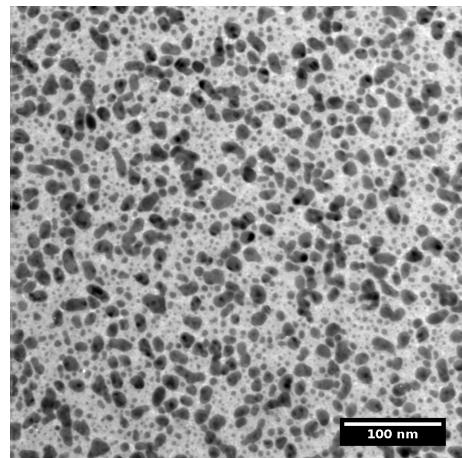


Bachelorarbeit

Herstellung und Charakterisierung von Silber- und Goldnanoclustern



Anna Alexandra Everwand

13. Oktober 2015

Betreuer: Prof. Dr. Helmut Kohl
Physikalisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität Münster

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung	1
1.1 Nanocluster – Was ist das?	1
1.2 Besondere Eigenschaften von Silber und Gold	2
2 Herstellung der Nanocluster	3
2.1 Kohlenstoffschicht als Träger für die Nanocluster	3
2.2 Aufdampfungsprozess der Nanocluster	3
2.3 Variation von Verdampfungsmenge und Bedampfungsabstand	5
2.4 Ermittlung des Verdampfungsabstandes und des Bedampfungswinkels .	6
3 Auswertung	8
3.1 Silber	10
3.1.1 Im Hochvakuum hergestellte Silbernanocluster	10
3.1.2 In Edelgasatmosphäre hergestellte Silbernanocluster	11
3.1.3 Kugelförmige Strukturbildung	17
3.2 Gold	18
4 Zusammenfassung	23
5 Ausblick	25
Literatur	27

1 Einführung

Nanopartikel sind für das bloße Auge nicht sichtbar und dennoch umgeben sie uns den ganzen Tag. Nicht nur, dass Nanopartikel sich in der Luft befinden, auch in alltäglichen Gegenständen sind Nanopartikel enthalten. So befinden sich Nanopartikel zum Beispiel in Reinigungsmitteln, in der Autoindustrie bei der Herstellung von Lacken finden sie Verwendung und im Bereich der Medizin werden sie zum Teil als Transportmittel für Medikamente eingesetzt. In dieser Arbeit wurde die Herstellung von Gold- und Silbernanoclustern in Edelgasatmosphäre in Bezug auf die Nanoclustergröße und deren Größenverteilung untersucht.

1.1 Nanocluster – Was ist das?

Bei einem Cluster handelt es sich um eine Gruppe von Atomen. Ein Nanocluster ist somit eine Gruppierung von Atomen in der Größenordnung 10^{-9} m, sie setzen sich aus wenigen Atomen (≈ 1000) zusammen und haben eine Größe von bis zu 100 nm. Nanocluster weisen wegen des geringen Volumens und der verhältnismäßig großen Oberfläche besondere chemische und physikalische Eigenschaften auf [1]. Aufgrund der hohen Oberflächenladung wegen des geringen Volumens haben sie eine hohe Stabilität. In der Chemie werden Nanopartikel als Katalysatoren genutzt, da sie aufgrund der großen Oberfläche im Verhältnis zum relativ kleinen Volumen eine höhere chemische Reaktivität haben. Man ist bestrebt, Katalysatoren in einer Größe von wenigen nm herzustellen.

1.2 Besondere Eigenschaften von Silber und Gold

In dieser Arbeit wurde die Herstellung und Charakterisierung von Nanoclustern aus Silber und Gold näher betrachtet [2]. Bei Silber und Gold handelt es sich jeweils um chemische Elemente der 1. Nebengruppe, sie gehören somit der Gruppe der Übergangsmetalle an. Liegen Silber und Gold in kristalliner Form vor, bilden sie eine kubisch-flächenzentrierte Struktur. Der Atomradius von Gold ist 135 pm und der kovalente Radius ist 144 pm. Der Siedepunkt liegt bei 2856 °C und die Verdampfungswärme ist 334,4 kJ/mol. Der Atomradius von Silber beträgt 160 pm und der kovalente Radius beträgt 153 pm. Der Siedepunkt von Silber liegt bei 2162 °C und die Verdampfungswärme ist 250,58 kJ/mol.

Aufgrund der chemischen Eigenschaften von Übergangsmetallen eignen sich die Materialien Silber und Gold sehr gut zur Herstellung von Katalysatoren. Der Vorteil des Einsetzens von Nanoclustern als Katalysatoren ist die große Oberfläche im Verhältnis zum Volumen.

Bei Silber handelt es sich um ein duktiles Schwermetall, welches eine große thermische Leitfähigkeit aufweist. Zudem hat Silber die größte elektrische Leitfähigkeit aller Elemente.

2 Herstellung der Nanocluster

Um die Herstellung von Nanoclustern näher zu untersuchen, wurden im Laufe dieser Arbeit ca. 80 Silberproben und 60 Goldproben hergestellt. Die Nanocluster wurden auf Kupfernetzen, die mit einer Kohlenstoffschicht versehen waren, aufgedampft und hinsichtlich Größe und Gleichmäßigkeit ausgewertet.

2.1 Kohlenstoffschicht als Träger für die Nanocluster

Im ersten Herstellungsschritt wurden die Probenträger (mit Kohlenstoff beschichtete Kupfernetze) hergestellt[5, Kap. 14.2.3 Kohleverdampfung], auf die im nächsten Herstellungsschritt die Gold- und Silbernanocluster aufgedampft wurden. Um eine homogene Trägerschicht herzustellen, wurde Kohlenstoff im Hochvakuum ($3 \cdot 10^{-5}$ mbar) verdampft. Es wurde hierzu an einen Graphitstab eine Spannung angelegt und soweit erhöht, bis er zu glühen begann. Durch weiteres Erhitzen ging der Kohlenstoff in den gasförmigen Zustand über und hat sich im Vakuum ausgebreitet und auf den Glasträgern sowie dem gesamten Inneren der Vakuumglocke abgesetzt. Es hat sich eine homogene Kohlenstoffschicht auf den Glasträgern gebildet, die anschließend in destilliertem Wasser von den Trägern gelöst und mit Cu-Netzen mit 400 Mesh (Mesh = Stege pro 25,4 mm) aufgenommen wurde. Nach einer Trocknungsphase (ca. 1 h) konnte mit dem Bedampfen der Probenträger begonnen werden.

2.2 Aufdampfungsprozess der Nanocluster

Die mit Kohlenstoff beschichteten Trägernetze hatten einen Durchmesser von 3,05 mm und wurden so in eine Halterung eingesetzt, dass die Kohlenstoffschicht zur Öffnung

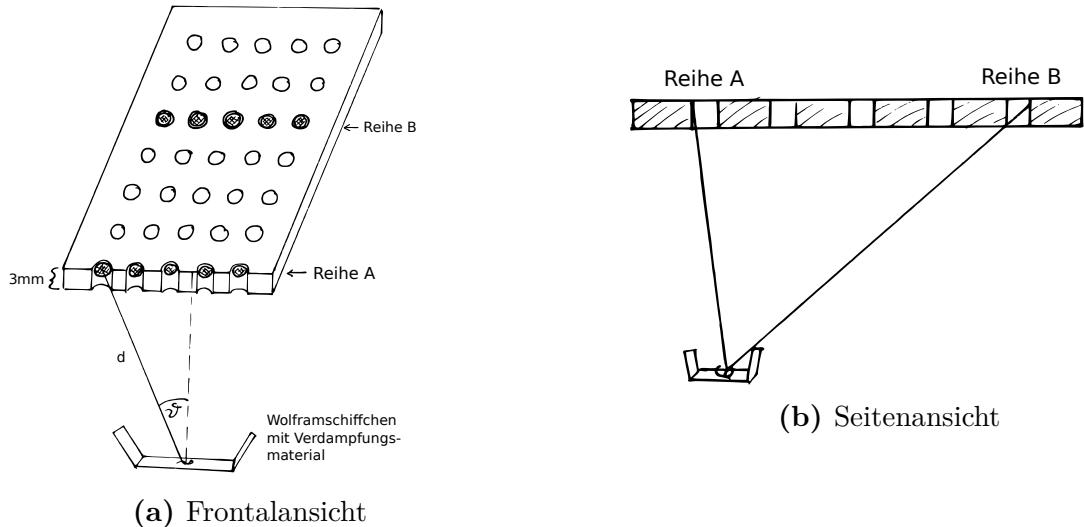


Abbildung 2.1: Verteilung der Netze in der Halterung beim Aufdampfen.

