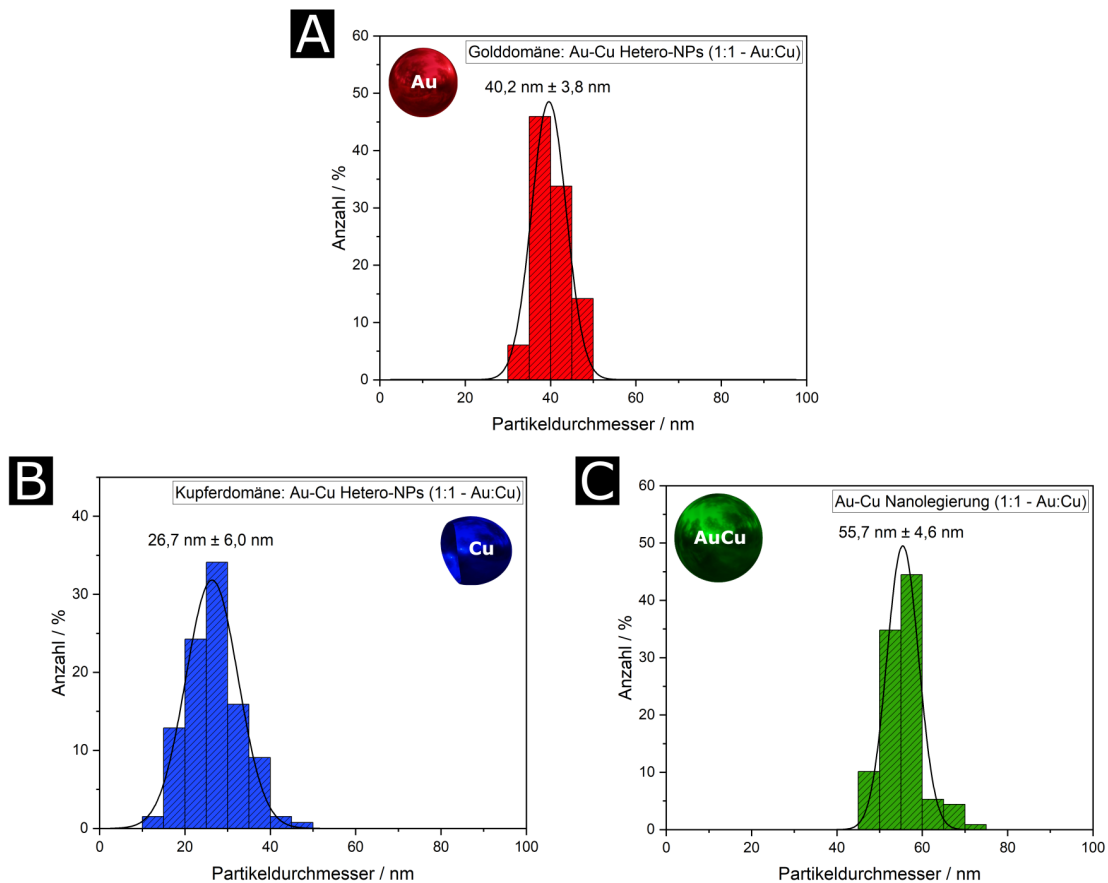


Abbildung A.17: Größenverteilung der Gold- (A) und Kupferdomänen der Au-Cu Heteronanopartikel (B), hergestellt mit einem Gold-Kupfer Verhältnis von 1:1, sowie der laserbehandelten Nanolegierungen (C), ermittelt via TEM-Aufnahmen. Übersetzt und leicht verändert aus [160].