zeigte. Diese Halterung bestand aus einer Metallplatte ($(3,0 \pm 0,1)$ mm stark) mit Bohrungen (Durchmesser $(2,5 \pm 0,1)$ mm) in regelmäßigen Abständen. Der Abstand zwischen den einzelnen Bohrungen betrug $(5,5 \pm 0,1)$ mm. Pro Verdampfungsprozess wurden 10 Netze, wie in Abb. 2.1a zu sehen, in die Halterung eingesetzt. Die Trägernetze wurden mit einem Deckel fixiert, um ein Verrutschen oder Herausfallen aus dem Halter zu verhindern. Anschließend wurde diese Halterung mitsamt den Netzen in der Vakuumverdampfungsanlage über einem Wolframschiffchen mit dem Verdampfungsmaterial so ausgerichtet, dass sich ein Teil der Netze direkt über dem zu verdampfenden Material befand (Reihe A) und die übrigen Netze in größerem Abstand (Reihe B) zu dem Verdampfungsmaterial (siehe Abb. 2.1). Die Vakuumkammer wurde verschlossen und der Druck auf $3 \cdot 10^{-5}$ mbar gebracht. Um die Leistung der Pumpe zu erhöhen, wurde sie während des gesamten Vorgangs mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Bei den ersten beiden Bedampfungsprozessen, in denen Silber aufgedampft wurde, wurde dies im Hochvakuum durchgeführt. Alle weiteren Bedampfungsprozesse wurden in Edelgasatmosphäre durchgeführt. Hierfür wurde bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-5}$ mbar das Edelgas Argon in die Vakuumkammer geleitet und hierdurch der Druck bis auf $6 \cdot 10^{-3}$ mbar erhöht. Durch Stromzufuhr wurde das Wolframschiffchen, in dem sich das Verdampfungsmaterial befand, bis zur Gelbweißglut erhitzt, was einer Temperatur

von $> 1300^{\circ}\text{C}$ entspricht. Das Verdampfungsmaterial begann zuerst zu schmelzen und verdampfte anschließend schlagartig. Beim Verdampfungsprozess breitete sich das Material in radialer Richtung aus und setzte sich auf dem Probenträger sowie dem gesamten Innenraum der Vakuumkammer ab. Nach einer Abkühlungsphase konnten die Proben aus der Vakuumkammer entnommen werden. Bei einem Wechsel des Verdampfungsmaterials von Silber zu Gold musste das Innere der Vakuumkammer sehr sorgfältig gereinigt werden, da sonst Silberanteile beim Verdampfen des Goldes in die Goldproben gelangen könnten und somit die Ergebnisse verfälschen könnten.

Zu Beginn der Fertigungsreihe wurden Silber-Proben im Hochvakuum gefertigt. Bei der Auswertung dieser Proben wurde deutlich, dass eine Nanoclusterbildung vorhanden war, jedoch wuchs der Großteil der Cluster zusammen. Daher wurden die weiteren Proben in Edelgasatmosphäre gefertigt. Das Edelgas stellt im Produktionsprozess Kristallisationskeime dar, an denen die Nanocluster zu wachsen begannen, wie in [3] ermittelt wurde; anschließend setzen sie sich auf den Trägernetzen ab.

2.3 Variation von Verdampfungsmenge und Bedampfungsabstand

Bei den verschiedenen Verdampfungsprozessen wurden der Abstand D zwischen Trägernetzen und Verdampfungsmaterial sowie die Materialmenge variiert, um das Verhältnis dieser beiden Variablen zu ermitteln, bei dem sich Nanocluster mit möglichst konstanter Größe bilden. Das Hochvakuum wurde bei den verschiedenen Herstellungsprozessen jeweils auf einen Wert von $3 \cdot 10^{-5}$ mbar gebracht, ehe das Edelgas eingefüllt wurde. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde der Edelgasdruck bei den verschiedenen Verdampfungsprozessen auf dem gleichen Wert gehalten. Ebenso wurde die Temperatur, mit der das Material verdampft wurde, jeweils gleich gewählt. Es wurden nur wenige Proben zu Beginn der Versuchsreihe im Hochvakuum gefertigt; anschließend wurde der Großteil der Proben in Edelgasatmosphäre hergestellt. Als Ausgangswert für die Verdampfungsmenge wurde eine Menge von 1,5 mg gewählt. Dieser Wert wurde anhand der Arbeit [3] gewählt, in der Aluminium- und Eisen-Cluster hergestellt wurden. Mit dieser Mengeneinheit wurden damals die bestmöglichen Ergebnisse erzielt. Um die Abhängigkeit der Nanoclusterbildung vom Abstand zwischen

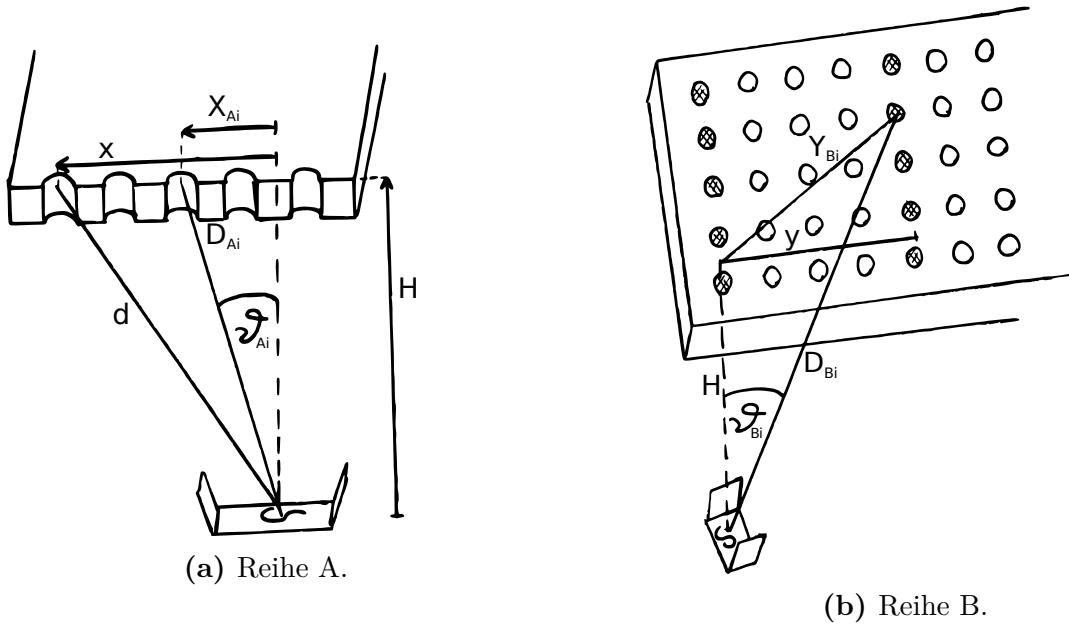


Abbildung 2.2: Ermittlung der Bedampfungswinkel ϑ_{A_i} und ϑ_{B_i} sowie der Bedampfungsabstände D_{A_i} und D_{B_i} .

Verdampfungsmaterial und Trägernetzen zu ermitteln wurde der Abstand zwischen dem zu verdampfenden Material und den Trägernetzen variiert. Der Abstand war durch den Aufbau der Vakuumkammer auf ein Maximum von ca. 15 cm beschränkt. Um die Vergleichbarkeit der Proben zu erhöhen wurden mehrere Trägernetze in einem Herstellungsprozess bedampft. Dadurch herrschten identische Bedingungen bezüglich Druck und Verdampfungsmenge.

2.4 Ermittlung des Verdampfungsabstandes und des Bedampfungswinkels

Vor den einzelnen Verdampfungsprozessen wurde jeweils der Abstand d zwischen dem Netz auf der linken Position in Reihe A und dem Verdampfungsmaterial gemessen. Der Netzhalter wurde so ausgerichtet, dass das Verdampfungsmaterial unter dem vierten und fünften Netz von links gesehen in Reihe A war. Somit konnte im Nachhinein der waagerechte Abstand X_{A_i} zwischen dem jeweiligen Netz dieser Reihe und dem Verdampfungsmaterial ermittelt werden. Aus der Höhe ($H = \sqrt{d^2 - x^2}$) des Halters

2.4 Ermittlung des Verdampfungsabstandes und des Bedampfungswinkels

mit dem Wert $x = (28,0 \pm 0,1)$ mm für den waagerechten Abstand zwischen dem äußersten linken Netz in dieser Reihe und dem Bedampfungsmaterial wurde der Bedampfungsabstand D_{A_i} zu dem jeweiligen Netz in dieser Reihe wie folgt ermittelt:

$$\begin{aligned} D_{A_i} &= \sqrt{X_{A_i}^2 + H^2} \\ &= \sqrt{X_{A_i}^2 + d^2 - x^2} \end{aligned}$$

Für den Bedampfungswinkel ϑ_{A_i} zwischen den jeweiligen Netzen der Reihe A und dem Verdampfungsmaterial gilt folgende Beziehung:

$$\vartheta_{A_i} = \arcsin\left(\frac{X_{A_i}}{\sqrt{X_{A_i}^2 + d^2 - x^2}}\right).$$

Die Bedampfungsabstände D_{B_i} der Netze in Reihe B wurden wie folgt ermittelt:

$$\begin{aligned} D_{B_i} &= \sqrt{H^2 + Y_{B_i}} \\ &= \sqrt{d^2 - x^2 + y^2 + X_{B_i}^2} \end{aligned}$$

Der Abstand y zwischen den Reihen A und B betrug jeweils vom Mittelpunkt der Reihe $(32,0 \pm 0,1)$ mm. Mit der Bedingung $Y_{B_i} = \sqrt{y^2 + X_{B_i}^2}$ für den waagerechten Abstand zwischen dem Verdampfungsmaterial und den jeweiligen Netzen in Reihe B ergibt sich

$$\vartheta_{B_i} = \arctan\left(\frac{\sqrt{y^2 + X_{B_i}^2}}{H}\right)$$

für den Bedampfungswinkel ϑ_{B_i} .

Im Folgenden wird der Bedampfungswinkel zur Vereinfachung als ϑ bezeichnet, da eine Unterscheidung der Reihe beim Bedampfungsprozess im Weiteren nicht notwendig ist. An den Stellen der Auswertung, bei denen die Reihe entscheidend ist, wird explizit darauf hingewiesen.

3 Auswertung

Bei der Herstellung der Proben war der Anteil an unbrauchbaren Proben sehr gering. Lediglich zwei Silber-Proben waren nicht brauchbar, da sie beim Schließen des Halters verrutscht waren. Sie befanden sich somit nicht auf der Öffnung des Halters, wodurch sich beim Verdampfen kein Material auf ihnen ablagern konnte.

Zur Auswertung wurden von jeder einzelnen Probe mehrere Aufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Zeiss EM902 gemacht und anschließend mit einer Kamera festgehalten. Bei dem TEM wurde ein Elektronenstrahl erzeugt, der so auf dem Trägernetz mit der Probe eingestellt wurde, dass sich auf dem Schirm ein deutliches Bild der Nanocluster zeigte. Durch Materie im Strahlengang wurde ein Teil des Strahls gestreut und durch die Blenden abgefangen. Da an diesen Stellen weniger Strahlung auf den Schirm traf, erschien die Aufnahme anschließend an dieser Stelle dunkler als an Stellen in der Probe, an denen weniger Material vorhanden war. Da Silber und auch Gold den Strahl stärker beugten als die Trägerschicht (Kohlenstoff), erschienen die Silber- und Gold-Ablagerungen dunkler als die Kohlenstoffträgerschicht auf den Abbildungen.

Bei der Betrachtung der Netze fiel auf, dass sich die Nanocluster auf den einzelnen Netzen jeweils von der Mitte zum Rand hin verkleinerten. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden deshalb jeweils die Nanocluster auf dem Mittelpunkt der Netze verglichen und ausgewertet. Da im Nachhinein nicht genau bestimmt werden konnte, in welcher Ausrichtung im Halter sich die Probenträger jeweils bei der Bedampfung befanden, wurde die Veränderung zum Rand hin nicht näher betrachtet. Je nach Ausrichtung der Probenträger war die Abschattung des Netzes größer oder kleiner. Die Zeichnung Abb. 3.1 macht deutlich, welcher Winkel für die Clusterbildung und deren Größen entscheidend war. Beim Aufdampfen war der Winkel ϑ eine entscheidende Größe für die Auswertbarkeit der Proben. Aus der Dicke $(3,0 \pm 0,1)$ mm des Halters und dem Lochdurchmesser $(2,5 \pm 0,1)$ mm ergab sich für den Winkel $\vartheta_{\max} = (22,6 \pm 1,1)^\circ$. Wurde

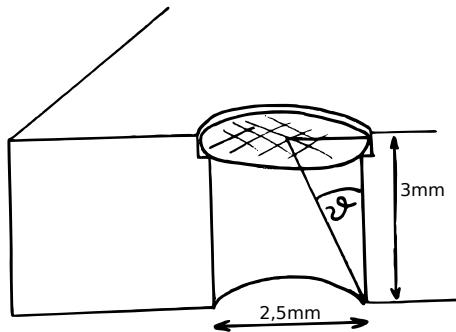


Abbildung 3.1: Probenträger in der Halterung während des Verdampfungsprozesses.

dieser Winkel überschritten, wurden die Probenträger durch den Halter abgeschirmt und die gebildeten Nanocluster waren deutlich kleiner und auch gleichmäßiger in der Größenverteilung als die Nanocluster ohne Abschirmung.

Bei der Betrachtung der Aufnahmen stellten die dunklen Strukturen die Silber- und Goldpartikel dar. Der hellere Hintergrund war die Kohlenstoffschicht, die als Träger der Nanocluster diente. Aufgefallen sind bei der Auswertung der Aufnahmen (neben der Reduktion der Größe zum Rand hin) kleine Partikel zwischen den Nanoclustern. Hierbei handelt es sich um Kristallisationskeime, bei denen es nicht zur Clusterbildung kam [3]. Sie haben sich ebenfalls auf dem Kohlenstoff abgesetzt. Da bei der Auswertung der Größen die Kristallisationskeime nicht einbezogen werden sollten, wurden nur alle Nanocluster ab einer Größe von 10 nm^2 betrachtet.

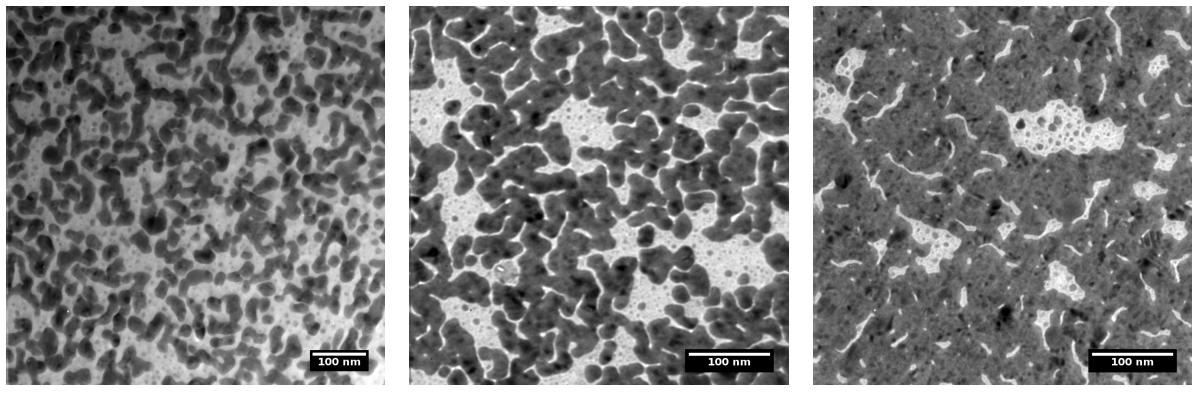
Die Aufnahmen der verschiedenen Proben wurden mit dem Programm Fiji [6] bearbeitet und die mittlere Größe der Nanocluster sowie die Standardabweichung bestimmt. Zuerst wurden Fehler, die durch die Kamera entstanden sind, eliminiert und anschließend die Fläche der einzelnen Nanocluster ermittelt. Bei den Fehlern handelte es sich um weiße und schwarze Flecken, auf den Aufnahmen, die mit der Funktion „Remove Outliers“ entfernt wurden. Um die Flächen der einzelnen Nanocluster zu bestimmen, wurde mit der Funktion „Threshold“ [4] jeweils ein Binärbild erstellt, bei dem die Nanocluster schwarz und der Hintergrund weiß dargestellt wurde. Anschließend wurde von diesen schwarzen Nanoclustern die Fläche bestimmt. Mithilfe eines Tabellenkalkulationsprogramms wurden die Mittelwerte und die Standardabweichungen für jeweils eine Probe berechnet. Da sich die Helligkeit einiger Aufnahmen im Verlauf des Bildes änderte und somit die Kontrastfunktion fehlerhafte Daten verursachte, wurde ein Teil

des Bildes ausgeschnitten und von diesem Ausschnitt die Größen der Nanocluster bestimmt. Da auf diesen Ausschnitten immer noch > 200 Nanocluster abgebildet waren, wurde der hierdurch entstehende Fehler vernachlässigt.

3.1 Silber

3.1.1 Im Hochvakuum hergestellte Silbernanocluster

Zu Beginn der Fertigungsprozesse der Proben wurden zwei Verdampfungsprozesse im Hochvakuum durchgeführt. In Abb. 3.2 sind drei dieser Proben zu sehen. Es ist zu erkennen, dass kaum einzelne Nanocluster vorliegen. Der Großteil der Partikel verwächst miteinander. Lediglich in Abb. 3.2a sind wenige einzelne Nanocluster erkennbar. Da diese Proben nicht zufriedenstellend waren und alle weiteren Proben in Edelgasatmosphäre hergestellt wurden, wurden diese Proben nicht weiter betrachtet. Bei der Auswertung bezüglich Bedampfungsabstand und Verdampfungsmasse wurden sie nicht mit einbezogen.



(a) $D = (8,0 \pm 0,7) \text{ cm}$
 $\vartheta = (20,5 \pm 0,8)^\circ$

(b) $D = (7,6 \pm 0,7) \text{ cm}$
 $\vartheta = (9,1 \pm 0,4)^\circ$

(c) $D = (7,5 \pm 0,7) \text{ cm}$
 $\vartheta = (3,1 \pm 0,2)^\circ$

Abbildung 3.2: Im Vakuum gefertigte Ag-Proben;
Verdampfungsmenge $(2,3 \pm 0,1) \text{ mg}$.

3.1.2 In Edelgasatmosphäre hergestellte Silbernanocluster

Bei den in Edelgasatmosphäre hergestellten Proben wiesen etliche Proben deutlich Nanocluster auf. Auf einigen Netzen waren die Partikel miteinander verwachsen, zum Teil waren die Netze auch vollständig mit dem Bedampfungsmaterial bedeckt. Die Proben wurden bezüglich der Verdampfungsmenge und des Abstandes zwischen dem Material und den Trägernetzen beim Verdampfungsprozess ausgewertet.