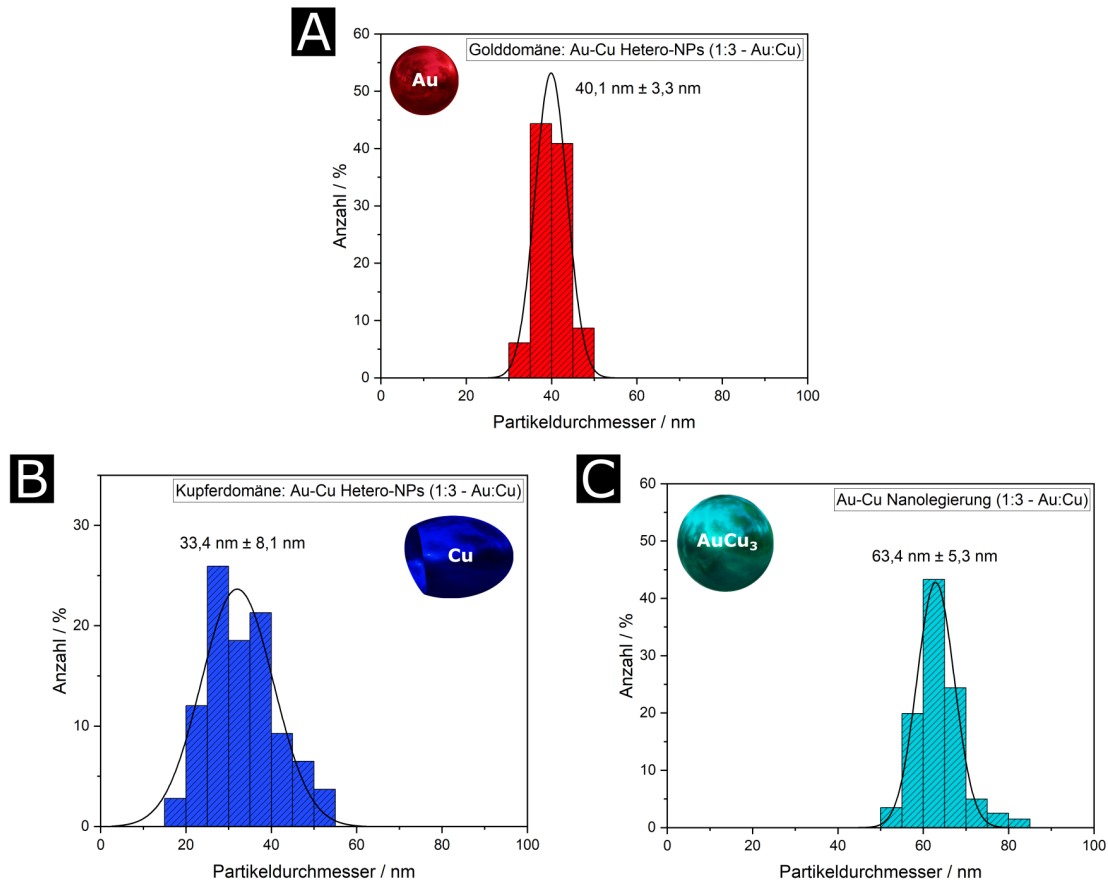


Abbildung A.18: Größenverteilung der Gold- (A) und Kupferdomänen der Au-Cu Heteronanopartikel (B), hergestellt mit einem Gold-Kupfer Verhältnis von 1:3, sowie der laserbehandelten Nanolegierungen (C), ermittelt via TEM-Aufnahmen. Übersetzt und leicht verändert aus [160].

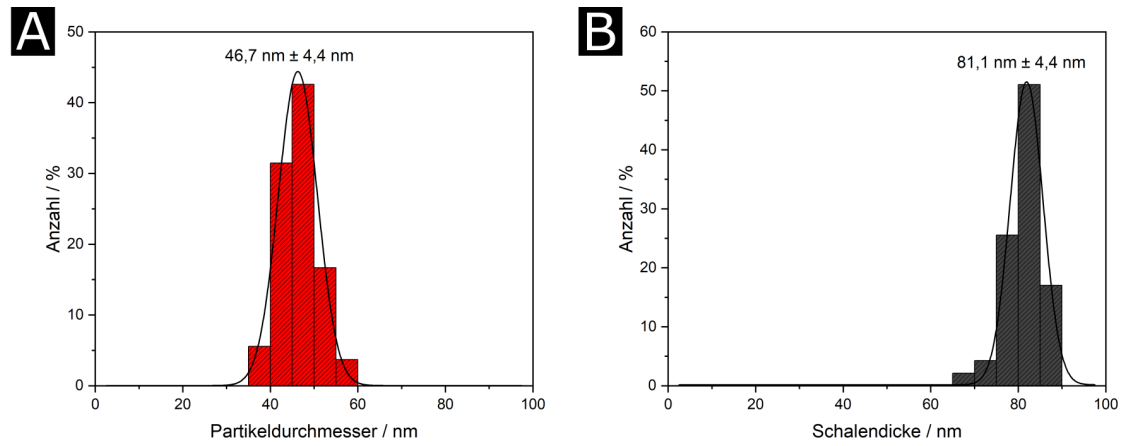
Kapitel 8: Laserinduzierte Kristallisation einer lasertransparenten SiO₂-Schale