In Abb. 3.3 sind Proben gezeigt, die während eines Aufdampfungsprozesses entstanden sind und in derselben Reihe A des Netzhalters befestigt waren. Somit waren die Verdampfungsmenge und der Edelgasdruck bei dem Aufdampfungsprozess identisch. Die Aufnahmen Abb. 3.3a bis 3.3c sehen recht ähnlich aus; die Verteilung der Nanocluster sowie die durchschnittliche Fläche sind nahezu gleich. Es gibt einzelne Nanocluster und auch einige miteinander verwachsene Cluster. Bei Abb. 3.3a ist im Unterschied zu den anderen drei Aufnahmen zu sehen, dass die Nanocluster einen kleineren Durchmesser haben. Es sind hauptsächlich einzelne Cluster auf dieser Probe zu erkennen. Das Verhältnis zwischen Verdampfungsmenge und Bedampfungsabstand sind hier optimal für die Herstellung von Nanoclustern. Dieser Probenträger war während des Verdampfungsprozesses an der äußersten Stelle der Reihe A des Probenhalters, jedoch haben alle vier Proben den Winkel ϑ_{\max} überschritten. Durch die Abschirmung des Halters wurden größere Mengen Verdampfungsmaterial abgefangen und konnten nicht zu den Trägern gelangen. Dieses Verhalten konnte im Laufe der Auswertung der verschiedenen Proben häufiger beobachtet werden. Allgemein ist zu sagen, dass unter dem Verhältnis Masse $(0,63 \pm 0,10)$ mg zu Abstand 5,3 cm bis 6 cm gleichmäßige einzelne Nanocluster entstehen. Die Ähnlichkeit der Proben weist auf eine gute Reproduzierbarkeit der Nanocluster hin, was zusätzlich durch weitere Aufdampfungsprozesse mit ähnlichem Ergebnis bestätigt wurde.

In einer weiteren Herstellungsreihe (Abb. 3.4) wird gezeigt, dass ab einem Abstand von $(5,4 \pm 0,8)$ cm und einer Verdampfungsmenge von $(1,7 \pm 0,1)$ mg keine einzelnen Nanocluster gebildet werden. Die Masse wächst zu einem mäanderförmigen Gebilde zusammen (Abb. 3.4c). Durch den geringen Abstand und die äußere Platzierung in der Reihe beim Aufdampfen wird ϑ_{\max} überschritten. Bei Abb. 3.4a und 3.4b kommt es, wie schon im vorherigen Beispiel ausgeführt, zu einer Abschattung des Trägernetzes und somit zu Ablagerung kleinerer Partikel.

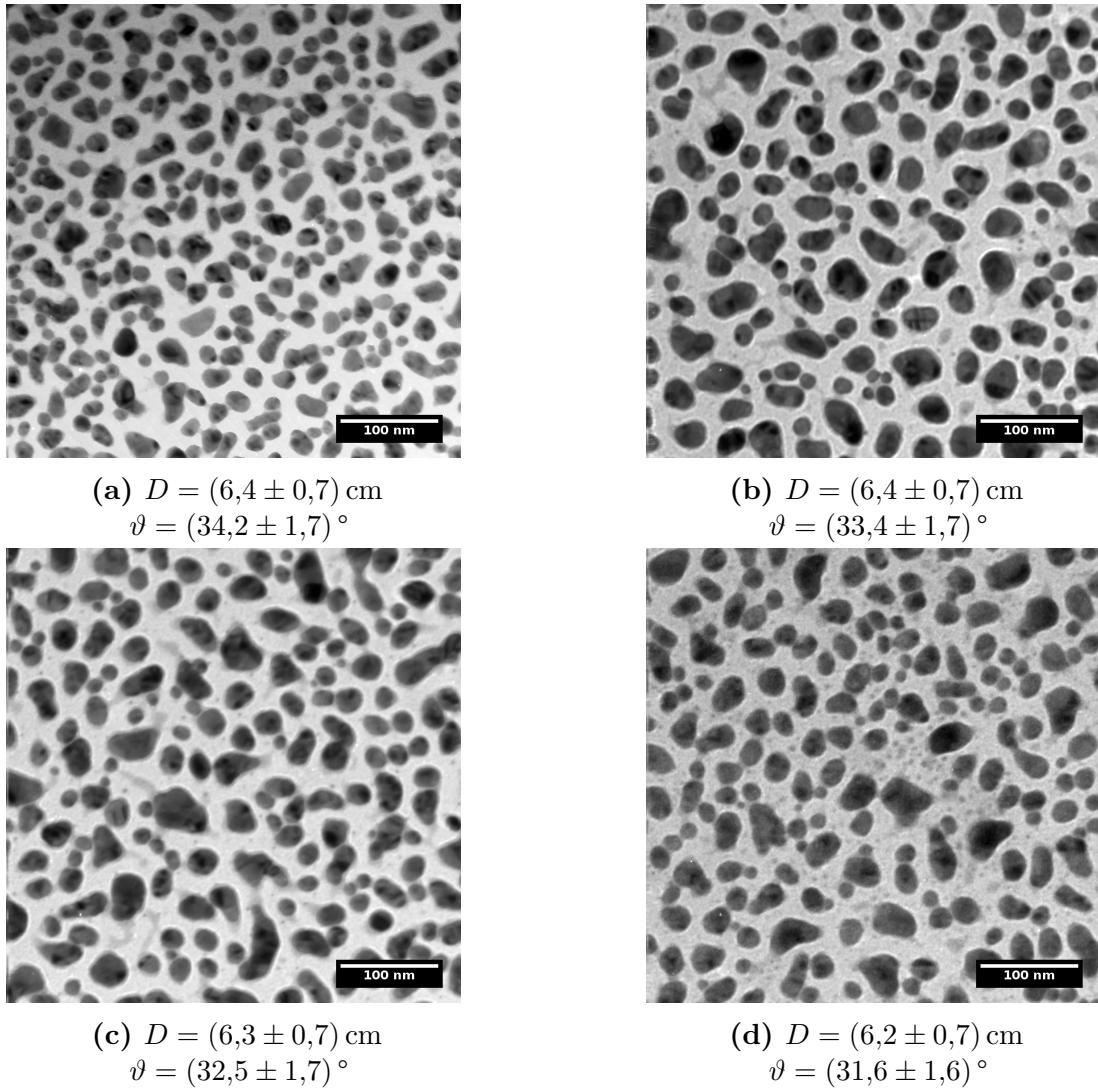
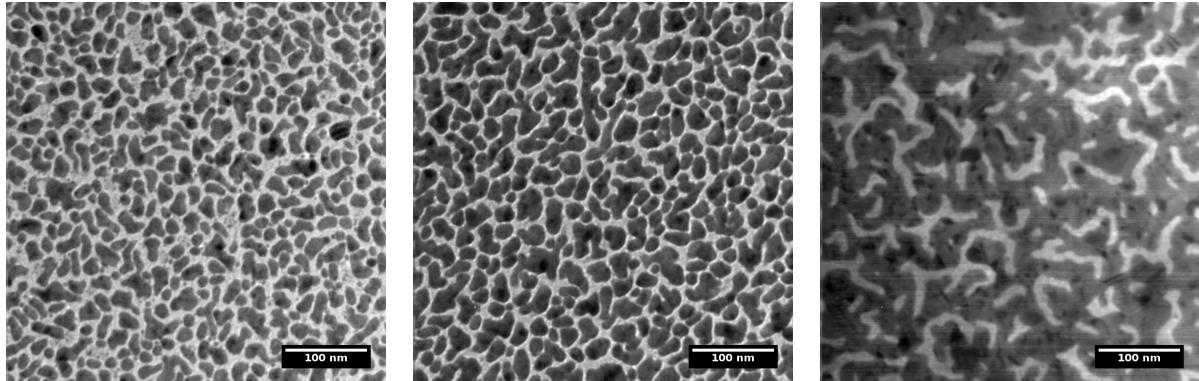


Abbildung 3.3: Diese vier Silber-Proben wurden bei einem Herstellungsprozess hergestellt; Verdampfungs menge $(0,6 \pm 0,1) \text{ mg}$.



(a) $D = (6,0 \pm 0,7) \text{ cm}$
 $\vartheta = (27,8 \pm 1,5)^\circ$

(b) $D = (5,7 \pm 0,7) \text{ cm}$
 $\vartheta = (20,7 \pm 1,2)^\circ$

(c) $D = (5,4 \pm 0,8) \text{ cm}$
 $\vartheta = (12,7 \pm 0,8)^\circ$

Abbildung 3.4: Proben wurden in einem Herstellungsprozess hergestellt. Es wird deutlich, ab welchem Winkel die Cluster zusammenwachsen. Verdampfungsmenge: $(1,7 \pm 0,1) \text{ mg}$ Silber.

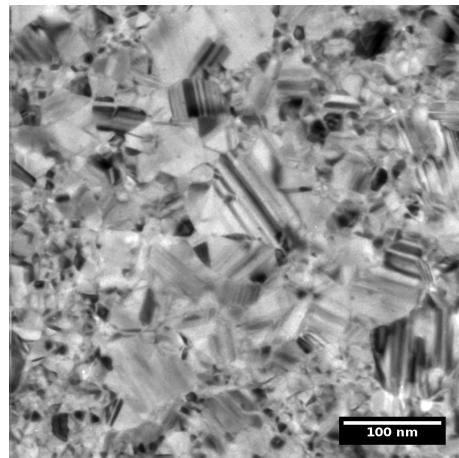


Abbildung 3.5: Komplett bedeckte Silber-Probe;
Verdampfungsmenge $(2,9 \pm 0,1) \text{ mg}$, $D = 7 \text{ cm}$ bis $6,3 \text{ cm}$.

3 Auswertung

In Abb. 3.5 ist eine Silberprobe zu sehen, die aufgrund der Materialmenge und des Abstandes während des Herstellungsprozesses komplett bedeckt ist. Es sind einzelne Kristallstrukturen zu erkennen, die während des Herstellungsprozesses zusammengewachsen sind. Aufgrund der kristallinen Struktur kam es zu Braggreflexion, was an den parallelen Linien zu erkennen ist. Die einzelnen Kristalle sind in unterschiedliche Richtungen ausgerichtet. Dieses war nicht Ziel der Arbeit; es ist jedoch interessant zu sehen, dass sich auch bei größeren Mengen an Verdampfungsmaterial Kristallstrukturen ausgebildet haben.

Ein wesentlicher Punkt bei der Auswertung war die Bildung von Nanoclustern. In Abb. 3.6 ist die Bildung von Nanoclustern in Abhängigkeit von der Verdampfungsmenge und Aufdampfungsabstand aufgeführt. Hierbei ist eine deutliche Abgrenzung zwischen Nanoclustern und verschmolzener Masse zu sehen. Zudem ist zu erkennen, welche Proben in demselben Prozess hergestellt wurden. Sie liegen horizontal auf einer Linie, da die Verdampfungsmenge identisch war; lediglich der Bedampfungsabstand variierte. In Abb. 3.7 sind die Mittelwerte der Größen der Nanocluster aller einzelner Silber-Proben dargestellt. Die Punktgrößen stellen hierbei die durchschnittliche Nanoclustergröße dar. Hierbei wurde unterschieden, in welcher Reihe die Proben aufgedampft wurden. Zu erkennen ist die starke Abnahme der Größe der Nanocluster zwischen benachbarten Proben lediglich durch die Änderung der Reihe beim Aufdampfen. Die Ergebnisse der Silbernanocluster sind nochmals zusammengefasst in Tabelle 3.1. Zur Ermittlung der in Tabelle 3.1 angegebenen Durchmesser wurde eine kreisförmige Fläche zugrunde gelegt. Da die Nanocluster zum Teil sehr stark in ihrer Größe schwankten, im Mittelwert jedoch recht klein waren, ist bei manchen Werten die angegebene Schwankung größer als der eigentliche Wert.

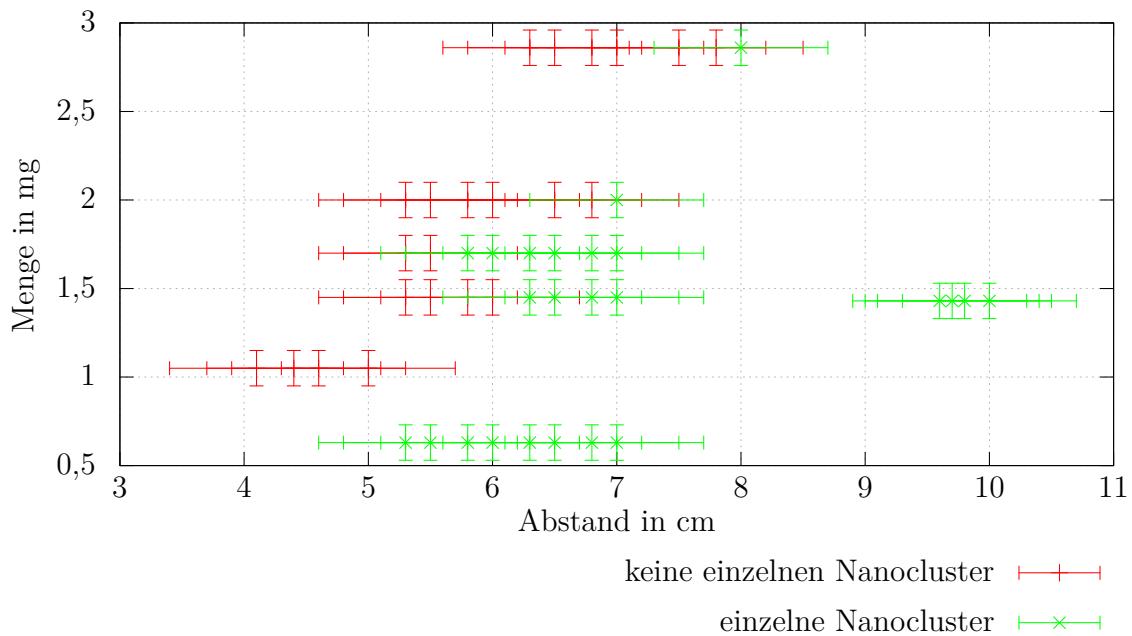


Abbildung 3.6: Verdampfungsmaterial Silber: Nanocluster-Bildung in Abhängigkeit von Materialmenge und Abstand zwischen Material und Trägernetzen.

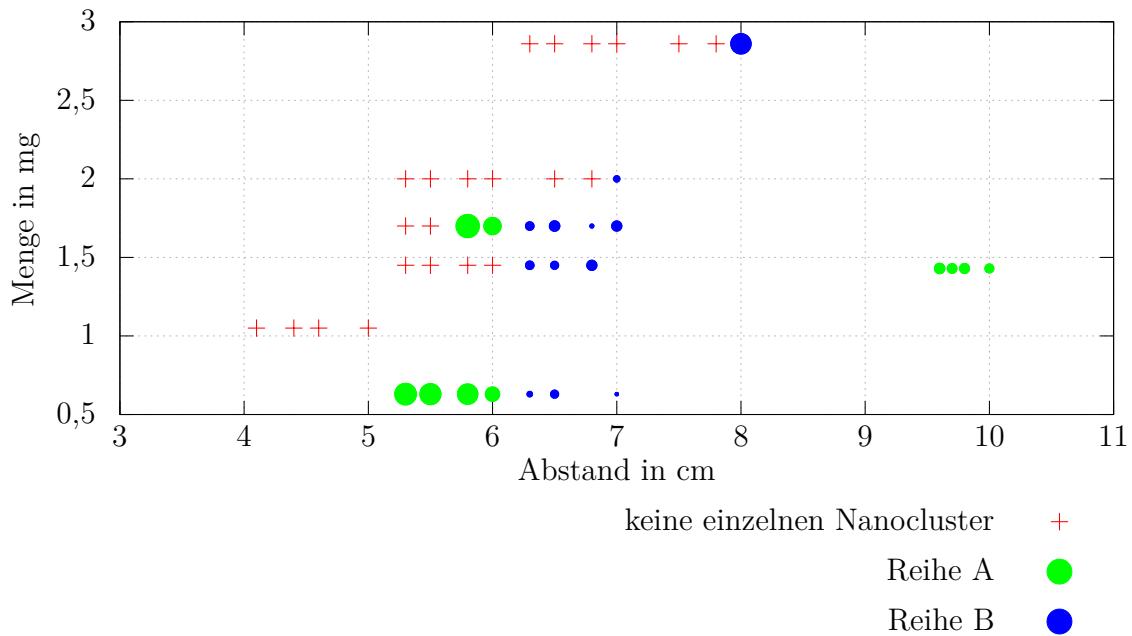
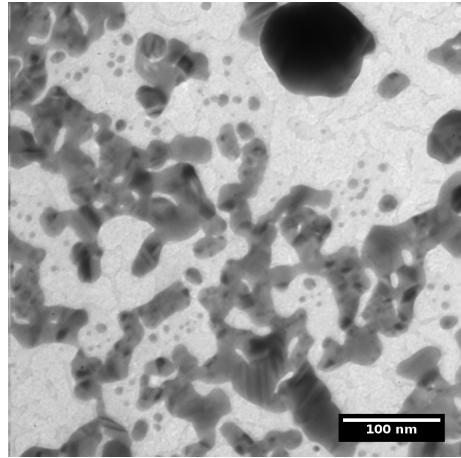


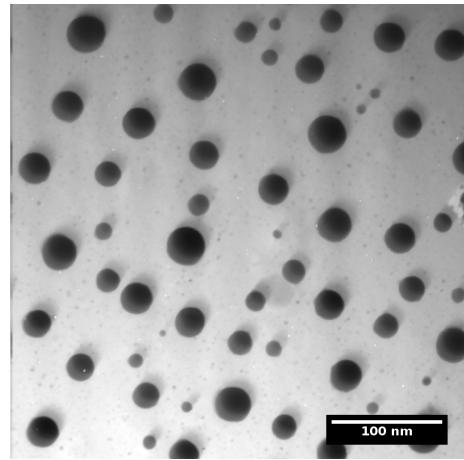
Abbildung 3.7: Verdampfungsmaterial Silber: Größenunterschied der Nanocluster in Abhängigkeit der Reihe des Netzes beim Verdampfungsprozess. Die Punktgrößen stellen in dieser Grafik die durchschnittliche Nanoclustergröße dar.

Tabelle 3.1: Fläche und Durchmesser der Silbernanocluster in Verbindung mit Verdampfungsmenge und -abstand.

Mittelwert Fläche [nm ²]	Durchmesser [nm]	Abstand [cm]	Menge [mg]	Reihe
140,6 ± 179,1	13,4 ± 8,5	(10–9,6) ± 0,7	1,4 ± 0,1	A
783,0 ± 687,6	31,6 ± 13,9	5,8 ± 0,7	1,7 ± 0,1	A
640,9 ± 410,9	28,6 ± 9,2	(5,8–5,3) ± 0,7	0,6 ± 0,1	A
119,0 ± 57,5	12,3 ± 3,0	(7–6,3) ± 0,7	1,5 ± 0,1	B
140,4 ± 84,0	13,4 ± 4,0	(7–6,3) ± 0,7	1,7 ± 0,1	B
54,0 ± 62,1	8,3 ± 4,8	(7–6,3) ± 0,7	0,6 ± 0,1	B
58,6 ± 36,4	8,6 ± 2,7	7,0 ± 0,7	2,0 ± 0,1	B
608,6 ± 993,3	31,6 ± 13,9	8,0 ± 0,7	2,9 ± 0,1	B



(a) Eine große Silberkugel umgeben von verschmolzenen Silbernanoclustern.