Abbildung A.19: Größenverteilung der Goldkerne (A) und Silikaschalendicke der Au-SiO₂ Kern-Schale Partikel (B), ermittelt via TEM-Aufnahmen.

Kapitel 9: Untersuchung des Einflusses von laserinduzierten Heizprozessen auf Au-Cu Kryogele

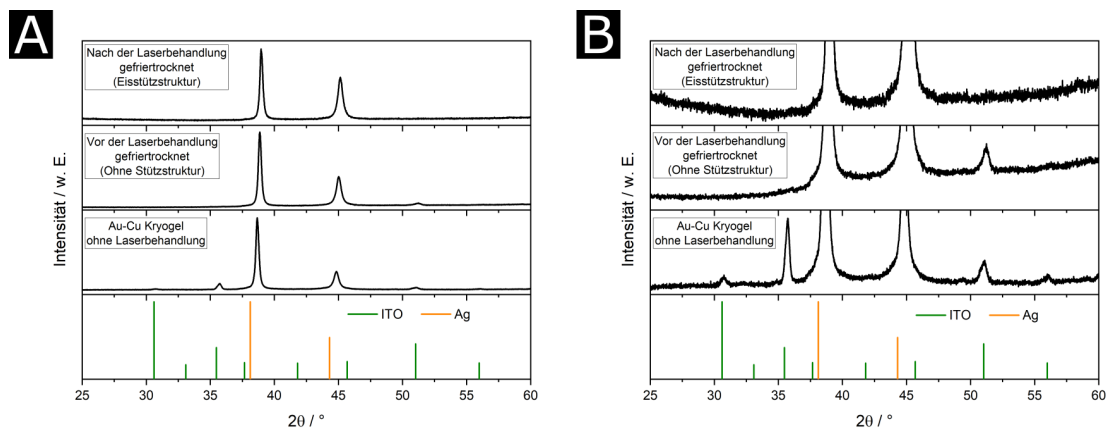


Abbildung A.20: XRD Diffraktogramm der laserbehandelten Gele, sowie der unbehandelten Referenz zeigen ausschließlich Reflexe welche der ITO-Beschichtung des Glassubstrats und dem Silberleitlack zur REM-Präparation zugeordnet werden können (A). Auch in einer vergrößerten Ansicht können keine Reflexe von Gold, Kupfer oder einer Legierungsphase beobachtet werden (B).

Verwendete Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in Tabelle A.1 aufgelistet. Alle Chemikalien wurden ohne Aufreinigung oder Vorbehandlung genutzt.

Tabelle A.1: In dieser Arbeit verwendete Chemikalien mit Angabe von Bezeichnung, CAS-Nummer, Reinheit und Hersteller.

Bezeichnung	CAS-Nummer	Reinheit	Hersteller
3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES)	13822-56-5	96 %	ABCR
Ammoniumhydroxidlösung	1336-21-6	28-30 %	Sigma Aldrich
L-Ascorbinsäure	50-81-7	99 %	VWR
Dihydrogenhexachloroplatinat(IV)-Hexahydrat	18497-13-7	99,95 %	ABCR
Essigsäure	64-19-7	99,8 %	Sigma Aldrich
Ethanol	64-17-5	99,8 %	Sigma Aldrich
Hexadecylamin (HDA)	143-27-1	>95 %	Merck
Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB)	57-09-0	>99 %	ABCR
Hexadecyltrimethylammoniumchlorid (CTAC)	112-02-7	98 %	Sigma Aldrich
Hydrogentetrachloroaurat(III)-Trihydrat	16961-25-4	99,99 %	Alfa Aesar
Kaliumiodid	7681-11-0	99 %	Sigma Aldrich
Kupfer(II)acetat-Monohydrat	6046-93-1	99 %	Merck
Kupfer(II)chlorid	7447-39-4	99 %	Sigma Aldrich
Natriumborhydrid	16940-66-2	99 %	Sigma Aldrich
Natriumchlorid	7647-14-5	>99,5 %	Sigma Aldrich
Natriumhydroxid	1310-73-2	>98 %	Sigma Aldrich
2-Propanol	67-63-0	>99,7 %	Carl Roth
Salpetersäure	7697-37-2	>69 %	Fluka
Salzsäure	7647-01-0-2	>37 %	Fluka
Silbernitrat	7761-88-8	99,9995 %	ABCR
Tetraethylorthosilikat (TEOS)	78-10-4	99,9 %	Sigma Aldrich
2-Propanol	67-63-0	>99,7 %	Carl Roth