(b) Einzelne Silberkugeln.

Abbildung 3.8: Kugelbildung auf einer Probe.

3.1.3 Kugelförmige Strukturbildung

Bei einer Probe war auf einem Bereich des Netzes die Struktur der Silbernanopartikel auffällig. Es waren kugelförmige Ablagerungen (Abb. 3.8) zu sehen. Diese kugelförmigen Strukturen waren auf einen Teilbereich der Probe beschränkt und hatten einen fließenden Übergang von Nanoclustern mit vereinzelten Kugeln (Abb. 3.8a) bis hin zu einer reinen Ansammlung von Kugeln (Abb. 3.8b). Möglicherweise wurde auf den Träger gefasst, als er vor dem Bedampfen in den Halter eingesetzt wurde, wodurch eine Fettschicht aufgetragen wurde. Die Silberkugeln erinnern an Wassertropfen auf einer Fettschicht.

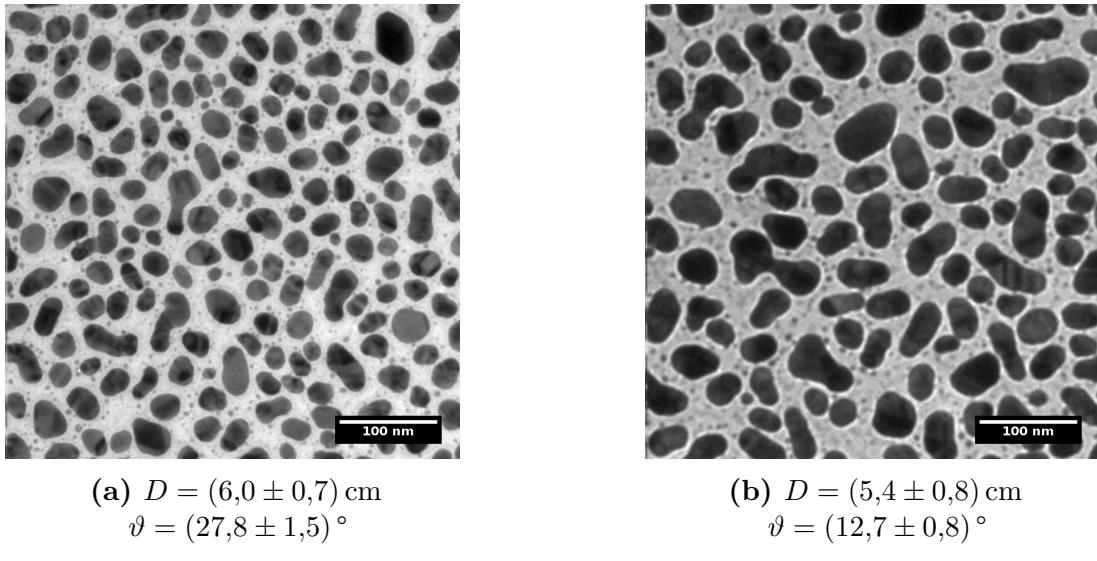


Abbildung 3.9: Goldnanocluster eines Herstellungsprozesses;
 Verdampfungsmenge $(1,4 \pm 0,1) \text{ mg}$.

3.2 Gold

Alle Goldproben wurden in Edelgasatmosphäre aufgedampft, da bereits bei den Silberproben die Nanoclusterbildung in Edelgasatmosphäre bessere Ergebnisse ergab als die Herstellung im Hochvakuum. Es hat sich bei den ersten hergestellten Proben schon eine gute Bildung von Nanoclustern gezeigt, so dass dieses Verfahren beibehalten wurde. Beim Verdampfungsprozess waren die Probenträger ebenfalls in den Reihen A und B angeordnet.

In Abb. 3.9 sind zwei Proben zu sehen, bei denen sich einzelne Nanocluster gebildet haben, wenige sind zusammengeschlossen. Diese Proben wurden in einem Abstand von 5,3 cm bis 6 cm und der Verdampfung von $(1,36 \pm 0,10) \text{ mg}$ aufgedampft. Auch die Ablagerungen der Kristallisationskeime sind zwischen den Nanoclustern erkennbar.

Unterschiedliche Phasen der Nanocluster werden in Abb. 3.10 gezeigt; einzelne Nanocluster sind in Abb. 3.10c und 3.10d zu sehen und der Beginn des Zusammenwachsens von Nanoclustern ist in Abb. 3.10b dargestellt. In Abb. 3.10a sind die Nanocluster nicht mehr einzeln vorhanden, sondern bilden eine mäanderförmige Struktur. Bei diesen Proben war, wie schon bei den Silberproben, die Abschattung durch die Halterung beim Aufdampfungsprozess ein entscheidender Faktor zwischen Nanoclusterbildung

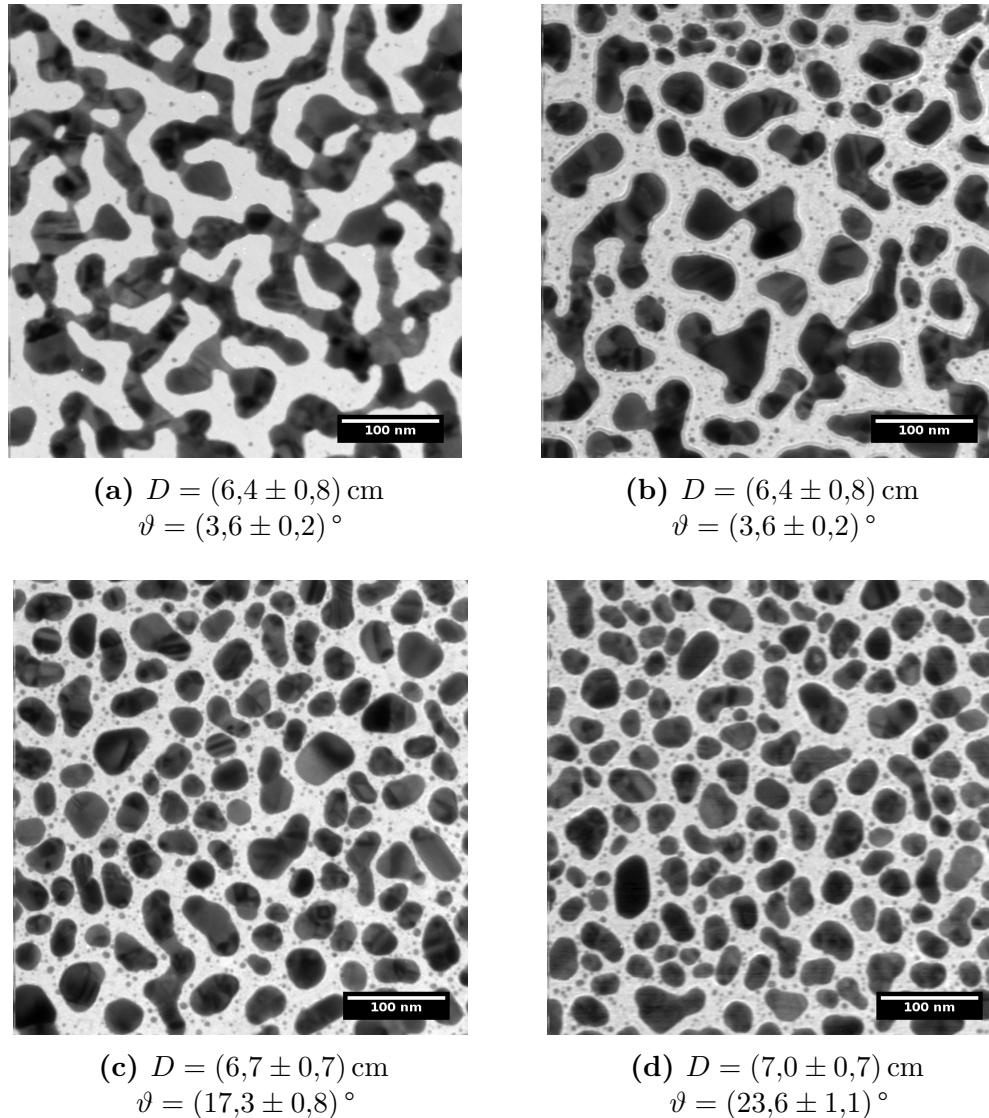


Abbildung 3.10: Goldproben mit unterschiedlichem Aufdampfungsabstand D und Bedampfungswinkel ϑ , hergestellt in einem Herstellungsprozess; Verdampfungsmenge $(1,7 \pm 0,1) \text{ mg}$.

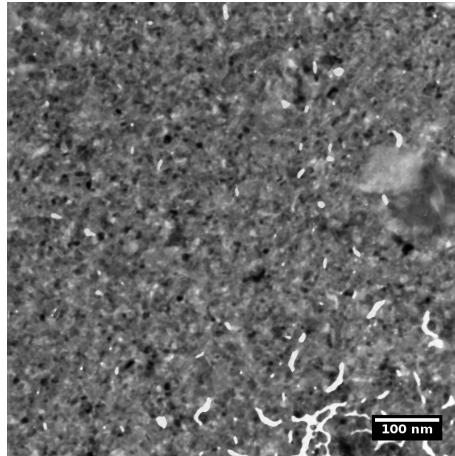


Abbildung 3.11: Goldprobe komplett bedeckt;
 $D = 6,3 \text{ cm bis } 7 \text{ cm}$,
Verdampfungsmenge $(2,2 \pm 0,1) \text{ mg}$.

und Verschmelzen der Cluster, sowie Größenverteilung und Form.

Die Goldproben wurden, wie auch die Silberproben, auf die Bildung von Nanoclustern in Abhängigkeit von der Verdampfungsmenge und Aufdampfungsabstand untersucht. In Abb. 3.12 ist der Zusammenhang zwischen Verdampfungsmenge und Aufdampfungsabstand und der Nanoclusterbindlung aufgezeigt. Auch hier gibt es, wie bei den Silberproben, eine klare Trennung zwischen Nanoclusterbildung und Verschmelzen der Nanocluster.

Die bei der Auswertung der Proben ermittelten Flächen der Nanocluster sind in Abb. 3.13 dargestellt. Die Punktgrößen stellen in dieser Grafik die durchschnittliche Nanoclustergröße dar. Es ist, wie bei den Silber-Proben, ein Zusammenhang zwischen Nanoclustergröße und Reihe bei der Bedampfung zusehen. Die berechneten Mittelwerte der Größen mit den zugehörigen Standardabweichungen sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Bei der Berechnung des Durchmessers wurde eine kreisförmige Fläche zugrunde gelegt. Da auch die Goldnanocluster zum Teil sehr stark in ihrer Größe schwankten, im Mittelwert jedoch recht klein waren, ist bei manchen Werten die angegebene Schwankung größer als der eigentliche Wert.

Eine komplett bedeckte Probe ist in Abb. 3.11 zu sehen. Im unteren rechten Bereich der Probe sind Risse in der Goldschicht erkennbar. Die dunklen Stellen auf der Probe weisen auf große Ansammlungen des Verdampfungsmaterials hin. Bei dieser Probe

Tabelle 3.2: Flächen und Durchmesser der Goldnanocluster in Verbindung mit Verdampfungsmenge und -abstand.

Mittelwert Fläche [nm ²]	Durchmesser [nm]	Abstand [cm]	Menge [mg]	Reihe
668,1 ± 414,9	29,2 ± 9,1	(6–5,3) ± 0,7	1,4 ± 0,1	A
1167,1 ± 1199,2	38,5 ± 19,8	(7–6,3) ± 0,7	1,9 ± 0,1	A
1241,4 ± 930,7	39,8 ± 14,9	(5–4,4) ± 0,7	1,3 ± 0,1	A
1117,7 ± 979,3	37,7 ± 16,5	(7–6,8) ± 0,7	1,7 ± 0,1	A
25,6 ± 11,8	5,7 ± 1,3	(7–6,3) ± 0,7	1,4 ± 0,1	B
32,0 ± 15,9	6,4 ± 1,6	(8–7,3) ± 0,7	1,9 ± 0,1	B
52,7 ± 28,3	8,2 ± 2,2	(6–5,3) ± 0,7	1,3 ± 0,1	B
567,7 ± 428,0	26,9 ± 10,1	(8–7,4) ± 0,7	1,7 ± 0,1	B
31,1 ± 22,4	6,3 ± 2,3	(8–7,4) ± 0,7	2,2 ± 0,1	B

wurde im Abstand von 6,3 cm bis 7 cm (2,15 ± 0,10) mg Gold verdampft. Der Abstand war für diese Verdampfungsmenge zu gering, um die Bildung von Nanoclustern zu ermöglichen und es kam zur kompletten Bedeckung der Probe.

3 Auswertung

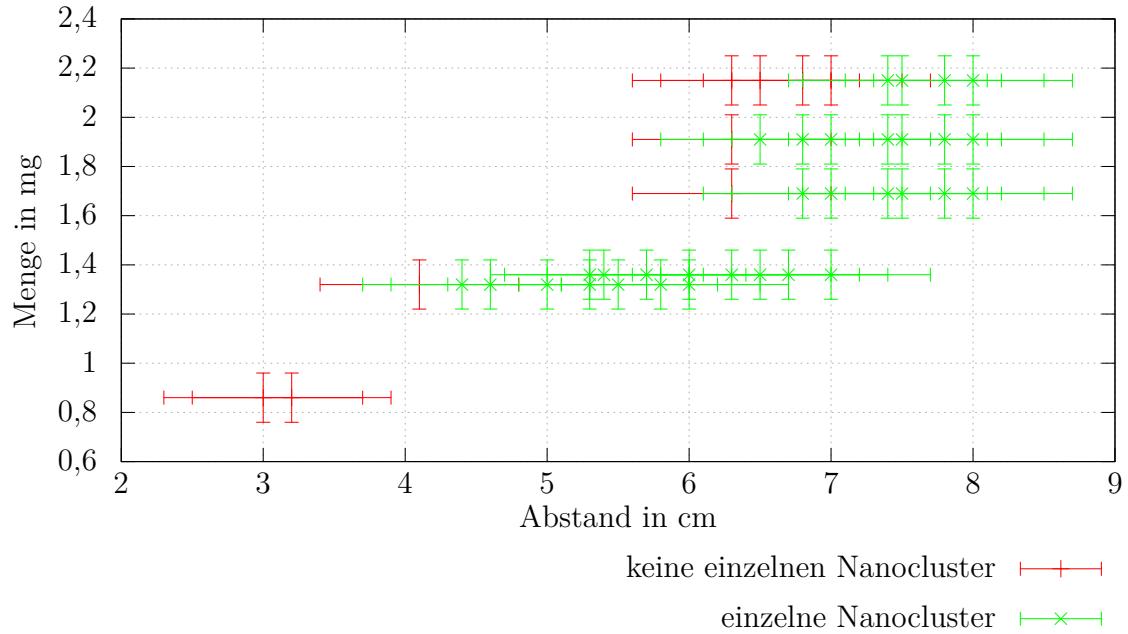


Abbildung 3.12: Verdampfungsmaterial Gold: Clusterbildung in Abhängigkeit von Materialmenge und Abstand zwischen Material und Trägernetzen.

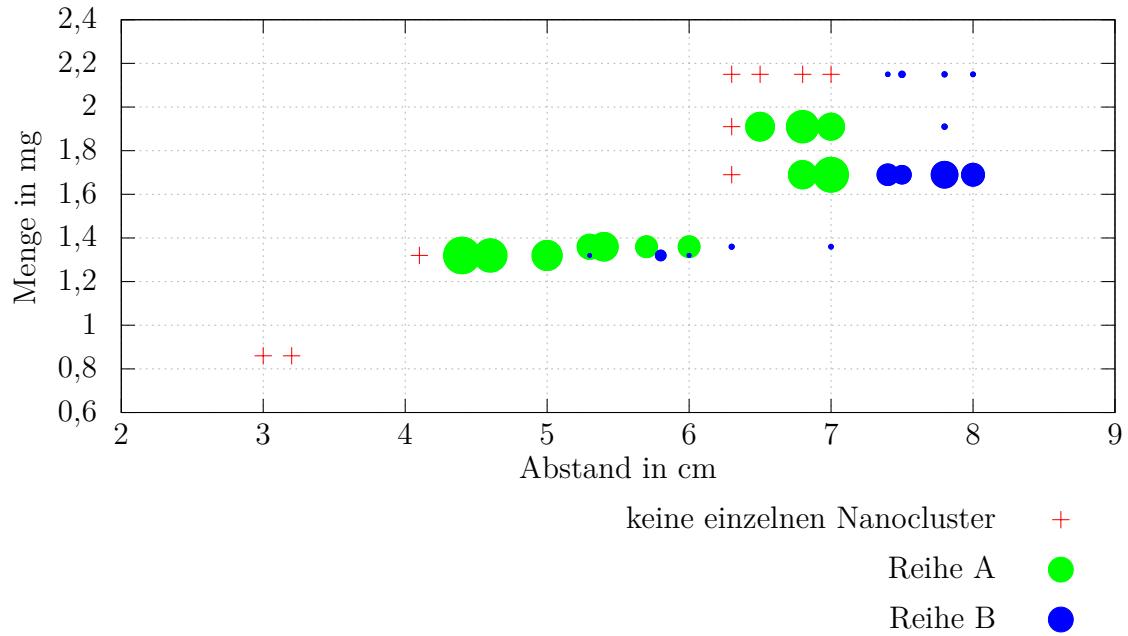


Abbildung 3.13: Verdampfungsmaterial Gold: Nanoclustergröße in Abhängigkeit von Materialmenge und Abstand zwischen Material und Trägernetzen. Die Punktgrößen stellen in dieser Grafik die durchschnittliche Nanoclustergröße dar.