Bezeichnung	CAS-Nummer	Reinheit	Hersteller
Salpetersäure	7697-37-2	>69 %	Fluka
Salzsäure	7647-01-0-2	>37 %	Fluka
Silbernitrat	7761-88-8	99,9995 %	ABCR
Tetraethylorthosilikat (TEOS)	78-10-4	99,9 %	Sigma Aldrich
Toluol	108-88-3	99,8 %	Sigma Aldrich
Trinatriumcitrat-Dihydrat	6132-04-3	>99 %	ABCR
Wasserstoffperoxid	7722-84-1	35 %	Sigma Aldrich
Citronensäure-Monohydrat	5949-29-1	99,5 %	Alfa Aesar

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Daniel Kranz
Geburtsdatum: 04.08.1991
Geburtsort: Hildesheim

Akademischer Werdegang

01/2020 – 12/2022 Promotionsstipendiat der Konrad-Adenauer-Stiftung (KAS)
04/2019 – 11/2023 Doktorand (zum Dr. rer. nat.) am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover
04/2016 – 01/2019 Masterstudiengang Material- und Nanochemie an der Leibniz Universität Hannover (Abschluss: Master of Science)
10/2011 – 05/2016 Bachelorstudiengang Chemie an der Leibniz Universität Hannover (Abschluss: Bachelor of Science)
08/2004 – 05/2011 Sekundarstufen I und II am Scharnhorstgymnasium Hildesheim (Abschluss: Abitur)

Publikationsliste

Publikationen als Erstautor

- 04/2023 Kranz D., Bessel P., Rosebrock M., Niemeyer M., Dorfs D., Composition-Controlled Laser-Induced Alloying of Colloidal Au-Cu Heteronanoparticles, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2023**, 40, 2300021
- 09/2022 Kranz D., Bessel P., Niemeyer M., Borg H., Rosebrock M., Himstedt R., Bigall N. C., Dorfs D., Size-Dependent Threshold of the Laser-Induced Phase Transition of Colloidally Dispersed Copper Oxide Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.*, **2022**, 126, 15263-15273

Publikationen als Co-Autor

- 09/2023 Rosebrock M., Graf R. T., Kranz D., Christmann H., Zámbo D., Dorfs D., Bigall N. C., Controlled Morphological Arrangement of Anisotropic Nanoparticles via Oxidation or Ionic Cross-Linking, *Small Struct.*, **2023**, 2300186
- 07/2023 Borg H., Morales I., Kranz D., Bigall N. C., Dorfs D., Cryogels from Pt/ γ -Fe₂O₃ and Pd/ γ -Fe₂O₃ NPs as Promising Electrocatalysts for Ethanol Oxidation Reaction, *Catalysts*, **2023**, 13, 1074
- 01/2023 Bessel P., Niebur A., Kranz D., Lauth J., Dorfs D., Probing Bidirectional Plasmon-Plasmon Coupling-Induced Hot Charge Carriers in Dualplasmonic Au/CuS Nanocrystals, *Small*, **2023**, 19, 206379
- 05/2022 Niemeyer M., Bessel P., Rusch P., Himstedt R., Kranz D., Borg H., Bigall N. C., Dorfs D., Nanosecond Pulsed Laser-Heated Nanocrystals Inside a Metal-Organic Framework Matrix, *ChemNanoMat*, **2022**, 8, 6