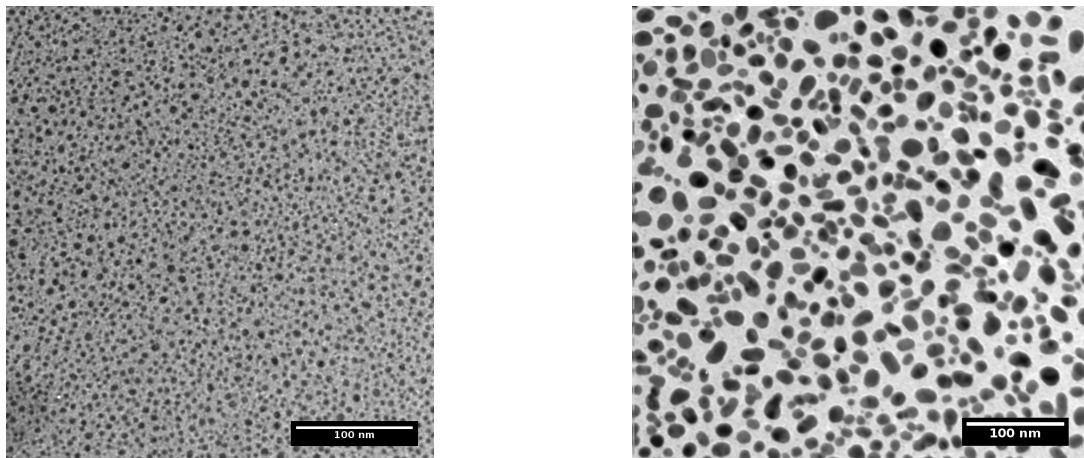
4 Zusammenfassung

Bei der Herstellung von Nanoclustern aus Silber wie auch aus Gold hat sich gezeigt, dass die Menge des Verdampfungsmaterials und der Abstand zwischen Verdampfungsmaterial und Trägernetzen wesentliche Faktoren waren. Allgemein gab es bei der Herstellung von Silbernanoclustern und Goldnanoclustern keinen gravierenden Unterschied. Das Verhalten der Nanocluster bezüglich der Abschattung der Trägernetze durch den Trägerhalter bei einem großen Bedampfungswinkel ($\vartheta > \vartheta_{\max}$) hatte bei beiden Materialien den Effekt, dass die Nanocluster kleiner und auch gleichmäßiger in Form und Größe wurden. Da die hierbei entstandenen Nanocluster auf den gesamten Trägernetzen nicht beständig in Form und Größe waren, ist dies bei der gezielten Herstellung von Nanoclustern möglichst zu vermeiden.

Um dem entgegenzuwirken, ist eine Veränderung der Netzhalterung empfehlenswert. Ein wichtiger Aspekt ist die Dicke der Halterung: Je dünner sie ist, desto weniger Fläche wird abgeschirmt und der Winkel ϑ_{\max} kann dadurch vergrößert werden. Eine weitere Veränderung sollte die Form der Halterung darstellen. Eine radialsymmetrische Anordnung der Netze ist empfehlenswert, da so ein gleicher Abstand zu dem Verdampfungsmaterial und den Trägernetzen sichergestellt werden kann und die Nanocluster somit unter konstanten Bedingungen hergestellt werden können.

Ebenso ist ein richtiges Verhältnis zwischen Verdampfungsmenge und Aufdampfungsabstand zu beachten. Wird eine zu große Menge Material verdampft, kommt es zur kompletten Bedeckung des Netzes, ebenso bei einem zu geringen Abstand. Die Grenze zwischen diesen beiden Faktoren wurde im Laufe dieser Arbeit ermittelt und in Abb. 3.6 und 3.12 dargestellt.

In Abb. 4.1a ist eine Silber-Probe mit gleichmäßigen annähernd kreisförmigen Nanoclustern mit einer mittleren Fläche von $(25,4 \pm 13,2) \text{ nm}^2$ zu sehen. Diese Probe wurde unter einem Abstand von $(6,4 \pm 0,3) \text{ cm}$ und unter einem Winkel von $(33,4 \pm 1,7)^\circ$ mit $(1,7 \pm 0,1) \text{ mg}$ Silber bedampft. Ein Ergebnis aus dem Verdampfungsprozess von



(a) Silbernanocluster
Verdampfungsmenge $(1,7 \pm 0,1)$ mg
 $D = (6,4 \pm 0,3)$ cm
 $\vartheta = (33,4 \pm 1,7)$ °

(b) Goldnanocluster
Verdampfungsmenge $(1,3 \pm 0,1)$ mg
 $D = (5,4 \pm 0,3)$ cm
 $\vartheta = (40,2 \pm 2,5)$ °

Abbildung 4.1: Gleichmäßige einzelne Gold- und Silbernanocluster.

$(1,3 \pm 0,1)$ mg Gold in einem Bedampfungsabstand von $(5,4 \pm 0,3)$ cm ist in Abb. 4.1b zu sehen. Diese Probe wurde unter dem Winkel $(40,2 \pm 2,5)$ ° bedampft. Die Nanocluster sind gleichmäßig in ihrer Größe $((126,2 \pm 66,7) \text{ nm}^2)$ und weisen eine nahezu runde Form auf. Es sind nur sehr wenige Nanocluster miteinander verschmolzen.

5 Ausblick

Der Abstand zwischen Verdampfungsmaterial und Trägernetzen war während des Verdampfungsprozesses durch die zur Verfügung stehende Vakuumpumpe mit der zugehörigen Glocke eingeschränkt. Daher konnte im Laufe dieser Arbeit nur ein kleiner Bereich in der Herstellung von Gold- und Silbernanocluster bezogen auf Bedampfungsabstand untersucht werden. Es wäre interessant, das Verhalten der Nanocluster bei größerem Bedampfungsabstand zu untersuchen. Werden die Nanocluster hierbei in Form und Größenverteilung gleichmäßiger?

Ein weiterer interessanter Punkt ist die Anordnung der Trägernetze während des Bedampfungsvorgangs. Führt eine radialsymmetrische Anordnung der Trägernetze während des Bedampfen zu gleichmäßigen Nanocluster auf den einzelnen Trägernetzen? Ermöglicht dies die Herstellung von einer Vielzahl von Nanoclustern der gleichen Größe bei einem Herstellungsprozess?

Die Abschattung der Trägernetze durch die Halterung beim Bedampfungsprozess hat gleichmäßige Nanocluster hervorgebracht. Daher kann eine weitere Versuchsreihe mit gleichmäßiger Abschattung, z.B. durch ein feinmaschiges Netz, interessante Ergebnisse liefern.

Wie ist die Herstellung von Nanoclustern aus anderen Materialien? Lassen sich die Produktionsprozesse auch auf weitere Materialien übertragen?

Fehlerrechnung

Die Fehler der Größen der Nanocluster setzen sich aus der Standardabweichung und dem Fehler der durch die Größenermittlung mithilfe des Programms Fiji entstanden ist zusammen. Der Fehler bezüglich Bedampfungsabstand und Bedampfungswinkel setzt sich aus dem systemischen Fehler und einem Fehlerwert, der die Bewegung des Bedampfungsmaterials berücksichtigt, zusammen.

Bei mehreren Messungen derselben Größe bestimmt sich die Unsicherheit des Mittelwerts aus einem möglichen systematischen Fehler u und dem statistischen Fehler mit der Standardabweichung s , der Anzahl der Messungen n und dem Korrekturfaktor τ :

$$\Delta a = u + \frac{\tau s}{\sqrt{n}}$$

Dabei wurde τ für ein Vertrauensniveau von 95,45 % bzw. 2σ gewählt.

Bei berechneten Größen wurde die Messunsicherheit mit der gaußschen Fehlerfortpflanzung abgeschätzt.

Literatur

- [1] URL: http://www.bund.net/themen_und_projekte/nanotechnologie/nanomaterialien/ (besucht am 12.08.2015).
- [2] URL: <http://www.chemie.de/lexikon/> (besucht am 12.08.2015).
- [3] Jörg Brockamp. *Examensarbeit: Herstellung von Clustern durch Aufdampfen in Edelgasatmosphäre*. Westfälische Wilhelms-Universität Münster. Institut für Materialphysik, Mai 2000.
- [4] Gabriel Landini. 19. Feb. 2013. URL: http://fiji.sc/Auto_Threshold (besucht am 12.08.2015).
- [5] Ludwig Reimer. *Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden. Werkstoffkunde mit ihren chemischen und physikalischen Grundlagen*. Springer Verlag OHG, 1967.
- [6] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise u. a. „Fiji: an open-source platform for biological-image analysis“. In: *Nature methods* 9 (7) (28. Juni 2012), S. 676–682.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Professor Helmut Kohl dafür danken, dass er mich in seine Arbeitsgruppe aufgenommen hat und mir somit meine Bachelorarbeit ermöglicht hat.

Michael Entrup möchte ich dafür danken, dass er mir die Transmissionselektronenmikroskopie näher gebracht hat und mir während meiner Arbeit jederzeit bei fachlichen Fragen weitergeholfen hat.

Markus Silder hat mir in der Anfangsphase gezeigt, wie Proben präpariert werden und war stets eine große Hilfe bei technischen Problemen.

Des Weiteren möchte ich meinen Eltern danken, da sie mir mein Studium ermöglichen und mich in jedem Moment unterstützen und hinter meiner Entscheidung stehen.

Mein Freund Simon hat mich in meinem Studium und vor allem während der Zeit in der ich diese Arbeit geschrieben habe unterstützt und mir Mut gemacht.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Herstellung und Charakterisierung von Silber- und Goldnanoclustern“ selbständig verfasst habe, dass ich keine anderen Quellen und Hilfsmittel als die angegebenen benutzt habe und dass die Stellen der Arbeit, die anderen Werken – auch elektronischen Medien – dem Wortlaut oder Sinn nach entnommen wurden, auf jeden Fall unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht worden sind.

Münster, 13.10.2015

Ort, Datum



Unterschrift